



โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ

การคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง
เฟอร์ฟูรัลกับ 2-บิวทานอน

Density functional theory calculation of aldol condensation between
furfural and 2-butanone

โดย

นายจักรภัทร นิลภูมิ

รหัสนิสิต 5832909023

นายศิรศักดิ์ จาตุรประเสริฐ

รหัสนิสิต 5832966723

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของวิชา 2306499 SENIOR PROJECT

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the senior project authors' files submitted through the faculty.

ชื่อโครงการ การคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง
เฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานโอน

ชื่อนิติผู้ทำโครงการ นายจักรภัทร นิลภูมิ รหัสบัณฑิต 5832909023
นายศิริศักดิ์ จาตุรประเสริฐ รหัสบัณฑิต 5832966723

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

พลังงานฟอสซิลที่กำลังจะหมดไปและก่อให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อนเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้มีการคิดค้นและพัฒนาพลังงานจากเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) มาทดแทน การผลิตเชื้อเพลิงเหลวที่มีมวลโมเลกุลสูงจากชีวมวลสามารถทำได้โดยการสร้างคู่พันธะคาร์บอน (C-C coupling) ของสารเคมีที่แปรรูปจากชีวมวล เช่น อะซีโตน (acetone), เฟอร์ฟิวรัล (furfural), 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural) เป็นต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Chottiratanachote และ Ngamcharussrivichai ได้ศึกษาปฏิกิริยาควบแน่นแบบแอลดอล (aldol condensation) ระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานโอน (2-butanone) บนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (Mg-Al) โดยสารประกอบแอลดอลที่เกิดขึ้นมีจำนวนคาร์บอน 9 อะตอม (C9) สองรูปแบบคือโซ่ตรง (C9S) และโซ่กิ่ง (C9B) ผลการทดลองพบว่า C9B เป็นผลิตภัณฑ์หลัก อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวไม่ได้อธิบายที่มาสภาพการเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษากลไกและพลังงานที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานโอนในสถานะแก๊สด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ปฏิกิริยาประกอบด้วย 3 ขั้นตอนหลัก ดังนี้ (1) การเกิดอีโนเลต (enolate) ของ 2-บิวทานโอน ซึ่งสามารถเกิดได้ 3 รูปแบบ คือ แอลฟา (alpha, α) แอลฟาไพรม์ (alpha prime, α') และเบตา (beta, β) อีโนเลต (2) การสร้างคู่พันธะคาร์บอนระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับอีโนเลตของ 2-บิวทานโอน และ (3) การกำจัดน้ำเพื่อสร้างผลิตภัณฑ์สุดท้าย ผลการคำนวณ DFT พบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดผลิตภัณฑ์โครงสร้างโซ่ตรง (linear or C9S) ผ่าน α -อีโนเลตมีค่าน้อยกว่าผลิตภัณฑ์โครงสร้างโซ่กิ่ง (branched or C9B) ผ่าน α' -อีโนเลตและ β -อีโนเลตตามลำดับ ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าที่ได้ศึกษาปฏิกิริยาควบแน่นแอลดอลของกรดลิวูลินิก (levulinic acid) กับ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลด้วย DFT ในสถานะแก๊ส โดยเส้นทางการเกิดผลิตภัณฑ์โครงสร้างโซ่กิ่งจะมีพลังงานก่อกัมมันต์ที่สูงกว่าโครงสร้างโซ่ตรง

คำสำคัญ: ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น, แอลดอลคอนเดนเซชัน, เฟอร์ฟิวรัล, 2-บิวทานโอน

..... ศักดิ์ภัทร นิลภูมิ ศิริศักดิ์ จาตุรประเสริฐ
(นายจักรภัทร นิลภูมิ) (นายศิริศักดิ์ จาตุรประเสริฐ)

..... มนัสวี สุทธิพงษ์
(ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์)

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

Title Density functional theory calculation of aldol condensation between furfural and 2-butanone

Student name Mr. Chakraphat Nillapoom Student ID 5832909023
Mr. Sirasak Jaturaprasert Student ID 5832966723

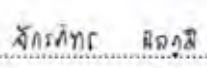
Advisor Dr. Manaswee Suttipong

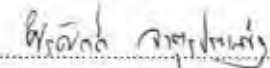
Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2018

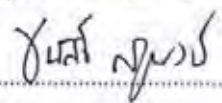
Abstract

As the problems of limited fossil fuels and their impact on the environment, the great efforts have been devoted to the efficient synthesis of fuels from renewable biomass. Synthesis of biofuel and fuel precursors can be achieved by C-C bond forming reactions through heterogeneously catalyzed aldol condensation of various biomass-derived platform molecules such as acetone, furfural, and 5-hydroxymethylfurfural. Recently, the aldol condensation between furfural and 2-butanone over a magnesium (Mg) and aluminum (Al) layered double hydroxide (LDH) has been investigated experimentally by Chottiratanachote and Ngamcharussrivichai. Two aldol intermediates with nine carbon atoms (C9) were generated, including straight (C9S) and branched (C9B) oxygenates. The experimental results showed that C9B can be formed as major products. However, detailed aspects of the catalytic mechanism remain unclear. The current research aims to investigate the reaction for aldol condensation between furfural and 2-butanone in gas phase using density functional theory (DFT). Three primary reaction steps are identified: (1) enolization of 2-butanone – *three enolates considered, i.e. alpha (α), alpha prime (α'), and beta (β) enolates*, (2) C-C coupling of furfural with 2-butanone enolate, and (3) internal dehydration to form the condensation product. The reaction pathway through the α -enolate of 2-butanone forms linear product that is favored with respect to the activation barrier, consistent with previous observations for the aldol condensation reaction between levulinic acid and 5-hydroxymethylfurfural in gas phase.

Keywords: Density functional theory, Aldol condensation, Furfural, 2-Butanone


.....
(Mr. Chakraphat Nillapoom)


.....
(Mr. Sirasak Jaturaprasert)


.....
(Dr. Manaswee Suttipong)

Department of Chemical Technology
Major: Chemical Engineering

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเพอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนน” สามารถสำเร็จลุล่วงด้วยความกรุณาจากบุคคลหลายท่าน คณะผู้จัดทำขอขอบคุณไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ อาจารย์ ดร. มนัสวี สุทธิพงษ์ ที่คอยให้ข้อเสนอแนะให้แนวคิดต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์และติดตามความก้าวหน้า ทำให้สามารถดำเนินงานได้อย่างราบรื่น

ขอขอบคุณ คุณวิลาสินี หีบนาค ที่ได้สละเวลาสอนการใช้โปรแกรม DFT และช่วยเหลือในการคำนวณ DFT

ขอขอบคุณ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center, NECTEC) ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์การเข้าใช้ระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (High Performance Supercomputer, HPC)

ขอขอบคุณ เพื่อน ๆ ที่เป็นกำลังใจและให้ความช่วยเหลือในเรื่องการเรียนตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาและครอบครัว ที่เปิดโอกาสให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ

คณะผู้จัดทำ

4 พฤษภาคม 2562

สารบัญ

บทที่ 1 บทนำ

| | | |
|-----|---------------------------------------|---|
| 1.1 | ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ..... | 1 |
| 1.2 | วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 2 |
| 1.3 | ขอบเขตของงานวิจัย | 2 |
| 1.4 | ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| 1.5 | ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย | 3 |

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1 | ชีวมวล..... | 4 |
| 2.2 | สารเคมีที่ได้จากชีวมวล..... | 5 |
| 2.2.1 | เฟอร์ฟูรัล (furfural)..... | 5 |
| 2.2.2 | 2-บิวทานอน (2-butanone)..... | 6 |
| 2.3 | การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากชีวมวล..... | 8 |
| 2.3.1 | เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel)..... | 8 |
| 2.3.2 | แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation)..... | 9 |
| 2.4 | ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)..... | 11 |
| 2.4.1 | โปรแกรม Gaussian09 | 14 |
| | Optimization..... | 14 |
| | Frequency | 14 |
| | Transition scan..... | 15 |
| 2.4.2 | Theoretical model | 15 |
| 2.4.3 | Basis set..... | 17 |
| 2.4.4 | ผลของการคำนวณ DFT | 17 |
| | พลังงานอิสระกิบส์..... | 17 |
| | ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ | 18 |
| | ความยาวพันธะ..... | 18 |
| | HOMO-LUMO..... | 18 |
| 2.5 | งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 19 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.5.1 | แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับแอซีโตน..... | 19 |
| 2.5.2 | แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับกรดเลวูลินิก..... | 20 |
| 2.5.3 | แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลกับกรดเลวูลินิกในสถานะแก๊ส..... | 20 |
| 2.5.4 | แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน..... | 21 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย | | |
| 3.1 | โปรแกรมที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย..... | 22 |
| 3.1.1 | Material Studio..... | 22 |
| 3.1.2 | GaussView09..... | 22 |
| 3.1.3 | WinSCP..... | 22 |
| 3.1.4 | puTTY..... | 22 |
| 3.2 | ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย..... | 22 |
| บทที่ 4 ผลการทดลอง | | |
| 4.1 | กลไกในการเกิดปฏิกิริยา..... | 24 |
| 4.2 | การคำนวณ optimization และค่าพลังงานของโมเลกุล..... | 25 |
| 4.2.1 | การคำนวณ optimization โมเลกุลของสารตั้งต้น..... | 25 |
| 4.2.2 | การคำนวณ optimization รูป enolate ของ 2-บิวทาโนน..... | 26 |
| 4.2.3 | การคำนวณ optimization ของระบบเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน..... | 27 |
| 4.2.4 | การคำนวณ optimization ของผลิตภัณฑ์ไฮเดรต..... | 28 |
| 4.3 | Energy profile of reaction..... | 30 |
| 4.4 | Energy profile ในขั้นตอน C-C coupling..... | 31 |
| 4.5 | การวิเคราะห์ HOMO..... | 34 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | | |
| 5.1 | สรุปผลการทดลอง..... | 35 |
| 5.2 | ข้อเสนอแนะ..... | 35 |
| ภาคผนวก..... | | 36 |
| เอกสารอ้างอิง..... | | 40 |

สารบัญรูปร่างภาพ

| | |
|--|----|
| รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของเฟอร์พิวรัล | 5 |
| รูปที่ 2 แสดงการสังเคราะห์เฟอร์พิวรัลจากชีวมวล | 6 |
| รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ 2-บิวทาโนน | 7 |
| รูปที่ 4 แสดงการผลิต 2-บิวทาโนนจากกระบวนการหมักชีวมวล | 8 |
| รูปที่ 5 แสดงการนำเฟอร์พิวรัลไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมีตั้งต้น ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ | 9 |
| รูปที่ 6 แสดงการเกิดอีโนเลตของสารประกอบคาร์บอนิลที่ไม่สมมาตร | 11 |
| รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ยังผล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโคห์น-ชามออร์บิทัล | 13 |
| รูปที่ 8 แสดงวิธีการคำนวณ self-consistent ของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น | 13 |
| รูปที่ 9 แสดงวิธีการเลือกใช้ theoretical model | 16 |
| รูปที่ 10 แสดงวิธีในการเลือกbasis set ให้เหมาะสมกับระดับของทฤษฎี | 17 |
| รูปที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับระยะห่างระหว่างอะตอมของไฮโดรเจน | 18 |
| รูปที่ 12 แสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลและแอซีโตน | 19 |
| รูปที่ 13 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์พิวรัลกับกรดเลวูลินิก | 20 |
| รูปที่ 14 แสดงปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง HMF และกรดเลวูลินิก | 21 |
| รูปที่ 15 แสดงการกำหนดรูปแบบพันธะระหว่างหมู่คีโตน และหมู่แอลดีไฮด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในสถานะแก๊ส | 23 |
| รูปที่ 16 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน | 24 |
| รูปที่ 17 แสดงการคำนวณ optimization ของโมเลกุลเฟอร์พิวรัล | 26 |
| รูปที่ 18 แสดงการคำนวณ optimization โมเลกุลของ enolate | 27 |
| รูปที่ 19 แสดงการคำนวณ optimization ของระบบระหว่างโมเลกุล 2-บิวทาโนนและเฟอร์พิวรัล | 28 |
| รูปที่ 20 แสดงการคำนวณ optimization โมเลกุลของ dehydrate | 29 |
| รูปที่ 21 แสดง Energy Profile ของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์พิวรัลในสถานะแก๊ส | 31 |
| รูปที่ 22 แสดงโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ของทั้ง 3 เส้นทางในขั้นตอนที่ 2 | 32 |
| รูปที่ 23 แสดงโครงสร้างของสถานะแทรนซิชันของทั้ง 3 เส้นทางในขั้นตอนที่ 2 | 32 |
| รูปที่ 24 แสดง Energy Profile ในขั้นตอนที่ 2 ของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์พิวรัลในสถานะแก๊ส | 33 |
| รูปที่ 25 แสดง HOMO ของโมเลกุลที่สถานะแทรนซิชันในขั้นตอนที่ 2 | 34 |
| รูปที่ 26 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของระบบระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน | 36 |
| รูปที่ 27 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α -enolate | 36 |
| รูปที่ 28 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α' -enolate | 36 |
| รูปที่ 29 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล β -enolate | 36 |

| | | |
|-----------|--|----|
| รูปที่ 30 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α -2 | 37 |
| รูปที่ 31 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α' -2 | 37 |
| รูปที่ 32 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล β -2 | 37 |
| รูปที่ 33 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $TS\alpha$ -2 | 37 |
| รูปที่ 34 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $TS\alpha'$ -2 | 38 |
| รูปที่ 35 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $TS\beta$ -2 | 38 |
| รูปที่ 36 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α -3 | 38 |
| รูปที่ 37 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α' -3 | 38 |
| รูปที่ 38 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล β -3 | 38 |
| รูปที่ 39 | แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุลน้ำ | 39 |

สารบัญตาราง

| | |
|---|----|
| ตารางที่ 1 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้ในขั้นตอน optimization ของ โมเลกุลในแต่ละขั้นตอนของ การเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส..... | 29 |
| ตารางที่ 2 แสดงค่าพลังงานของระบบ/โมเลกุลใน 3 ขั้นตอนของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส..... | 30 |
| ตารางที่ 3 แสดงค่าพลังงานของโมเลกุลในขั้นตอนที่ 2 ของปฏิกิริยาการควบแน่นแบบแอลดอลระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส..... | 33 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ

ปัจจุบันพลังงานทดแทน (alternative energy) กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากพลังงานจากฟอสซิล (fossil fuels) เช่น ถ่านหิน ปิโตรเลียม และแก๊สธรรมชาติ มีแนวโน้มที่จะหมดไปประกอบกับเป็นตัวปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์อันเป็นสาเหตุโลกร้อน เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ซึ่งเป็นหนึ่งในพลังงานทดแทนจึงเป็นทางเลือกที่เข้ามามีบทบาท เชื้อเพลิงชีวภาพผลิตมาจากชีวมวล (biomass) ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถหาได้ง่ายตามธรรมชาติ อาทิ ชานอ้อย แกลบ ชังข้าวโพด เป็นต้น [1] การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากสารเคมีที่ได้มาจากชีวมวลทำได้หลายวิธี เช่น การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้ปฏิกิริยาอัลคิลเลชัน (alkylation) [2] การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้ปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) [3] เป็นต้น

ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation) เป็นหนึ่งในปฏิกิริยาที่สามารถนำวัตถุดิบที่แปรรูปจากชีวมวล เช่น อะซิโตน (acetone) เฟอร์ฟิวรัล (furfural) 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัล (5-hydroxymethylfurfural, HMF) [4-5] เป็นต้น มาสร้างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่คีโตน (ketone) และ/หรือ หมู่แอลดีไฮด์ (aldehyde) สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้โดยผ่านกระบวนการลดปริมาณออกซิเจน (deoxygenation) [6] งานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน เช่น ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง furfural กับ acetone ที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 8 อะตอม [7-8] ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง furfural กับกรดแลวลินิก ที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 10 อะตอม [9-10] เป็นต้น

จากการทดลองปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัล (furfural) กับ 2-บิวทานอน (2-butanone) บนผิวของโลหะผสมแมกนีเซียม (Mg) และอะลูมิเนียม (Al) เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layered double hydroxide, LDH) หรือ MgAl LDH พบว่าผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่เกิดขึ้นประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 9 อะตอม (C9) สองรูปแบบคือ โซตรง (C9S) และโซ่กิ่ง (C9B) ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยากับเฟอร์ฟิวรัล และ/หรือ 2-บิวทานอนอีกครั้ง โดยได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสายโซ่คาร์บอนยาวขึ้น (C13-C18) สารประกอบ C13-C18 สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยผ่านกระบวนการกำจัดออกซิเจน จากการทดลอง

พบว่าในการเกิดผลิตภัณฑ์ขั้นต้น ผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งจะเกิดขึ้นมากกว่าโซ่ตรง ทั้งนี้ยังไม่มีข้อมูลอธิบายว่าทำไมผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งเกินขึ้นได้มากกว่า [11]

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนในสถานะแก๊สและคำนวณพลังงานการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ซึ่งเป็นการคำนวณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุล ผลการคำนวณ DFT สามารถบอกค่าพลังงานในระดับกลศาสตร์ควอนตัมและการดำเนินไปของปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส ข้อมูลที่ได้จะเป็นพื้นฐานในการสร้างความเข้าใจใน (1) การเกิดปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันในสถานะแก๊ส และ (2) การศึกษาในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาสถานะที่เสถียรและค่าพลังงานโมเลกุลต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนในสถานะแก๊สโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

1.2.2 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและสร้างกราฟพลังงาน (energy profile) ของปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนในสถานะแก๊สโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษา (1) โครงสร้างที่เสถียรและค่าพลังงานของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนสถานะแก๊สและ (2) กลไกการเกิดปฏิกิริยาผ่านการคำนวณฟังก์ชันนัลความหนาแน่นด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ที่ระดับฟังก์ชัน B3LYP ร่วมกับ basis set 3-21G โดยจะนำพลังงานที่คำนวณได้มาสร้าง energy profile

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบถึงสถานะที่เสถียรและค่าพลังงานของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องของปฏิกิริยาแอลดอล-คอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนในสถานะแก๊ส
- 1.4.2 ทราบถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนในสถานะแก๊สและโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยานี้
- 1.4.3 ทราบถึงความสามารถในการเกิดผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาควบแน่นแอลดอลระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนในสถานะแก๊ส

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องและโปรแกรมที่ใช้การคำนวณ DFT
- 1.5.2 ติดตั้งโปรแกรมที่ใช้สร้างแบบจำลองโมเลกุลและโปรแกรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.3 สร้างแบบจำลองระบบของเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน
- 1.5.4 คำนวณแบบจำลองโมเลกุลและศึกษาพฤติกรรมในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน
- 1.5.5 รวบรวมข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง
- 1.5.6 สรุปผลการทดลองและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล [4]

ชีวมวลคือสารอินทรีย์ที่ได้มาจากวัฏดุติบทางธรรมชาติ เช่น ถั่วเหลือง ข้าวโพด อ้อย เป็นต้น รวมไปถึงของเหลือที่ได้จากการทำการเกษตร เช่น ชังข้าวโพด ชานอ้อย เปลือกไม้ เป็นต้น ประเทศไทยมีวัสดุตามทีกล่าวมาเป็นอย่างมาก ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถนำมาใช้แทนเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) หากสามารถนำชีวมวลที่มีอยู่มากมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้ จะทำให้ลดการใช้แหล่งพลังงานอื่น ๆ ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น พลังงานถ่านหิน น้ำมันดิบ และแก๊สธรรมชาติได้ อีกทั้งยังช่วยในการลดค่าใช้จ่ายในการนำเข้าเชื้อเพลิง ชีวมวลที่นำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ เรียกว่า ลิกโนเซลลูโลส (lignocellulose) มีองค์ประกอบหลักดังนี้

2.1.1 เซลลูโลส (cellulose)

เซลลูโลสเป็นโฮโมจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (homogeneous polysaccharides) ที่มาจากน้ำตาลกลูโคส (glucose) ที่ต่อกันเพียงชนิดเดียวเชื่อมกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) ได้สารที่มีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{12}O_6)_n$ เมื่อ n คือดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน เซลลูโลสสามารถพบได้ในเซลล์พืช แต่ไม่พบในเซลล์สัตว์และเป็นโครงสร้างหลักของผนังเซลล์พืช เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ร่างกายของมนุษย์ไม่สามารถย่อยสลายเซลลูโลสได้แต่สามารถถูกไฮโดรไลส์ (hydrolysis) ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดกลายเป็นน้ำตาลกลูโคส

2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสเป็นเฮเทอโรจีเนียสพอลิแซ็กคาไรด์ (heterogeneous polysaccharides) มีองค์ประกอบหลักที่ประกอบไปด้วยน้ำตาลห้าเหลี่ยมเพนโทส (pentose) และหกเหลี่ยมเฮกโซส (hexose) น้ำตาลไซโลส (xylose) ซึ่งมีคาร์บอน 5 อะตอม เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิกเป็นสายโซ่หลัก นอกจากนี้ อาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคสที่เป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 6 อะตอม เชื่อมต่อเป็นกิ่งอยู่บนโซ่หลัก และ/หรืออาจมีน้ำตาลชนิดอื่นต่อกันเป็นโซ่สาขาหรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เป็นต้น เฮมิเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบในผนังเซลล์ของพืชร่วมกับเซลลูโลส และไม่พบในเซลล์สัตว์เช่นเดียวกับกับเซลลูโลส

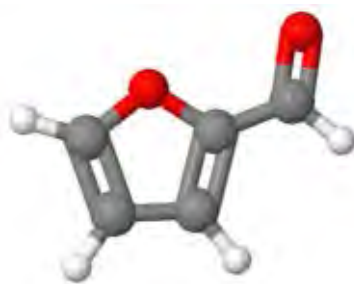
2.1.3 ลิกนิน (lignin)

ลิกนินเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลของออกซิเจนฟีนิล-โพรเพน (oxygenated phenyl propane) เกิดจากการรวมตัวกันระหว่างอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ คูมาริล (coumaryl) โคนิเฟอร์ิล (coniferyl) และไซนาปิล (sinapyl) เป็นต้น ลิกนินมีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำและไม่มีความยืดหยุ่น โดยลิกนินทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง ลิกนินพบมากในพืชที่มีความแข็งแรงทนทาน โดยเป็นส่วนประกอบหลักของเปลือก ชัง หรือส่วนที่เป็นเยื่อใยของราก ลำต้น เมื่อพืชมีอายุมากขึ้น ปริมาณลิกนินจะเพิ่มมากขึ้นซึ่งส่งผลให้ต้นไม้มีความแข็งแรงที่มากขึ้น

2.2 สารเคมีที่ได้จากชีวมวล

2.2.1 เฟอร์ฟิวรัล (furfural)

เฟอร์ฟิวรัลมีสูตรเคมี $C_5H_4O_2$ เป็นสารในกลุ่มเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclic) ในกลุ่มฟูแรน (furan) มีลักษณะเป็นวงแหวนที่มีคาร์บอน 5 อะตอม มีคาร์บอนไม่อิ่มตัว 2 อะตอม มีหมู่แอลดีไฮด์ที่มี (-CHO) อยู่ในตำแหน่งที่ 2 ดังรูปที่ 1 เฟอร์ฟิวรัลมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากเนื่องจากเฟอร์ฟิวรัลมีหมู่ทั้งหมู่แอลดีไฮด์และพันธะคู่

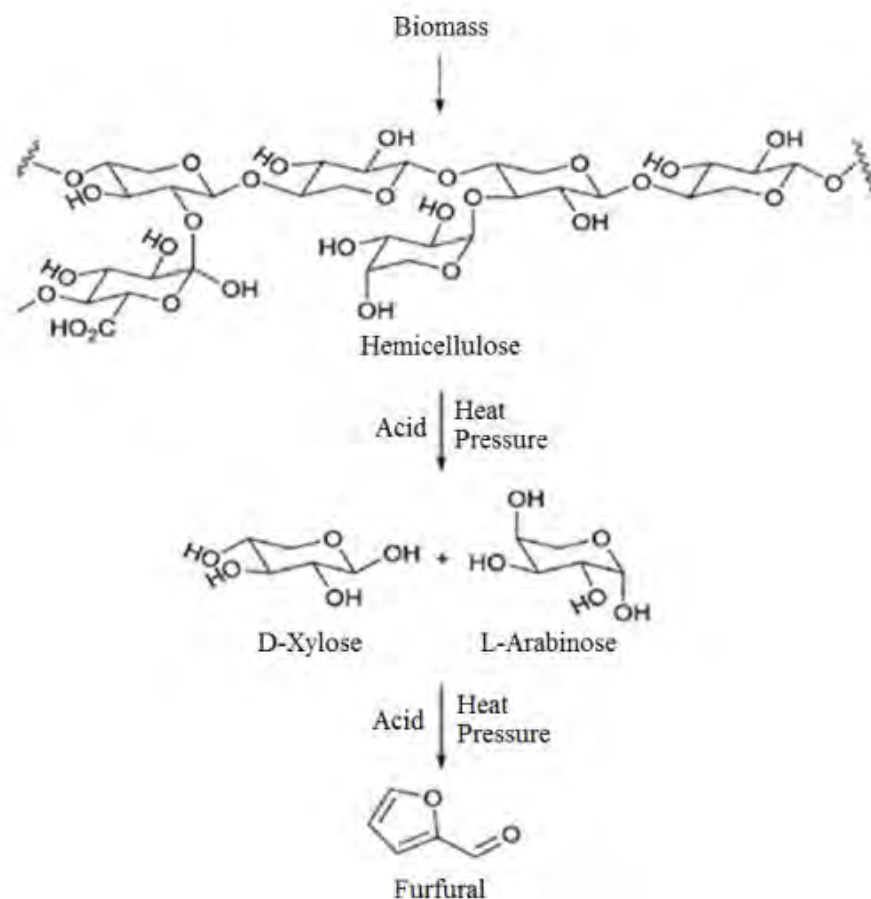


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของเฟอร์ฟิวรัล สีแดงแทนอะตอมของออกซิเจน

สีเทาแทนอะตอมของคาร์บอน สีขาวแทนอะตอมของไฮโดรเจน

เฟอร์ฟิวรัลสามารถสังเคราะห์มาจากชีวมวลโดยการนำเฮมิเซลลูโลสที่เป็นหนึ่งในองค์ประกอบหลักของชีวมวลมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม เฮมิเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายได้น้ำตาลที่มีจำนวนคาร์บอน 5 อะตอม เช่น ไซโรส อราบิโนส จากนั้นน้ำตาล

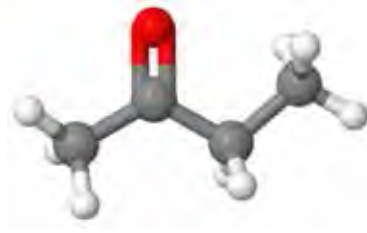
ดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟอร์ฟิวรัลและได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็นน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2 [12-13]



รูปที่ 2 แสดงการสังเคราะห์เฟอร์ฟิวรัลจากชีวมวล [13]

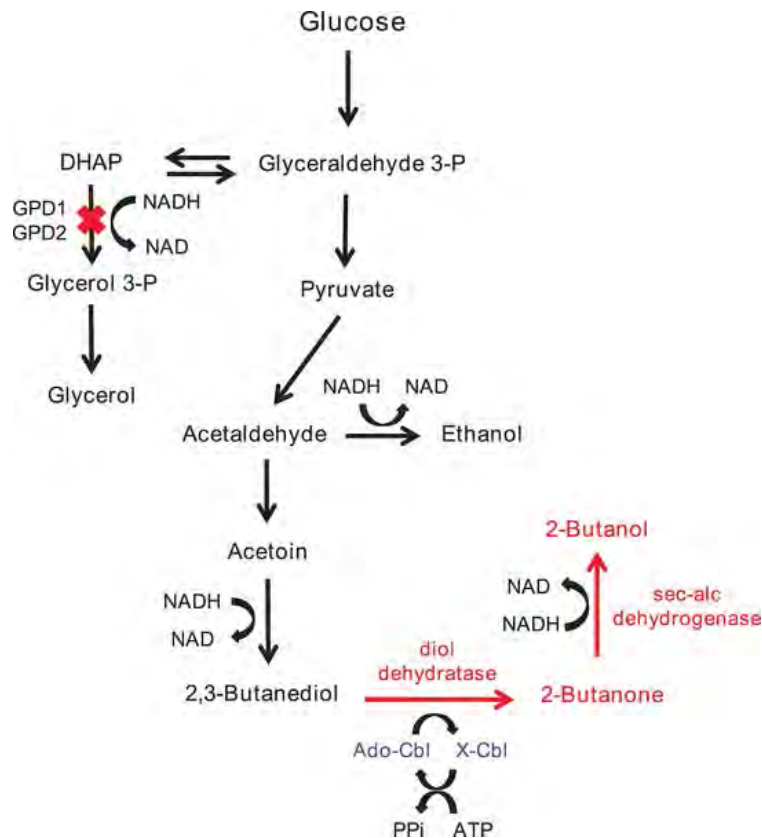
2.2.2 2-บิวทานอน (2-butanone)

2-บิวทานอน หรือ เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone: MEK) มีสูตรเคมี C_4H_8O เป็นสารในกลุ่มคีโตนที่มีหมู่เอทิลและมีหมู่เมทิลเกาะกับหมู่คาร์บอนิลแสดงดังรูปที่ 3 นิยมในการนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากมีสมบัติการทำละลายและการระเหยที่ดี สารนี้ถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการพ่นสีเคลือบผิววัสดุ (coating) เป็นตัวทำละลายทั่วไปในโรงงานอุตสาหกรรม ผสมอยู่ในสี กาว หมึกพิมพ์ ทินเนอร์ แล็กเกอร์ และเป็นสารตัวกลาง (intermediate) ในปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ในอุตสาหกรรม เป็นสารสกัด (Extraction medium) ของสารกลุ่มไขมัน น้ำมัน ไข และเรซิน ใช้ล้างคราบน้ำมันหรือใช้เป็นกาวติดพลาสติก



รูปที่ 3 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ 2-บิวทานอน สีแดงแทนอะตอมของออกซิเจน, สีเทาแทนอะตอมของคาร์บอน, สีขาวแทนอะตอมของไฮโดรเจน

การสังเคราะห์ 2-บิวทานอนสามารถสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน [14] ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของ 2-บิวทานอล (2-butanol) เริ่มจากหมักชีวมวลที่เป็นพืชประเภทแป้ง โดยใช้แบคทีเรียหรือเอนไซม์ เช่น เอนไซม์อะไมเลส (amylase enzyme) ซึ่งจะได้ 2-บิวทานอล จากนั้นนำ 2-บิวทานอลมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดงหรือสังกะสีได้เป็น 2-บิวทานอน **รูปที่ 4** แสดงปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ 2,3-บิวทาไดออล (2,3-butadiol) โดยเริ่มต้นจากหมักน้ำตาลกลูโคสที่อยู่ในชีวมวลด้วยจุลินทรีย์หรือแบคทีเรีย ซึ่งจุลินทรีย์ที่ใช้สามารถใช้ได้หลายสายพันธุ์ เช่น *Saccharomyces cerevisiae*, *Klebsiella-oxytoca ME-UD-3* และ *Kebsiella oxytoca atcc* เป็นต้น ซึ่งกลูโคสจะถูกย่อยสลายตามกลไกทางชีวเคมีกลายเป็น 2,3-บิวทาไดออล (2,3-butanediol) จากนั้น 2,3-บิวทาไดออลถูกนำไปผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสจะได้ 2-บิวทานอนเป็นผลิตภัณฑ์ ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะสังเคราะห์ 2-บิวทานอนที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ซิลิกา-อะลูมินา (silica-alumina) และ ซีโอไลต์ (zeolites)



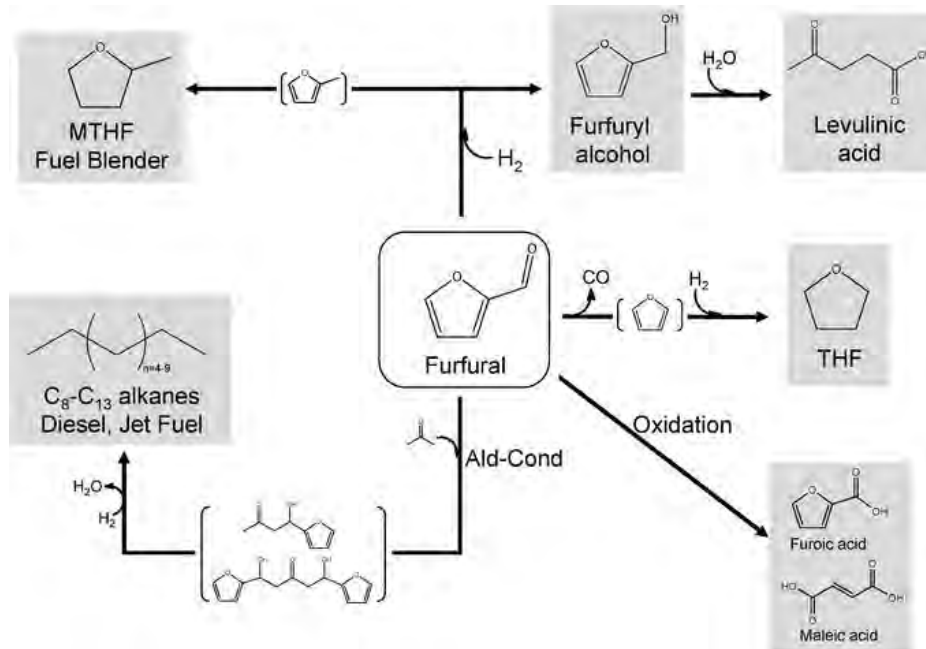
รูปที่ 4 แสดงการผลิต 2-บิวทานโนนจากกระบวนการหมักชีวมวล [14]

2.3 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากชีวมวล

2.3.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel)

เชื้อเพลิงชีวภาพเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ (renewable energy) ซึ่งผลิตมาจากชีวมวล การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสามารถแบ่งได้หลายประเภท งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพที่มาจากเฟอร์ฟิวรัล โดยในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากเฟอร์ฟิวรัลสามารถทำได้หลายวิธีดังแสดงในรูปที่ 5 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นปฏิกิริยาที่ได้รับความนิยมมากเนื่องจากผลผลิตที่ได้นั่นคือเฟอร์ฟิวรัลแอลกอฮอล์ (furfuryl alcohol) ซึ่งเป็นสารที่ต้องการมากในการนำไปผลิตเรซิน เฟอร์ฟิวรัลแอลกอฮอล์สามารถนำไปเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดเลวูลินิก (levulinic acid) ซึ่งกรดชนิดนี้ยังสามารถนำไปใช้ในการผลิตสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงได้ ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่ความดันสูงของเฟอร์ฟิวรัลจะได้เมทิลเตตระไฮโดรฟูแรน (methyl tetrahydrofuran, MTHF) ซึ่งสามารถนำไปผสมกับน้ำมันเบนซินได้โดยไม่มีผลเสียต่อสมรรถนะ นอกจากนี้เฟอร์ฟิวรัลยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตเป็นดีเซลและน้ำมันเครื่องบินโดยมีช่วงคาร์บอนระหว่าง C8-C13 โดยผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน และ

ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ซึ่งวิธีการนี้เป็นที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นวิธีการที่สามารถนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนเป็นสารเคมีชนิดอื่น [15]



รูปที่ 5 แสดงการนำเฟอร์ฟิวรัลไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมีตั้งต้น
ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ [15]

2.3.2 แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation)

แอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบอินทรีย์จำพวกแอลดีไฮด์ (aldehyde) และ/หรือ คีโตน (ketone) โดยมีการเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดหรือเบสเพื่อได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น การเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนปฏิกิริยาแอลดอล (aldol reaction) เป็นขั้นตอนที่จะควบแน่นกับระหว่างสารประกอบคาร์บอนิลกลายเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) เรียกว่า สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ (ketone alcohol compound) และขั้นตอนปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็นขั้นตอนจะเปลี่ยนสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโดยการดึงน้ำออก [16]

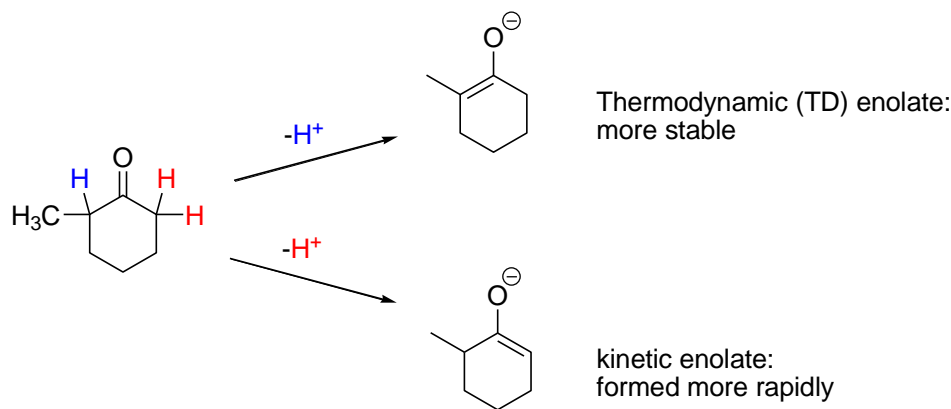
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันในสภาวะเบสเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะดึง α -ไฮโดรเจนของสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดเป็น enolate ion จากนั้น enolate ion เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะคืนโปรตอน

(deprotonation) จากขั้นตอนที่ 1 เกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่เป็นสารประกอบเบตาไฮดรอกซีคาร์บอนิล (β -hydroxy carbonyl) ต่อมาเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยสารประกอบเบตาไฮดรอกซีคาร์บอนิลจะถูกเบสดึงไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง α -คาร์บอน จัดเรียงโครงสร้างโมเลกุลเกิดการคายน้ำออกได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันในสภาวะกรดเริ่มจากสารประกอบแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดการเติมโปรตอน (protonation) ที่หมู่คาร์บอนิลได้สารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต (protonated carbonyl) หรืออินอลไอออน (enol ion) สารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตทำปฏิกิริยาที่หมู่คาร์บอนิลของสารแอลดีไฮด์หรือคีโตนอีกโมเลกุล หลังจากการควบแน่นเกิดการหลุดของโปรตอน (deprotonation) โดยการนำโปรตอนออกได้สารประกอบเบตาไฮดรอกซีคาร์บอนิล ต่อมาเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยากรดให้โปรตอนแก่สารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ทำให้เกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวและน้ำ

อีโนเลตของสารประกอบคาร์บอนิลที่ไม่สมมาตร [17] เกิดขึ้นในกรณีที่สารประกอบคีโตนมี α -คาร์บอนอยู่ 2 ตำแหน่ง ซึ่ง α -คาร์บอนที่มีหมู่แทนที่ไม่เท่ากัน ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยจะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้ทั้งหมด 2 รูปแบบดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งจะเกิดขึ้นตามตำแหน่งของการเกิดอีโนเลต ดังนี้

- Kinetics enolate เป็นอีโนเลตที่มีหมู่แทนที่น้อย สามารถเกิดได้ไว เกิดขึ้นได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเบสแก่ ในอุณหภูมิที่ต่ำแต่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้
- Thermodynamic enolate เป็นอีโนเลตที่มีหมู่แทนที่มาก สามารถเกิดได้ช้า เกิดขึ้นได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเบสอ่อนในอุณหภูมิที่สูงและสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้



รูปที่ 6 แสดงการเกิดอีโนเลตของสารประกอบคาร์บอนิลที่ไม่สมมาตร [18]

2.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น เป็นวิธีการคำนวณในระดับอิเล็กตรอนของสสาร สามารถใช้งานได้ตั้งแต่ระดับอะตอมโมเลกุลไปจนถึงนิวเคลียสและควอนตัม ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นไม่ได้ขึ้นอยู่กับฟังก์ชันคลื่นแต่ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเกิดจากการอาศัยแนวคิดของทฤษฎีบทของโฮเอนแบร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) และสมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) [19]

ทฤษฎีบทของโฮเอนแบร์ก-โคห์น มีทั้งหมด 2 ทฤษฎีดังนี้

ทฤษฎีบทที่ 1 กล่าวว่า “พลังงานที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลเฉพาะของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (electron density)” กล่าวคือมีเพียงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจะมีเพียงค่าเดียวเท่านั้นที่จะทำให้ได้พลังงานที่สถานะพื้น เขียนสมการได้ดังนี้

$$E = E[n(\vec{r})] \quad (1)$$

ทฤษฎีบทที่ 2 กล่าวว่า “ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ทำให้ระบบมีพลังงานต่ำสุด ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นเป็นความหนาแน่นที่แท้จริง” ซึ่งสอดคล้องกับสมการชโรดิงเจอร์ (Schrödinger equation) เขียนสมการได้ดังนี้

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] \leq E[n(\vec{r})] \quad (2)$$

ต่อมาโคห์นและชามได้อาศัยทฤษฎีบทของโฮเอนแบร์ก-โคห์นในการหาพลังงานรวมของระบบ $E[n(\vec{r})]$ โดยพจน์ที่ได้จะเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ ดังสมการ

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3)$$

$T_s[n(\vec{r})]$ คือพลังงานจลน์ของระบบที่ไม่มีอันตรกิริยา (interaction) กันในระบบ $U[n(\vec{r})]$ คือพลังงานศักย์ซึ่งพลังงานศักย์ในที่นี้จะเป็พลังงานศักย์ไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในระบบรวมไปถึงพลังงานศักย์จากภายนอก และ $E_{xc}[n(\vec{r})]$ คือพลังงานการแลกเปลี่ยนสับสนันธ์ของอิเล็กตรอนในระบบ

จากนั้นได้ใช้หลักการแปรผกผัน (variable potential) ในการแก้สมการ ซึ่งจะได้เป็นสมการโคห์น-ชาม ซึ่งมีรูปแบบที่คล้ายกับสมการชโรดิงเจอร์

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

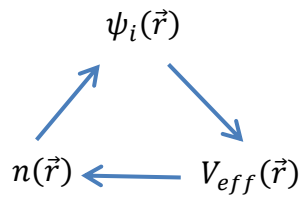
เมื่อ $\psi_i(\vec{r})$ คือโคห์น-ชามออร์บิทัลของอิเล็กตรอนตัวที่ i และ $V_{eff}(\vec{r})$ คือ ศักย์ยังผล (effective potential) โดยศักย์ยังผลยังเขียนกระจายได้ดังนี้

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(n) + V_{XC}(n) \quad (5)$$

เมื่อ $V_{ext}(\vec{r})$ คือ ศักย์ภายนอกเนื่องมาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส $V_H(n)$ คือศักย์ฮาตรี (Hartree potential) ซึ่งเป็นศักย์ไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และ $V_{XC}(n)$ คือ ศักย์แลกเปลี่ยน-สับสนันธ์ของอิเล็กตรอนในระบบ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถหาได้ดังสมการ

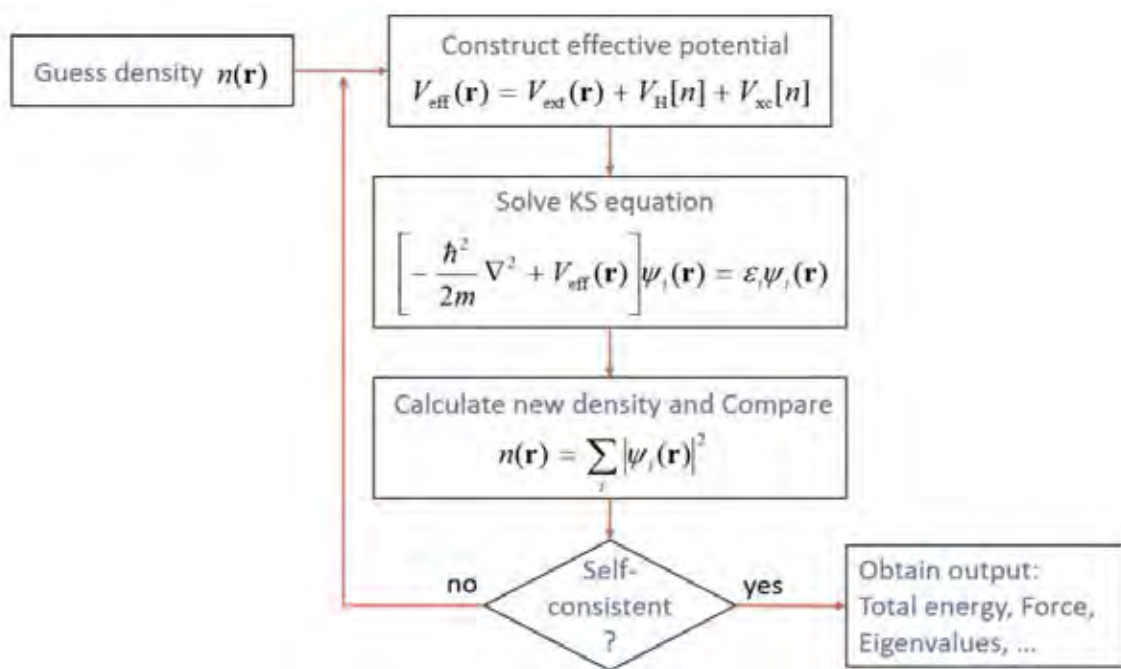
$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (6)$$

จากสมการ (4) จะเห็นว่าการแก้สมการโคห์น-ชามจำเป็นต้องรู้ค่าของศักย์ยังผล $V_{eff}(\vec{r})$ โดยสามารถคำนวณศักย์ยังผลได้จากสมการ (5) ซึ่งการคำนวณศักย์ยังผลจำเป็นต้องทราบค่าของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n(\vec{r})$ ซึ่งการคำนวณความหนาแน่นอิเล็กตรอนก็จำเป็นต้องทราบค่าโคห์น-ชามออร์บิทัล $\psi_i(\vec{r})$ จากสมการ (6) แสดงความสัมพันธ์ของทั้งสามค่าได้ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ยังผล ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโคห์น-ฮามออร์บิทัล

จากความสัมพันธ์ดังกล่าว ได้ใช้วิธีการคำนวณโดยวิธี self-consistent เริ่มจากการเดาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนออกมาเพื่อทำการคำนวณหาศักย์ยังผล จากนั้นนำค่าศักย์ยังผลที่ได้คำนวณหาโคห์น-ฮามออร์บิทัล จากนั้นจึงคำนวณค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนใหม่แล้วนำไปคำนวณซ้ำจนกว่าค่าที่ได้จะมีการลู่เข้าดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 แสดงวิธีการคำนวณ self-consistent ของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น [20]

ค่าพลังงานรวมที่จะหาได้จากสมการ (3) โดยนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ได้จากการคำนวณแบบ self-consistent ตามรูปที่ 8 ไปแทนค่าโดยพจน์ในสมการที่ (3) พจน์ของ $T_S[n(\vec{r})]$ และ $U[n(\vec{r})]$ ยังสามารถเขียนกระจายได้ดังนี้

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3r \quad (7)$$

$$U[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (8)$$

สำหรับพจน์ $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ไม่มีรูปแบบที่ถูกต้องอย่างแน่นอน ขึ้นอยู่กับวิธีการประมาณของระบบหลายอนุภาค

2.4.1 โปรแกรม Gaussian09 [21]

โปรแกรม Gaussian09 เป็นโปรแกรมที่ใช้ในการศึกษาระบบที่ประกอบไปด้วยหลายอนุภาคโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ FEM (Final Element Method) และ Symplex method ในการคำนวณการใช้เมทริกซ์ในเปลี่ยนมิติที่มี N มิติ ให้เป็นระบบขนาดเล็กซึ่งสามารถเขียนได้ในรูปแบบสมการเส้นตรง N สมการ โดยเมื่อสมการใดสมการหนึ่งสามารถถูกแก้ได้แล้วจะสามารถแก้สมการอื่นได้ด้วย ในการแก้ปัญหานี้จะใช้การเดาวิธีการแก้ปัญหาก่อนแล้วจึงแก้ปัญหาล้ำจวนกว่าจะได้ค่าที่ลู่อเข้า ซึ่งค่าที่ใช้ในการเดานั้นจะมีความสำคัญต่อการคำนวณมากซึ่ง basis set จะมีผลต่อคุณภาพของค่าที่ใช้ในการเดา ในขณะที่ theoretical model จะมีผลในด้านของการคำนวณเมทริกซ์

โปรแกรม Gaussian09 สามารถคำนวณได้หลายรูปแบบ ดังนี้

- **Optimization**

การคำนวณ optimization เป็นการคำนวณเพื่อหารูปแบบโครงสร้างของโมเลกุลที่มีพลังงานต่ำที่สุด วิธีการคำนวณนี้จะทำโดยการหาฟังก์ชันคลื่นและดึงข้อมูลต่าง ๆ ของโมเลกุลมาคำนวณ โดยผลการคำนวณจะเป็นแอนิเมชันของโมเลกุลที่เปลี่ยนไป อีกทั้งยังสามารถคำนวณระบบที่มีโมเลกุลมากกว่าหนึ่งโมเลกุลว่าจะเกิดปฏิกิริยาได้หรือไม่

- **Frequency**

การคำนวณ frequency เป็นการหาค่าการสั่นของโมเลกุลและค่าคงที่ของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะ ค่า frequency ที่ได้จะขึ้นอยู่กับ theoretical model ที่ได้กำหนดไว้ด้วย โดยผลการคำนวณจะเป็นตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ เช่น พลังงานกิบส์ เอนโทรปี

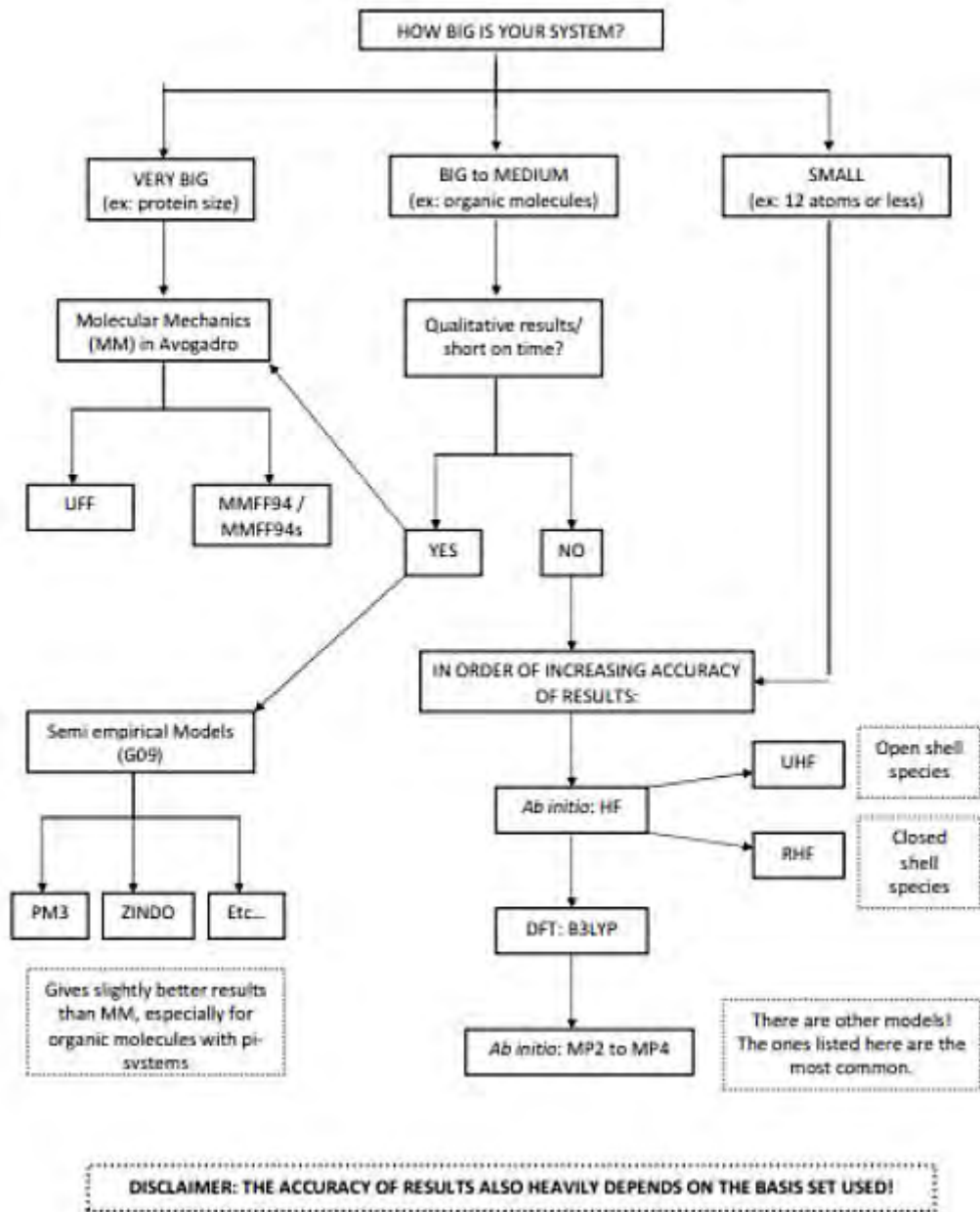
- Transition scan

ในงานวิจัยนี้จะใช้วิธี Potential Energy Scan (PES) ซึ่งเป็นรูปแบบในการหาโครงสร้างของสารในช่วงที่เป็น intermediate วิธีการนี้หาได้โดยกำหนดค่าของระบบเริ่มต้นซึ่งจะต้องเป็นระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วได้ผลิตภัณฑ์ออกมา จากนั้นตั้งค่าที่เกี่ยวข้องต่าง ๆ เช่น การชนกันของโมเลกุล การเกิดพันธะ โดยโปรแกรมจะทำการคำนวณหาโครงสร้างที่มีค่าพลังงานที่สูงที่สุดและผลการคำนวณจะออกมาเป็นกราฟจุด

2.4.2 Theoretical model

Theoretical model หรือ method คือวิธีการในการจำลองโมเลกุลโดยใช้ชุดคำสั่งเฉพาะเจาะจงสำหรับประมาณค่า ค่าที่ประมาณจะมาจากการผสมระหว่างการคำนวณอัลกอริทึมและออบิตัลของอะตอมซึ่งถูกกำหนดโดย basis set เพื่อคำนวณออบิตัลของโมเลกุลและค่าพลังงาน โดยทั่วไป method สามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ ab initio, semiempirical, molecular mechanics และ DFT การที่จะเลือกว่าจะใช้ขึ้นอยู่กับขนาดของระบบและระดับของโมเลกุลตามรูปที่ 9 ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ DFT ที่ระดับทฤษฎี B3LYP ซึ่งเป็นที่นิยมอย่างมากเนื่องจากเป็น method ที่ใช้ระยะเวลาในการคำนวณที่สั้น และเป็นโมเดลที่เป็นแบบผสมระหว่าง gradients correlation และ exchange correlation

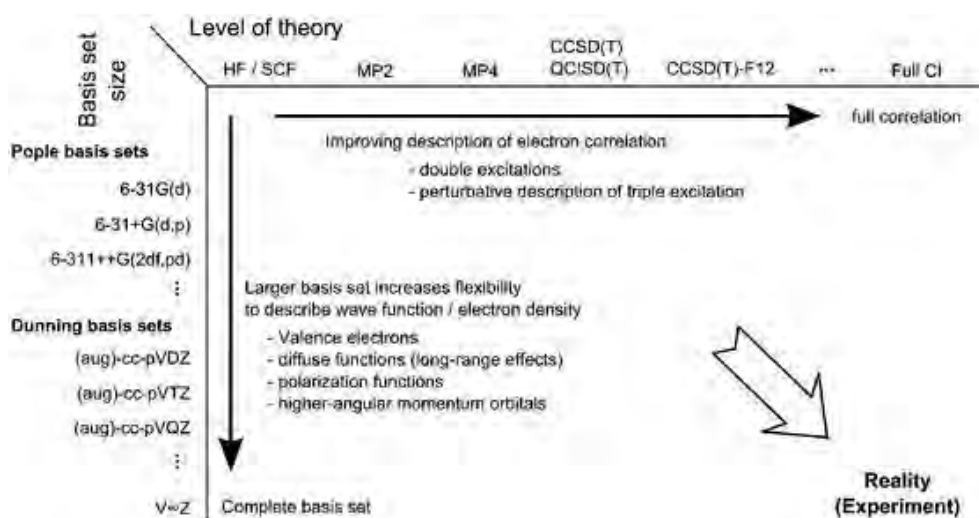
HOW TO CHOOSE THE RIGHT THEORETICAL MODEL?



รูปที่ 9 แสดงวิธีการเลือกใช้ theoretical model [21]

2.4.3 Basis set

Basis set เป็นชุดของฟังก์ชันคลื่น (wave function) ที่ระบุถึงรูปร่างของออร์บิทัลของอะตอม (atomic orbital: AOs) ออร์บิทัลของโมเลกุล (molecular orbital: MOs) ถูกคำนวณโดยใช้วิธีคำนวณเชิงเส้นของออร์บิทัลระดับอะตอม (Linear combination of atomic orbitals ,LACOs) การเลือก basis set ให้เหมาะสมจะขึ้นอยู่กับระดับของทฤษฎีที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ 10 ในงานวิจัยนี้ใช้ basis set ชนิด 3-21G ซึ่งเป็น basis set แบบ Pople เหมาะสำหรับการคำนวณสำหรับสารประกอบอินทรีย์



รูปที่ 10 แสดงวิธีในการเลือกbasis set ให้เหมาะสมกับระดับของทฤษฎี [22]

2.4.4 ผลของการคำนวณ DFT

- พลังงานอิสระกิบส์

พลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) เป็นพลังงานที่บ่งบอกถึงความสามารถของปฏิกิริยาว่าสามารถเกิดขึ้นเองได้หรือไม่ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ โดยค่าพลังงานอิสระกิบส์ขึ้นอยู่กับความร้อนของระบบ (enthalpy) เอนโทรปี (entropy) และอุณหภูมิ ดังสมการที่ (9) หน่วยของพลังงานอิสระกิบส์ตามหน่วย SI คือ กิโลจูล

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

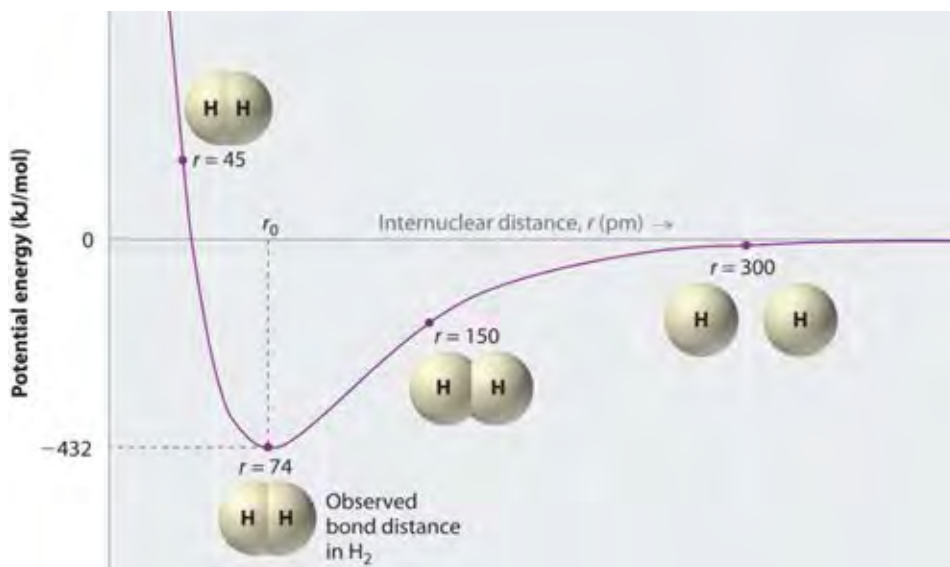
ค่าพลังงานอิสระกิบส์ที่ได้จะเกิดขึ้นเองได้เมื่อมีค่าเป็นลบ ปฏิกิริยาจะเกิดเองไม่ได้เมื่อมีค่าพลังงานเป็นบวก แต่ถ้าค่าพลังงานที่ได้เป็น 0 ระบบนั้นจะเป็นระบบสมดุล

- **ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์**

ปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ (resonance effect) หมายถึงการที่อิเล็กตรอนสามารถอยู่ที่อะตอมในโมเลกุลมากกว่า 1 ตำแหน่งโดยจะต้องมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนได้อย่างเหมือนกันเสมอ แต่การกระจายอิเล็กตรอนในพันธะที่ต่างกัน ส่งผลให้สามารถเขียนโครงสร้างแบบลิวอิสได้มากกว่า 1 แบบ

- **ความยาวพันธะ**

ความยาวพันธะคือความยาวระหว่างจุดศูนย์กลางของอะตอมทั้งสองอะตอมที่ทำพันธะกัน สำหรับพันธะโควาเลนต์ความยาวพันธะจะมีความสัมพันธ์กับพลังงานระหว่างอะตอมดังแสดงดังรูปที่ 11 จะเห็นได้ว่าเมื่ออะตอมทั้งสองเข้าใกล้กันจะมีค่าพลังงานที่สูงมาก จะมีพลังงานต่ำที่สุดเมื่อมีระยะห่างที่เหมาะสม แต่เมื่อห่างเกินไปก็จะมีค่าพลังงานเป็นศูนย์ ดังนั้นความยาวพันธะจึงมีผลต่อพลังงานที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล



รูปที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์กับระยะห่างระหว่างอะตอมของไฮโดรเจน [23]

- **HOMO-LUMO [24]**

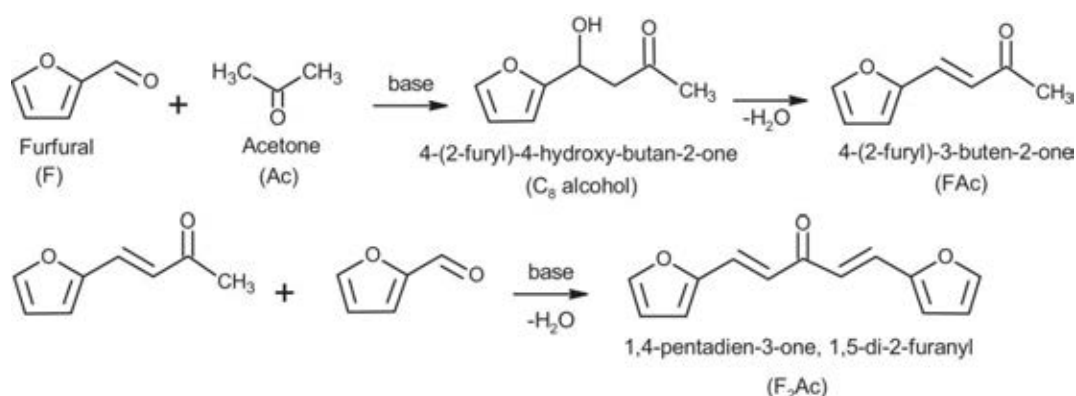
HOMO-LUMO เป็นค่าที่สำคัญสำหรับการคำนวณแบบควอนตัมเคมี โดย HOMO คือระดับพลังงานที่สร้างพันธะที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนสามารถเข้าไปอยู่ได้ ส่วน LUMO คือ ระดับพลังงานที่ต้านการสร้างพันธะที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนอาศัยอยู่ได้ ค่าที่ได้จาก HOMO แสดงถึงความสามารถในการให้อิเล็กตรอนและ LUMO แสดงถึงความสามารถในการรับอิเล็กตรอน HOMO และ LUMO จะช่วยบอกถึงคุณสมบัติการ

เกิดปฏิกิริยาและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโดยช่องว่างพลังงาน (energy gap) ระหว่าง HOMO และ LUMO จะสามารถบอกได้ว่า ถ้ามีช่องว่างที่ใหญ่จะทำให้โมเลกุลมีความเสถียรมาก แต่จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับแอซีโตน [7-8]

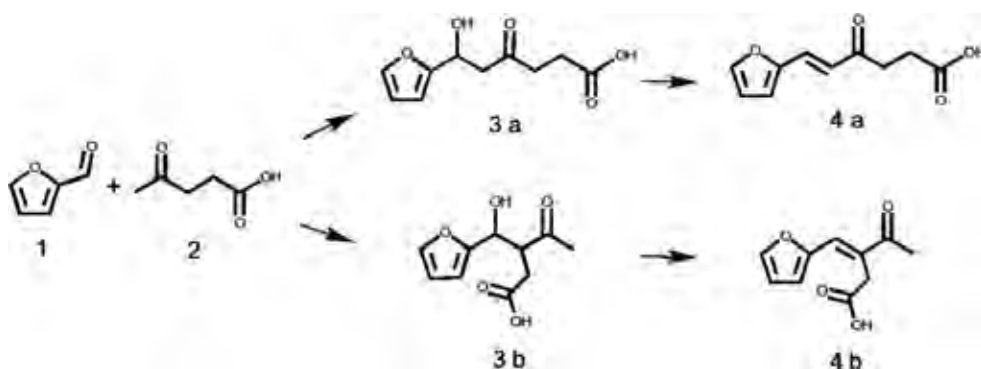
แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 8 อะตอม (4-(2-furyl)-3buten-2-on) หรือ FAc ผลิตภัณฑ์คาร์บอน 8 อะตอมสามารถควบแน่นกับเฟอร์ฟิวรัลต่อได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอม (1,4-pentadien-3-en-2-on) หรือ F₂Ac นอกจากนี้ ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นปฏิกิริยาการควบแน่นแบบแอลดอลของสารชนิดเดียวกัน (self-condensation) ของแอซีโตนซึ่งทำให้ได้ไดแอซีโตนแอลกอฮอล์ (4-hydroxy-4methylpentan-2-on (DAA)) จากนั้น DAA จะถูกนำไปดีไฮเดรชันได้เมสซิทิลออกไซด์ (4-methylpent-3-en-2-on (mesityl oxide)) เป็นผลิตภัณฑ์ดังรูปที่ 12 อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้นน้อยเนื่องจากแอซีโตนมีความไวต่อการปฏิกิริยาน้อยกว่าเฟอร์ฟิวรัล ทำให้แอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบแอซีโตนเกิดได้ช้ากว่าแอลดอลคอนเดนเซชันของสารต่างโมเลกุลระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับแอซีโตน



รูปที่ 12 แสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตน [8]

2.5.2 แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับกรดเลวูลินิก [9-10]

แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและกรดเลวูลินิก (levulinic acid) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดและเบสแสดงดังในรูปที่ 13 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 10 อะตอม คือ furfurylidenelevulinic acid (FDLA) ซึ่ง FDLA ที่ได้นั้นมีโครงสร้างทั้งหมด 2 แบบ ได้แก่ โครงสร้างเส้นตรง (δ -FDLA) และโครงสร้างเส้นกิ่ง (β -FDLA) ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะเกิดโครงสร้างแบบกิ่งมากกว่า แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะเบสกลับพบว่าเกิดโครงสร้างแบบเส้นตรงมากกว่า



รูปที่ 13 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับกรดเลวูลินิก [9]

2.5.3 แอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลกับกรดเลวูลินิก

ในสภาวะแก๊ส [25]

จากการจำลอง DFT ในปฏิกิริยาของ 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟิวรัลกับกรดเลวูลินิกในสภาวะแก๊สดังแสดงในรูปที่ 14 พบว่า สามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 เส้นทางโดยแบ่งจากตำแหน่งที่ถูกดึงโปรตรอนออก (1) ฝั่ง C3 ที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สายกิ่ง และ (2) ฝั่ง C5 ที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สายตรง ผลการทดลองได้พิสูจน์ออกมาว่าการเกิดผลิตภัณฑ์สายตรงสามารถเกิดขึ้นได้มากกว่าเนื่องจากมีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าทุกขั้นตอน อีกทั้งยังมีความเสถียรของโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ในแต่ละขั้นตอนอีกด้วย โดยงานวิจัยนี้ได้ให้เหตุผลว่า ความความเกะกะของโมเลกุลและความหนาแน่นของหมอกอิเล็กตรอนของเส้นทาง C3 ที่จะเกิดผลิตภัณฑ์ชนิดกิ่งเป็นเหตุที่ทำให้เส้น C3 มีพลังงานก่อกัมมันต์และพลังงานของผลิตภัณฑ์ที่สูงเมื่อเทียบกับเส้นทาง C5

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 โปรแกรมที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3.1.1 Material Studio

Material Studio เป็นโปรแกรมที่ใช้สร้างระบบต่าง ๆ ที่เราจะทดลอง โดยสามารถสร้างโมเลกุลได้อย่างอิสระ คำนวณระยะห่างของโมเลกุลที่เหมาะสม และยังสามารถปรับโครงสร้างเบื้องต้นให้โมเลกุลอยู่ในรูปที่เสถียรก่อนที่จะคำนวณ DFT

3.1.2 GaussView09

Gaussview09 เป็นโปรแกรมที่ใช้ตั้งค่าระบบก่อนจะส่งเข้าไปคำนวณผ่านคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (Super computer) โดยสามารถปรับแต่งโมเลกุลที่วาด และแปลงนามสกุลไฟล์ของระบบที่เราออกแบบโดยโปรแกรม Material Studio เป็นไฟล์ที่พร้อมจะส่งไปคำนวณโดยซูเปอร์คอมพิวเตอร์ โปรแกรมนี้ยังสามารถใช้ดูผลการคำนวณจากซูเปอร์คอมพิวเตอร์ซึ่งเป็นข้อมูลผลงานและรูปแบบการทำปฏิกิริยาได้อีกด้วย

3.1.3 WinSCP

WinSCP เป็นโปรแกรมที่ใช้ส่งและรับไฟล์ต่าง ๆ ระหว่างคอมพิวเตอร์ที่เราใช้และคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง

3.1.4 puTTY

puTTY เป็นโปรแกรมที่ใช้ป้อนคำสั่งและจัดการไฟล์ต่าง ๆ ในระบบคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องและโปรแกรมที่ใช้การคำนวณ DFT

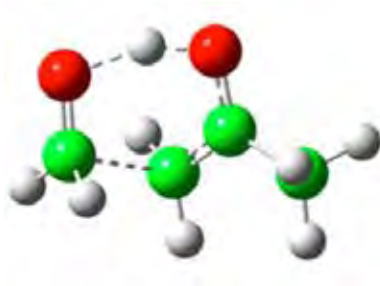
3.2.2 ติดตั้งโปรแกรมที่ใช้สร้างแบบจำลองโมเลกุลและโปรแกรมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

3.2.3 สร้างไฟล์โมเลกุลที่เกี่ยวข้องทั้งหมดและนำไปคำนวณ optimization

3.2.4 สร้างระบบที่โมเลกุล 2 ตัวจะทำปฏิกิริยากัน โดยนำโมเลกุลที่คำนวณเสร็จแล้วจากขั้นตอนที่

3.2.3 มาจับคู่โดยกำหนดรูปแบบพันธะดังรูปที่ 15 และส่งคำนวณ optimization อีกรอบ

- 3.2.5 ตรวจสอบผลของขั้นตอนที่ 4 ว่าระบบสามารถทำปฏิกิริยาได้หรือไม่ ถ้าระบบสามารถเกิดปฏิกิริยาได้แล้วจะนำไปหาโมเลกุลในสถานะทรานซิชันต่อไป แต่ถ้าไม่จะทำซ้ำในขั้นตอนที่ 3.2.4 โดยเปลี่ยนตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยา
- 3.2.6 ทำการคำนวณหาสถานะทรานซิชันของระบบที่เกิดปฏิกิริยาได้
- 3.2.7 นำผลที่ได้จากการคำนวณ optimization ทั้งหมดมาคำนวณ frequency เพื่อหาค่าพลังงานของโมเลกุล/ระบบ
- 3.2.8 รวบรวมข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง
- 3.2.9 สรุปผลการทดลองและเขียนรายงานฉบับสมบูรณ์



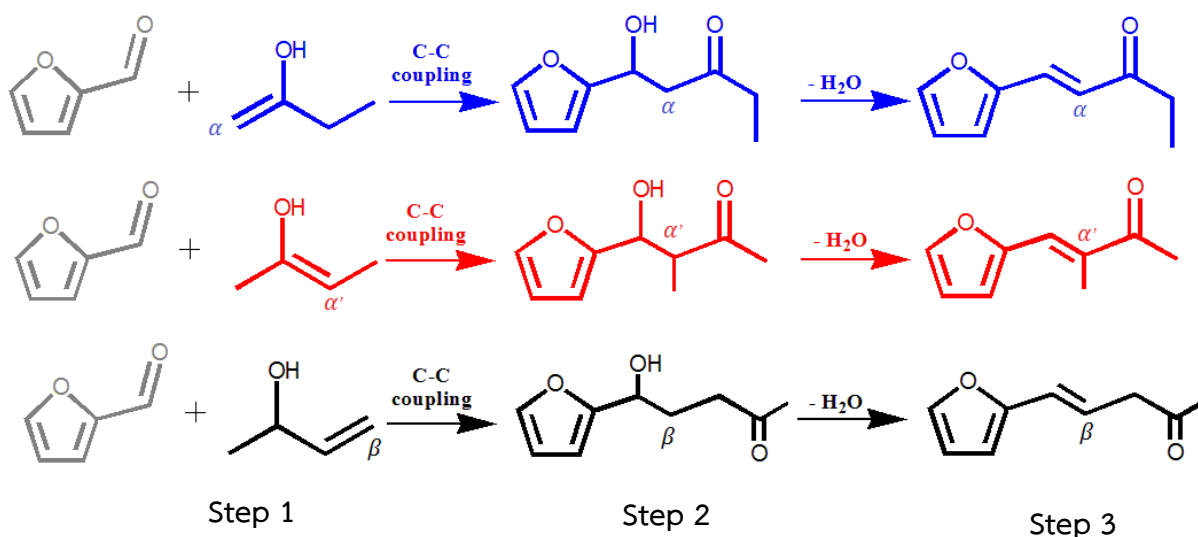
รูปที่ 15 แสดงการกำหนดรูปแบบพันธะระหว่างหมู่คีโตนและหมู่แอลดีไฮด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายในสถานะแก๊ส [26]

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 กลไกในการเกิดปฏิกิริยา

จากผลการคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นของปฏิกิริยาแอลคอลลอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนในสถานะแก๊สพบว่า มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนน

ขั้นตอนที่ 1: ขั้นตอนการหลุดของอะตอมไฮโดรเจนของโมเลกุล 2-บิวทาโนน ในขั้นตอนนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในสถานะแก๊สเนื่องจากไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงคำนวณโครงสร้างสถานะที่เสถียรและค่าพลังงานของโมเลกุล ในสถานะทั่วไปตำแหน่งที่อะตอมของไฮโดรเจนสามารถหลุดได้ทั้งหมดมีทั้งหมด 3 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่ง α -คาร์บอนในหมู่เมทิล (methyl, CH_3), ตำแหน่ง α -คาร์บอนที่หมู่เมทิลีน (methylene, $-\text{CH}_2-$) และตำแหน่ง β -คาร์บอนที่หมู่ methyl โดยทำให้เกิดพันธะคู่ที่ตำแหน่งคาร์บอนบริเวณอะตอมของไฮโดรเจนที่หลุดออกไป ส่วนออกซิเจนที่หมู่คาร์บอนิลจะจับกับอะตอมของไฮโดรเจนเกิดเป็นไฮดรอกไซด์ขึ้น รูปแบบที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าอินเลต (enolate) โดย enolate ของ 2-บิวทาโนนที่เป็นไปได้มีทั้งหมด 3 รูปแบบขึ้นกับตำแหน่งที่ของไฮโดรเจนที่หลุดออก ดังนี้ (1) α -enolate เป็น enolate ที่มีพันธะคู่

ที่ตำแหน่งของ α -คาร์บอนของหมู่เมทิล (2) α' -enolate เป็น enolate ที่มีพันธะคู่ที่ตำแหน่งของ α -คาร์บอนของหมู่เมทิลลีน และ (3) β -enolate เป็น enolate ที่มีพันธะคู่ที่ตำแหน่งของ β -คาร์บอนของหมู่เอทิลลีน

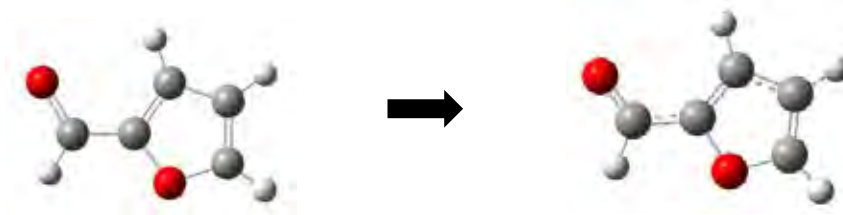
ขั้นตอนที่ 2: ขั้นตอนในการเกิด C-C coupling ระหว่าง enolate ของ 2-บิวทาโนนกับเฟอร์พิวรัล ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน 9 อะตอม โดยโครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นได้จะมีทั้งหมด 3 รูปแบบตามรูปแบบของ enolate ที่สามารถเกิดขึ้นได้จากขั้นตอนที่ 1 โดย α -enolate ที่ทำปฏิกิริยากับเฟอร์พิวรัลจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงหรือ แอลฟา-2 (α -2) ส่วน α' -enolate ที่ทำปฏิกิริยากับเฟอร์พิวรัลจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างโซ่กิ่งหรือ แอลฟาไพรม์-2 (α' -2) และ β -enolate ที่ทำปฏิกิริยากับเฟอร์พิวรัลจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงหรือ เบตา-2 (β -2) งานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณสถานะแทรนซิชันของขั้นตอนที่ 2 นี้ด้วย โดยจะเรียกโครงสร้างแทรนซิชัน (transition state) ว่า $TS_{\alpha-2}$ $TS_{\alpha'-2}$ $TS_{\beta-2}$ ซึ่งเรียกตามรูป enolate ที่ทำปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3: ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ซึ่งเป็นขั้นตอนในการดึงน้ำออกจากโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นตอนที่ 2 โดยจะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายและมีโมเลกุลน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) โดยจะเรียกผลิตภัณฑ์ว่า แอลฟา-3 (α -3) แอลฟาไพรม์-3 (α' -3) และเบต้า-3 (β -3) ตามเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา

4.2 การคำนวณ optimization และค่าพลังงานของโมเลกุล

4.2.1 การคำนวณ optimization โมเลกุลของสารตั้งต้น

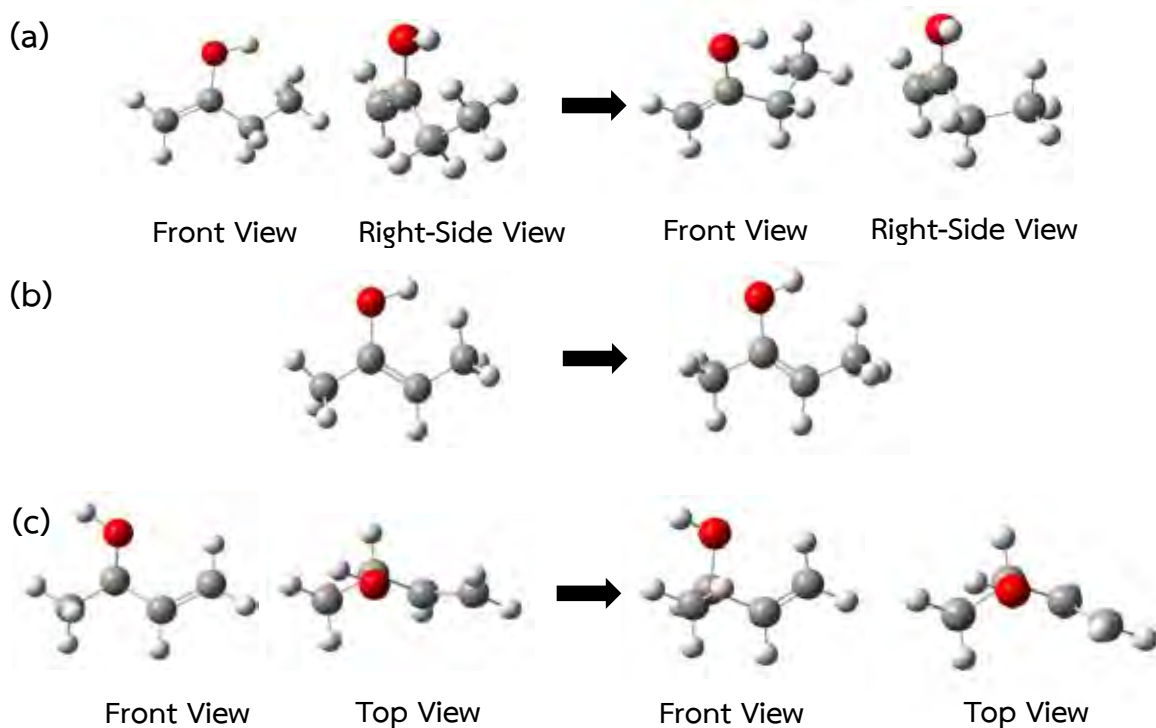
ผลการคำนวณ optimization ของเฟอร์พิวรัลแสดงในรูปที่ 17 เฟอร์พิวรัลที่เสถียรจะเกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์สองตำแหน่ง โดยตำแหน่งแรกจะอยู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลกับคาร์บอนที่ติดกันและตำแหน่งที่สองอยู่ในวงอะโรมาติกระหว่างคาร์บอนที่ทำพันธะกันในด้านตรงข้ามของตำแหน่งออกซิเจนในวงห้าเหลี่ยม พลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-214,227.053$ กิโลแคลอรีต่อโมล



รูปที่ 17 แสดงการคำนวณ optimization ของโมเลกุลเพอร์ฟิวรัล

4.2.2 การคำนวณ optimization รูป enolate ของ 2-บิวทาโนน

ในการคำนวณ optimization ในการเกิด enolate ของโมเลกุลของ 2-บิวทาโนนที่อยู่ในรูปของ α -enolate แสดงดังรูปที่ 18 พบว่ามีการหมุนของ α -คาร์บอนในหมู่เมทิลซึ่งการหมุนนี้ส่งผลให้ β -คาร์บอนมีการหมุนตามด้วย และยังทำให้รูปโมเลกุลลดสถานะการเกาะกาะลง ซึ่งสังเกตได้จากระยะห่างไฮโดรเจนอะตอมที่อยู่บนอะตอมออกซิเจนกับไฮโดรเจนที่อยู่กับคาร์บอนที่ปลายของหมู่เอทิลมีระยะห่างกันมากขึ้น โดยพลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-145,004.164$ กิโลแคลอรีต่อโมล สำหรับการคำนวณ optimization โมเลกุลของ 2-บิวทาโนนที่อยู่ในรูปของ α' -enolate ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่ามีการหมุนของ α -คาร์บอนที่หมู่เมทิล ซึ่งโมเลกุลลดสถานะการเกาะกาะลง โดยพลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-145,008.387$ กิโลแคลอรีต่อโมล และการคำนวณ optimization โมเลกุลของ 2-บิวทาโนนที่อยู่ในรูปของ β -enolate ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่ามีการบิดของพันธะคาร์บอนที่หมู่เมทิลและมีการบิดของ β -คาร์บอนเกิดเป็นทรansระนาบ โดยพลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-144,997.94$ กิโลแคลอรีต่อโมล

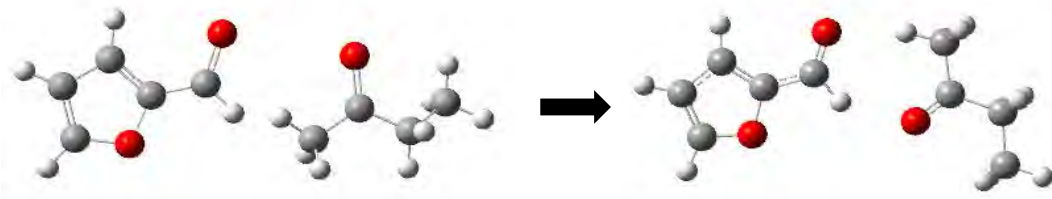


รูปที่ 18 แสดงการคำนวณ optimization โมเลกุลของ

(a) α -enolate, (b) α' -enolate และ (c) β -enolate

4.2.3 การคำนวณ optimization ของระบบเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน

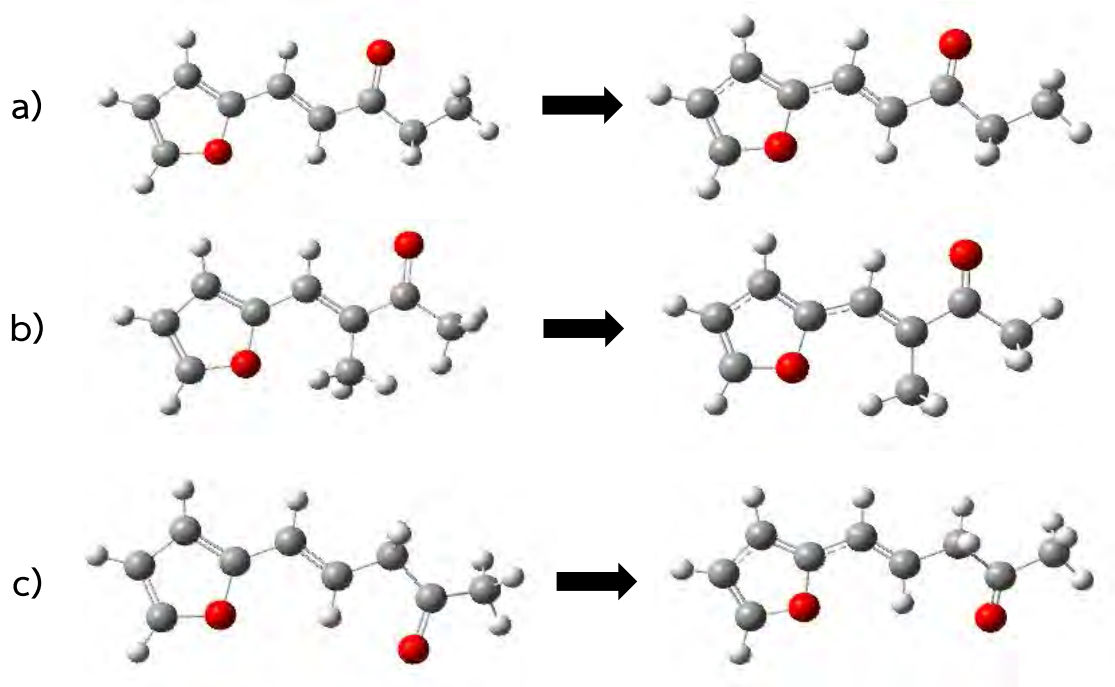
การคำนวณ optimization ของระบบที่มีเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนน แสดงดังรูปที่ 19 โมเลกุลของ 2-บิวทาโนนเกิดการหมุนโดยด้านที่มีอะตอมของออกซิเจนจะเข้าใกล้ไฮโดรเจนที่ติดกับอะตอมของคาร์บอนของโมเลกุลเฟอร์พิวรัล และอะตอมของไฮโดรเจนที่ติดอยู่กับ α -คาร์บอนที่หมู่เมทิลของ 2-บิวทาโนนเข้าใกล้อะตอมของออกซิเจนที่เป็นหมู่คาร์บอนิลของเฟอร์พิวรัล ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสถานะที่เสถียรโมเลกุลของ 2-บิวทาโนนและเฟอร์พิวรัลจะอยู่ในสภาพที่สามารถก่อให้เกิดแอลดอลคอนเดนเซชันทางด้าน α -คาร์บอนโดยพลังงานของระบบนี้คำนวณได้เท่ากับ -358,249.83 กิโลแคลอรีต่อโมล



รูปที่ 19 แสดงการคำนวณ optimization ของระบบระหว่างโมเลกุล 2-พิวทาโนนและฟอร์มิกแอซิด

4.2.4 การคำนวณ optimization ของผลิตภัณฑ์ไฮเดรต

การคำนวณ optimization โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ถูกดีไฮเดรชันแสดงดังรูปที่ 20 โมเลกุลทั้งสามผลิตภัณฑ์ในสถานะที่เสถียรได้เกิดปรากฏการณ์เรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งเดียวกันกับโมเลกุลของฟอร์มิกแอซิด โดยพลังงานของโมเลกุล α -3 ที่คำนวณได้มีค่า $-359,236.86$ กิโลแคลอรีต่อโมล ในการคำนวณ optimization โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ α' -3 พบว่ามีการบิดของอะตอมไฮโดรเจนบน α -คาร์บอน โดยพลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-359,236.46$ กิโลแคลอรีต่อโมล และการคำนวณ optimization โมเลกุลของผลิตภัณฑ์ β -3 เกิดการบิดของอะตอมไฮโดรเจนรอบ ๆ โมเลกุล โดยพลังงานของโมเลกุลที่คำนวณได้มีค่า $-359,231.09$ กิโลแคลอรีต่อโมล จากการเปรียบเทียบค่าพลังงานที่ได้ของโมเลกุลผลิตภัณฑ์ทั้งสามรูปแบบ (ตารางที่ 1) พบว่าค่าพลังงานของ α -3 มีค่าสูงกว่า α' -3 เนื่องจากโครงสร้างโซ่กิ่งของ α' -3 จะทำให้มีความหนาแน่นของหมอกอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลที่สูงกว่าซึ่งทำให้เป็นโครงสร้างที่เกะกะจึงมีค่าพลังงานที่สูงกว่า ส่วนค่าพลังงานของ β -3 มีค่ามากกว่าผลิตภัณฑ์รูปแบบอื่นเป็นอย่างมากเพราะเป็นรูปที่การถ่ายเทอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลเกิดได้ยากกว่าโมเลกุลอื่น ๆ



รูปที่ 20 แสดงการคำนวณ optimization โมเลกุลของ

(a) α -3, (b) α' -3 และ (c) β -3

ตารางที่ 1 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้ในขั้นตอน optimization ของระบบ/โมเลกุลในแต่ละขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทานอน และเฟอร์ฟูรัลในสถานะแก๊ส

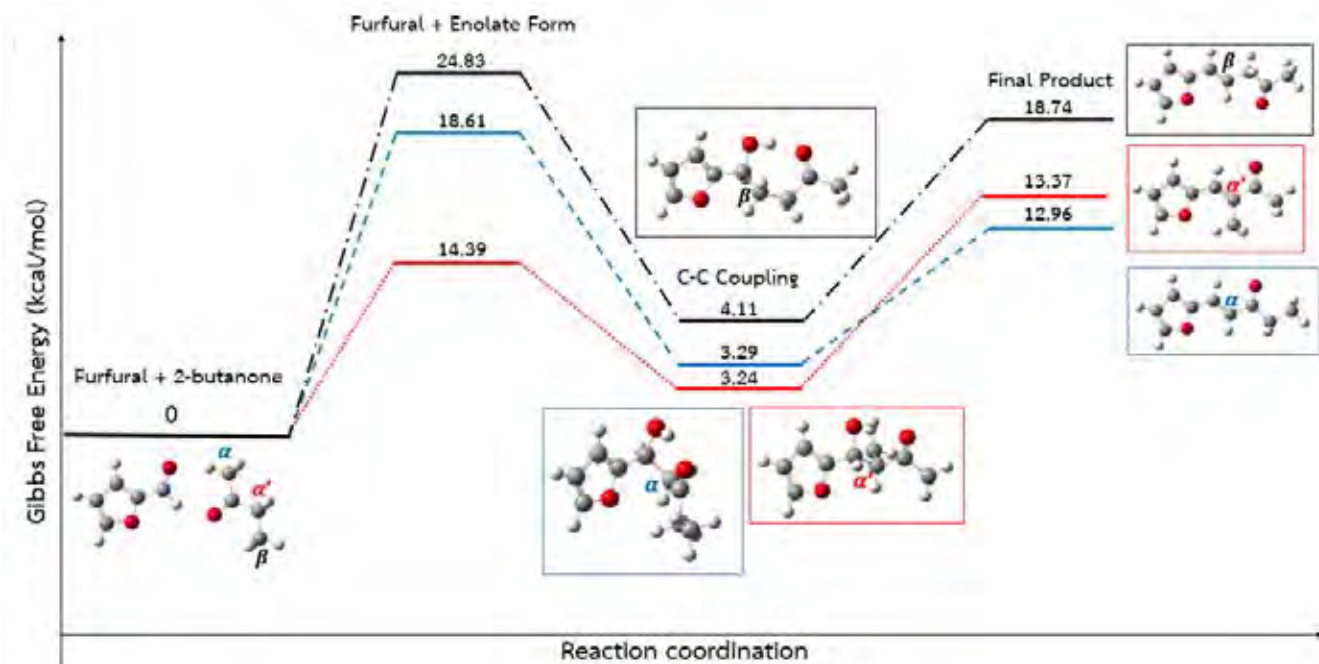
| Route | Gibbs Free Energy (kcal/mol) | | | | |
|--------------|------------------------------|--------------|----------------------------|-------------------------|------------------|
| | 2-butanone + Furfural | Enolate form | Enolate form + Furfural | C-C coupling Product | Final Product |
| Alpha route | | -145,008.387 | -359,231.22 | -359,246.55 | -359,236.86 |
| Alpha' route | -359,249.83 | -145,004.164 | -359,235.44 | -359,246.58 | -359,236.46 |
| Beta route | | -144,997.94 | -359,224.99 | -359,245.72 | -359,231.09 |

4.3 Energy profile of reaction

ตารางที่ 2 แสดงค่าพลังงานของระบบในแต่ละขั้นตอน โดยค่าพลังงานนี้นำมาสร้างเป็น Energy Profile ของปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 21 โดยระบบของโมเลกุล 2-บิวทาโนน และเฟอร์ฟูรัลซึ่งเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาได้ถูกกำหนดเป็นสภาวะพื้น โดยเส้นสีน้ำเงินแสดงให้เห็นถึงเส้นทางปฏิกิริยาของหมู่ α -คาร์บอน เส้นสีแดงแสดงให้เห็นถึงเส้นทางปฏิกิริยาของหมู่ α' -คาร์บอน และเส้นสีดำแสดงให้เห็นถึงเส้นทางปฏิกิริยาของหมู่ β -คาร์บอน จากรูปที่ 21 เส้นทางของ α' -คาร์บอน มีพลังงานต่ำกว่าเส้นทางอื่นในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ซึ่งหมายความว่าผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนที่ 1 และ 2 ของเส้นทาง α' -คาร์บอน มีความเสถียรมากที่สุดหรือมีโอกาสที่ผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนเป็นสารตั้งต้นน้อยหากปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ แต่ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของเส้นทาง α -คาร์บอน มีค่าพลังงานที่ต่ำที่สุด นั่นคือเมื่อปฏิกิริยานี้เมื่อสิ้นสุดผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปของ α -3 มากที่สุดเพราะมีความเสถียรที่สูงกว่าทุกเส้นทาง ในทางกลับกันผลิตภัณฑ์ของเส้นทาง β -คาร์บอน มีพลังงานที่สูงที่สุดในทุกขั้นตอนและมีแนวโน้มว่าปฏิกิริยาจะเกิดผลิตภัณฑ์ทาง β -คาร์บอน ได้น้อย เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก β -คาร์บอน มีความเสถียรต่ำสุด ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาดูดพลังงานในทุกเส้นทางการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 2 แสดงค่าพลังงานของระบบ/โมเลกุลใน 3 ขั้นตอนของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทาโนน และเฟอร์ฟูรัลในสภาวะแก๊ส

| Route | Gibbs Free Energy (kcal/mol) | | | |
|--------------|------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------|
| | 2-butanone + Furfural | Enolate form + Furfural | C-C coupling Product | Final Product |
| Alpha route | | -359,231.22 | -359,246.55 | -359,236.86 |
| Alpha' route | -359,249.83 | -359,235.44 | -359,246.58 | -359,236.46 |
| Beta route | | -359,224.99 | -359,245.72 | -359,231.09 |

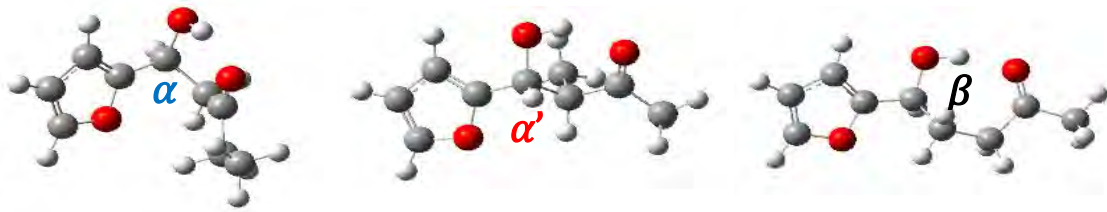


รูปที่ 21 แสดง Energy Profile ของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทานอน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส

4.4 Energy profile ในขั้นตอน C-C coupling

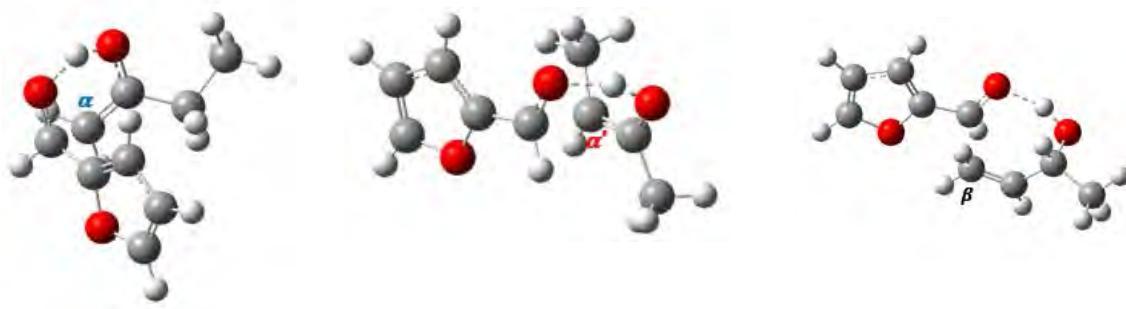
จาก 4.3 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากเส้นทาง β -คาร์บอน ไม่มีความเสถียรในทุกขั้นตอนของปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามผลการคำนวณดังกล่าวไม่สามารถอธิบายได้ว่าเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง α -คาร์บอน หรือ α' -คาร์บอน เส้นทางใดที่สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้ง่ายที่สุด การหาพลังงานก่อกัมมันต์ (energy barrier) จึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสมเพื่อตอบคำถามนั้น ทั้งนี้ในขั้นตอนที่ 1 ไม่สามารถหาพลังงานก่อกัมมันต์ได้เนื่องจากงานวิจัยได้ศึกษาในสถานะแก๊ส และในขั้นตอนที่ 3 เป็นขั้นตอนที่ตั้งโมเลกุลน้ำออกซึ่งมีผลน้อยเมื่อเทียบกับขั้นตอนอื่น งานวิจัยนี้จึงคำนวณเฉพาะพลังงานก่อกัมมันต์ของขั้นตอนที่ 2 ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการเกิดปฏิกิริยานี้

ขั้นตอนแรกเราต้องคำนวณ Optimization ของระบบเพื่อพิสูจน์ว่าสามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้ในสถานะแก๊สจึงจะสามารถหาสถานะแทรนซิชันได้ รูปที่22 แสดงโครงสร้างของผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนที่ 2 หลังจากทำปฏิกิริยากัน



รูปที่ 22 แสดงโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ของทั้ง 3 เส้นทางในขั้นตอนที่ 2

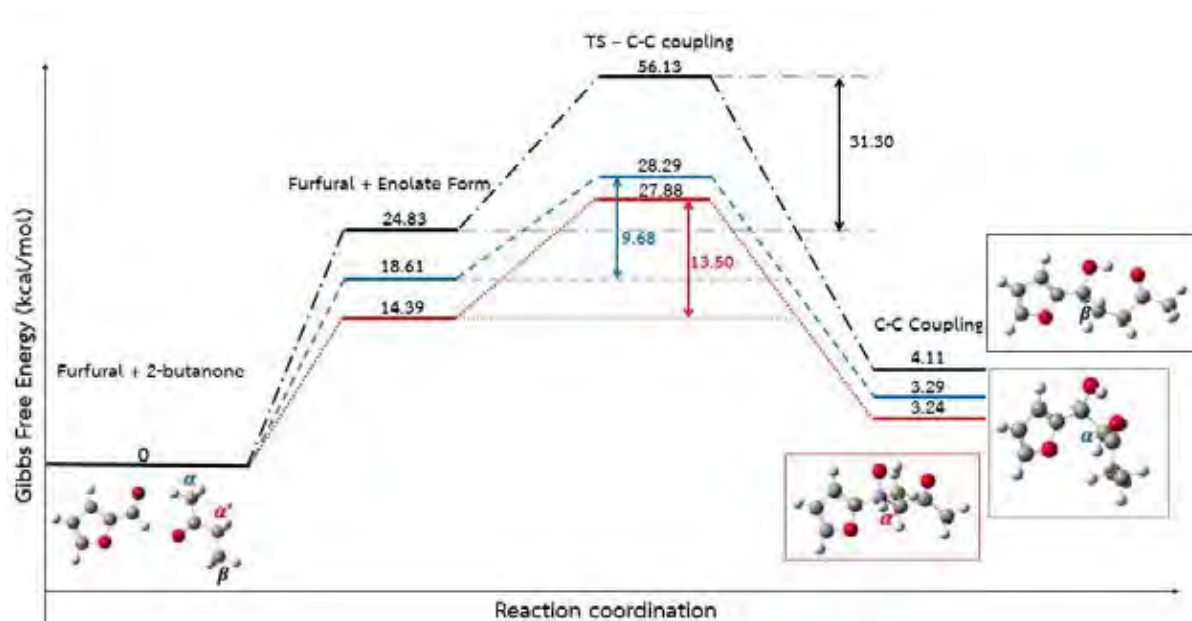
รูปที่ 23 แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของ $TS_{\alpha-2}$, $TS_{\alpha'-2}$ และ $TS_{\beta-2}$ และตารางที่ 3 แสดงให้เห็นค่าพลังงานของโมเลกุลต่าง ๆ ในขั้นตอนที่ 2 โดยเราสามารถนำค่าพลังงานนี้มาสร้างเป็น Energy Profile ของขั้นตอนที่ 2 ได้ดังรูปที่ 24 จะเห็นว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของเส้นทาง α -คาร์บอน < α' -คาร์บอน < β -คาร์บอน (9.68, 13.50 และ 31.30 ตามลำดับ) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 สามารถเกิด $\alpha-2$ ได้ง่ายกว่า $\alpha'-2$ และ $\beta-2$ ตามลำดับ ซึ่งตรงกับผลวิจัยของ Zhao L. [25] ที่ได้ผลว่าโครงสร้างโซ่ตรงสามารถเกิดปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันได้ดีกว่าโครงสร้างโซ่กึ่งในสถานะแก๊สเนื่องจากโครงสร้างกึ่งมี Steric effect ที่สูงทำให้เข้าทำปฏิกิริยาได้ยากกว่า



รูปที่ 23 แสดงโครงสร้างของสถานะแทรนซิชันของทั้ง 3 เส้นทางในขั้นตอนที่ 2

ตารางที่ 3 แสดงค่าพลังงานของโมเลกุลในขั้นตอนที่ 2 ในปฏิกิริยาการควบแน่นแบบแอลดอลระหว่าง 2-บิวทานอน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส

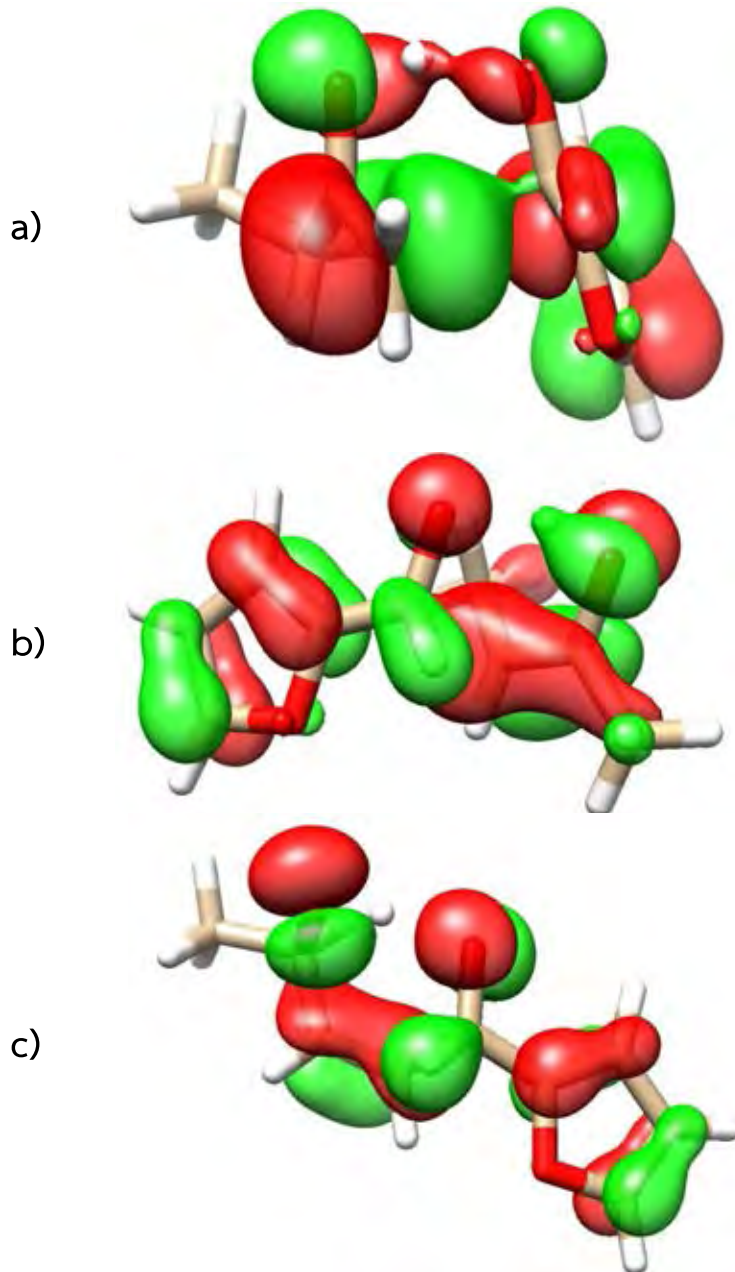
| Route | Gibbs Free Energy (kcal/mol) | | | |
|--------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| | 2-butanone + Furfural | Enolate form + Furfural | Transition C-C coupling | C-C coupling Product |
| Alpha route | | -359,231.22 | -359,221.54 | -359,246.55 |
| Alpha' route | -359,249.83 | -359,235.44 | -359,221.94 | -359,246.58 |
| Beta route | | -359,224.99 | -359,193.69 | -359,245.72 |



รูปที่ 24 แสดง Energy Profile ในขั้นตอนที่ 2 ของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทานอน และเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส

4.5 การวิเคราะห์ HOMO

เพื่อให้ผลของ energy barrier กระจ่างยิ่งขึ้น งานวิจัยนี้จึงได้วิเคราะห์ความสามารถของออร์บิทัลที่สามารถเข้าไปได้มากที่สุดหรือ HOMO ในโมเลกุลทรานซิชั่นของขั้นตอนที่ 2 ($TS_{\alpha-2}$, $TS_{\alpha'-2}$ และ $TS_{\beta-2}$) ดังรูปที่ 25 จากการวิเคราะห์พบว่าโมเลกุลของ $TS_{\alpha-2}$ มีความหนาแน่นของออร์บิทัลที่น้อยกว่า $TS_{\alpha'-2}$ จึงทำให้มีค่า energy barrier ต่ำกว่า ส่วน $TS_{\beta-2}$ มีตำแหน่งการเข้าหากันของออร์บิทัลนั้นไม่ดีเท่า $TS_{\alpha-2}$ และ $TS_{\alpha'-2}$ จึงทำให้มีค่า energy barrier ที่สูงที่สุด



รูปที่ 25 แสดง HOMO ของ (a) $TS_{\alpha-2}$, (b) $TS_{\alpha'-2}$ และ (c) $TS_{\beta-2}$

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ศึกษาโครงสร้างในสถานะที่เสถียร ค่าพลังงานของโมเลกุลที่เกี่ยวข้อง และกลไกการเกิดปฏิกิริยาอัลดอลคอนเดนเซชันระหว่าง 2-บิวทาโนนและเฟอร์ฟิวรัลในสถานะแก๊ส ด้วยการคำนวณฟังก์ชันนัลความหนาแน่นโดยใช้ฟังก์ชัน B3LYP ร่วมกับ basic set 3-21G ค่าพลังงานที่คำนวณได้สามารถนำมาสร้างเป็น Energy Profile ได้แก่ Energy profile of reaction และ Energy profile ของขั้นตอนการเกิด C-C Coupling ผลการทดลองสรุปได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการคำนวณฟังก์ชันนัลความหนาแน่นของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัล กับ 2-บิวทาโนน พบว่ามีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ขั้นตอน คือ (1) การหลุดของอะตอมไฮโดรเจนของโมเลกุล 2-บิวทาโนนเป็น enolate (2) การเกิด C-C coupling และ (3) การเกิดปฏิกิริยา Dehydration เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย จากการคำนวณ Optimization และค่าพลังงานของโมเลกุลแสดงให้เห็น 2 ปัจจัยหลักในการเปลี่ยนโครงสร้างเดิมไปสู่โครงสร้างที่เสถียร คือ ความเกะกะของโมเลกุล และความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ในขั้นตอนที่ 1 และ 2 พบว่าผลิตภัณฑ์จากเส้นทาง α' -คาร์บอนมีความเสถียรมากที่สุด แต่ในขั้นตอนที่ 3 พบว่าผลิตภัณฑ์สุดท้ายของเส้นทาง α -คาร์บอนมีความเสถียรมากที่สุด ในทุกเส้นทางของการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาดูดพลังงาน จากการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ของขั้นตอนที่ 2 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเส้นทาง α -คาร์บอน สามารถเกิดง่ายที่สุดเนื่องจากมีพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดปฏิกิริยาค่ำที่สุด และผลิตภัณฑ์สุดท้ายมีความเสถียรมากที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 หากมีการพิสูจน์พลังงานก่อกัมมันต์ในขั้นตอนที่ 3 จะทำให้ผลการทดลองสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

5.2.2 สามารถนำผลการทดลองในสถานะแก๊สเปรียบเทียบกับผลการทดลองบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาคผนวก

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.195458 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.209161 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.210105 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.151352 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.465578 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.451875 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.450931 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.509683 |

รูปที่ 26 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของระบบระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอน

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.113598 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.119887 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.120832 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.084298 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -231.053033 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -231.046743 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -231.045799 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -231.082333 |

รูปที่ 27 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α -enolate

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.113333 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.119825 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.120769 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.083735 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -231.059465 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -231.052972 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -231.052028 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -231.089063 |

รูปที่ 28 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α' -enolate

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.113144 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.119372 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.120316 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.084061 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -231.043330 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -231.037102 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -231.036158 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -231.072414 |

รูปที่ 29 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล β -enolate

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.198744 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.210392 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.211336 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.160166 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.465881 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.454233 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.453289 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.504459 |

รูปที่ 30 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α -2

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.198045 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.209964 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.210908 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.159470 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.465940 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.454021 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.453076 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.504514 |

รูปที่ 31 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล α' -2

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.198256 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.210015 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.210959 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.159193 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.464073 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.452314 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.451370 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.503137 |

รูปที่ 32 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล β -2

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.194447 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.205908 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.206852 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.155746 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.425907 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.414445 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.413501 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.464607 |

รูปที่ 33 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล TS α -2

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.194241 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.205920 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.206864 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.156099 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.427105 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.415426 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.414482 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.465247 |

รูปที่ 34 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $TS\alpha\text{'-}2$

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.196179 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.207460 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.208404 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.158125 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -572.382170 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -572.370890 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -572.369946 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -572.420225 |

รูปที่ 35 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $TS\beta\text{'-}2$

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.170985 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.181501 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.182445 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.133483 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -496.479548 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -496.469032 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -496.468088 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -496.517051 |

รูปที่ 36 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $\alpha\text{'-}3$

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.170776 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.181257 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.182201 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.134277 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -496.479910 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -496.469430 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -496.468485 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -496.516409 |

รูปที่ 37 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $\alpha\text{'-}3$

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.169661 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.180472 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.181416 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.131108 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -496.469290 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -496.458478 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -496.457534 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -496.507843 |

รูปที่ 38 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุล $\beta\text{'-}3$

| | |
|--|-----------------------------|
| Zero-point correction= | 0.019737 (Hartree/Particle) |
| Thermal correction to Energy= | 0.022571 |
| Thermal correction to Enthalpy= | 0.023516 |
| Thermal correction to Gibbs Free Energy= | 0.001990 |
| Sum of electronic and zero-point Energies= | -75.954229 |
| Sum of electronic and thermal Energies= | -75.951394 |
| Sum of electronic and thermal Enthalpies= | -75.950450 |
| Sum of electronic and thermal Free Energies= | -75.971975 |

รูปที่ 39 แสดงค่าพลังงานที่คำนวณได้จากโปรแกรม Gaussian ของโมเลกุลน้ำ

เอกสารอ้างอิง

1. Hanaki, K.; Portugal-Pereira, J., The Effect of Biofuel Production on Greenhouse Gas Emission Reductions. In *Biofuels and Sustainability: Holistic Perspectives for Policy-Making*, Takeuchi, K.; Shiroyama, H.; Saito, O.; Matsuura, M., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2018; pp 53-71.
2. Zhang, Y.; Bi, P.; Wang, J.; Jiang, P.; Wu, X.; Xue, H.; Liu, J.; Zhou, X.; Li, Q., Production of Jet and Diesel Biofuels from Renewable Lignocellulosic Biomass. *Applied Energy* 2015, 150, 128-137.
3. Wu, L.; Moteki, T.; Gokhale, Amit A.; Flaherty, David W.; Toste, F. D., Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. *Chem* 2016, 1, 32-58.
4. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chemistry* 2010, 12, 1493-1513.
5. Lee, R.; Vanderveen, J. R.; Champagne, P.; Jessop, P. G., Co₂ - Catalysed Aldol Condensation of 5-Hydroxymethylfurfural and Acetone to a Jet Fuel Precursor. *Green Chemistry* 2016, 18, 5118-5121.
6. Bohre, A.; Dutta, S.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M., Upgrading Furfurals to Drop-in Biofuels: An Overview. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2015, 3, 1263-1277.
7. Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., *Aqueous-Phase Furfural-Acetone Aldol Condensation over Basic Mixed Oxides*, 2012; Vol. s 113–114, p 201–211.
8. Hora, L.; Kelbichová, V.; Kikhtyanin, O.; Bortnovskiy, O.; Kubička, D., Aldol Condensation of Furfural and Acetone over MgAl Layered Double Hydroxides and Mixed Oxides. *Catalysis Today* 2014, 223, 138-147.

9. Liang, G.; Wang, A.; Zhao, X.; Lei, N.; Zhang, T., Selective Aldol Condensation of Biomass-Derived Levulinic Acid and Furfural in Aqueous-Phase over MgO and ZnO. *Green Chemistry* 2016, 18, 3430-3438.
10. Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Apesteguía, C. R., Base Catalysis for the Synthesis of α,β -Unsaturated Ketones from the Vapor-Phase Aldol Condensation of Acetone. *Applied Catalysis A: General* 1996, 137, 149-166.
11. Chotirattanachote, A. Synthesis of Branched Paraffins from Furfural and 2-Butanone Via Aldol Condensation and Hydroisomerization Chulalongkorn University 2016.
12. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S., Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. *Green Chemistry* 2014, 16, 516-547.
13. Eseyin, A.; Eseyin, A.; Philip; Steele, H., *An Overview of the Applications of Furfural and Its Derivatives*, 2015; Vol. 3, p 42-47.
14. Ghiaci, P.; Norbeck, J.; Larsson, C., 2 - Butanol and Butanone Production in *Saccharomyces Cerevisiae* through Combination of a B12 Dependent Dehydratase and a Secondary Alcohol Dehydrogenase Using a T_{EV}-Based Expression System. *PLOS ONE* 2014, 9, e102774.
15. Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepúlveda-Escribano, A., Transformations of Biomass-Derived Platform Molecules: From High Added-Value Chemicals to Fuels via Aqueous-Phase Processing. *Chemical Society Reviews* 2011, 40, 5266-5281.
16. Wan, M.; Liang, D.; Wang, L.; Zhang, X.; Yang, D.; Li, G., Cycloketone Condensation Catalyzed by Zirconia: Origin of Reactant Selectivity. *Journal of Catalysis* 2018, 361, 186-192.
17. Ponnuru, K.; Manayil, J. C.; Cho, H. J.; Osatiashtiani, A.; Fan, W.; Wilson, K.; Jentoft, F. C., Tuning Solid Catalysts to Control Regioselectivity in Cross Aldol Condensations with Unsymmetrical Ketones for Biomass Conversion. *Molecular Catalysis* 2018, 458, 247-260.

18. Sametz, G. (2011). Kinetic Vs. Thermodynamic Enolates., accessed 5 May 2019, from <http://www1.udel.edu/chem/sametz/322Spring12/enolates.pdf>.
19. Sun, J.; Furness, J. W.; Zhang, Y., Chapter 4 - Density Functional Theory. In *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, Blinder, S. M.; House, J. E., Eds. Elsevier: 2019; pp 119-159.
20. PHUSITTRAKOOL, A. (2007). Dft: basic idea and Practicalcalculations, accessed 5 May 2019, from http://www.lsr.nectec.or.th/images/e/e9/DFT_lecture_abinitworkshop.pdf
21. Tomberg, A. Gaussian 09 w Tutorial. , accessed 5 May 2019 , from <https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf>
22. MCKENZIE, R. H. (2017). Computational Quantum Chemistry in a Nutshell. , accessed 5 May 2019 , from <http://condensedconcepts.blogspot.com/2017/03/computational-quantum-chemistry-in.html>
23. CARPI, A. (2003). Chemical Bonding: The Nature of the Chemical Bond. , accessed 5 May 2019 , from <https://www.visionlearning.com/en/library/Chemistry/1 / Chemical-Bonding/55#top>
24. Rocha, M.; Di Santo, A.; Arias, J. M.; Gil, D. M.; Altabef, A. B., Ab-Initio and Dft Calculations on Molecular Structure, Nbo, Homo–Lumo Study and a New Vibrational Analysis of 4-(Dimethylamino) Benzaldehyde. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2015, 136, 635-643.
25. Zhao, L.; Elechi, N.; Qian, R.; Singh, T. B.; Amarasekara, A. S.; Fan, H.-J., Origin of the Regioselectivity in the Aldol Condensation between Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: A Dft Investigation. *The Journal of Physical Chemistry A* 2017, 121, 1985-1992.
26. Miguez, A. N.; Vaitheeswaran, S.; Auerbach, S. M., Density Functional Theory Study of Mixed Aldol Condensation Catalyzed by Acidic Zeolites H_{zsm}-5 and Hy. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 20283-20290.