

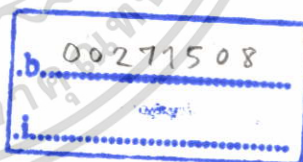


รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาการสังเคราะห์ไซคลิกเอสเทอร์จากสารประกอบ diol
โดยใช้สารประกอบโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
The Synthesis Of Cyclic Ester From Diol-Alcohol
Using Ruthenium Catalysts

นายกิตติศักดิ์ ชูจันทร์

เลขที่.....
เลขทะเบียน 142666
ฉบับเดือน ปี 23 III 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาการสังเคราะห์ไซคลิกเอสเทอร์จากสารประกอบ diol โดยใช้
สารประกอบโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

แหล่งเงิน.....เงินรายได้.....

ประจำปีงบประมาณ 2558.....จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000.....บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย.....1.....ปี ตั้งแต่ กันยายน 2558.....ถึง.....กันยายน 2559

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ.....ดร.กิตติศักดิ์ ชูจันทร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

บทคัดย่อ

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-เฮกเซนไดออล โดยใช้สารประกอบโลหะ
รูทีเนียม 3 ชนิดคือ bis-dichloro(p-cymene)ruthenium(II) dimer [Ru-dimer] dichloro(p-cymene)-
(diphenylphosphino)ruthenium(II) [Ru-dppm] และ dichloro(p-cymene)(tert-butyl-pyridine)-
ruthenium(II) [Ru-tbp] จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิ 110 °C เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาโดยให้
ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 28.11 โดยมีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดแคปโพลแลคโตน 97.96% ในขณะที่หากเพิ่ม
อุณหภูมิสูงกว่านี้จะมีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดแคปโพลแลคโตนลดลง จากการศึกษาปฏิกิริยาที่
อุณหภูมิ 110 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเป็น Ru-dppm >
Ru-tbp > Ru-dimer ทั้งนี้เป็นผลมาจากความสามารถในการให้และรับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ ซึ่งส่งผล
ต่อเสถียรภาพในขณะที่ทำปฏิกิริยา

คำสำคัญ : ออกซิเดชัน แคปโพลแลคโตน สารประกอบเชิงซ้อนโลหะรูทีเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: The Synthesis of cyclic ester from diol-alcohol using Ruthenium catalysts

Researcher: Dr.Kittisak Choojun

Faculty: Science

Department: Chemistry

ABSTRACT

The oxidation of 1,6-hexanediol were investigated using catalysts including bis-dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer [**Ru-dimer**] dichloro(*p*-cymene)- (diphenylphosphino)ruthenium(II) [**Ru-dppm**] และ dichloro(*p*-cymene)(*tert*-butyl-pyridine)- ruthenium(II) [**Ru-tbp**] The oxidation of 1,6-hexanediol at 110 °C and 24 h, *bis*-dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer is the most active catalyst producing ϵ -caprolactone and 6-hydroxyhexanal. Comparing the effect of ligands on the promising Ru-complexes (dichloro)(*p*-cymene),diphenyl phosphino-, and *tert*-butyl-pyridine, diphenylphosphino-Ru complex is the most active and has >98% selectivity towards ϵ -caprolactone at 110°C, which could attribute to the better σ -donor/ π -acceptor stabilizing the transition complexes and the steric effect enhancing the reductive elimination.

Keywords : Oxidation, ϵ -caprolactone and Metal-complex catalysts, Cobalt Compound Ruthenium Complex

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่เป็นที่ปรึกษาในการทำวิจัยนี้ รวมทั้งขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2558 ที่ได้รับการจัดสรรทุนอุดหนุนการวิจัย

ดร.กิตติศักดิ์ ชูจันทร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	8
3.1 สารเคมี.....	8
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	8
3.3 การเตรียมและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
3.2 การทดสอบปฏิกิริยา.....	9
บทที่ 4 ผลการวิจัย	11
4.1 การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11
4.2 การทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol.....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	17
5.1 สรุปผลการวิจัย	17
5.2 ข้อเสนอแนะ	17
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย	18
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง	19
ภาคผนวก	20
ประวัตินักวิจัย	21



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิ.....	12
4.2 ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexandiol.....	13
4.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexandiol โดยใช้ Ru-dimer Ru-tbp และ Ru-dppm.....	16



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 กระบวนการเปลี่ยนสารประกอบ HMF เป็นสารประกอบชนิดต่างๆ.....	4
2.2 โครงสร้างสารประกอบแลคโตน.....	4
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Alcohol Oxidation.....	5
2.4 สารประกอบรูทีเนียม(II) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ <i>n</i> -butyrolactone.....	6
2.5 สารประกอบ Salen0Ruthenium(III).....	7
3.1 แสดงการติดตั้งปฏิกิริยา.....	10
4.2 การสังเคราะห์ Ru(p-cymene)(tert-pyridine)Cl ₂	11
4.2 สัญญาณ H ¹ NMR ของ Ru(p-cymene)(tert-pyridine)Cl ₂	11
4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	14
4.4 โครงสร้างของ Ru-dimer Ru-tbp และ Ru-dppm.....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

พอลิเมอร์เป็นวัสดุหลักที่ใช้ในชีวิตประจำวันของมนุษย์ในยุคปัจจุบัน โดยมีการนำมาใช้ในหลายประเภท อาทิเช่น ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ ผลิตภัณฑ์อาหาร ภาชนะบรรจุของ แม้กระทั่งทางการแพทย์ ก็ได้มีการนำพอลิเมอร์มาประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลาย เช่น ใช้เป็นเนื้อเยื่อเทียม เป็นวัสดุเชื่อมต่อหรือตามกระดูกเป็นตัวยา หรือตัวขนส่งยา (drug delivery polymers) และเป็นตัวเคลือบยา (capsule) ดังนั้นพอลิเมอร์จึงมีบทบาทที่สำคัญกับการดำรงชีพของมนุษย์มากขึ้น โดยส่วนมากพอลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบันได้มาจากปิโตรเคมี (Petrochemicals) เป็นที่ทราบกันดีว่า ปิโตรเคมีนี้เป็นแหล่งทรัพยากรที่สูญเสียไปและไม่สามารถนำมาใช้ได้ใหม่ รวมทั้งต้นทุนในการผลิตปิโตรเคมีจะสูงขึ้นในทุกๆปี ดังนั้นหลายๆประเทศ ได้ลงทุนวิจัยในการผลิตพอลิเมอร์ใหม่ ที่ทดแทนปิโตรพอลิเมอร์ เพื่อที่จะตอบสนองต่อความต้องการของมนุษย์

ชีวมวล (Biomass) เช่น น้ำตาลซูโครส (sucrose) และแป้ง (starch) เป็นแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถผลิตได้และนำกลับมาใช้ได้ใหม่ เป็นแหล่งทางเลือกใหม่เพื่อทดแทนการใช้พอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเคมี ในการที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ชีวมวลเป็นตัวตั้งต้นต้องผ่านกระบวนการแปรรูป ปัจจุบันวิธีการหมัก (fermentation) จะเปลี่ยนสารประกอบพวกคาโบไฮเดรตซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในชีวมวล เป็นสารประกอบพวก 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) โดยสารประกอบ HMF นี้สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์อโนเมอร์ และพอลิเมอร์ต่างๆ

พอลิแคปโพลแลคโตน (polycaprolactone) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ มอโนเมอร์แคปโพลแลคโตน (caprolactone) ซึ่งแคปโพลแลคโตน เป็นสารที่เกิดได้เองโดยธรรมชาติ เนื่องจากพอลิแคปโพลแลคโตน (polycaprolactone) เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ จึงทำให้มีการใช้ในทางการแพทย์อย่างแพร่หลาย เช่นเป็นตัวยา เป็นขนส่งยา และเป็นเนื้อเยื่อเทียม ทั้งนี้แคปโพลแลคโตนที่เกิดขึ้นเองในธรรมชาติไม่เพียงพอที่จะนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ ดังนั้นได้มีการพยายามหาทางผลิตแคปโพลแลคโตน เพื่อใช้เป็นตัวตั้งต้นในการผลิตพอลิแคปโพลแลคโตน หนึ่งในทางเลือกปัจจุบันคือ การใช้อนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยา hydrogenation ของสารประกอบ HMF ซึ่งคือ 1,6-hydroxydiol เป็นตัวตั้งต้นในการผลิตพอลิแคปโพลแลคโตน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการออกซิเดชัน และเกิดการปิดวงของโซ่เซน แต่อย่างไรก็ตามกลไกในการเกิดปฏิกิริยานี้ ยังไม่มีการศึกษาอย่างถ่องแท้ รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงยังไม่มีรายงาน มีรายงานเพียงแต่ condition ของปฏิกิริยาโดยใช้ รูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้จึงเน้นศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยน 1,6-hydroxydiol เป็น caprolactone โดยจะเน้นการศึกษาถึงกลไกและองค์ประกอบต่างๆของปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นพื้นฐานความรู้ในการพัฒนาและออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ในการเปลี่ยน 1,6-hexanediol เป็น caprolactone โดยใช้สารประกอบรูทีเนียม
2. เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสมรรถนะของงานวิจัยที่เคยใช้ ruthenium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. สังเคราะห์สารประกอบรูทีเนียม โดยใช้ลิแกนด์ชนิดต่างๆ
3. ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบรูทีเนียมที่ได้สังเคราะห์ดังข้างต้น
4. ศึกษาและทดลองโดยใช้สารประกอบรูทีเนียมในการเปลี่ยน 1,6-hexanediol เป็น caprolactone โดยทั้งนี้ศึกษาถึงผลกระทบของอุณหภูมิ และชนิดของลิแกนด์

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

1. การศึกษา ค้นคว้า และรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ
3. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี
4. การศึกษาและการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (NMR Spectroscopy)
5. ทดสอบความสามารถในการเป็นคะตะลิสต์ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ cyclicesters จาก diols
6. วิเคราะห์ผลการวิจัย อภิปรายผลการวิจัย สรุปผลการวิจัย และแสดงข้อเสนอแนะ
7. นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยไปเผยแพร่ให้แก่ภาคเอกชนที่สนใจ และการนำเสนอผลงานการวิจัยแก่นักวิชาการทั้งภายในและต่างประเทศ พร้อมก็นำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วิธีการสังเคราะห์สารประกอบ caprolactone โดยใช้สารประกอบโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี

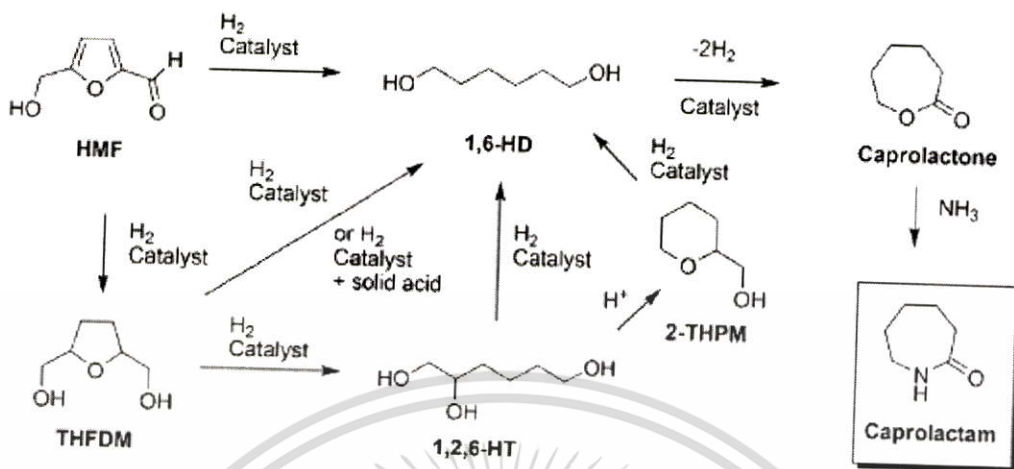
พอลิแคปโพลแลคโตน (polycaprolactone) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ มอโนเมอร์ แคปโพลแลคโตน (caprolactone) ซึ่งแคปโพลแลคโตน เป็นสารที่เกิดได้เองโดยธรรมชาติ เนื่องด้วยพอลิแคปโพลแลคโตน (polycaprolactone) เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ จึงทำให้มีการใช้ในทางการแพทย์อย่างแพร่หลาย เช่น เป็นตัวยา เป็นขนสังยา และเป็นเนื้อเยื่อเทียม ทั้งนี้แคปโพลแลคโตนที่เกิดขึ้นเองในธรรมชาติไม่เพียงพอที่จะนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ ดังนั้นได้มีการพยายามหาทางผลิตแคปโพลแลคโตน เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตพอลิแคปโพลแลคโตน หนึ่งในทางเลือกปัจจุบันคือ การใช้น้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยา hydrogenation ของสารประกอบ HMF ซึ่งคือ 1,6-hydroxydiol เป็นวัตถุดิบในการผลิตพอลิแคปโพลแลคโตน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการออกซิเดชัน และเกิดการปิดวงของโซ่เซน แต่อย่างไรก็ตามกลไกในการเกิดปฏิกิริยานี้ ยังไม่มีการศึกษาอย่างถ่องแท้ รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงยังไม่มีการรายงาน มีรายงานเพียงแต่ condition ของปฏิกิริยาโดยใช้ รูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แหล่งทรัพยากรชีวมวลที่มีสารจำพวกเซลลูโลส (Lignocellulosic biomass) เป็นองค์ประกอบหลักสามารถนำมาใช้สารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีได้หลายชนิด^[1] หนึ่งในองค์ประกอบหลักของสารพวกนี้คือน้ำตาลจำพวกคาร์บอน 6 อะตอม เช่น กลูโคส แมนโทส โดยน้ำตาลพวกนี้ได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวางโดยเฉพาะการเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ในการนำมาหมักเพื่อผลิตเอทานอล (ethanol)^[2] นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์มาทำปฏิกิริยากับ คาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน (reforming CO/H₂) เพื่อผลิตสารประกอบ 5-hydroxymethylfurfuran (HMF) ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประกอบอื่นๆ โดยเฉพาะการทำ biofuel

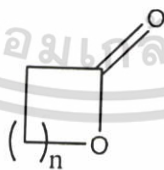
การศึกษาการใช้สารประกอบ HMF เป็นสารตั้งต้นในการผลิตมอนอเมอร์เพื่อสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นทางเลือกใหม่ที่ลดการพึ่งพาการผลิตพอลิเมอร์จากปิโตรเคมี โดยเป็นที่ทราบกันว่าพลังงานปิโตรเคมีจะหมดไปในไม่ช้านี้ กระบวนการเปลี่ยน HMF ไปเป็นสารตั้งต้นตัวอื่นๆต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน แต่โดยส่วนมากปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ การเติมหรือดึงไฮโดรเจน (hydrogenation or dehydrogenation) และ การกำจัดน้ำ (dehydration) ทั้งนี้ปฏิกิริยาต่างๆเหล่านี้ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่จำเพาะในแต่ละชนิด กระบวนการคร่าวๆในการเปลี่ยน HMF เป็นสารประกอบต่างๆแสดงคร่าวๆ ดังรูปที่ 1 หนึ่งในกระบวนการคือการสังเคราะห์ caprolactone และ caprolactam^[1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 กระบวนการเปลี่ยนสารประกอบ HMF เป็นสารประกอบชนิดต่างๆ

สารประกอบ Lactone โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2 เป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่เป็นวง โดยส่วนใหญ่จะมีบทบาทสำคัญทางการแพทย์ เพราะเป็นสารประกอบที่ไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ ดังนั้นการผลิตพอลิแลคโตน polylactone จึงมีการนำมาใช้งานในการเป็นตัวขนส่งยา ตัวเคลือบยา และใช้เป็นวัสดุเนื้อเยื่อเทียม [3] สารประกอบที่สำคัญของแลคโตนคือ แคมโพรแลคโตน ในการผลิต caprolactone สามารถได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันของสารประกอบ diols ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการเติมไฮโดรเจน HMF ดังอธิบายรูปที่ 1 การผลิตในส่วนใหญ่ใช้สารออกซิไดซ์ที่รุนแรงเช่น CrO₃, MnO₄, MnO₂ และ H₂O₂ [4] การใช้สารพวกนี้จะเกิดสารประกอบที่ไม่ต้องการอีกมาก เช่น เป็นสารประกอบไดคาร์บอกซิลิก ไดคาร์บอนิล และสารประกอบไฮเปอไดรอกซีอื่นๆ



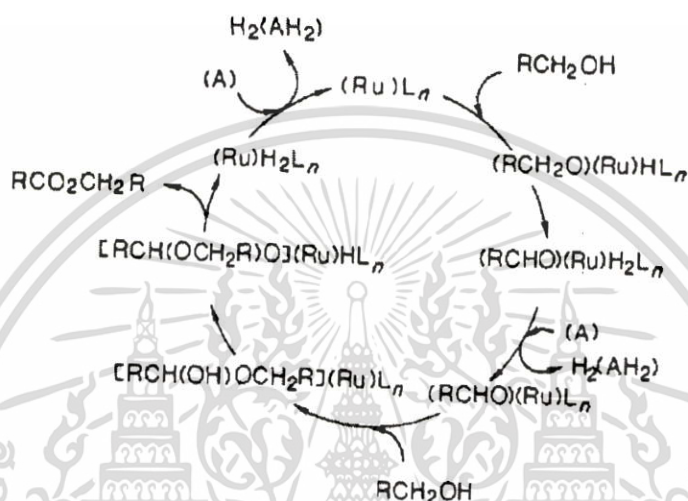
รูปที่ 2.2 โครงสร้างสารประกอบแลคโตน (lactone)

Murahashi et. al., (1987) รายงานการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ โดยใช้สารประกอบรูทีเนียม(II)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือสารประกอบรูทีเนียม(II)ไฮโดรด์ อาทิเช่น RuH₂(PPh₃)₄, RuH₂(CO)(PPh₃)₃ [5] ทั้งนี้ผู้วิจัยรายงานว่าในกรณีไม่มีการใช้ตัว hydrogen acceptor ปฏิกิริยาจะเกิดได้ไม่ดี ในขณะที่ผลิตภัณฑ์จะเกิดมากขึ้นถ้ามี hydrogen acceptor เช่น p-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

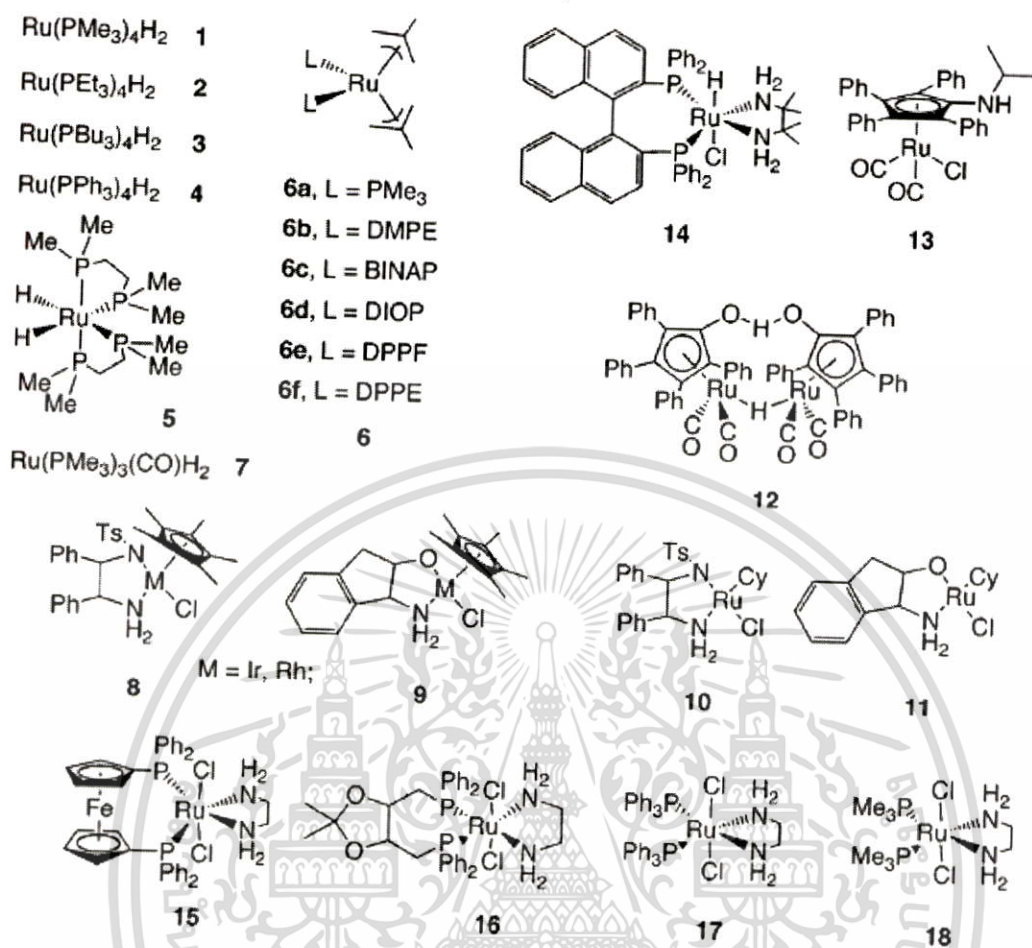
benzoquinone ผู้วิจัยยังได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาคาร์วาทู ดังแสดงใน รูปที่ 3 ทั้งนี้ผู้เขียนได้รายงานว่าการใช้ acetone เป็นตัวรับปฏิกิริยาช่วยให้เกิดสารประกอบ lactone ได้ดี ในปี 2005, Hartwig et. al., (2005) รายงานการสังเคราะห์ *n*-butyrolactone โดยใช้สารประกอบรูทีเนียม(II) ดังแสดงในรูปที่ 4 ในสภาวะที่ไม่มี hydrogen acceptor ปฏิกิริยานี้ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมาก (>200°C) เพื่อให้เกิดการขจัด H₂

[6]



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Alcohol Oxidation^[5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

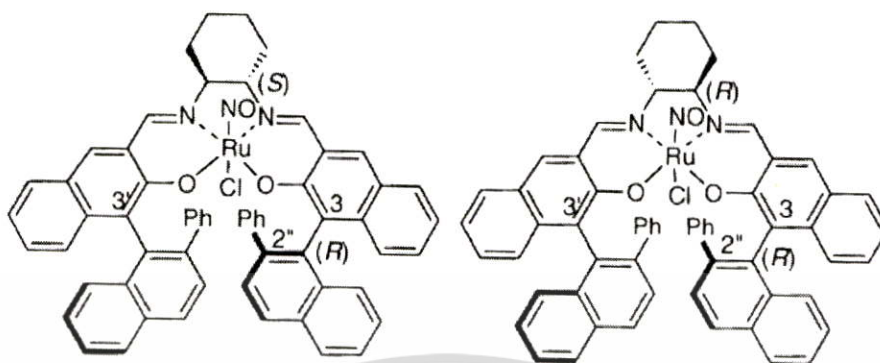


รูปที่ 2.4 สารประกอบรูทีเนียม(II) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ *r*-butylolactone^[6]

Heeres et. al., (2011) ใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ caprolactone จาก 1,6-hexan-diol ในสถานะที่มี $[\text{Ru}(\text{cymene})\text{Cl}_2]_2$, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (DPPF) และ methyl isobutyl ketone (MIBK) เป็น hydrogen acceptor และเป็นตัวทำละลาย โดยการรีฟลักซ์^[1] แต่อย่างไรก็ตามในการทำปฏิกิริยาไม่ได้มีการบ่งบอกชัดเจนว่าสารประกอบของรูทีเนียมที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงคือตัวใด อีกทั้งกลไกการเกิดปฏิกิริยาก็ไม่ได้มีการศึกษาที่ชัดเจน ดังนั้นการที่จะพัฒนาระบบให้ดีขึ้นได้ จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องศึกษาว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงคือตัวใด

นอกจากโลหะรูทีเนียม(II) ที่ใช้ในปฏิกิริยา alcohol oxidation โลหะรูทีเนียม(III) ก็มีศึกษาโดยใช้ Salen-Ruthenium(III) ดังแสดงในรูป 5 ทั้งนี้ข้อดีของสารประกอบชนิดนี้คือมีความเสถียรภายใต้บรรยากาศปกติ แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาปฏิกิริยาของ diols โดยใช้สารประกอบ salen-ruthenium(III) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ O_2 เป็นตัวรับ Hydrogen พบว่าจะได้สารประกอบ lactols แทนที่จะเป็น lactones ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากการที่มีตัวรับ hydrogen ที่ไม่ดี และรวมทั้งอุณหภูมิที่ใช้ยังต่ำอยู่^[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 สารประกอบ Salen-Ruthenium(III)^[7]

ตั้งน้งานวิจัยนี้จะศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบ lactone โดยใช้ 1,6 HD เป็นสารตั้งต้น และมีสารประกอบโลหะรูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และอิทธิพลของการเปลี่ยนตัว oxidizing agent และ hydrogen acceptor ในปฏิกิริยา

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

สารเคมี	ชนิด	ผู้ผลิต
อะซีโตน (Acetone)	100%	Zen point
โดเดเคน (Dodecane)	97%	ALDRICH
1,6-เฮกเซนไดออล (1,6-hexanediol)	99%	Fluka Chemika
เมทานอล (Methanol)	99%	Fluka Chemika
ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether)	37%	CARLO ERBA REAGENTS
โทลูอิน (Toluene)	99.8%	CARLO ERBA REAGENTS
กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid)	1% v/v	ALDRICH
ดิวทีเรียมคลอโรฟอร์ม (Deuteriochloroform)	99.8%	ALDRICH
ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane)	99.99%	Fisher Scientific
ซิลิกาเจล (Silica gel)	100%	CARLO ERBA REAGENTS
รูทีเนียมไดเมอร์ (Ru(<i>p</i> -cymene)Cl ₂ dimer)	99%	Sigma-Aldrich

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ 400 mHz (Nuclear Magnetic Resonance (NMR), 400 mHz)
2. บีกเกอร์
3. คอนเดนเซอร์ (Condensers)
4. ปิเปต (Graduate pipettes)
6. เครื่อง Gas Chromatography (GC-FID), Varians 3800
7. เครื่องปั่นกวนและให้ความร้อน Hot Plate & Stirrer, IKA, RCT basic, 230 V, 50/60 Hz
8. เครื่อง Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Perkin Elmer, 400-4000 cm⁻¹
9. เครื่อง Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV), PG instruments limited, T60 U, 50-60 Hz, 150 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flasks)
11. ขวดเก็บสาร (Vials)
12. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
13. กรวยกรองบุชเนอร์ (Buchner funnel)
14. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
15. ขวดก้นกลม (Round bottom flask 25 mL)
16. กระดาษกรอง (Filter paper diameter 70 mm, MACHEREY-NAGEL)
17. ตัวกรองไนลอน (Nylon syringe filter, Verticlean , Membrane diameter 13 mm, 0.45 micron)
18. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge, Centurion, 1000 Series)
19. ไมโครปิเปต (Micro pipette, pipet lite, SL1000, 100-1000 μ L)

3.3 การเตรียมและวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การสังเคราะห์ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$

ละลาย 5.00 mmol ของ $\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2$ dimer ใน 40.00 mL ไดคลอโรมีเทน ปั่นกวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง นำสารละลายที่ได้ระเหยให้เหลือปริมาตรครึ่ง ตกตะกอนในตู้เย็นเวลา 1 คืน จากนั้นกรองตะกอนที่ได้โดยการกรองแบบลดความดัน ล้างตะกอนด้วยอะซิโตน

3.3.2 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

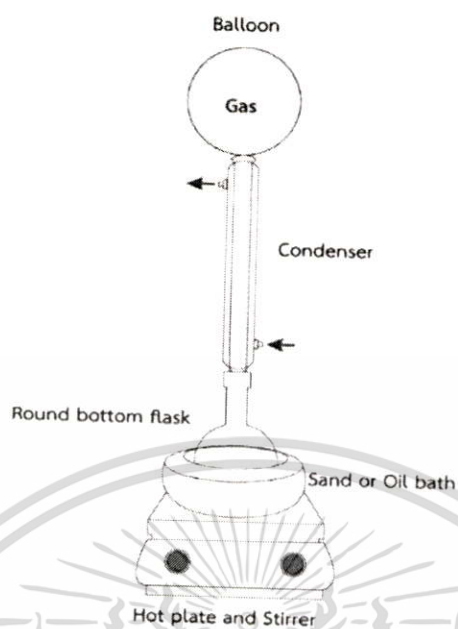
3.3.2.1 เครื่อง NMR

นำตะกอนที่ได้ประมาณ 5 mg ละลายในตัวที่เตรียมคลอโรฟอร์ม 0.8 mL จากนั้นนำไปบันทึกแถบสัญญาณด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR), 400 MHz

3.4 การทดสอบปฏิกิริยา

ผสม 1,6-เฮกเซนไดออล 1.00 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.20 mmol ใส่ขวดก้นกลม จากนั้นนำขวดก้นกลมไปติดตั้งตามรูปที่ 3.1 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C 110 °C หรือ 150 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปิเปตสาร 100.00 μ L เติมไดคลอโรมีเทน 1 mL นำสารละลายผ่านซิลิกาเจล ที่ความหนา 1.00 cm ชะด้วยไดคลอโรมีเทน 3 mL ระเหยแห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน จากนั้นเติมตัวที่เตรียม 1 mL แล้วนำไปบันทึกแถบสัญญาณด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR), 400 MHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แสดงการติดตั้งปฏิกิริยา

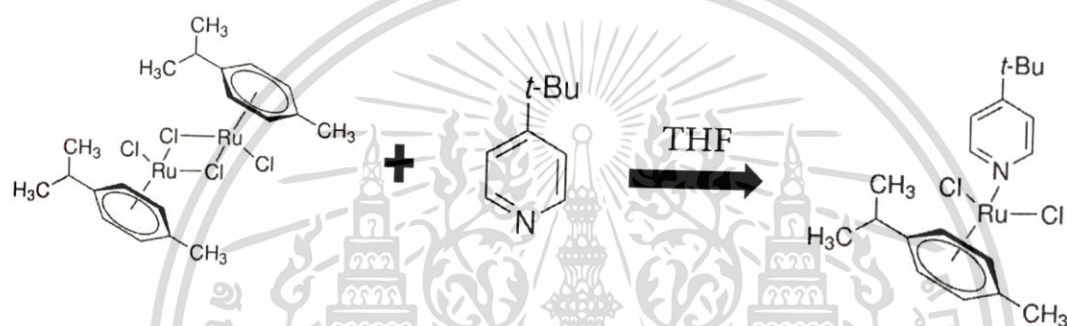
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

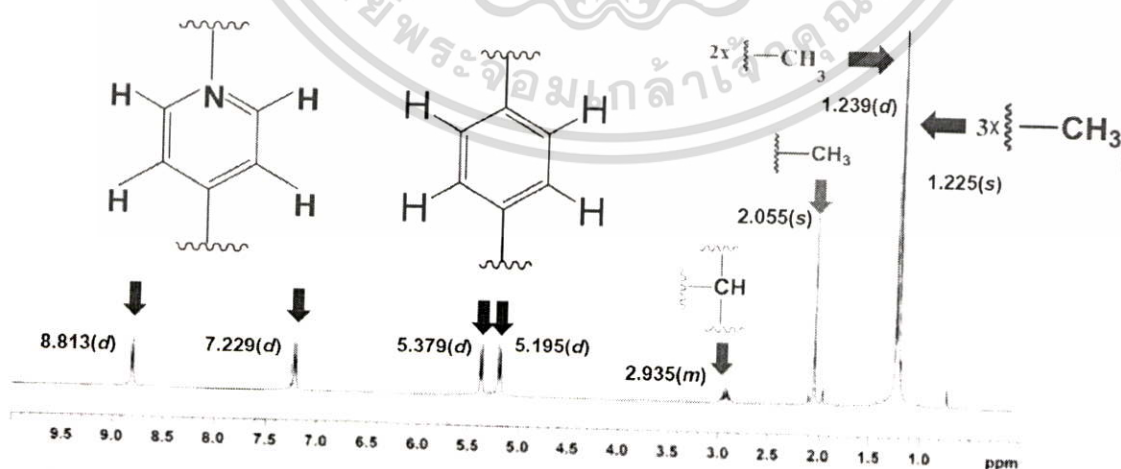
4.1 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการวิเคราะห์เอกลักษณ์

การสังเคราะห์ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$ ใช้สาร *bis*-(*p*-cymene)Ruthenium chloride dimer ทำปฏิกิริยากับ 4-*tert*-butylpyridine โดยใช้เตตระไฮโดรเจนฟิวเร็นเป็นตัวทำละลาย และตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำได้เป็นของแข็งสีส้ม สมการแสดงการสังเคราะห์แสดงในสมการที่ 4.1



รูปที่ 4.1 การสังเคราะห์ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$

การวิเคราะห์เอกลักษณ์ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$ โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H NMR Spectroscopy): ละลายสารประกอบ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$ ใน CDCl_3 จากนั้นบันทึกแถบสัญญาณ ^1H NMR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 สัญญาณ ^1H NMR ของ $\text{Ru}(p\text{-cymene})(\text{tert-pyridine})\text{Cl}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก H^1 NMR สเปกตรัม แสดงสัญญาณ doublet ของ H ของวง pyridine ที่ 8.813 และ 7.229 ppm ในขณะที่สัญญาณของโปรตอนของวงเบนซีนใน *p*-cymene แสดงที่ 5.379 และ 5.195 ppm สัญญาณของโปรตอนของวงเบนซีนใน *p*-cymene ที่ต่ำกว่าปกติ แสดงถึงการเกิด coordination กับโลหะ รูทีเนียม สำหรับหมู่ propyl ที่เป็นหมู่แทนที่ของ *p*-cymene แสดงสัญญาณที่ 2.935 และ 1.239 ppm หมู่ methyl ของ *p*-cymene แสดงสัญญาณที่ 2.055 ppm และหมู่ *tert*-butyl ของวงพิริดีน แสดงสัญญาณที่ 1.225 ppm

4.2 การทดสอบปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol

4.2.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol

$[bis-(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 60 110 และ 150 °C ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละผลิตภัณฑ์ (% Conversion)
60	0
110	28.11
150	14.71

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 60 °C ไม่มีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพลังงานยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยา เป็นไปตามกฎของอาร์เรเนียส ($k = A_0e^{-E_a/RT}$) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 110 °C ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์เป็น 28.11 ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150 °C ร้อยละผลิตภัณฑ์ลดลงเป็น 14.71 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อนที่เป็นตัวเร่ง ที่อุณหภูมิ 110 °C มีความเสถียรมากกว่าที่อุณหภูมิ 150 °C จึงส่งผลให้ที่อุณหภูมิ 110 °C มีร้อยละการเกิดผลิตภัณฑ์ที่มากกว่า

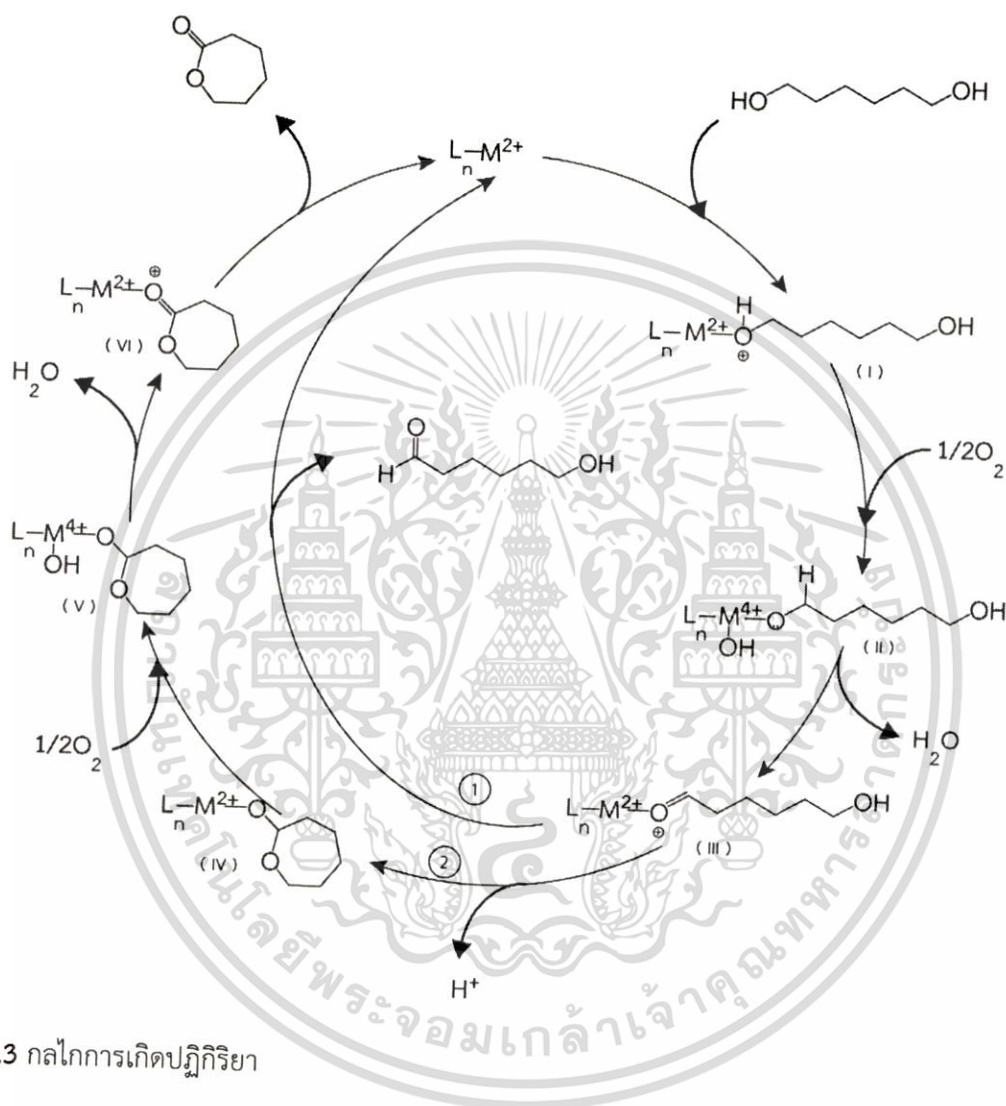
ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol

อุณหภูมิ (°C)	ผลิตภัณฑ์	ร้อยละความจำเพาะ (% Selectivity)
60	ϵ -caprolactone	0
	6-hydroxy-hexanal	0
110	ϵ -caprolactone	97.76
	6-hydroxy-hexanal	2.34
150	ϵ -caprolactone	54.93
	6-hydroxy-hexanal	45.07

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า $[bis-(p\text{-cymene})RuCl_2]_2$ มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดเป็น ϵ -caprolactone สูง ที่อุณหภูมิ 110 °C ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150 °C จะมีความจำเพาะเจาะจงลดลง ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะในระบบมีพลังงานที่มากเกินไป ทำให้กระบวนการ cyclization ของสารเกิดได้น้อยลง ส่งผลให้เกิดเป็น ϵ -caprolactone ลดลง และได้เป็นสารประกอบ 6-hydroxy-hexanal เป็นส่วนใหญ่

ทั้งนี้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาอาจจะเป็นไปตามรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

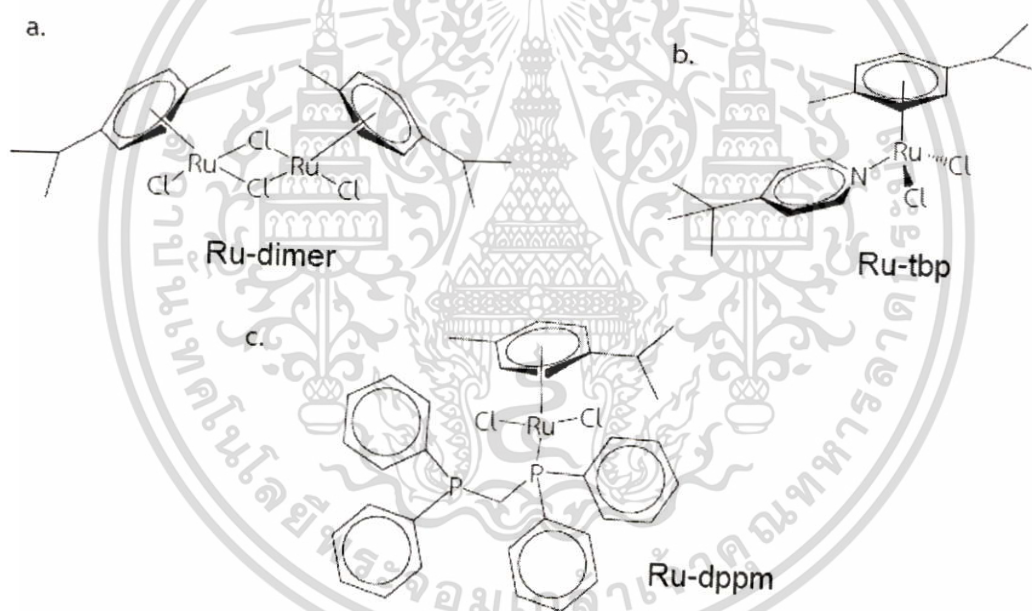
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol เริ่มต้น 1,6-hexanediol จับกับโลหะ โดยเกิดผ่านกระบวนการ ligand base association จากนั้นจะเกิด oxidative addition ของออกซิเจน เกิดเป็นสารประกอบ hydroxo complex (II) จากนั้นเกิดการกำจัด α -carbon hydrogen โดย hydroxyl ได้เป็นสารประกอบ oxonium (III) เมื่อเกิดเป็นสารประกอบ oxonium (III) สามารถแตกตัวเป็นสารประกอบ 6-hydroxy-hexanal (กระบวนการ 1) โดยกระบวนการนี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่หากไม่เกิดการแตกตัวจะเกิดการปิดวง (กระบวนการ 2) ได้เป็นสารประกอบ lactol จากนั้นเกิดการจับกับออกซิเจนเป็นสารประกอบ hydroxyl (V) เกิดการกำจัดน้ำ ได้เป็นสารประกอบ ϵ -caprolactone

4.2.2 การศึกษาผลของลิแกนด์ของสารประกอบโลหะรูทีเนียมที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol ที่ 110 °C ให้อัตราผลผลิตต่างกันและมีความจำเพาะเจาะจงที่ดีที่สุด จึงทำการศึกษาลิแกนด์ของสารประกอบโลหะรูทีเนียมที่อุณหภูมิ 110 °C โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนสามชนิด คือ Ru-dimer Ru-tbp และ Ru-dppm ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 โครงสร้างของ Ru-dimer Ru-tbp และ Ru-dppm

หากเปรียบเทียบสารประกอบทั้งสามชนิดมีโลหะรูทีเนียมที่มีจำนวนคลอไรด์และ p-cymene เหมือนกัน แต่ Ru-tbp และ Ru-dppm มีโครงสร้างเป็น half-sandwich pseudo-tetrahedral ในขณะที่ Ru-dimer มีโครงสร้างเป็น tetrahedral จากการศึกษากิจกรรมออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol แสดงในตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 4.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol โดยใช้ Ru-dimer Ru-tbp และ Ru-dppm

ตัวเร่ง	จำนวน ตัวเร่ง (mmol)	ร้อยละ ผลิตภัณฑ์	ร้อยละ ความจำเพาะต่อ ϵ - caprolactone	ร้อยละ ความจำเพาะต่อ 6-hydroxy- hexanal	TOF (h ⁻¹)	TOF (g/mol h)
Ru-dimer	0.16	28.11	97.65	2.35	0.59	66.46
Ru-dppm	0.03	10.65	94.65	5.35	1.07	121.45
Ru-tbp	0.05	20.71	60.41	39.59	0.85	96.11

จากตารางที่ 4.3 Turn over frequency (TOF) ของ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol เรียงตามลำดับการเพิ่มขึ้นคือ Ru-dppm Ru-tbp และ Ru-dimer ทั้งนี้เป็นเพราะ Ru-dppm มีหมู่ phosphine ligand ที่เป็นตัวให้ σ -donor และ π -acceptor ที่ดีจึงส่งผลให้เกิดการดึงหรือรับอิเล็กตรอนในขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดี (ดังแสดงในรูปที่ 4.4) นอกจากนั้นลิแกนด์ตัวนี้มีความเกะกะสูง จึงส่งผลให้เกิดการกำจัดได้ง่ายขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ Ru-tbp กับ Ru-dppm พบว่า Ru-tbp มีความเป็น σ -donor และ π -acceptor ที่ดีน้อยกว่า และมีความเกะกะน้อยกว่า จึงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อยกว่า ในขณะที่ Ru-dimer มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำสุด เนื่องจากโครงสร้างเป็นโมเลกุลคู่ จึงมีความว่องไวต่ำกว่าตัวอื่น

เมื่อเปรียบเทียบความจำเพาะเจาะจงในการเกิด ϵ -caprolactone พบว่าความจำเพาะเพิ่มขึ้นจาก Ru-dimer \approx Ru-dppm $>$ Ru-tbp ผลการทดลองนี้แสดงถึงหากสารประกอบโลหะรูที่นิยมมีความขาดแคลนอิเล็กตรอนมากจะมีผลต่อการเกิดเป็น ϵ -caprolactone ที่สูง เพราะจะเกิดการหลุดเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ได้ยาก ดังแสดงในรูปที่ 4.3

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol โดยใช้สารประกอบโลหะรูทีเนียมจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 110 °C และที่อุณหภูมินี้มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิด ϵ -caprolactone ที่สูงกว่าอุณหภูมิ 150 °C จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol ที่อุณหภูมิ 110 °C โดยใช้ Ru-dppm จะให้ turn over frequency ของผลิตภัณฑ์สูงสุด ตามด้วย Ru-tbt และ Ru-dimer ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลมาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และความเกะกะของลิแกนด์ ผลของความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol เป็น Ru-dimer \approx Ru-dppm > Ru-tbp ซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากความเสถียรในสถานะทรานซิชั่นเมื่อเกิดปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ศึกษาผลของลิแกนด์ชนิดอื่น ๆ
- 5.2.2 ศึกษาผลของออกซิเจน
- 5.2.3 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบแอลดีไฮด์เป็นสารตัวอย่าง
- 5.2.4 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบ 1,6-hexanediol โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนรูทีเนียมชนิดต่าง ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้นำเสนอโปสเตอร์ในงานวันวิทยาศาสตร์ของคณะวิทยาศาสตร์ โดยนำเสนอที่ห้องวิจัยปิโตรเคมี ชั้น 5 ตึกจุฬารกรณ์ 1 ภายใต้กลุ่มวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ที่ผู้วิจัยเป็นสมาชิกร่วมวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7083–7087.
- [2] A. Limayem, S. C. Ricke, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 449–467.
- [3] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181–3198.
- [4] M. C. Bagley, Z. Lin, D. J. Phillips, A. E. Graham, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6823–6825.
- [5] S. Murahashi, T. Naota, K. Ito, Y. Maeda, H. Taki, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4319–4327.
- [6] J. Zhao, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2005**, *24*, 2441–2446.
- [7] R. Irie, T. Katsuki, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 96–109.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นาย กิตติศักดิ์ ชูจันทร์
 ชื่อ (ภาษาอังกฤษ) Mr. Kittisak Choojun
 ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กทม. 10520

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วทบ.	เคมี	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550
ปรด.	เคมี	The Ohio State University	2556

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2546-2550	ทุนพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุน เรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย)	กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
2551-2556	ทุนการศึกษาระดับปริญญาเอก (ทุน กระทรวงวิทย์ฯ)	กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
2556-2555	ทุนการศึกษาทำวิจัยหลังจบปริญญาเอก	The Ohio State University (Department of Energy, USA)

ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และ/หรือที่ผ่านมา ทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพ

สถานภาพ	งานวิจัย	สถานที่
Postdoctoral	การศึกษาการสังเคราะห์และโครงสร้างของสารประกอบ อินทรีย์เพื่อใช้ในกระบวนการพอลิเมอร์โรเซชัน	Ohio, USA
ผู้ช่วยวิจัย (ระหว่างเรียน ปริญญาตรี)	ศึกษาการเกิดสารประกอบแมกนีเซียมและการใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันแบบเปิดวง	Ohio, USA
นักศึกษาปริญญาตรี	ศึกษาการเกิดสารประกอบของโลหะหนักกับสารประกอบ curcumin	มอ.หาดใหญ่, สงขลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. Chemistry of Magnesium Alkyls supported by 1,5,9-trimesityldipyrromethene and 2-[(2,6-diisopropylphenyl) amino]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]pent-2-ene. A Comparative Study; Chisholm, M. H.; Choojun, K.; Gallucci, J. C.; Wambua, P. M. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3445–3457. **Impact Factor = 8.314**
2. Studies of Molecular Dynamics and Ligand Exchange in Magnesium Complexes of the form $LMg u^n (L')$ where $L = 2$ -[2,6-diisopropylphenyl]amino]-4-[2,6-diisopropylphenyl]imino]pent-2-ene, $L' =$ tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, pyridine and 4-dimethylaminopyridine; Chisholm, M. H.; Choojun, K.; Chow, A. S.; Fraenkel, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3264–3266. **Impact Factor = 13.734**
3. THF Exchange and Molecular Dynamics in the Series $(BDI)MgX(THF)$, where $X = Bu^n$, NEt_2 , and OBu^t and $BDI = 2$ -[(2,6-diisopropylphenyl)amino]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]pent-2-ene, Chisholm, M. H.; Choojun, K.; Chou, A. S.; Fraenkel, G.; Gallucci, J. C., *Inorganic Chemistry*. **2013**, *52*, 11302-11310 **Impact Factor = 4.593**
4. Ethyl 2-hydroxy-2-methylpropanoate derivatives of magnesium and zinc. The effect of chelation on the homo- and copolymerization of lactide and ϵ -caprolactone. Balasanthiran, V.; Chisholm, M. H.; Choojun, K.; Durr, C. B.; *Dalton Trans.* , 2014, Advance Article (Selected as the Hot Article for December, 2013 from RSC Publishing) **Impact Factor = 3.806**
5. Dynamic exchange processes involving $(BDI)MgBu^n(L)$ complexes, $BDI = \beta$ -diiminato ligand, $L =$ THF, 2-MeTHF, py and DMAP; Choojun, K., Chisholm, M. H., Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, April 7-11, 2013, INOR-1244.
6. Developing single-site magnesium catalysts; Chisholm, M. H., Choojun, K., Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, April 7-11, 2013, INOR-618

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้