

การจำลองแบบโมเลกุลของการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยน  
โพรพานาลเป็นไตรเมทิลเบนซีนโดยใช้ไฮโดรเนียมไอออน

MOLECULAR SIMULATION OF CATALYTIC  
CONVERSION OF PROPANAL TO TRIMETHYLBENZENE  
USING HYDRONIUM ION



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

MOLECULAR SIMULATION OF CATALYTIC  
CONVERSION OF PROPANAL TO TRIMETHYLBENZENE  
USING HYDRONIUM ION



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2019

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



หัวข้อโครงการพิเศษ	การจำลองแบบโมเลกุลของการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนโพรพานาลเป็นไตรเมทิลเบนซีนโดยใช้ไฮโดรเนียมไอออน	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวชนัญญา ศรีพิชัย	รหัสนักศึกษา 59050381
	นางสาววัชรี สุขศรี	รหัสนักศึกษา 59050481
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2562	
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ดวงกมล กลีสัน	

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโพรพานาลเป็น 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีน (TMB) โดยอาศัยข้อมูลพลังงานเชิงกลศาสตร์ควอนตัม สำหรับปฏิกิริยาการเปลี่ยนออกซิเจนที่มีมูลค่าต่ำเป็นอะโรมาติกที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น พบว่าจะมีประสิทธิภาพมากขึ้น เมื่อใช้ HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต TMB จากซีวมวล และการผลิตไบโอดีเซล ในงานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองเชิงทฤษฎีของไฮโดรเนียมไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการคำนวณด้วยวิธี DFT (M06-2X) โดยใช้เบสเสเชต 6-31G\* โดยศึกษาผ่านกลไกปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันในการผลิต TMB ผลการทดลองพบว่า TS5 ซึ่งเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 42.5 กิโลแคลอรี/โมล ผลการคำนวณทางทฤษฎีของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารซีวมวลที่สำคัญ สามารถช่วยยืนยันการทำนายวิธีการที่ใช้คำนวณ และใช้เป็นแนวทางการศึกษาแบบผสมผสานระหว่างเชิงทฤษฎีและการทดลองในอนาคต เพื่อผลประโยชน์ทางวิชาการ และเชิงพาณิชย์

**คำสำคัญ :** ไฮโดรเนียมไอออน, ตัวเร่งปฏิกิริยา, โพรพานาล, ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น, กลศาสตร์ควอนตัม, ไตรเมทิลเบนซีน

<b>Title</b>	MOLECULAR SIMULATION OF CATALYTIC CONVERSION OF PROPANAL TO TRIMETHYLBENZENE USING HYDRONIUM ION		
<b>Students</b>	Miss Chananya Sripichai	Student ID	59050381
	Miss Watcharee Suksri	Student ID	59050481
<b>Degree</b>	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)		
<b>Department</b>	Chemistry		
<b>Faculty</b>	Science		
<b>University</b>	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)		
<b>Academic Year</b>	2019		
<b>Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Duangkamol Gleeson		

### Abstract

The quantum mechanical energy profile associated with the conversion of propanal to 1,3,5 - trimethylbenzene (TMB) has been investigated. The catalytic conversion of low-value oxygenates into value-added aromatics is very efficient when carried out over HZSM5 catalyst. We propose herein a computational investigation of the catalytic conversion for producing TMB from oxygenates produced from biomass and biodiesel production. Theoretical models of hydronium ion as a catalyst were generated using DFT hybrid method of M06-2X. Basis sets at 6-31G\* was applied to evaluate the catalytic conversion of high value biomass. We have evaluated the full reaction profile for the formation of TMB via aldol condensation pathway. TS5 involving dehydration reaction is found to be the rate determining step (RDS) with the energy barrier of 42.5 kcal/mol. The theoretical results obtained on this important biomass related reaction will help to confirm the predictive nature of the methods employed and will provide a framework to explore combined experimental-theoretical studies in the future for academic and commercial gains.

**Keywords :** Hydronium ion, Catalysis, Propanal, DFT, QM, TMB

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก ท่านอาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล กลีสัน ที่ได้สละเวลาอันมีค่าเพื่อให้คำปรึกษา ให้ข้อมูล และแนะนำต่าง ๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้เขียนอย่างมาก ตลอดจนตรวจทานแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างยิ่ง จนงานวิจัยฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ ลุล่วงได้ด้วยดี ผู้เขียนรู้สึกซาบซึ้งใจและสำนึกในพระคุณของท่านอาจารย์เป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบ ขอบพระคุณท่านอาจารย์ไว้ ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.รัฐวรรธน์ แดงเงิน อาจารย์สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประธานกรรมการ และกรรมการโครงการพิเศษ ที่ท่านได้กรุณาชี้แนะแนวทางและคำแนะนำตลอดจนข้อสังเกตต่าง ๆ ทำให้ผู้เขียนได้พัฒนาแนวความคิดและไตร่ตรองปัญหาต่าง ๆ ได้อย่างรอบคอบมากยิ่งขึ้นและช่วยตรวจสอบเพิ่มความสมบูรณ์ให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอกราบขอบพระคุณ คณาจารย์ในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ซึ่งได้ให้ความรู้ทางวิชาการ และความรู้ จนสามารถจัดทำโครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้ และขอขอบพระคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ ทุกคนที่ให้คำปรึกษา และให้กำลังใจเสมอมา สุดท้ายนี้ต้องขอขอบพระคุณบิดามารดาที่คอยสนับสนุน และให้กำลังใจจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้เขียนขอน้อมบูชาพระคุณบิดามารดา และบูรพาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ และให้ความเมตตาแก่ผู้เขียนมาโดยตลอด รวมทั้งเป็นกำลังใจสำคัญที่ทำให้การศึกษาวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้เขียนขอยกความดีทั้งหมดแต่ทำท้ออาจารย์ รองศาสตราจารย์ ดร.ดวงกมล กลีสัน และกรรมการสอบโครงการพิเศษทุกท่าน แต่หากโครงการพิเศษฉบับนี้มีความบกพร่องประการใด ผู้เขียนขอน้อมรับความผิดพลาด ไว้แต่เพียงผู้เดียว

ชัญญญา ศรีพิชัย

วัชร สุขศรี

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ข
กิตติกรรมประกาศ .....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป .....	ช
คำย่อ/สัญลักษณ์ .....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>15</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	15
1.2 วัตถุประสงค์.....	17
1.3 ขอบเขต.....	17
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	18
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>19</b>
2.1 โพรพานาล.....	19
2.2 โพรพีนอล.....	20
2.3 ไตรเมทิลเบนซีน .....	21
2.4 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีน.....	22
2.4.1 ปฏิกริยาเทาโทเมอริซึม .....	22
2.4.2 ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน .....	23
2.4.3 ปฏิกริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน.....	23
2.4.4 ปฏิกริยาปิดวง .....	25
2.4.5 ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน .....	25
2.5 ซีไอไลต์.....	26
2.6 ไฮโดรเนียมไอออน.....	27
2.7 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น .....	28
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	30
2.8.1 Angela N. Miguez และคณะ.....	30
2.8.2 Min Xu และคณะ .....	30
2.8.3 Trung Q. และคณะ .....	30

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8.4 Xinli Zhu และคณะ .....	31
2.8.5 Angela N. Miguez และคณะ.....	31
2.8.6 Rachit Khare และคณะ .....	31
2.8.7 Jun Zhao และ Renyi Zhang.....	32
2.8.8 Pebam Munindro Singh และคณะ.....	32
2.8.9 Bing-Yin Wanga และคณะ .....	33
2.8.10 กรภพ อินทรกำแหง และคณะ .....	34
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>35</b>
3.1 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา.....	35
3.2 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ.....	39
3.3 การคำนวณโดยวิธีการ DFT.....	41
3.3.1 การหาโครงสร้างสารตั้งต้น สารตัวกลาง และสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรที่สุด...	41
3.3.2 การหาโครงสร้างสถานะทรานซิชัน.....	44
3.3.3 การคำนวณหาค่าพลังงาน Single point.....	47
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....</b>	<b>49</b>
4.1 ตำแหน่งที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยา .....	49
4.2 โครงสร้างตามกลไกของปฏิกิริยาจากการคำนวณ .....	49
4.3 พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	68
4.3.1 พลังงานที่ได้จากการคำนวณหาโครงสร้าง OPT.....	68
4.3.2 พลังงานที่ได้จากการคำนวณหาค่า SPE.....	70
4.3.3 เปรียบเทียบพลังงานที่ได้จากการคำนวณระหว่างค่าพลังงานของโครงสร้าง OPT กับ SPE.....	72
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>74</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	74
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	75
เอกสารอ้างอิง .....	76
ภาคผนวก.....	78
ภาคผนวก ก.....	79
ภาคผนวก ข.....	89

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของโพรพานาล.....	19
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของโพรพีนอล.....	20
2.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของไตรเมทิลเบนซีน.....	22
4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ชั้นที่ 1 และชั้นที่ 2 (Å).....	51
4.2 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ชั้นที่ 3 (Å).....	53
4.3 แสดงผลงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาของโครงสร้าง OPT.....	69
4.4 แสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาจากการคำนวณค่า SPE.....	71



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แบบจำลองแบบ 3 มิติของซีโอไลต์.....	16
2.1 แสดงโครงสร้างของโพรพานาล .....	19
2.2 แสดงโครงสร้างของโพรพีนอล.....	20
2.3 แสดงโครงสร้างของไตรเมทิลเบนซีน .....	21
2.4 ตัวอย่างของปฏิกิริยาเทาโทเมอร์ซิสม .....	23
2.5 ตัวอย่างของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน .....	23
2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชัน.....	24
2.7 ตัวอย่างของปฏิกิริยาปิดวง .....	25
2.8 ตัวอย่างของปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน.....	25
2.9 ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Mordernite.....	27
2.10 โครงสร้างของไฮโดรเนียมไอออน .....	27
2.11 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น – ซาม ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ .....	29
2.12 ปฏิกิริยาคีโต – อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชัน .....	33
3.1 โปรแกรม ACD/ChemSketch .....	35
3.2 กลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีนโดยผ่านแอลคอก .....	36
3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1 .....	38
3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2 .....	38
3.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 3.....	38
3.6 โปรแกรม DSV .....	39
3.7 แลปเครื่องมือ Sketch จากโปรแกรม DSV.....	39
3.8 การเกิดปฏิกิริยามีการแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งก็คือ H.....	40
3.9 ตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT.....	40
3.10 โปรแกรม gVim.....	41
3.11 คำสั่งสำหรับไฟล์ .gjf ที่ใช้ในกรคำนวณ .....	41
3.12 โปรแกรม WinSCP.....	42
3.13 โปรแกรม Putty.....	42
3.14 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Error termination.....	43
3.15 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination.....	43
3.16 ไฟล์ output ที่มีค่าการสั่นของอะตอมติดบวกทั้งหมด .....	43

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.17 โปรแกรม Gview .....	44
3.18 ไฟล์คำสั่ง Frequency .....	45
3.19 ไฟล์คำสั่ง Optimization .....	45
3.20 คำสั่งสำหรับส่งคำนวณหาโครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น .....	46
3.21 คำสั่งเพื่อส่งวิเคราะห์ผลการคำนวณ .....	46
3.22 Vibration mode ในไฟล์ Frequency จะต้องมีการใส่ค่าเพียงหนึ่งค่า .....	46
3.23 คำสั่งสำหรับส่งคำนวณหาค่า SPE .....	47
3.24 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination และ ค่า SPE .....	48
3.25 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Basis function .....	48
4.1 โครงสร้างไฮโดรเนียมไอออนและน้ำ 1 โมเลกุล 4 .....	49
4.2 โครงสร้างสารตัวกลางปฏิกิริยาเทาโทเมอร์ซิม ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ปฏิกิริยา ดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน .....	50
4.3 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 1 (TS1) .....	55
4.4 แผนภาพพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน .....	56
4.5 การตรวจสอบ TS1 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	57
4.6 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 2 (TS2) .....	58
4.7 การตรวจสอบ TS2 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	58
4.8 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 3 (TS3) .....	59
4.9 การตรวจสอบ TS3 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	60
4.10 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 4 (TS4) .....	61
4.11 การตรวจสอบ TS4 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	61
4.12 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 5 (TS5) .....	62
4.13 การตรวจสอบ TS5 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	63
4.14 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 6 (TS6) .....	64
4.15 การตรวจสอบ TS6 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	64
4.16 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 7 (TS7) .....	65
4.17 การตรวจสอบ TS7 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	66
4.18 โครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น 8 (TS8) .....	67
4.19 การตรวจสอบ TS8 โดยใช้คำสั่ง Vibrations .....	67
4.20 แผนภาพพลังงานแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาของโครงสร้าง OPT .....	70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 แผนภาพแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาจากการคำนวณค่า SPE .....	72
4.22 แผนภาพพลังงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชัน .....	73



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
TMB	1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีน หรือเมสทิลีน
HZSM-5	ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
DFT	Density Functional Theory (ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น)
QM	Quantum Mechanic (กลศาสตร์ควอนตัม)
$\hat{H}_{iKSH}\psi_i$	Hamiltonian
$V_{eff}$	Potential difference
$\psi_i$	Wave function of single particles
$i$	status index
occ	Occupied (สถานะที่มีการครอบครอง)
$n(r)$	Density
INT	Intermediate (สารมัธยันตร์)
SEM	Scanning Electron Microscope (กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด)
XRD	X-ray Diffractometer (เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์)
HY	Zeolite Y ,hydrogen
MFI	Mordenite Framework Inverted
CBS	Complete Basis Set
DSV	Discovery Studio
gVim	gVimPortable
WinSCP	Windows Secure Copy
Putty	เป็นโปรแกรมที่ใช้เชื่อมต่อระหว่าง PC กับเซิร์ฟเวอร์
Linux	ระบบปฏิบัติการ UNIX สำหรับใช้บน PC
Gview	GaussView
3-21G	Split-valence basis set
6-31G*	Split-valence basis set polarization functions on heavy atoms
6-311+G**	Split-valence basis set polarization functions on heavy atoms and hydrogen, as well as diffuse functions on heavy atoms

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์ (ต่อ)

.mol2	Input file.mol2
.gjf	Gaussian input data file
.log	Output file.log
RDS	Rate determining step (ขั้นกำหนดอัตรา)
A.U.	Atomic units
OPT	Optimization (โครงสร้างที่เสถียร)
SPE	Single point energy



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

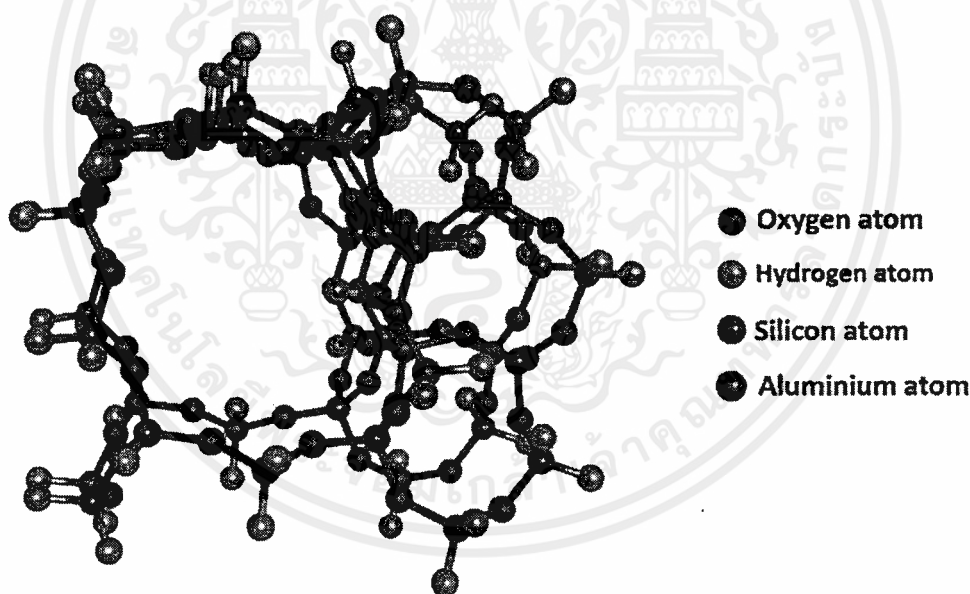
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เรียกว่า ออกซิเจนเตต (Oxygenates) ได้มาจากสารชีวมวล (Biomass) และการผลิตไบโอดีเซล ได้มีการพัฒนากระบวนการของออกซิเจนเตตให้เป็นเชื้อเพลิงและสารเคมี เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแปลงชีวมวลอื่น ๆ กระบวนการนี้ได้มีการผลิตไบโอดีเซล (Bio-oil) จากกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ที่มีต้นทุนต่ำ โดยไบโอดีเซลที่มีออกซิเจนเป็นสารประกอบในปริมาณมากเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ รวมถึงแอลดีไฮด์ (Aldehyde) คีโตน (Ketone) กรด และโพลีออล (Polyol) องค์ประกอบของไบโอดีเซลแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับวัตถุดิบและการเกิดปฏิกิริยา แต่มีออกซิเจนเตตบางชนิดทำให้ความร้อนต่ำได้ เช่น อัลดีไฮด์ แอลกอฮอล์ และกรด นอกจากนี้ออกซิเจนเตตไม่เสถียรทางความร้อนและทางเคมี จำเป็นต้องปรับเปลี่ยนให้เข้ากันได้กับน้ำมันเชื้อเพลิง (Transportation fuels) ตัวอย่างเช่น อะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) และโพรพานาล (Propanal) ที่พบในไบโอดีเซลสามารถออกซิไดซ์ (Oxidize) ไปอยู่ในรูปของกรดที่มีฤทธิ์กัดกร่อน หรือเข้าไปมีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ทำให้เกิดโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นระหว่างการเก็บรักษา และการขนส่ง ในขณะที่ออกซิเจนเตตที่มีโมเลกุลเล็กอยู่ในรูปของเหลวมีแนวโน้มที่จะระเหยได้ง่าย และมีการเพิ่มความดันไอของเชื้อเพลิง ซึ่งตรงกันข้ามกับกระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrotreating) ที่เปลี่ยนออกซิเจนเตตโมเลกุลเล็กเป็นแก๊ส ทำให้เกิดผลผลิตที่เป็นของเหลวน้อยลง และใช้ประโยชน์จากไฮโดรเจนโดยเปลี่ยนออกซิเจนเตตผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation reaction) และเกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) เพื่อให้ได้โมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากขึ้น ทำให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพและผลผลิตเพิ่มขึ้น [1]

วัสดุชีวภาพ (Biomaterials) เป็นแหล่งทรัพยากรคาร์บอนที่มีอยู่ปริมาณมาก ซึ่งถือได้ว่าเป็นตัวแทนของแหล่งทรัพยากรพลังงานชีวภาพและวัสดุที่มีอยู่อย่างไม่จำกัด จึงได้มีการใช้วัสดุชีวภาพกันมากขึ้น ความก้าวหน้าของวิธีการเร่งปฏิกิริยาทางชีวเคมี มีกระบวนการสร้างเคมีภัณฑ์ทั่วไปแบบใหม่จากวัสดุชีวมวลเพื่อเพิ่มมูลค่าของเคมีภัณฑ์ โดยสามารถสกัดจากวัสดุ ชีวมวล และวัสดุที่เหลืออยู่นำมาใช้ในการสร้างเชื้อเพลิงชีวภาพได้ เช่น การสร้าง 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีน (1,3,5-Trimethylbenzene : TMB) หรือเมสิติลีน (Mesitylene) ที่เป็นสารประกอบทางเคมีที่มีมูลค่า และมีการใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย สามารถเป็นสารตั้งต้นสำหรับใช้ในพอลิเมอร์ให้ได้ผลิตภัณฑ์พลาสติก หรือพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers) ได้ ดังนั้นการพัฒนาทรัพยากรธรรมชาติจึงเป็นประโยชน์อย่างมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น โดยใช้พลังงานที่ต่ำลงในกระบวนการผลิต เพิ่มประสิทธิภาพ และสามารถลดปริมาณของเสียในกระบวนการผลิตโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) เป็นโมเลกุลที่มีความเป็นผลึก โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไลต์เป็นทรงสี่หน้า (Tetrahedral) ของซิลิเกต  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  และอะลูมิเนต  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ได้ประจุเป็นลบ จากนั้นโปรตอนจากภายนอกเข้ามาดุลประจุเพื่อให้มีสมบัติเป็นกลาง จึงได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดตามนิยามของบรอนสเตท (Bronsted acid) โดยมีอะตอมของซิลิคอน หรืออะลูมิเนียมอยู่ตรงกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมของทรงสี่หน้า โดยโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 มีรูพรุน และช่องว่าง เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างขนาดใหญ่ที่แสดงดังรูปที่ 1.1 ทำให้ในการคำนวณโดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density Functional Theory : DFT) ใช้ระยะเวลาในการคำนวณ จึงจำลองแบบความเป็นกรดด้วยโปรตอนตามนิยามของบรอนสเตท โดยใช้ไฮโดรเนียมไอออน (Hydronium ion) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ไฮโดรเนียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเติมน้ำไปอีก 1 โมเลกุล เพื่อช่วยในการเคลื่อนย้ายโปรตอนให้ดีขึ้น (Proton transfer)



รูปที่ 1.1 แบบจำลองแบบ 3 มิติของซีโอไลต์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (Aldol condensation reaction) ระหว่างโพรพานอลกับโพรพิனால் (Propenol) โดยใช้ไฮโดรเนียมไอออน แม้ว่าจะมีการทำการทดลองปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยใช้ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ก็ไม่สามารถยืนยันถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างแน่นอน งานวิจัยนี้จึงได้มีการใช้แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติ โดยอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งมีการจำลองโดยใช้ทฤษฎีควอนตัม (Quantum Theory) และอาศัยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) และจลนศาสตร์ (Kinetics) เพื่ออธิบายถึงเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นประโยชน์ในการทำนายผลการทดลองทำให้สามารถรู้ถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้อย่างถูกต้อง มีความแม่นยำในการทำทดลองมากขึ้น ช่วยในการประหยัดเวลาในการปฏิบัติงาน และช่วยให้กระบวนการสังเคราะห์มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ และจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเนียมไอออน ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไตรเมทิลเบนซีน
- 2) เพื่อศึกษาการแปรรูปผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตชีวมวลให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูงขึ้นโดยการเปลี่ยนโพรพานอลเป็นไตรเมทิลเบนซีน
- 3) เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชัน
- 4) เพื่อนำผลจากการคำนวณเชิงทฤษฎีมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่การสร้างแบบจำลองทางทฤษฎีของการเปลี่ยนโพรพานอลเป็นไตรเมทิลเบนซีนที่มีความสำคัญทางอุตสาหกรรม เพื่ออธิบายปฏิกิริยาเคมีที่ใช้เป็นตัวแทนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสารชีวมวลที่ไม่มีมูลค่าให้มีมูลค่าสูงขึ้นโดยใช้วิธีการ DFT โดยมีเป้าหมายคือการอธิบายลำดับกลไกปฏิกิริยาที่ถูกต้อง ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจถึงปฏิกิริยาของการนำไฮโดรเนียมไอออนที่มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในกระบวนการผลิตไตรเมทิลเบนซีน เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าของผลผลิตที่ได้จากสารชีวมวล ซึ่งมีขอบเขตของงานวิจัย ดังนี้

- 1) เพื่อจำลองการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนโพรพานอลเป็นไตรเมทิลเบนซีนที่มีไฮโดรเนียมไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แบบจำลองกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanic : QM)
- 2) เพื่ออธิบายลักษณะของปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยไฮโดรเนียมไอออน โดยใช้ QM ในการทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางอุณหพลศาสตร์/ จลนศาสตร์ และสมบัติทางกายภาพที่เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา
- 3) เพื่อทำการคำนวณเชิงทฤษฎีโดยใช้วิธี DFT (M06-2X) ที่มีเบสิสเซต 6-31G\* บนวัฏภาคแก๊ส (Gas phase)

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) สามารถทำนายกลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันที่มีไฮโดรเนียมไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) สามารถใช้ไฮโดรเนียมไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นตัวแทนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซับซ้อน โดยการลดระยะเวลาในการคำนวณเชิงทฤษฎี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) สามารถนำผลจากการคำนวณเชิงทฤษฎี มาอธิบายผลการทดลอง
- 4) การนำแบบจำลองเชิงทฤษฎีมาใช้สามารถช่วยลดขั้นตอน และความสับสนเปลืองในการหาวิธีการทดลองที่เหมาะสม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

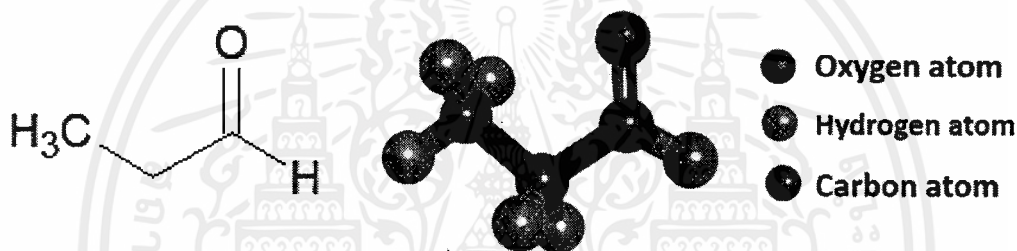
## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 โพรพานาล (Propanal)

โพรพานาลมีสูตรทางเคมี  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1 มีชื่อเรียกอื่น ๆ เช่น โพรพานาลแอลดีไฮด์ (Propanaldehyde) และโพรพิโอนอลดีไฮด์ (Propionaldehyde)

โพรพานาลเป็นแอลดีไฮด์ของกลุ่มคาร์บอนโพรพิล (Propyl) เป็นไอโซเมอร์ของโครงสร้างของโพรพานอน (Propanone) ที่อุณหภูมิห้องเป็นของเหลวที่ใสไม่มีสี มีกลิ่นผลไม้ เมื่อสูดดมเข้าไป จะทำให้เกิดอาการไอ เจ็บคอ



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของโพรพานาล

#### ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของโพรพานาล

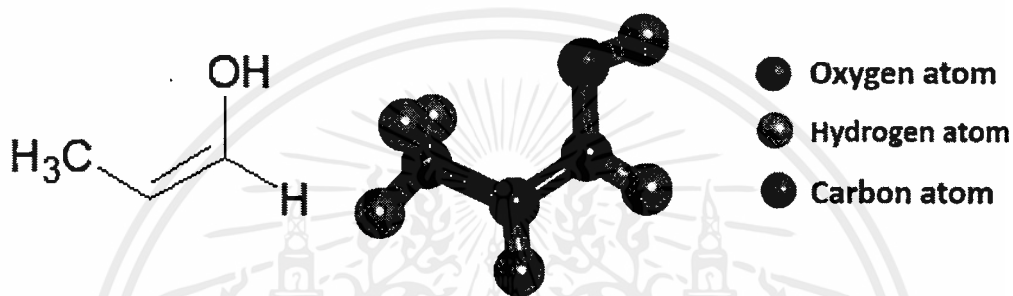
คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
มวลโมเลกุล	$58.08 \text{ g mol}^{-1}$
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใสไม่มีสี
ความหนาแน่น	$0.866 \text{ g/cm}^3$
จุดหลอมเหลว	$-80 \text{ }^\circ\text{C}$ , $193 \text{ K}$ , $-114 \text{ }^\circ\text{F}$
จุดเดือด	$48 \text{ }^\circ\text{C}$ , $321 \text{ K}$ , $120 \text{ }^\circ\text{F}$
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	ละลายได้ในน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 โพรพีนอล (Propenol)

โพรพีนอลมีสูตรทางเคมี  $C_3H_6O$  มีโครงสร้างดังแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งมีชื่อเรียกอื่น ๆ เช่น (1E)-1-Propen-1-ol (E)-1-Propenol และ 1-Propen-1-ol เป็นต้น

โพรพีนอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ประกอบด้วยคาร์บอน 3 อะตอมในหนึ่งโมเลกุล โดยหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล และโพรพีนอลยังเป็นแอลกอฮอล์ที่มีลักษณะใสไม่มีสี ติดไฟได้ มีกลิ่นเฉพาะตัว ซึ่งอันตรายของโพรพีนอลเกิดขึ้นได้จากไอของสารอาจทำให้เกิดอาการง่วงซึม วิงเวียนศีรษะ



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างของโพรพีนอล

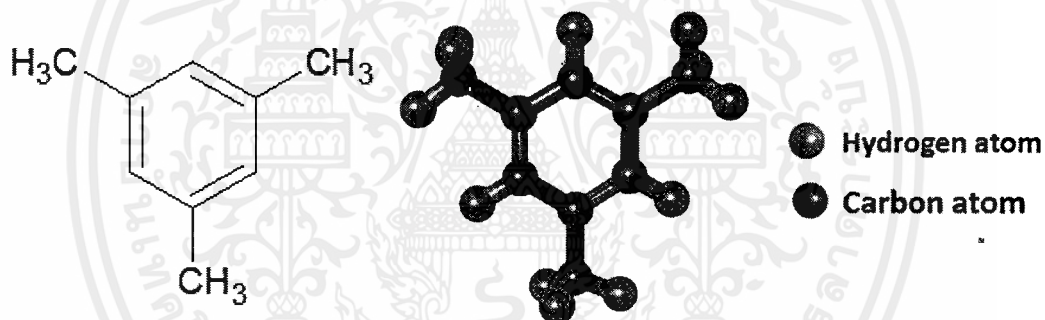
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของโพรพีนอล

คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$C_3H_6O$
มวลโมเลกุล	$58.08 \text{ g mol}^{-1}$
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใสไม่มีสี
ความหนาแน่น	$0.805 \text{ g/cm}^3$
จุดเดือด	$60.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , $333.5 \text{ K}$ , $140.5 \text{ }^\circ\text{F}$

## 2.3 ไตรเมทิลเบนซีน (Trimethylbenzene)

ไตรเมทิลเบนซีนมีสูตรทางเคมี ( $C_6H_3(CH_3)_3$ ) มีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.3 มีชื่อเรียกว่า 1,3,5 ไตรเมทิลเบนซีน หรือซิมเมทริเคิล ไตรเมทิลเบนซีน (Symmetrical Trimethylbenzene)

ไตรเมทิลเบนซีนเป็นอนุพันธ์ของเบนซีนที่มีส่วนประกอบของเมทิล 3 ตัววางอยู่บนวงแหวนแบบสมมาตร เป็นของเหลวใสไม่มีสี กลั่นได้โดยไม่สลายตัวที่ความดันปกติ เป็นสารตั้งต้นของสารเคมีที่ดี ละลายในน้ำได้และมีความหนาแน่นที่น้อยกว่าน้ำ มีอันตรายต่อสุขภาพ เมื่อหายใจเข้าไปจะก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อจมูก คอ ระบบทางเดินหายใจ ทำให้หลอดลมอักเสบ มีอาการโลหิตจาง วิงเวียนศีรษะ อ่อนเพลีย คลื่นไส้ อาเจียน และเมื่อสัมผัสถูกผิวหนังจะก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังทำให้ผิวหนังแห้ง โดยสารไตรเมทิลเบนซีนมีประโยชน์ใช้ในการสังเคราะห์สีย้อมสารต้านอนุมูลอิสระใช้เป็นส่วนประกอบทินเนอร์สีเป็นตัวทำละลาย และส่วนประกอบเชื้อเพลิงรถยนต์ นอกจากนี้ยังใช้เป็นตัวกลางในการผลิตเคมีภัณฑ์อินทรีย์



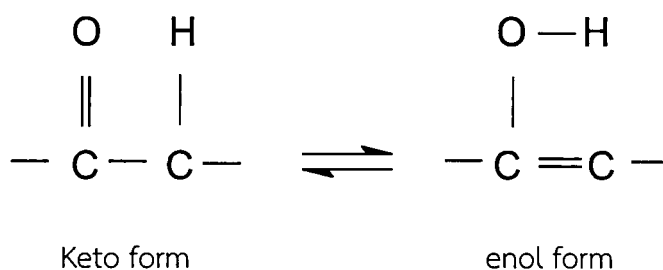
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของไตรเมทิลเบนซีน

## ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของไตรเมทิลเบนซีน

คุณสมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$(C_6H_3(CH_3)_3)$
มวลโมเลกุล	$120.19 \text{ g mol}^{-1}$
ลักษณะทางกายภาพ	ของเหลวใสไม่มีสี
ความหนาแน่น	$0.863 \text{ g/cm}^3$
จุดหลอมเหลว	$-45 \text{ }^\circ\text{C}$ , $228 \text{ K}$ , $-49 \text{ }^\circ\text{F}$
จุดเดือด	$165 \text{ }^\circ\text{C}$ , $438 \text{ K}$ , $329 \text{ }^\circ\text{F}$
ความสามารถละลายได้ในน้ำ	ละลายได้ในน้ำ

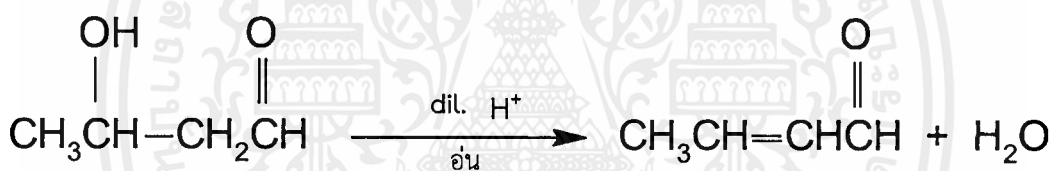
## 2.4 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีน

2.4.1 ปฏิกริยาเทอโทเมอร์ซิม (Tautomerism) เป็นปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนโปรตอนอย่างง่าย โดยมีสารประกอบคาร์บอนิลแอลฟาไฮโดรเจนซึ่งมีโครงสร้างได้ 2 โครงสร้างด้วยกัน เรียกโครงสร้างทั้งสองว่า เทอโทเมอร์ (Tautomers) ซึ่งประกอบไปด้วยคีโตเทอโทเมอร์ (Keto tautomers) และอินอลเทอโทเมอร์ (Enol tautomers) แสดงดังรูปที่ 2.4 โดยคีโต – อินอลเทอโทเมอร์ซิม (Keto – enol tautomerism) เป็นกระบวนการที่พบมากและเป็นกรด หรือตัวเร่งปฏิกริยาพื้นฐาน โดยทั่วไปรูปแบบคีโตนของสารจะมีความเสถียรมากกว่า แต่ในบางกรณีรูปแบบอินอลอาจมีความเสถียรมากกว่า โดยคีโตเทอโทเมอร์ของสารประกอบคาร์บอนิลจะมีหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้าง ส่วนอินอลเทอโทเมอร์ซึ่งเป็นไวเนลแอลกอฮอล์จะเกิดการเคลื่อนย้ายไฮโดรเจนอะตอมที่เป็นกรดจากแอลฟาคาร์บอนไปยังออกซิเจนอะตอมของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) เนื่องจากอะตอมของไฮโดรเจนอยู่ในตำแหน่งที่แตกต่างกัน ทำให้เทอโทเมอร์ทั้งสองจึงไม่ใช่โครงสร้างเรโซแนนซ์ (Resonance) แต่เป็นโครงสร้างต่างกันในภาวะสมดุลซึ่งกันและกัน



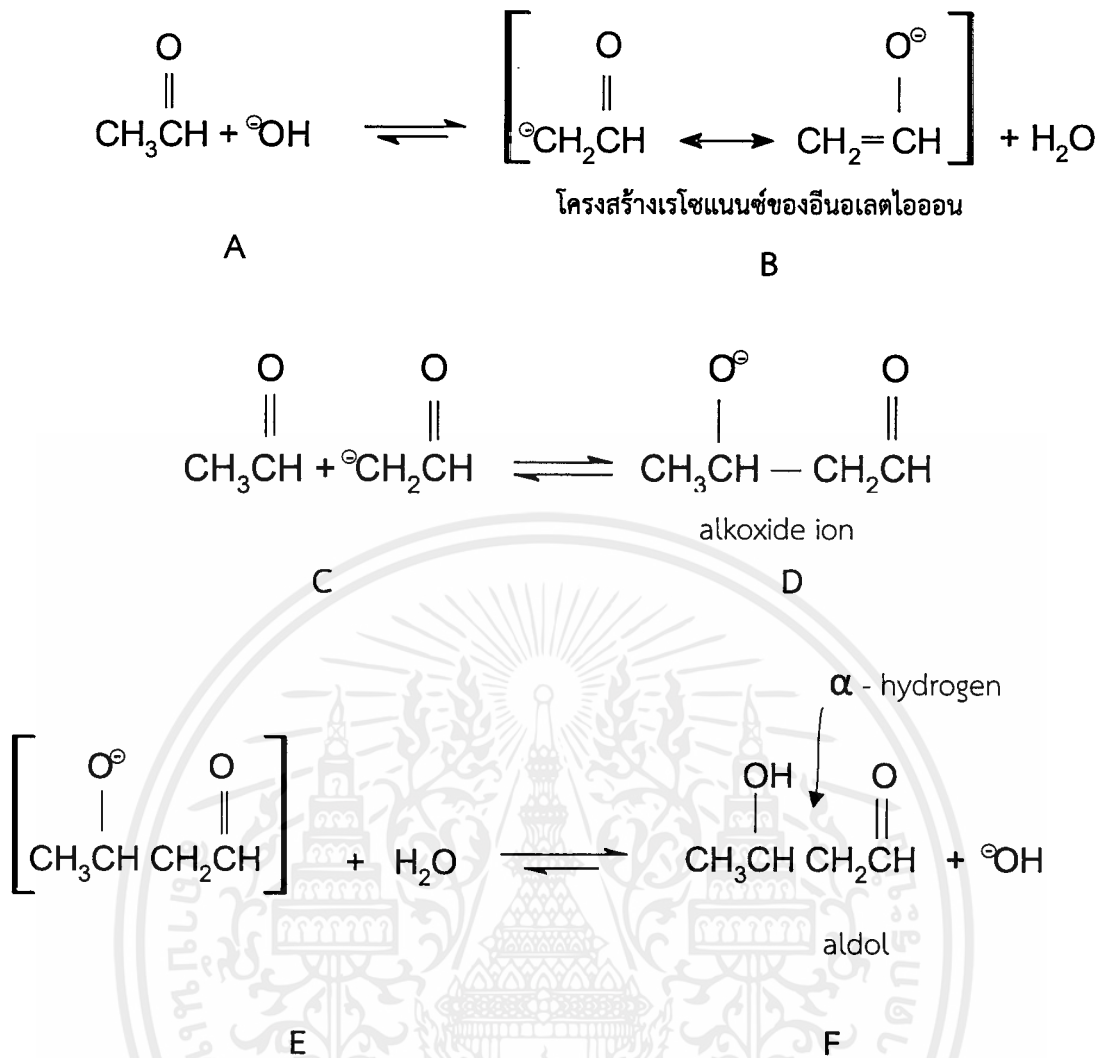
รูปที่ 2.4 ตัวอย่างของปฏิกิริยาเทาโทเมอร์ซิซึม

2.4.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration reaction) มีชื่อเรียกอีกว่า ปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน เป็นปฏิกิริยาการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโครงสร้างของสาร โดยงานวิจัยนี้เป็นการกำจัดน้ำออกจากแอลดีไฮด์ การกำจัดน้ำออกจากแอลดีไฮด์นั้นสามารถทำได้ง่าย เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกำจัดน้ำออกจากโมเลกุลนั้นจะมีพันธะคู่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล ดังนั้นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันจึงมักเป็น  $\alpha, \beta$  - Unsaturated aldehyde ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามระหว่างอะตอมคาร์บอนที่อยู่ติดกัน แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

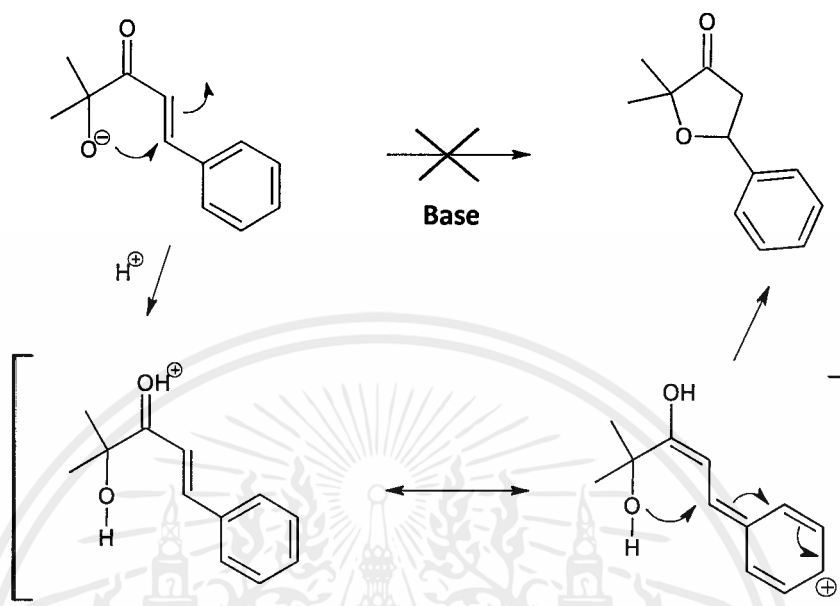
2.4.3 ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน เป็นปฏิกิริยาที่แอลดีไฮด์ที่มีแอลฟาไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับเบส จะได้เอนอเลตไอออน (Enolate ion) ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของแอลดีไฮด์อีกโมเลกุลหนึ่งได้ โดยคำว่า "Aldol" มาจากคำว่า แอลดีไฮด์ และแอลกอฮอล์ คือ โมเลกุลที่ได้ออกมาจะมีหมู่ฟังก์ชันทั้งที่เป็นแอลดีไฮด์ และแอลกอฮอล์ สำหรับปฏิกิริยาคอนเดนเซชันจะเป็นปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลตั้งแต่ 2 โมเลกุลขึ้นไปมารวมกันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจจะมีการสูญเสียโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น โมเลกุลของน้ำออกไป หรือไม่มีก็ได้ ตัวอย่างของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

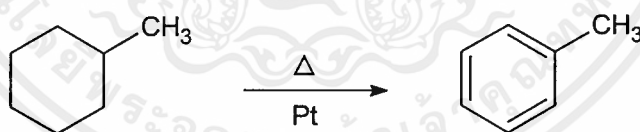
จากรูปที่ 2.6 A อะซีตัลดีไฮด์เมื่อทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจางจะเกิดอินอเลตไอออน และอินอเลตไอออนมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ แสดงดังรูป B โดยอินอเลตไอออนที่เกิดขึ้น จะเข้าร่วมตัวกับคาร์บอนิลของอะซีตัลดีไฮด์อีกโมเลกุลหนึ่ง เกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออน แสดงในรูป C และ D ตามลำดับ เนื่องจากแอลคอกไซด์ไอออนมีสมบัติเบสที่แก่กว่าน้ำจึงสามารถดึงโปรตอนออกจากน้ำมาได้ และเกิดแอลดอลเป็นสารผลิตภัณฑ์แสดงในรูป E และ F ตามลำดับ สำหรับคีโตนจะเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันได้ช้ากว่า สมดุลของปฏิกิริยาจะอยู่ทางด้านคีโตนมากกว่าทางผลิตภัณฑ์คอนเดนเซชัน แม้ว่าจะมีเทคนิคทางห้องปฏิบัติการหลาย ๆ เทคนิคที่จะช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์คอนเดนเซชันของคีโตน แต่ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของคีโตนก็เป็นประโยชน์น้อยกว่าของแอลดีไฮด์

2.4.4 ปฏิกิริยาปิดวง (Ring closure reaction) เป็นปฏิกิริยาการเริ่มก่อตัวเป็นวงที่เกิดจากการเปลี่ยนรูปของสายโซ่ (Chains) โดยปฏิกิริยาจะเกิดผ่านสารมัธยันตร์ (Intermediate) ก่อนที่ปฏิกิริยาจะปิดวง โดยปฏิกิริยาจะสิ้นสุดเมื่ออยู่ภายใต้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด แสดงดัง รูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ตัวอย่างของปฏิกิริยาปิดวง

2.4.5 ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization reaction) เป็นการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนที่เป็นวงที่ไม่ใช่อะโรมาติกให้เป็นอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

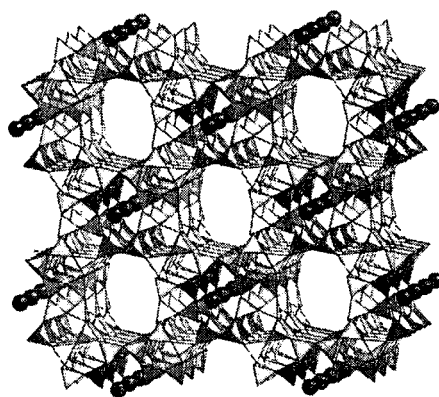


รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน

## 2.5 ซีโอไลต์

ได้มีการค้นพบ ซีโอไลต์ (Zeolite) ในรูปแร่ธรรมชาติ โดยผู้เชี่ยวชาญด้านแร่ชาวสวีเดน ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ที่เรียกว่า ไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกต (Hydrated aluminosilicates) คำว่า ซีโอไลต์ มาจากภาษากรีก ซีโอ (Zeo) แปลว่า เตือด และลิธอส (Lithos) แปลว่า หิน เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนซีโอไลต์จะปลดปล่อยน้ำออกมา และซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำกลับคืนได้ง่าย กล่าวคือเป็นกระบวนการผันกลับได้ ซีโอไลต์พบได้ทั้งในธรรมชาติ และจากการสังเคราะห์ ซึ่งซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะสามารถควบคุมขนาด และโครงสร้างที่ต้องการได้ นอกจากจะพบซีโอไลต์ในรูปของโครงสร้างอะลูมิโนซิลิเกตแล้วยังพบได้ในรูปอื่น ๆ เช่น โครงสร้างอะลูมิโนฟอสเฟต (Aluminophosphates) หรือเมทัลโลซิลิเกต (Metallosilicates) เป็นต้น เนื่องจากซีโอไลต์แต่ละชนิดจะมีสมบัติที่ต่างกันอย่างสิ้นเชิงตามลักษณะทางโครงสร้างส่งผลให้ซีโอไลต์ได้รับความสนใจ และนำมาใช้ประโยชน์อย่างหลากหลายในปัจจุบัน การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบต่าง ๆ จำเป็นต้องพิจารณาขนาดผลึกของซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับกระบวนการนั้น ๆ เช่น ซีโอไลต์ที่มีขนาดผลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร จะเหมาะสมในกระบวนการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยา นอกจากขนาดผลึกที่เหมาะสมแล้วองค์ประกอบทางเคมี และความเป็นขั้วของซีโอไลต์ยังเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อความเหมาะสมในการนำซีโอไลต์มาประยุกต์ในกระบวนการต่าง ๆ ดังนั้น ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จึงมีความสำคัญต่อการนำมาประยุกต์ได้หลากหลายกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากสามารถควบคุมคุณสมบัติที่จำเป็นของซีโอไลต์ดังกล่าวได้จากการควบคุมกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน หรืออัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบ เป็นต้น

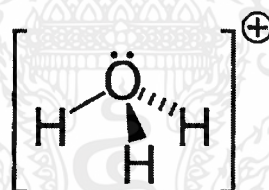
องค์ประกอบของซีโอไลต์ (Zeolite compositions) สูตรทั่วไปของโครงสร้างซีโอไลต์ คือ  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$  เมื่อ  $n$  คือประจุของไอออนบวกของ  $M$  ส่วน  $x+y$  คือจำนวนหน่วยเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ต่อหน่วยเซลล์  $y/x$  คืออัตราส่วน Si/Al แปรผันได้จาก 1 ถึง  $\infty$  ประกอบด้วยโครงสร้างหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอล (Tetrahedral structure) ของ  $TO_4$  เมื่อ  $TO_4$  แทน  $SiO_4$  และ  $AlO_4^-$  เชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเขียนแทนด้วย T-O-T เมื่อหน่วย  $TO_4$  หลายหน่วยจัดเรียงตัวกันซ้ำ ๆ จะก่อตัวเป็นผลึกพอลิเมอร์ (Polymeric crystalline) กระบวนการก่อตัวของโครงสร้างจะเริ่มจาก  $TO_4$  ก่อตัว เป็นหน่วยย่อย (Subunit) และขยายโครงสร้างใหญ่ขึ้นเป็นแลตทิซ (Lattice) ที่เป็นหน่วยซ้ำของหน่วยที่เล็กที่สุด หรือเรียกว่าหน่วยเซลล์ (Unit cell) ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ที่มีโครงสร้างเป็นสองมิติ หรือสามมิติ แสดงดังรูปที่ 2.9 [2]



รูปที่ 2.9 ซีโอไลต์ธรรมชาติชนิด Mordenite

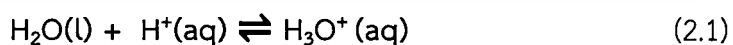
## 2.6 ไฮโดรเนียมไอออน

ไฮโดรเนียมไอออน เป็นชื่อเรียก  $\text{H}_3\text{O}^+$  โดยไฮโดรเนียมเป็นไอออนออกไซด์ชนิดหนึ่ง ซึ่งรูปร่างของไฮโดรเนียมไอออนมีลักษณะคล้ายกับโมเลกุลของแอมโมเนีย (Ammonia :  $\text{NH}_3$ ) คือประกอบไปด้วยไฮโดรเจน 3 อะตอม ล้อมรอบอะตอมออกซิเจน เนื่องจากออกซิเจนที่เป็นอะตอมกลางที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair) ทำให้โครงสร้างมีลักษณะเป็นพีระมิดฐานสามเหลี่ยม (Trigonal pyramidal) แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของไฮโดรเนียมไอออน

ไฮโดรเนียมเป็นไอออนบวกที่เกิดจากน้ำ โดยออกซิเจนของน้ำจะดึงโปรตอนกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน แสดงดังสมการที่ (2.1)



## 2.7 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นการศึกษาเพื่อวัดสมบัติของแอลคอลลคอนเดนเซชัน ซึ่งเหมาะสมกับการคำนวณหาคำตอบด้วยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในกระบวนการแบบแอบอินิซิโ (Abinitio method) โดยเริ่มจากการใช้กฎเกณฑ์ หรือทฤษฎีพื้นฐานในระบบอนุภาค และใช้การประมาณบางอย่างเพื่อที่จะทำนายสมบัติของสารทั้งหมด โดยใช้หลักการเบื้องต้นของทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทของโฮเฮนเบิร์ก และโคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) ซึ่งกล่าวโดยสรุปอย่างง่ายว่าปริมาณต่าง ๆ ที่สามารถตรวจวัดได้เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรูปแบบเดียวที่ทำให้เกิดระดับพลังงานต่ำสุดในสถานะพื้นของระบบ จากทฤษฎีบทดังกล่าว และการใช้วิธีวาริเอชันนอล (Variational method) จะได้สมการคล้ายสมการของชโรดิงเจอร์ (Schrodinger) ดังสมการที่ (2.2)

$$\hat{H}_{\text{IKSH}}\psi_i = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}} \right] \psi_i = E\psi_i \quad (2.2)$$

โดยที่  $\hat{H}_{\text{IKSH}}\psi_i$  คือ ค่าฮามิลโทเนียนของโคห์น-ชาม

$V_{\text{eff}}$  คือ ศักย์ยังผล

$\psi_i$  คือ ฟังก์ชันคลื่นของอนุภาคเดี่ยว (Single-particle wavefunction)

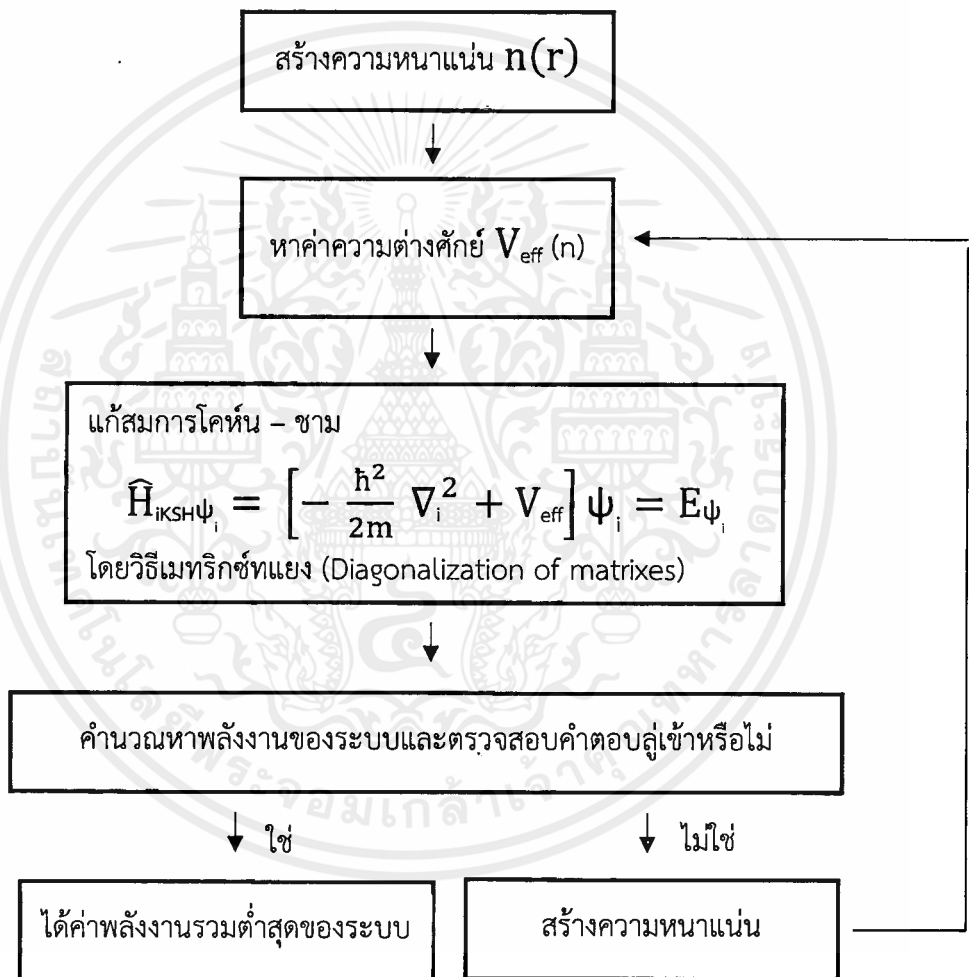
สมการโคห์น-ชามนั้นมีความคล้ายคลึงกับสมการชโรดิงเจอร์ของระบบอนุภาคเดี่ยว เพราะสามารถเปลี่ยนจากระบบอนุภาคหลายตัวให้อยู่ในรูปแบบเดียวกันกับระบบอนุภาคเดี่ยว แต่สิ่งที่แตกต่างคือ ผลเฉลยของไอเกนฟังก์ชัน  $\psi_i$  ไม่ใช่ฟังก์ชันคลื่นแต่เรียกว่า โคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn – Sham orbital) ไม่มีความหมายโดยตรงทางฟิสิกส์ แต่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $r$  ( $n(r)$ ) สามารถหาได้ ดังสมการที่ (2.3)

$$n(r) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\psi_i(r)|^2 \quad (2.3)$$

โดยที่  $i$  คือดัชนีระบุสถานะ และ occ ระบุถึงสถานะที่มีการครอบครอง โคห์น – ชามออร์บิทัลกระจายในชุดเซต (Basis set) ของฟังก์ชันที่เหมาะสมกับระบบ โดยกระบวนการในการหาคำตอบของสมการโคห์น – ชาม ทำได้โดยใช้วิธีการทำซ้ำจนกระทั่งได้ค่าพลังงานที่คงที่ แสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งเรียกกระบวนการดังกล่าวว่า Self – consistent เริ่มจากการสุ่มโคห์น – ชามออร์บิทัลขึ้นมา 1 ชุด ภายใต้ชุดเซตฟังก์ชันที่เลือกใช้ จากสมการที่ (2.3) จะได้ค่าความหนาแน่นเริ่มต้น หลังจากได้ค่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วค่าความต่างศักย์ก็จะถูกสร้างขึ้นตามมา เพราะความต่างศักย์เป็นฟังก์ชันนอลของความหนาแน่นอิเล็กตรอน หลังจากนั้นสมการโคห์น – ฮามก็จะถูกแก้เพื่อหาผลเฉลยออกมา จากผลเฉลยนี้จะได้รับค่าไอเกนพลังงานและโคห์น – ฮามออร์บิทัลชุดใหม่ออกมา หลังจากนั้นนำคำตอบชุดใหม่มาคำนวณหาค่าพลังงาน และเปรียบเทียบการลู่เข้ากับข้อมูลรอบก่อนหน้า หากชุดคำตอบดังกล่าวไม่ถูกต้อง เมื่อนำชุดของโคห์น – ฮามออร์บิทัลที่ได้มารวมกันใหม่ก็จะได้ลักษณะของความหนาแน่นเปลี่ยนไป และก็จะไปเริ่มกระบวนการทำซ้ำในขั้นตอนแรกใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยทำซ้ำจนกว่าจะพบคำตอบที่ให้ค่าพลังงานของระบบต่ำสุด [3]



รูปที่ 2.11 แผนภาพการหาคำตอบของสมการโคห์น – ฮาม ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

**2.8.1 Angela N. Miguez และคณะ** ศึกษาเกี่ยวกับการคำนวณฟังก์ชันความหนาแน่นเพื่อหาพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา เมื่อมีซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ซีโอไลต์ที่ทำการศึกษา คือ HZSM-5 โดยมีการสร้างแบบจำลอง HZSM-5 จากนั้นคำนวณค่าสำหรับปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อกำหนดขนาดและรัศมี และยังทำการศึกษปฏิกิริยาแอลดอลของกรดซีโอไลต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาของอะซีโตนด้วยฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) เฟอร์ฟูรัล (Furfural) และไฮดรอกซีเมทิล - เฟอร์ฟูรัล (Hydroxymethyl - furfural) โดยทำทั้งหมด 3 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 คีโต - อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชันของอะซีโตน ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาการรวมตัว (Combination) ระหว่างแอลดีไฮด์และอินอล ส่วนขั้นตอนที่ 3 แอลดอลดีไฮเดรชัน (Aldol dehydration) ผลการศึกษาพบว่ารัศมีกลุ่มที่ 4.0 อังสตรอม มีการรวมตัวกันอย่างสม่ำเสมอมีการควบคุม HZSM-5 ด้วยจำนวนอะตอม 99 อะตอม สำหรับการเปรียบเทียบ DFT บน HZSM-5 ประกอบด้วย 288 อะตอม พบว่าใช้เวลา CPU มากกว่า 19 เท่าในการเปรียบเทียบอะซีโตนกับฟอร์มัลดีไฮด์โดยอะซีโตน และฟอร์มัลดีไฮด์เป็นตัวขัดขวางการคายน้ำ และพบว่าผลลัพธ์จากการคำนวณพลังงานกระตุ้นพบว่าฟูแรน (Furan) ที่มีส่วนผสมของแอลดีไฮด์จะมีการเกิดปฏิกิริยาของแอลดอลคอนเดนเซชันได้เร็วขึ้นเนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนของวงแหวนฟูแรน [4]

**2.8.2 Min Xu และคณะ** ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาการดูดซับ และการไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) ของอะซีโตนบนพื้นผิวแพลทินัม โดยใช้วิธีคำนวณทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น นอกจากนี้ยังศึกษาบทบาทของ คีโต - อินอล ไอโซเมอร์ไรเซชัน และการสลายตัวอะซีโตน ผลการวิจัยพบว่าอะซีโตนถูกดูดซับเพียงเล็กน้อยที่สามารถรับอินอร์มัลไลเซชัน (Enolization) และการย่อยสลายบนพื้นผิวแพลทินัมในสถานะเป็นกลาง และอินอลเทาโทเมอร์ยังเป็นจุดกำเนิดของการสลายตัวของอะซีโตนบนผิวแพลทินัม และจากการศึกษาพบว่าผลของคีโต - อินอล ไอโซเมอร์ไรเซชันต่อตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของอะซีโตนบนแพลทินัมภายใต้ความดันไฮโดรเจนไม่มีผลต่ออัตราการเพิ่มของอะซีโตน [5]

**2.8.3 Trung Q. และคณะ** ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบปฏิกิริยาของโพรพานาล และโพรพิลีน (Propylene) โดยใช้ซีโอไลต์ HZSM-5 (Si / Al = 45 และ 25) พบว่าโพรพานาลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าโพรพิลีน และสามารถเกิดสารอะโรมาติกได้ ผลผลิตส่วนใหญ่ที่ได้จะเป็น 2-Methyl-2-pentenal และ C<sub>9</sub> ในการผลิตอะโรมาติก C<sub>6</sub> และ C<sub>7</sub> ต้องใช้สภาวะที่สูงขึ้น จึงได้มีการทดลองให้โพรพานาลเกิดปฏิกิริยาผ่านการควบแน่นของแอลดอล ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดเพื่อที่จะสร้าง 2-Methyl-2-pentenal dimer นี้ผ่านการควบแน่นต่อไปเพื่อสร้างเป็นตัวทำละลายแอลดอลซึ่งต่อมาเกิดการสูญเสีย น้ำ และเกิดโครงสร้างเป็นอะโรมาติก C<sub>9</sub> เป็นที่รู้จักกันในชื่อ โพรพิลีน และ

สารประกอบพันธะคู่ตัวอื่น ๆ เกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน และการสร้างไฮโดรคาร์บอน ในขณะที่การเปลี่ยนโพรเพนเป็นโพรพิลีน พบว่าโพรพิลีนที่ผลิตได้ไม่มีบทบาทสำคัญในการเกิดอะโรมาติกภายใต้สภาวะที่ใช้เวลาสั้นกว่าและอุณหภูมิต่ำกว่า [6]

**2.8.4 Xinli Zhu และคณะ** ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนโมเลกุลของโพรเพน (Propane) ไปเป็นโมเลกุลของน้ำมันเบนซินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ด้วยการควบคุมความเป็นรูพรุนขนาดกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาการสลายตัวให้ซิลิกา (Desilication) และศึกษาลักษณะโครงสร้างของแข็งด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X – Ray Diffractometer : XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) รวมทั้งศึกษาวัดค่าการแพร่กระจายของ N – butane บนซีโอไลต์ เพื่อพัฒนาความเป็นรูพรุนขนาดกลางของซีโอไลต์ จากการศึกษาพบว่า การปรับโครงสร้างมีผลต่อความหนาแน่นตามนิยามของบรอนสเตด ความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้น และการกระจายผลิตภัณฑ์ของการแปลงโพรพานาล พบว่าแตกต่างกันไปตามความรุนแรงของปฏิกิริยาการสลายตัวให้ซิลิกาโดยการเพิ่มปฏิกิริยาการสลายตัวให้ซิลิกาจะช่วยลดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน และกระบวนการแยกสลาย (Cracking) เนื่องจากการลดลงของรูพรุนขนาดเล็ก และเส้นทางการแพร่ พบว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการกรองมีความเสถียรสูงที่สุดในการไหล และยับยั้งการเกิดถ่านหิน (Coke) [7]

**2.8.5 Angela N. Miguez และคณะ** ศึกษาเกี่ยวกับการควบคุมของแอลดอลผสมอะซีโตน และฟอร์มาลดีไฮด์ในกรดซีโอไลต์ HZSM-5 และ HY โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการสร้างพันธะต้นแบบในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ และสร้างแบบจำลองปฏิกิริยาเร่งของกรดใน HZSM-5 และ HY ใน 2 ขั้นตอน คือ คีโต – อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชันของอะซีโตน และการควบคุมแบบกระบวนการสองโมเลกุล (Bimolecular) ระหว่างฟอร์มาลดีไฮด์และอะซีโตน ส่วนอินอลสำหรับกรดซีโอไลต์และคีโต – อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชันของอะซีโตน พบว่าเป็นขั้นตอนการกำหนดอัตราในตัวเร่งปฏิกิริยากรดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ในการศึกษาพลังงานกระตุ้นของคีโต – อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชัน ในกลุ่มของ HZSM-5 และ HY พบว่ามีสมบัติการรวมที่แตกต่างกันสำหรับซีโอไลต์ 2 ชนิด พลังงานกระตุ้นของคีโต – อินอล พบว่าเป็นการรวมตัวกันใน HY เท่ากับ 20 กิโลแคลอรีต่อโมล ในทางกลับกันพลังงานกระตุ้นสำหรับ HZSM-5 เริ่มต้นที่ค่า 28 กิโลแคลอรีต่อโมล สำหรับโครงสร้างที่มีขนาดเล็ก แต่สำหรับโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่จะมีพลังงานกระตุ้น 20 กิโลแคลอรีต่อโมล [8]

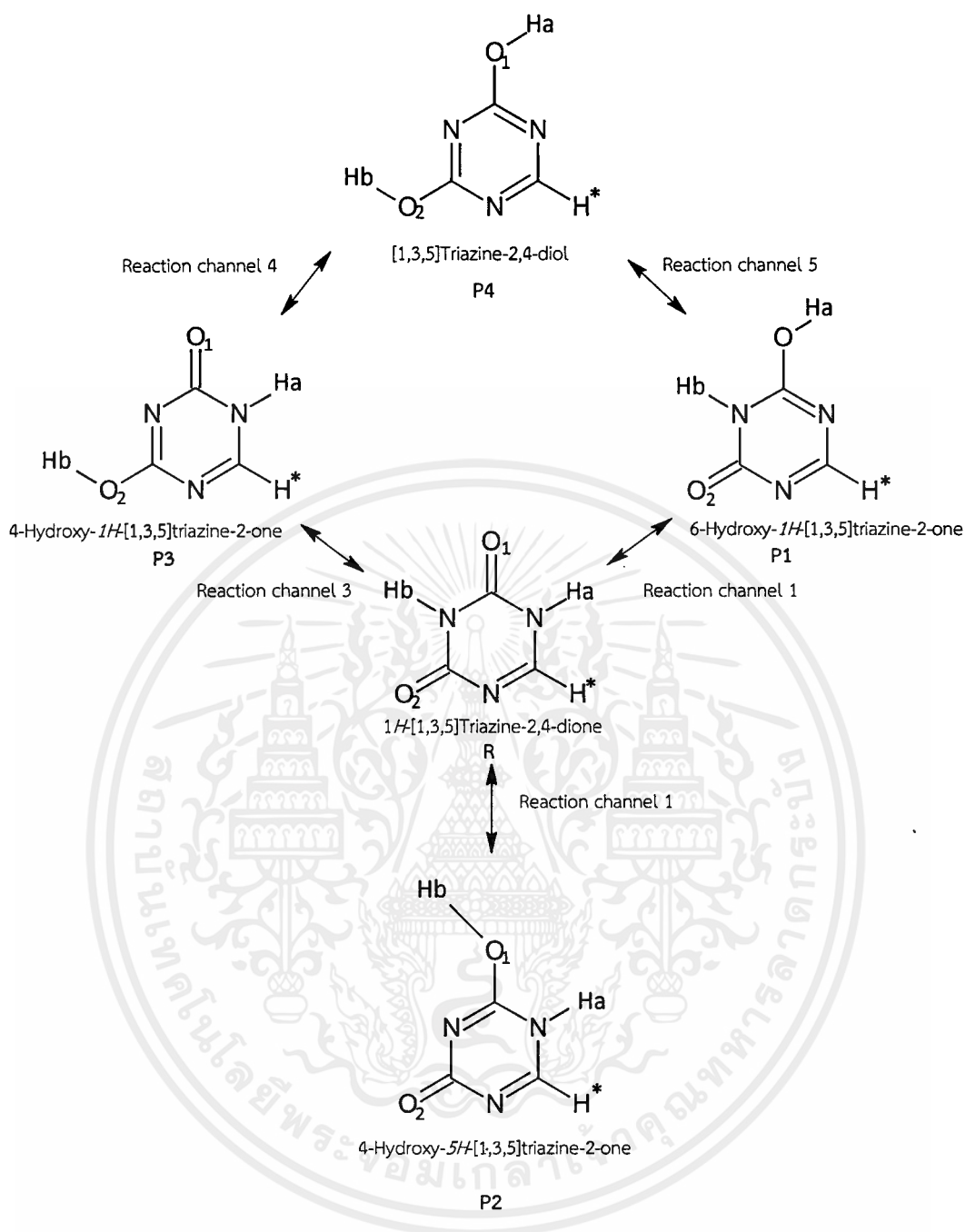
**2.8.6 Rachit Khare และคณะ** ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์อะซีตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) ด้วยไดเมทิลอีเทอร์ (Dimethyl ether) และเมทานอล (Methanol) บนซีโอไลต์ MFI 2 ประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ MFI แบบดั้งเดิม และซีโอไลต์ MFI แบบ Self – pillared pentasil (SPP) โดยทำที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน ส่งผลให้เกิดการเลือกแบบเฉพาะกลุ่มของอีเทน (Ethane) และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทิลเบนซีน (Methylbenzenes) โดยอาศัยการเลือกกลไกของอีเทน และเมทิลเบนซีนที่มีอะซีตัลดีไฮด์ภายใต้ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน [9]

2.8.7 Jun Zhao และ Renyi Zhang ศึกษาเกี่ยวกับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนโปรตอนระหว่างไฮโดรเนียมไอออน และสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่ายที่มีความสำคัญในบรรยากาศ ตัวอย่างเช่น อัลเคน อัลคีน อัลคีน และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น สามารถใช้วิธีทางเคมีควอนตัมเพื่อกำหนดโครงสร้างของสารอินทรีย์ และอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เพื่อกำหนดโครงสร้างสมมูลและไดโพลโมเมนต์ โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาไอออนและโมเลกุลถูกกำหนดโดยใช้ทฤษฎีไดโพล - ไดโพล หลังจากนั้นนำผลทางทฤษฎีมาเปรียบเทียบกับข้อมูลของโมเมนต์ไดโพลถาวรในสถานะที่มีขั้ว (Polarizability) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไอออนและโมเลกุล [10]

2.8.8 Pebam Munindro Singh และคณะ ศึกษาเกี่ยวกับอุณหพลศาสตร์ จลนพลศาสตร์ และคีโต - อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชันใน 1, 3, 5-Triazin-2, 4 (1H, 3H) -dione และศึกษาเทาโทเมอร์โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นจากปฏิกิริยาคีโต - อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชันที่ทำในงานวิจัยนี้มี 5 ปฏิกิริยา คือ  $R \leftrightarrow P1$   $R \leftrightarrow P2$   $R \leftrightarrow P3$   $P3 \leftrightarrow P4$  และ  $P1 \leftrightarrow P4$  เทาโทเมอร์ทั้งหมด 4 ตัว คือ P1, P2, P3 และ P4 กำหนดเป็น 6-Hydroxy-1H- [1,3,5] Triazine-2-one 4-Hydroxy-5H- [1,3,5] Triazine-2-one 4-Hydroxy-1H-[1,3,5] Triazine-2-one และ [1,3,5] Triazine-2,4-diol ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 2.12 หลังจากนั้นนำมาคำนวณทฤษฎีการเปลี่ยนสถานะเพื่อหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา โดยจะแทนที่ไฮโดรเจนกับ C6 ด้วยหมู่แทนที่ (Substituents) เพื่อทำความเข้าใจอิทธิพลที่มีต่อจลนศาสตร์ และอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเทาโทเมอร์ไรเซชัน จากงานวิจัยพบว่าทุกองค์ประกอบย่อยที่ตรวจสอบช่วยเพิ่มค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเทาโทเมอร์ R ในทุกระบบมีความเสถียรที่สุด และ P2 มีความเสถียรน้อยที่สุด [11]



รูปที่ 2.12 ปฏิกริยาไฮโดรเจนอะตอม - อินอล เทาโทเมอร์ไรเซชัน

2.8.9 Bing-Yin Wang และคณะ ศึกษาเกี่ยวกับการทดลอง และแบบจำลองการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่ำของไตรเมทิลเบนซีนในช่วงอุณหภูมิ 700 – 1100 เคลวิน ที่ความดันบรรยากาศ ภายใต้สภาวะผสมเชื้อเพลิง (Fuel – lean) และอัตราส่วนของปริมาณสารสัมพันธ์ โดยค่าคงที่อัตราของการสลายตัวไตรเมทิลเบนซีน และปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน (Metathesis reactions) ถูกคำนวณด้วยวิธี CBS – Q3 ที่ใช้ใน Gaussian 09 โดยการคำนวณทางเคมีควอนตัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และผลการทดลองแบบจำลองของไตรเมทิลเบนซีนถูกพัฒนาขึ้น เพื่อจำลองลักษณะออกซิเดชันของไตรเมทิลเบนซีน และการก่อตัวของสารมัธยันตร์ในอุณหภูมิต่ำ [12]

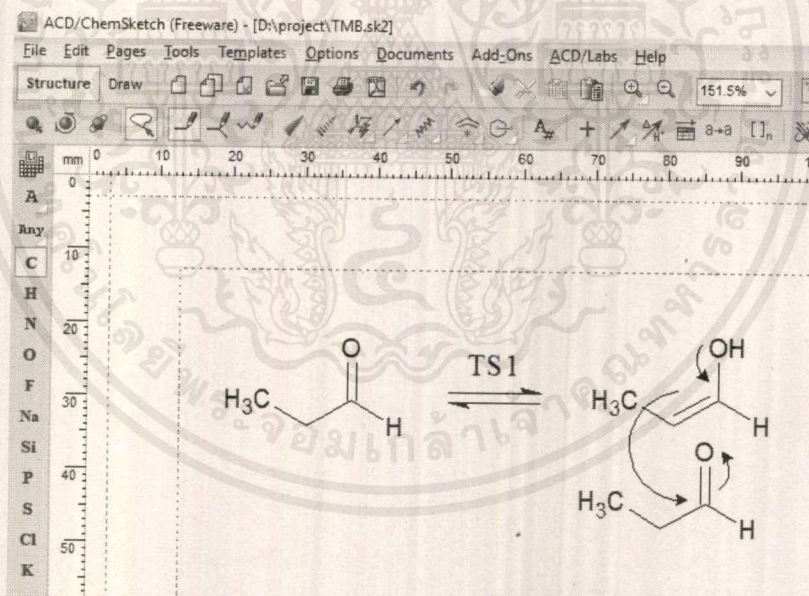
2.8.10 กรรพ อินทรกำแหง และคณะ ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในการเปลี่ยนจากอะซิโตนเป็นสารอะโรมาติกผ่านปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ได้ทำการศึกษาในหลาย ๆ ตัวแปร ซึ่งได้แก่ เวลาสัมผัส ชนิดของแก๊ส และผลของการเติมโลหะแก่ลีสัมที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน ทำการทดลองโดยใช้ชุดทำปฏิกิริยาที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง (Fixed – bed) ในสภาวะที่มีความดันเป็นเวลา 7 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าสารที่ผลิตได้นั้นประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอน C5 – C8 เบนซีน โทลูอิน เอทิลเบนซีน ไซลีน และไฮโดรคาร์บอน C94 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเกิดจากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นแอลดอล (Aldol product) เกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชัน และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ได้เป็นสารอะโรมาติกซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 สามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชันได้ดีกว่าปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันด้วยเหตุผลนี้จึงทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอน C5 – C8 เป็นจำนวนมาก และพบว่าการเติมโลหะแก่ลีสัมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะช่วยเร่งปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ในการผลิตสารอะโรมาติกโดยที่ปริมาณโลหะแก่ลีสัมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักนั้น สามารถให้ค่าการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ (Selectivity) อะโรมาติกได้สูงถึงร้อยละ 94 [13]

## บทที่ 3

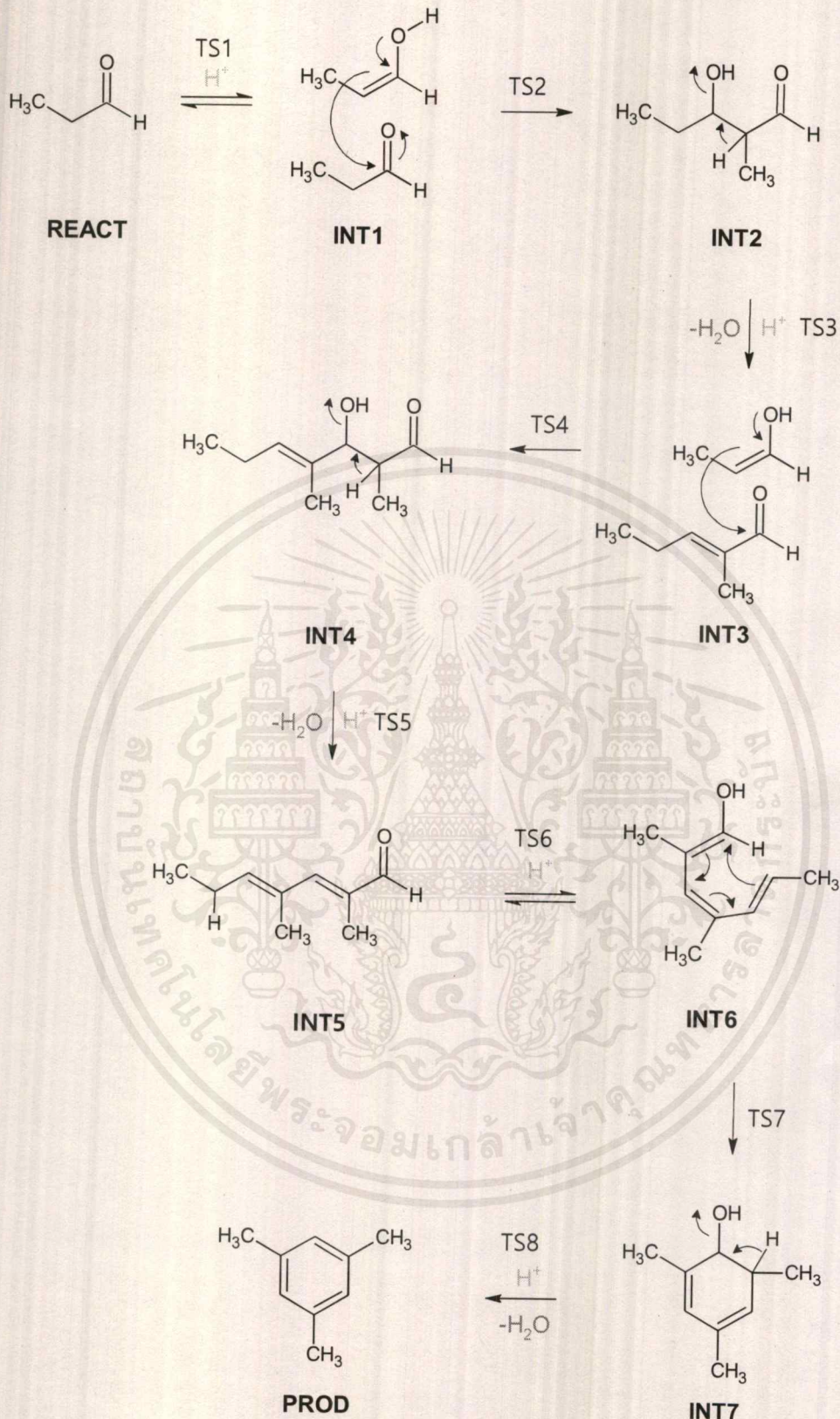
# วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยา

การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาระหว่างโพรพานาลกับโพรพีนอลที่เป็นไปได้ 2 มิติ จากโปรแกรม Advanced Chemistry Development (ACD/ChemSketch) แสดงดังรูปที่ 3.1 เป็นการออกแบบกลไกของปฏิกิริยาต่าง ๆ คือ ปฏิกิริยาเทโทเมอร์ซิม ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดน-เซชัน ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน โดยการคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.2 เริ่มตั้งแต่การออกแบบสารตั้งต้น (Reactant : REACT) สารมัธยันตร์ (Intermediate : INT) และสารผลิตภัณฑ์ (Product : PROD) ซึ่งเป็นการคาดการณ์การเกิดปฏิกิริยาในเบื้องต้น โดยอาศัยความรู้ทางด้านเคมีอินทรีย์ไม่ว่าจะเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โครงสร้างของอะตอม มุมพันธะระหว่างอะตอมรวมถึงผลของความเกะกะ (Steric effect) เพื่อให้การคาดการณ์กลไกการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างถูกต้องมากที่สุด



รูปที่ 3.1 การคาดการณ์กลไกของปฏิกิริยาจากโปรแกรม ACD/ChemSketch

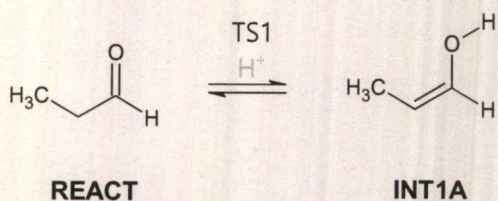


รูปที่ 3.2 กลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีนโดยผ่านแอลดอล [1]

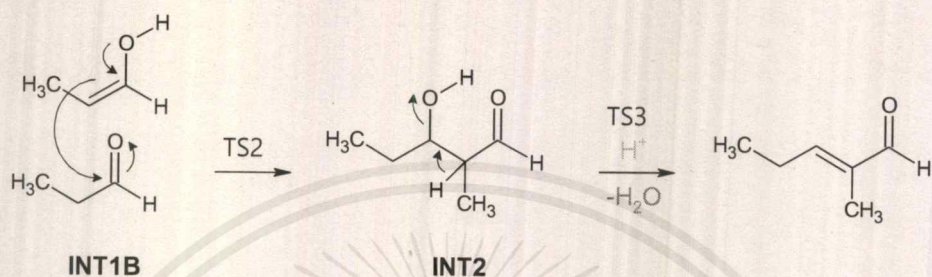
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 3.2 เป็นกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่จำลองจากกลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีนโดยผ่านแอลคอลลี โดย Hoang T.Q. และคณะ [1] ในการศึกษาได้ทำการแบ่งขั้นตอนของกลไกปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน เนื่องจากมีจำนวนอะตอมไม่เท่ากันจากการเติมโพรพานาล และการไล่ น้ำ ออก โดยขั้นตอนที่ 1 มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 17 อะตอม ประกอบด้วย REACT TS1 และ INT1A ขั้นตอนที่ 2 มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 27 อะตอม ประกอบด้วย INT1B TS2 INT2 TS3 และ INT3A และขั้นตอนที่ 3 มีจำนวนอะตอมทั้งหมด 34 อะตอม ประกอบด้วย INT3B TS4 INT4 TS5 INT5 TS6 INT6 TS7 INT7 และ PROD โดยอธิบายกลไกการเกิดไตรเมทิลเบนซีนโดยผ่านแอลคอลลีได้ 3 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

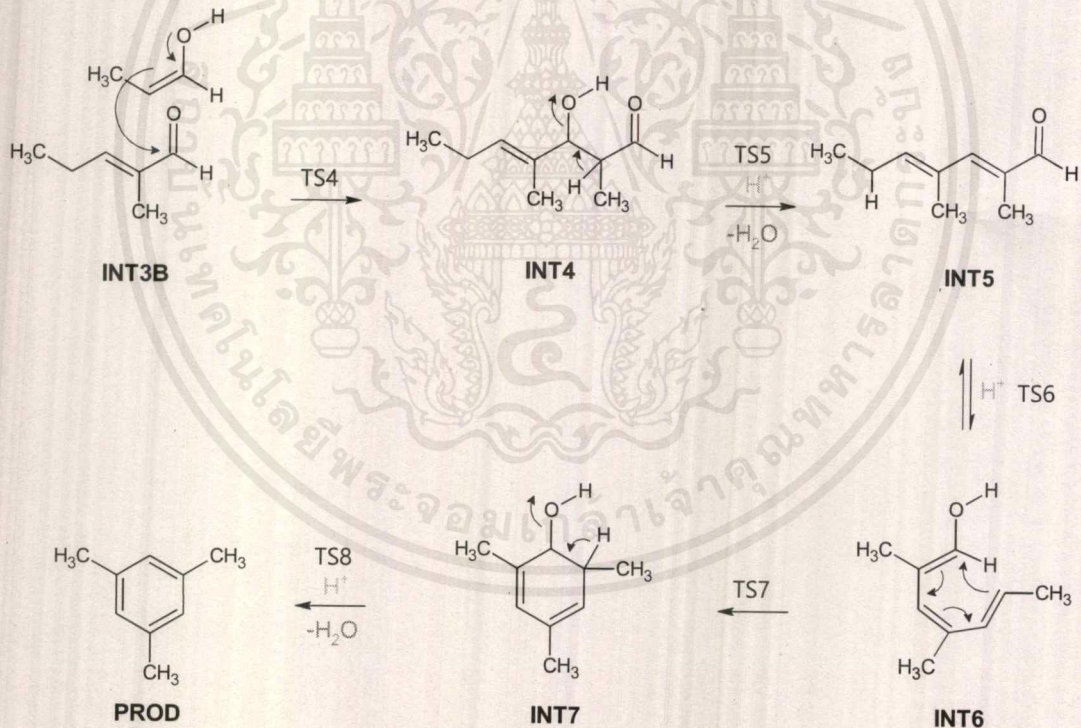
- ขั้นตอนที่ 1 เริ่มต้นจาก Propanal (REACT) เกิดปฏิกิริยาเทาโทเมอริซึมเป็น (Z)-1-Propenol (INT1A) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT เป็น INT1A จะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชันคือ TS1 ดังแสดงในรูปที่ 3.3
- ขั้นตอนที่ 2 นำ INT1A มาเติมโพรพานาลอีก 1 โมเลกุล (INT1B) จากนั้น INT1B เกิดปฏิกิริยาแอลคอลลีคอนเดนเซชันเป็น 3-Hydroxy-2-methylpentanal (INT2) โดยระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1B เป็น INT2 จะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน คือ TS2 หลังจากนั้น INT2 เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็น (2E)-2-Methyl-2-pentenal (INT3A) ซึ่งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจาก INT2 เป็น INT3A จะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชันคือ TS3 ดังแสดงในรูปที่ 3.4
- ขั้นตอนที่ 3 นำ INT3A มาเติมโพรพินอลอีก 1 โมเลกุล (INT3B) ทำให้เกิดเป็น (4E)-3-Hydroxy-2,4-dimethyl-4-heptenal (INT4) โดยจะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน TS4 หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยา INT4 เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็น (2E,4E)-2,4-Dimethyl-2,4-heptadienal (INT5) ที่เกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน TS5 จากนั้น INT5 จะเริ่มมีการปิดวงเป็น 2,4-Dimethyl-1,3,5-heptatrienol (INT6) จะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน คือ TS6 โดย INT6 เกิดปฏิกิริยาปิดวงเป็น 2,4,6-Trimethyl-2,4-cyclohexadienol (INT7) ที่เกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน TS7 จากนั้น INT7 เกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันเป็น Trimethylbenzene (PROD) ซึ่งจะเกิดผ่านสภาวะทรานซิชัน TS8 ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 1



รูปที่ 3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 2



รูปที่ 3.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนที่ 3

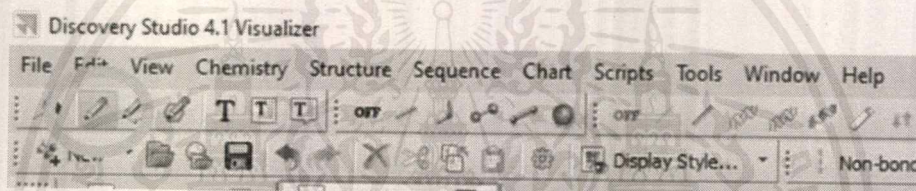
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ

การสร้างแบบจำลอง 3 มิติ โดยใช้โปรแกรม Discovery Studio 4.1 Client หรือ DSV ดังรูปที่ 3.6 เป็นการสร้างโครงสร้างทางเคมีจากการคาดการณ์ที่แสดงดังรูปที่ 3.2 เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณ DFT โครงสร้างทางเคมี 3 มิติ ทั้งหมด 11 โครงสร้างของสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ และสารผลิตภัณฑ์ ได้แก่ REACT INT1A INT1B INT2 INT3A INT3B INT4 INT5 INT6 INT7 และ PROD โดยมีวิธีการสร้างโครงสร้าง 3 มิติ ดังนี้



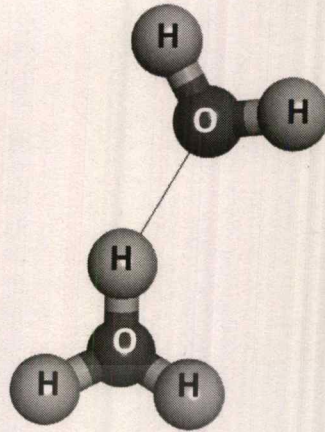
รูปที่ 3.6 โปรแกรม DSV



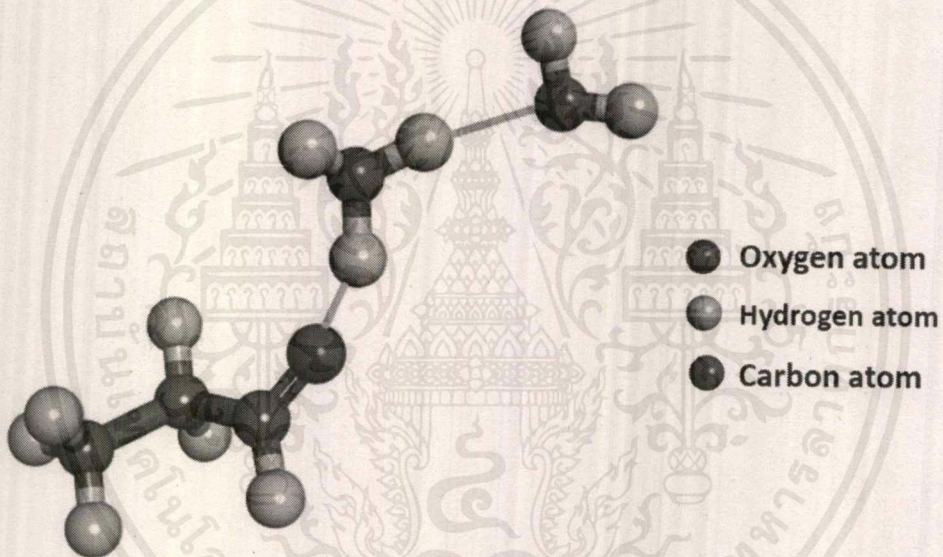
รูปที่ 3.7 แถบเครื่องมือ Sketch จากโปรแกรม DSV

- 1) เลือกเครื่องมือ Sketch บนแถบเครื่องมือ ดังรูปที่ 3.7 เพื่อสร้างไฮโดรเนียมไอออน
- 2) เลือกเครื่องมือ Sketch บนแถบเครื่องมือ แล้วสร้างให้ได้โครงสร้างตามรูป 3 มิติ ของโครงสร้างสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ และสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดตามต้องการ
- 3) คลิกเมาส์ขวาบนอะตอมที่ต้องการแล้วเลือกคำสั่ง Element เพื่อทำการเปลี่ยนอะตอมของธาตุให้ได้ตามโครงสร้าง 3 มิติ
- 4) เมื่อได้โครงสร้างที่ต้องการแล้ว ทำการเลือกทั้งหมดโดยการกดคีย์ลัด Ctrl+A ที่แป้นพิมพ์ จากนั้นเลือกคำสั่ง Clean Geometry บนแถบเครื่องมือด้านบน เพื่อปรับโครงสร้างให้เหมาะสมที่สุด
- 5) บันทึกไฟล์เป็นนามสกุล .mol2
- 6) ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1) – 4) กับโครงสร้างที่เหลือทั้งหมด

ในการเกิดปฏิกิริยาเทาโทเมอริซึม ปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชัน ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันโดยใช้ไฮโดรเนียมไอออน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะมีการแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton transfer) ซึ่งก็คือ H แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 การเกิดปฏิกิริยามีการแลกเปลี่ยนโปรตอน ซึ่งก็คือ H



รูปที่ 3.9 ตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT

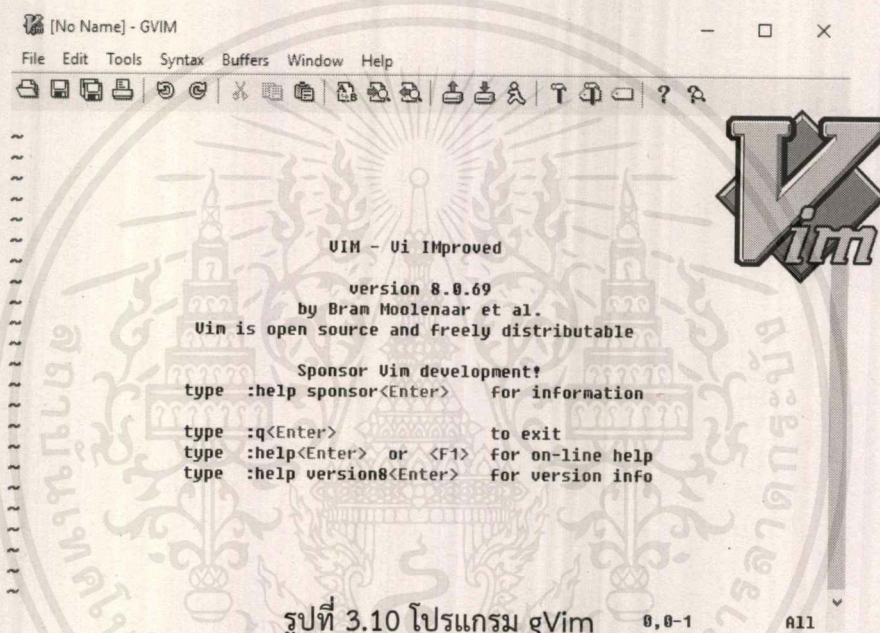
จากรูปที่ 3.9 เป็นตัวอย่างการสร้างโครงสร้าง 3 มิติของ REACT โดยเส้นสีส้ม หมายถึงความยาวพันธะระหว่างอะตอม 2 อะตอม จากรูปแสดงถึงความยาวพันธะของอะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจน

### 3.3 การคำนวณโดยวิธีการ DFT

การคำนวณโดยวิธีการ DFT จะใช้คำสั่ง M06-2X ที่มีเบสิสเซตเป็น 6-31G\*

#### 3.3.1 การหาโครงสร้างสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ และสารผลิตภัณฑ์ที่เสถียรที่สุด

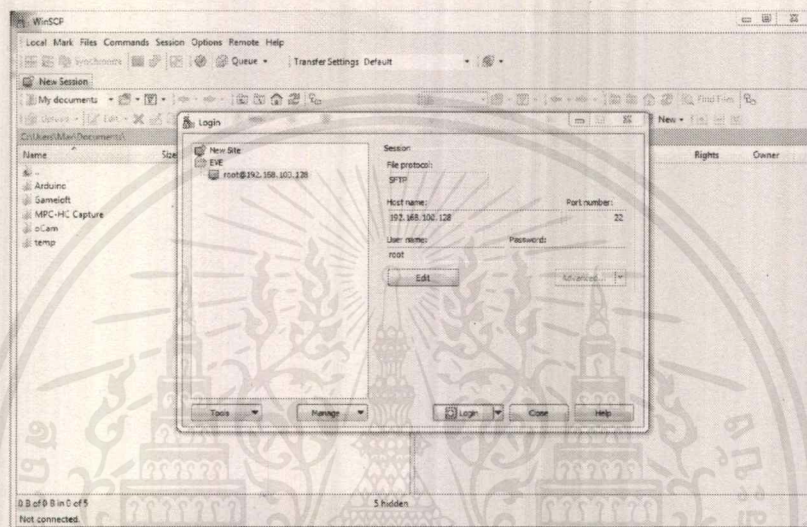
เมื่อได้ไฟล์โครงสร้าง 3 มิติ ทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ และสารผลิตภัณฑ์ที่บันทึกเป็นนามสกุล .mol2 เรียบร้อยแล้ว ทำการเปิดโปรแกรม gVimPortable (gVim) ดังรูปที่ 3.10 เพื่อบันทึกเป็นนามสกุล .gjf โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูปที่ 3.11



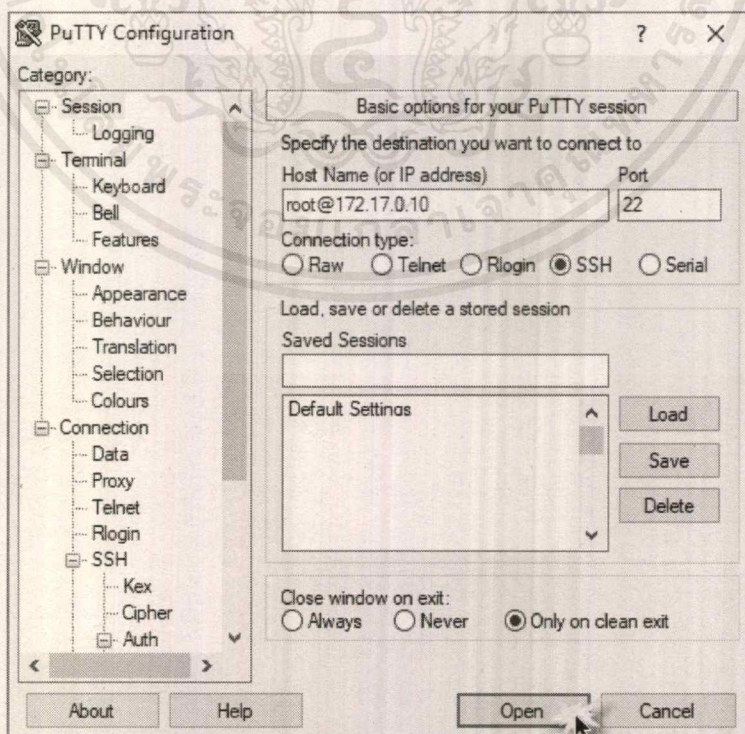
```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/6-31G* opt=(maxstep=5,maxcyc=200)
nosymm int=ultrafinegrid scf=(conver=7,xqc)
```

รูปที่ 3.11 คำสั่งสำหรับไฟล์ .gjf ที่ใช้ในการคำนวณ

ทำการอัปโหลดไฟล์ผ่านโปรแกรม WinSCP ดังรูปที่ 3.12 เพื่อนำไฟล์เข้าสู่ระบบการคำนวณทางคณิตศาสตร์ โดยสั่งการผ่านโปรแกรมชื่อว่า Putty ดังรูปที่ 3.13 ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้ล็อกอินเข้าสู่ระบบปฏิบัติการ Linux เริ่มจากการอัปโหลดไฟล์ไปเก็บไว้ในโฟลเดอร์ที่ต้องการ จากนั้นล็อกอินเข้าสู่ระบบโดยใช้ Putty เปิดโฟลเดอร์ที่เก็บไฟล์นามสกุล .gif ไว้ แล้วทำการคำนวณโดยใช้คำสั่ง `nohup g09 <ชื่อไฟล์.gif> ชื่อไฟล์ .log &` เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เสถียร และเหมาะสมที่สุด (Optimized structure)



รูปที่ 3.12 โปรแกรม WinSCP



รูปที่ 3.13 โปรแกรม Putty

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อโปรแกรมคำนวณโครงสร้างเสร็จสมบูรณ์แล้ว ทำการเปิดไฟล์ .log แล้วเลื่อนไปท้ายสุดของไฟล์หากปรากฏคำว่า Error termination แสดงว่าการคำนวณไม่สมบูรณ์อาจเนื่องมาจากคำสั่งในการคำนวณไม่ถูกต้อง ประจุของโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง รวมถึงมุมพันธะเป็น 180 องศา ซึ่งหากท้ายไฟล์ปรากฏคำว่า Error termination ดังรูปที่ 3.14 ต้องทำการแก้ไขในต้นเหตุและส่งคำนวณต่อไปอีกครั้งหนึ่ง แต่หากท้ายไฟล์ .log ปรากฏคำว่า Normal termination ดังรูปที่ 3.15 ซึ่งแสดงถึงการคำนวณเสร็จสมบูรณ์ โดยโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณสามารถตรวจสอบจากไฟล์ output โดยมีค่าการสั่นของอะตอม (Vibration mode) ที่มีค่าติดบวกทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 3.16 จากนั้นให้ทำการอัปโหลดไฟล์ .log ผ่านโปรแกรม WinSCP เพื่อนำไฟล์มายังคอมพิวเตอร์ จากนั้นทำการตรวจสอบโครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ สามารถตรวจสอบโดยใช้โปรแกรม Gview ดังรูปที่ 3.17 เพื่อตรวจสอบโครงสร้างในรอบสุดท้ายที่มีพลังงานต่ำที่สุด แสดงเป็นโครงสร้างที่ถูกต้องหรือไม่ถูกต้อง โดยสามารถตรวจสอบได้จากความยาวพันธะ และตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา หากโครงสร้างถูกต้องให้เก็บข้อมูล และรวบรวมข้อมูลเก็บไว้ เพื่อทำการวิเคราะห์ผลการคำนวณต่อไป

```
Error termination via Lnkle in /usr/local/g09d01/g09/1103.exe at Tue Aug 13 13:45:02 2019.
Job cpu time:      0 days  8 hours  0 minutes 19.3 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=      25 Int=      0 D2E=      0 Chk=      5 Scr=      1
```

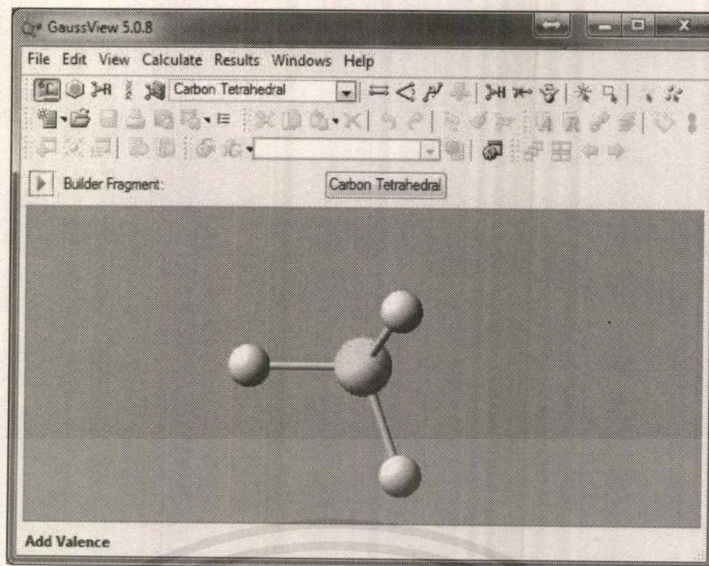
รูปที่ 3.14 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Error termination

```
Job cpu time:      0 days  8 hours 13 minutes  0.9 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=      25 Int=      0 D2E=      0 Chk=      5 Scr=      1
Normal termination of Gaussian 09 at Wed Aug 14 15:44:45 2019.
```

รูปที่ 3.15 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination

	A	A	A
Frequencies --	26.2690	39.0901	64.4665
Red. masses --	3.5116	4.2759	4.1446
Frc consts --	0.0014	0.0038	0.0101
IR Inten --	7.4920	0.7393	0.5020

รูปที่ 3.16 ไฟล์ output ที่มีค่าการสั่นของอะตอมติดบวกทั้งหมด



รูปที่ 3.17 โปรแกรม Gview

### 3.3.2 การหาโครงสร้างสถานะทรานซิชัน (Transition state structure : TS)

ในการหาโครงสร้างสถานะทรานซิชันนั้นเป็นการหาโครงสร้างที่มีพลังงานสูง เช่น จากรูปที่ 3.2 TS1 หมายถึงโครงสร้างที่ไม่ใช่โครงสร้าง REACT และไม่ใช่โครงสร้าง INT1 ซึ่งเป็นสถานะที่มีพลังงานสูง ดังนั้นในการหาสถานะทรานซิชัน ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์แล้วก่อน กล่าวคือ ถ้าต้องการหา TS1 ต้องได้โครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์แล้วของ INT1 หรือ REACT แล้วทำการปรับแต่งโครงสร้างของสารให้กลายเป็นโครงสร้างของสถานะทรานซิชัน โดยอาศัยความรู้เรื่องมุมของพันธะ ระยะห่างระหว่างพันธะเมื่อเกิดการสร้างพันธะ หรือสลายพันธะ ความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอน (Electronegativity) ของธาตุแต่ละอะตอม เพื่อใช้ในการเลือกตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยา (Selectivity) กับโครงสร้างในแต่ละขั้นของสถานะทรานซิชัน โดยใช้โปรแกรม DSV ในการเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสถานะทรานซิชัน เมื่อได้โครงสร้างสถานะที่สมบูรณ์แล้วให้จัดเก็บเป็นไฟล์ .mol2 เรียบร้อยแล้ว ทำการเปิดโปรแกรม gVim เพื่อบันทึกเป็นนามสกุล .gif โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูปที่ 3.18 และ 3.19 ที่โปรแกรมสามารถอ่านได้ ทำการอัปโหลดไฟล์ผ่านโปรแกรม WinSCP เพื่อนำไฟล์เข้าสู่ระบบการคำนวณทางคณิตศาสตร์ โดยสั่งการผ่านโปรแกรมชื่อว่า Putty ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้ล็อกอินเข้าสู่ Linux เริ่มจากการอัปโหลดไฟล์ไปเก็บไว้ในโฟลเดอร์ที่ต้องการเก็บไว้ จากนั้นล็อกอินเข้าสู่ระบบโดยใช้ Putty เปิดโฟลเดอร์ที่เก็บไฟล์นามสกุล .gif ไว้ แล้วทำการสร้างไฟล์ input เพื่อใช้ในการคำนวณสถานะทรานซิชัน โดยการสร้างไฟล์ .gif ในการคำนวณสถานะทรานซิชัน ต้องมีไฟล์ 2 ไฟล์ ดังนี้

ไฟล์ที่ 1 ไฟล์ความถี่ (Frequency : Freq) โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่ง ดังรูปที่ 3.18 ตั้งชื่อไฟล์นี้โดยใช้ชื่อ (ชื่อไฟล์)\_freq.gif

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/6-31G* freq=noraman
nosymm int=ultrafinegrid scf=(conver=7,xqc)
```

รูปที่ 3.18 ไฟล์คำสั่ง Frequency

ไฟล์ที่ 2 ไฟล์ของค่าที่เหมาะสม (Optimization : Opt) โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่ง ดังรูปที่ 3.19 ตั้งชื่อไฟล์นี้โดยใช้ชื่อ (ชื่อไฟล์)\_opt.gif

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/6-31G*
opt=(ts,readfc,noeigentest,maxstep=3,maxcyc=50)
nosymm int=ultrafinegrid scf=(conver=7,xqc)
```

รูปที่ 3.19 ไฟล์คำสั่ง Optimization

โดยชื่อไฟล์นามสกุล .chk ของทั้ง 2 ไฟล์ต้องเป็นชื่อเดียวกัน เมื่อได้ไฟล์ freq.gif และ opt.gif แล้วทำการสร้างไฟล์ที่ประกอบด้วยคำสั่ง ดังรูปที่ 3.20 โดยพิมพ์ vi (ชื่อ) และพิมพ์คำว่า :wq เพื่อทำการบันทึกคำสั่ง จากนั้นใช้คำสั่งดังรูปที่ 3.21 เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดเสถียร และเหมาะสมที่สุด (Optimized structure)

```
g09 <ชื่อไฟล์_freq.gjf> ชื่อไฟล์_freq.log
g09 <ชื่อไฟล์_opt.gjf> ชื่อไฟล์_opt.log
```

รูปที่ 3.20 คำสั่งสำหรับส่งคำนวณหาโครงสร้างสภาวะทรานซิชั่น

```
chmod a+x (ชื่อ)
nohup ./(ชื่อ) &
```

รูปที่ 3.21 คำสั่งเพื่อส่งวิเคราะห์ผลการคำนวณ

เมื่อโปรแกรมคำนวณโครงสร้างเสร็จสมบูรณ์แล้ว ให้ทำการเปิดไฟล์ freq.log และ opt.log แล้วเลื่อนไปท้ายสุดของไฟล์หากปรากฏคำว่า Error termination แสดงว่าการคำนวณไม่สมบูรณ์อาจเนื่องมาจากคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง ประจุของโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณไม่ถูกต้อง รวมถึงมุมพันธะเป็น 180 องศา ซึ่งหากท้ายไฟล์ปรากฏคำว่า Error termination ต้องทำการแก้ไขในต้นเหตุและส่งคำนวณต่อไปอีกครั้งหนึ่ง แต่หากท้ายไฟล์ .log ปรากฏคำว่า Normal termination แสดงว่าการคำนวณเสร็จสมบูรณ์ให้ทำการอัปโหลดไฟล์ .log ผ่านโปรแกรม WinSCP เพื่อนำไฟล์มายังคอมพิวเตอร์ จากนั้นทำการตรวจสอบโครงสร้างที่คำนวณเสร็จสมบูรณ์ สามารถตรวจสอบโดยใช้โปรแกรม Gview โดยตรวจสอบไฟล์ freq.log เลือกคำสั่ง Vibration mode เพื่อดูการสั่น และการเคลื่อนที่ของอะตอมโดยถูกต้องหรือไม่ สามารถเป็นสภาวะทรานซิชั่นได้หรือไม่ หากพบว่าไฟล์ freq.log นั้นมีการสั่น หรือการเคลื่อนที่ไปในทิศทางที่ไม่ถูกต้อง ต้องปรับโครงสร้างแล้วส่งคำนวณอีกครั้งจนได้ไฟล์ที่สมบูรณ์ และสิ่งสำคัญในการยืนยันโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณเป็นสภาวะทรานซิชั่นนั้นการตรวจสอบจากไฟล์ output ของไฟล์ Frequency โดยใช้คำสั่ง Vibration mode ซึ่งจะต้องมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่าเท่านั้น แสดงดังรูปที่ 3.22 การสั่นของอะตอมและทิศทาง การเข้าทำปฏิกิริยาต้องถูกต้องตามกลไก หากตรวจสอบแล้วพบว่าไฟล์ freq.log นั้นถูกต้องทำการเก็บข้อมูลทั้งไฟล์ freq.log และไฟล์ opt.log เพื่อทำการวิเคราะห์ผลการคำนวณต่อไป

	A	A	A
Frequencies	-- -269.7072	30.8904	56.0627
Red. masses	-- 6.5119	3.2604	3.6590
Frc consts	-- 0.2791	0.0018	0.0068
IR Inten	-- 332.1262	0.1031	3.5447

รูปที่ 3.22 Vibration mode ในไฟล์ Frequency จะต้องมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า

### 3.3.3 การคำนวณหาค่าพลังงาน Single point (Single point energy : SPE)

นำไฟล์โครงสร้าง 3 มิติทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ สารผลิตภัณฑ์ และโครงสร้างสมภาวะทรานซิชันที่เสถียร มาบันทึกเป็นนามสกุล .mol2 เรียบร้อยแล้ว ทำการเปิดโปรแกรม gVim ดังรูปที่ 3.7 เพื่อบันทึกเป็นนามสกุล .gjf โดยใช้หัวไฟล์ที่มีคำสั่งดังรูป 3.23 เพื่อเปรียบเทียบระหว่างค่าพลังงานของโครงสร้างที่เสถียร (Optimized energy : OPT) กับค่า SPE

```
%chk=(ชื่อไฟล์).chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/6-311+g**
nosymm int=ultrafinegrid scf=(conver=7,xqc)
```

รูปที่ 3.23 คำสั่งสำหรับส่งคำนวณหาค่า SPE

คำสั่งดังรูปที่ 3.23 เป็นคำสั่งสำหรับส่งคำนวณหาค่า SPE โดยวิธี DFT ที่มีเบสิสเซต 6-311+G\*\* เพื่อที่จะศึกษาผลของเบสิสเซตที่มีต่อโครงสร้างและค่าพลังงาน

ทำการอัปโหลดไฟล์ผ่านโปรแกรม WinSCP ดังรูปที่ 3.9 เพื่อนำไฟล์เข้าสู่ระบบการคำนวณทางคณิตศาสตร์ โดยสั่งการผ่านโปรแกรมชื่อว่า Putty ดังรูปที่ 3.10 ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้ล็อกอินเข้าสู่ Linux เริ่มจากการอัปโหลดไฟล์ไปเก็บไว้ในโฟลเดอร์ที่ต้องการเก็บไว้ จากนั้นล็อกอินเข้าสู่ระบบโดยใช้ Putty เปิดโฟลเดอร์ที่เก็บไฟล์นามสกุล .gjf ไว้ แล้วทำการคำนวณโดยใช้คำสั่ง `nohup g09 <ชื่อไฟล์.gjf> >ชื่อไฟล์.log &` เพื่อใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เสถียร และเหมาะสมที่สุด

เมื่อโปรแกรมคำนวณโครงสร้างเสร็จสมบูรณ์แล้ว ทำการเปิดไฟล์ .log ปรากฏคำว่า Normal termination และค่า SPE ดังรูปที่ 3.24 ซึ่งแสดงถึงการคำนวณเสร็จสมบูรณ์ ทำการเปิดไฟล์ .log แล้วเลื่อนไปท้ายสุดของไฟล์ .log ปรากฏคำว่า Basis function ดังรูปที่ 3.25 เพื่อศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการคำนวณระหว่างเบสิสเซต 6-31G\* และ 6-311+G\*\* จากนั้นให้เก็บข้อมูล และรวบรวมข้อมูลเก็บไว้ เพื่อทำการแปรผลต่อไป

```

special59@Cork:~/chananya:egrep 'SCF Done|Step n|YES|NO |Predicted change|termin
ation' react_sp.log
SCF Done: E(RM062X) = -346.328343244 A.U. after 11 cycles
Normal termination of Gaussian 09 at Fri Feb 21 12:45:14 2020.

```

รูปที่ 3.24 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Normal termination และ ค่า SPE

```

Standard basis: 6-311+G(d,p) (5D, 7F)
Ernie: Thresh= 0.10000D-02 Tol= 0.10000D-05 Strict=F.
198 basis functions, 304 primitive gaussians, 204 cartesian basis functions
26 alpha electrons 26 beta electrons
nuclear repulsion energy: 246.2575135300 Hartrees

```

รูปที่ 3.25 ไฟล์ output ปรากฏคำว่า Basis function



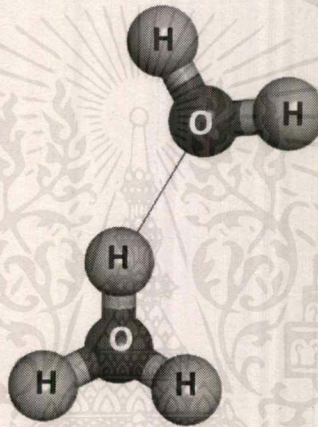
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 ตำแหน่งที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยา

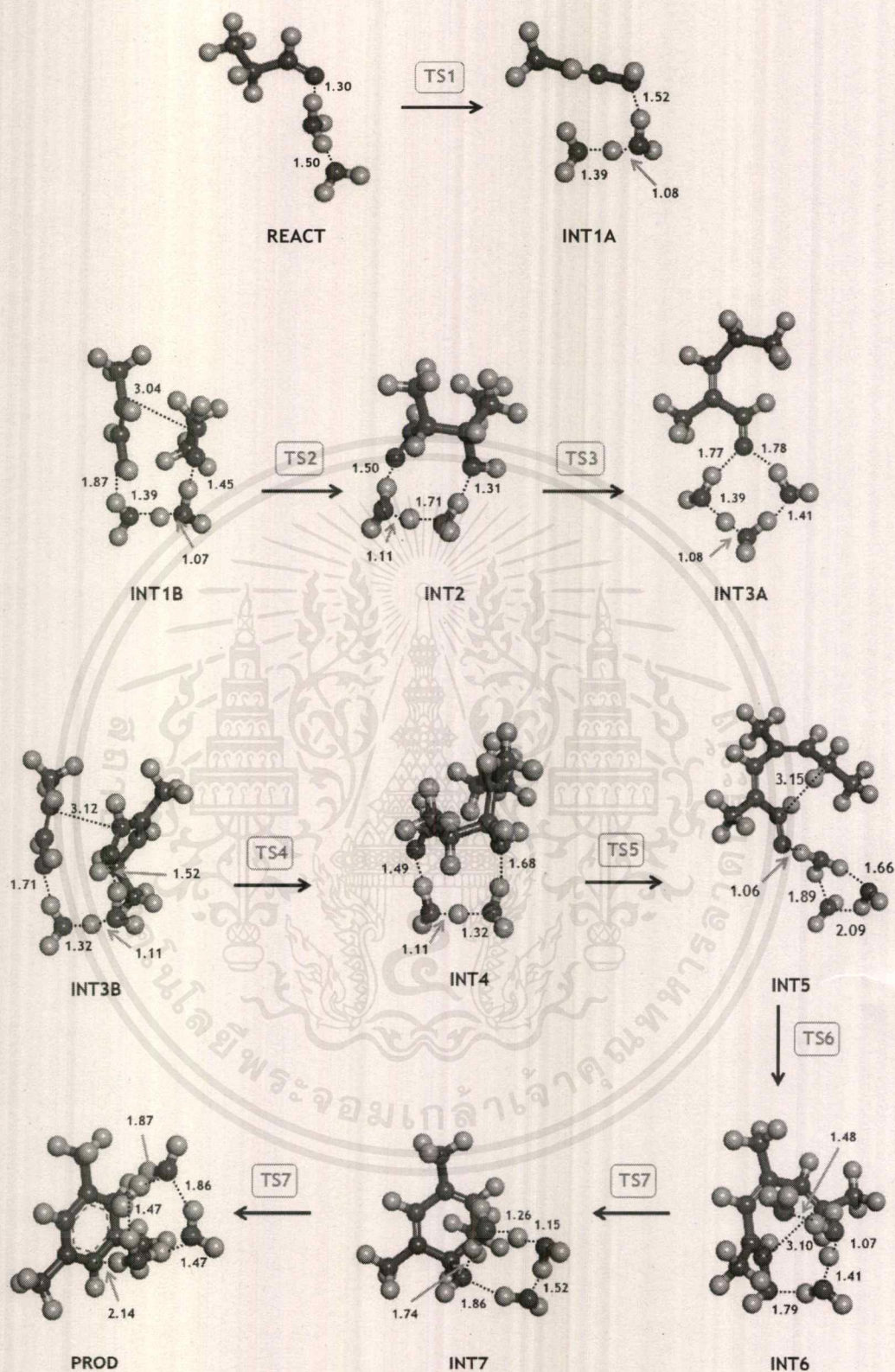
ปฏิกิริยาเทาโทเมอริซึม ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน จะเกิดปฏิกิริยาบริเวณที่เป็นอะตอมไฮโดรเจนจากโครงสร้างไฮโดรเนียมไอออน จะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันบริเวณอะตอมไฮโดรเจน อะตอมออกซิเจนจากโครงสร้างของน้ำ 1 โมเลกุล และเกิดการแลกเปลี่ยนโปรตอนที่บริเวณอะตอมไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 โครงสร้างไฮโดรเนียมไอออนและน้ำ 1 โมเลกุล

#### 4.2 โครงสร้างตามกลไกของปฏิกิริยาจากการคำนวณ

การทำนายกลไกปฏิกิริยา ดังรูปที่ 3.2 เป็นการทำนายกลไกของปฏิกิริยาที่ถูกต้องโดยยืนยันได้จากการคำนวณด้วยวิธี DFT เพื่อหาโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุด เสถียร และเหมาะสมที่สุดของกลไกการเกิดปฏิกิริยาเทาโทเมอริซึม ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 โครงสร้างสารตัวกลางปฏิกิริยาเทโทเมอร์ซิซึม ปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชัน  
ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ปฏิกิริยาปิดวง และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 (Å)

PARAMETERS	STEP1			STEP2				
	REACT	TS1	INT1A	INT1B	TS2	INT2	TS3	INT3A
O1-H1	1.13	3.22	4.18	-	-	-	-	-
O1-H2	2.78	1.19	0.98	1.06	1.72	-	1.92	1.08
O1-H4	-	1.00	1.39	1.07	-	-	-	-
O1-H5	-	-	-	-	1.99	1.71	-	1.07
O1-H8	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H9	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H10	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H11	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H1	-	2.21	-	3.32	1.71	1.50	-	-
O2-H2	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H3	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H4	1.50	1.69	1.08	1.39	-	-	-	-
O2-H5	-	-	-	-	-	1.11	1.72	1.41
O2-H8	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H9	-	-	-	-	-	-	-	-
O3-H1	1.30	0.98	0.97	-	-	1.50	1.98	1.78
O3-H2	-	-	-	-	-	-	-	-
O3-H3	-	-	1.52	1.87	-	-	-	-
O3-H4	-	-	-	-	-	-	-	1.77
O3-H5	-	-	-	-	-	-	-	-
O3-H9	-	-	-	-	-	-	-	-
O4-H2	-	-	-	1.45	0.99	0.97	0.98	1.39
O4-H4	-	-	-	-	-	1.31	0.97	0.98
O4-H7	-	-	-	-	-	-	1.63	0.97
O5-H1	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H2	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H9	-	-	-	-	-	-	-	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ชั้นที่ 1 และชั้นที่ 2 (Å)  
(ต่อ)

PARAMETERS	STEP1			STEP2				
	REACT	TS1	INT1A	INT1B	TS2	INT2	TS3	INT3A
O5-H10	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H11	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H12	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-C5	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-H2	1.09	1.49	2.56	-	-	-	-	-
C1-C2	-	-	-	3.04	2.28	1.54	1.42	1.35
C2-C6	-	-	-	-	-	-	-	-
C3-C4	-	-	-	-	-	-	-	-
C5-H12	-	-	-	-	-	-	-	-
C5-C6	-	-	-	-	-	-	-	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ขั้นที่ 3 (Å)

PARAMETERS	STEP3										
	INT3B	TS4	INT4	TS5	INT5	TS6	INT6	TS7	INT7	TS8	PROD
O1-H1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H2	-	0.98	-	-	-	-	1.48	-	-	-	-
O1-H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H5	1.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H8	-	-	-	-	-	-	1.48	1.46	1.52	1.87	-
O1-H9	-	1.60	1.04	-	-	-	-	-	-	-	-
O1-H10	-	-	2.73	1.33	1.37	-	-	-	-	1.95	1.47
O1-H11	-	-	-	-	5.67	1.40	0.97	-	-	-	-
O2-H1	1.52	1.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H2	-	2.02	1.32	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H3	-	-	-	-	-	0.99	1.07	1.09	1.15	1.82	1.87
O2-H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H5	1.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O2-H8	-	-	-	1.54	1.66	1.57	-	-	-	-	-
O2-H9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.86
O3-H1	1.52	0.98	0.97	-	-	-	-	-	1.79	1.77	1.47
O3-H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O3-H3	-	-	-	1.95	2.08	1.74	1.41	1.37	1.26	1.77	-
O3-H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O3-H5	-	-	1.68	0.97	0.97	-	-	-	-	-	-
O3-H9	-	-	-	-	1.89	-	-	-	-	-	-
O4-H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O4-H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O4-H7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H1	-	-	-	-	-	-	1.79	1.77	1.74	0.98	1.04
O5-H2	1.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O5-H9	-	-	1.49	-	-	-	-	-	-	-	-

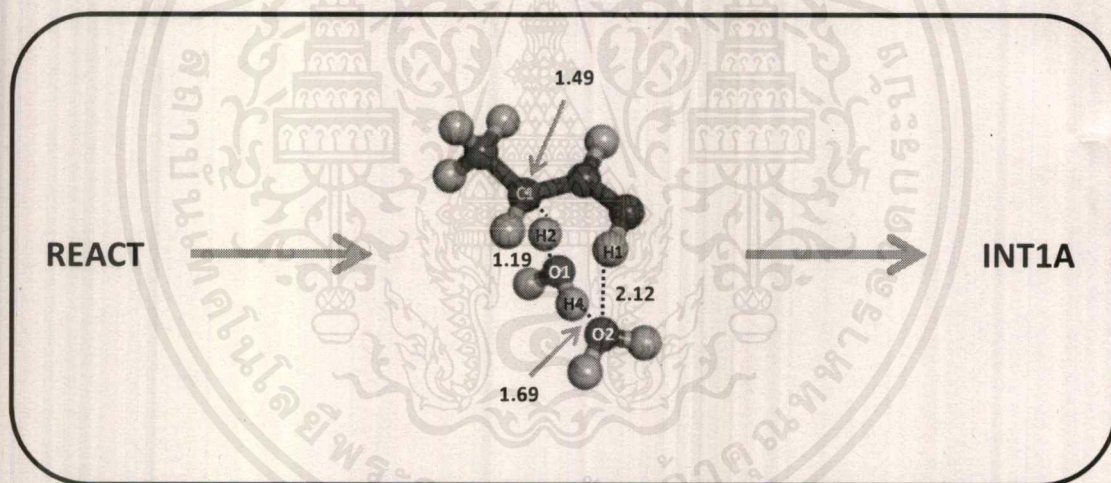
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ความยาวพันธะของโครงสร้างสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ขั้นที่ 3 (Å) (ต่อ)

PARAMETERS	STEP3										
	INT3B	TS4	INT4	TS5	INT5	TS6	INT6	TS7	INT7	TS8	PROD
O5-H10	-	-	-	-	1.06	0.97	-	-	-	-	-
O5-H11	-	-	-	-	-	-	-	1.83	1.86	-	-
O5-H12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.58	0.99
O5-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	1.47	2.24	3.10
C1-H1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-C2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-C6	-	-	-	-	1.50	1.39	1.34	-	-	-	-
C3-C4	3.12	2.01	1.54	1.40	1.36	-	-	-	-	-	-
C5-H12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.14
C5-C6	-	-	-	-	3.15	3.27	3.10	2.24	1.52	-	-

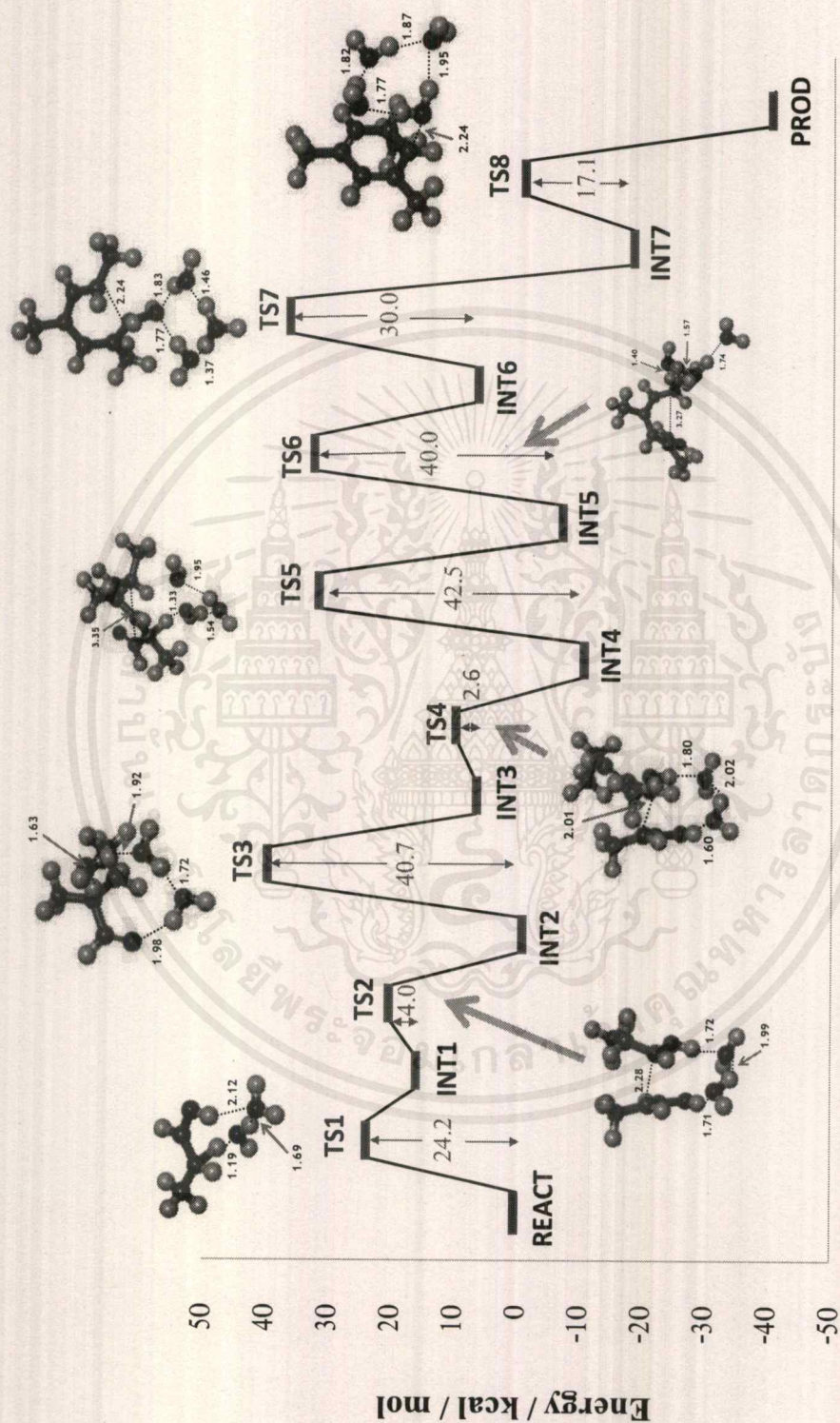
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 REACT ประกอบด้วยโมเลกุลของโพรพานาล 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งมีความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O3 กับอะตอมไฮโดรเจน H1 เท่ากับ 1.30 Å และความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H2 เท่ากับ 2.78 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS1 ดังรูปที่ 4.3 และได้เป็นโครงสร้าง INT1A เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย REACT โดยอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจน O3 ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ตึง H1 ของไฮโดรเนียมไอออน โดยเกิดปฏิกิริยาทาโทเมอริซึมกับไฮโดรเนียมไอออน หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O1 จะตึงอะตอมไฮโดรเจน H2 ของโพรพานาล กลายเป็นโพรพินอล หรือ INT1A เมื่อพิจารณา TS1 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H2 เท่ากับ 1.19 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H2 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง REACT แต่ยังไม่มีการสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS1 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT1A ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H2 เท่ากับ 0.98 Å โดยอะตอมออกซิเจน O1 ตึงอะตอมไฮโดรเจน H2 กลายเป็นโมเลกุลน้ำ ซึ่งจะได้ตั้งโครงสร้าง INT1A



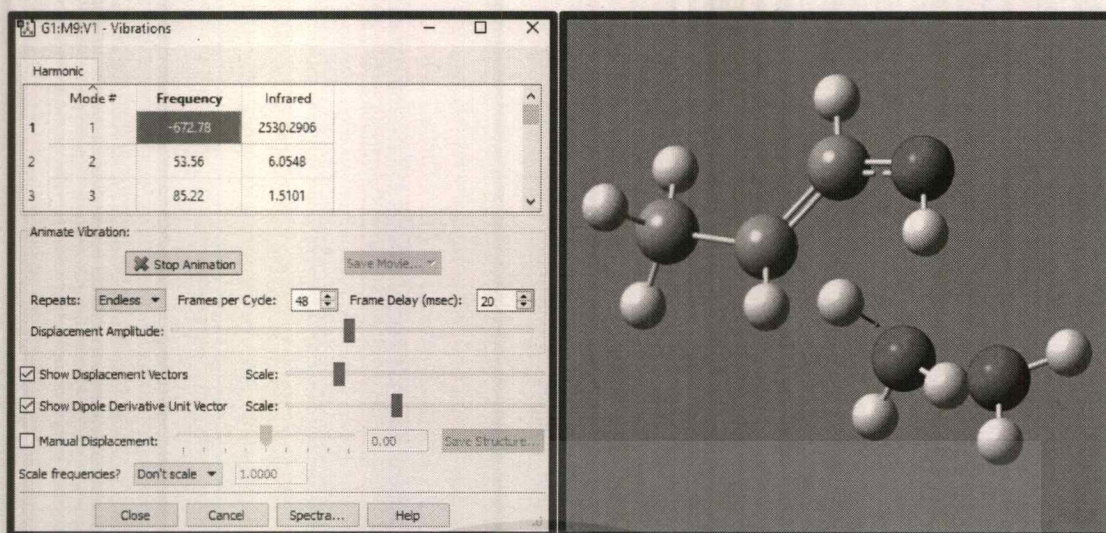
รูปที่ 4.3 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 1 (TS1)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT เป็น INT1A ต้องใช้พลังงาน 24.2 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานไม่สูง โดยสามารถยืนยันว่า TS1 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.5 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H2



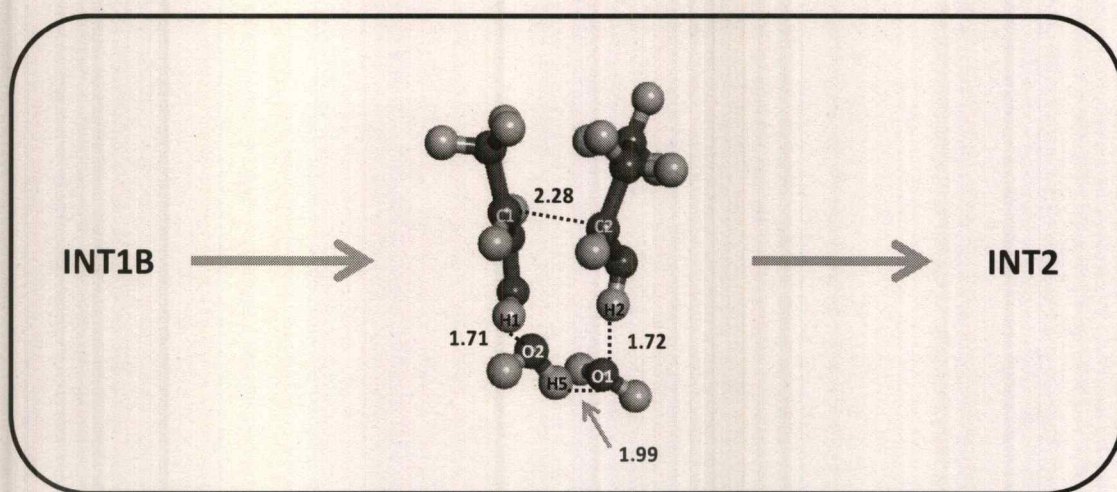
รูปที่ 4.4 แผนภาพพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซนชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



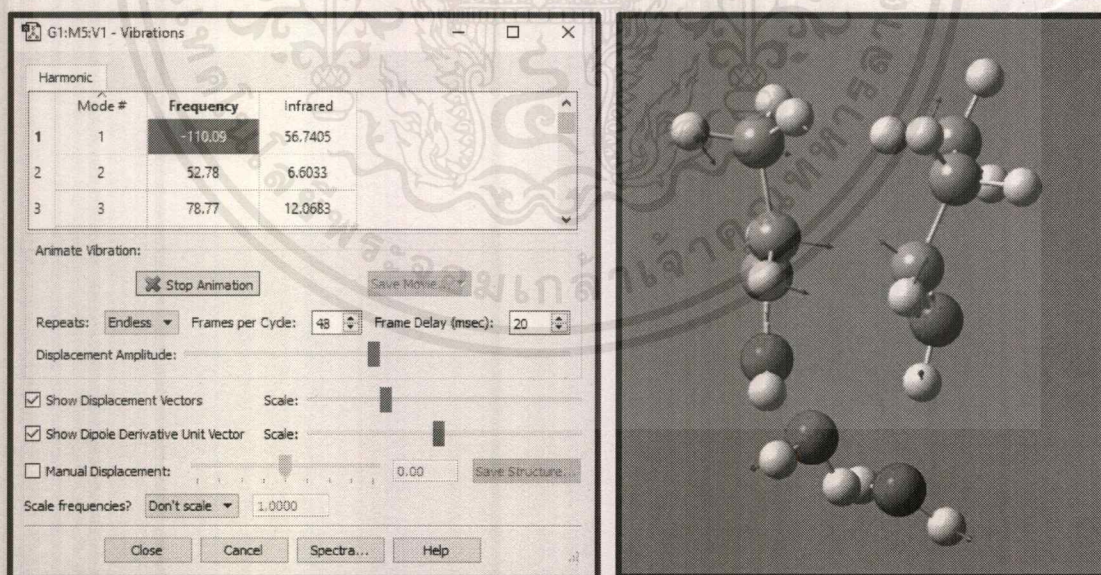
#### รูปที่ 4.5 การตรวจสอบ TS1 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

จากรูปที่ 4.2 INT1A มีการเติมโพพานาลเพิ่มเข้าไป 1 โมเลกุล เรียกว่า INT1B ประกอบด้วย โมเลกุลของโพพานาล 1 โมเลกุล INT1A 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 3.04 Å และความยาวพันธะไฮโดรเจน H1 กับอะตอมออกซิเจน O2 ของน้ำ เท่ากับ 3.32 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS2 ดังรูปที่ 4.6 และได้เป็นโครงสร้าง INT2 เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT1B ที่อะตอมไฮโดรเจน H2 ของไฮโดรเนียมไอออนจะถูกอะตอมออกซิเจน O4 ของ INT1B ดึงไฮโดรเจนไป ทำให้เกิดดีโลคาร์ไลต์ (Delocalized) มีอิเล็กตรอนเกินมา 1 คู่ ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงตำแหน่งคาร์บอนิล โดยเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O2 ของน้ำจะดึงอะตอมไฮโดรเจน H1 ของ INT1B กลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน เมื่อพิจารณา TS2 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 2.28 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 ชยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT1B และความยาวพันธะไฮโดรเจน H1 กับอะตอมออกซิเจน O2 ของน้ำ เท่ากับ 1.71 Å แต่ยังไม่มีการสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS2 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT2 โดยความยาวพันธะอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 1.54 Å และความยาวพันธะไฮโดรเจน H1 กับอะตอมออกซิเจน O2 ของน้ำ เท่ากับ 1.50 Å ซึ่งจะได้ดังโครงสร้าง INT2



รูปที่ 4.6 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 2 (TS2)

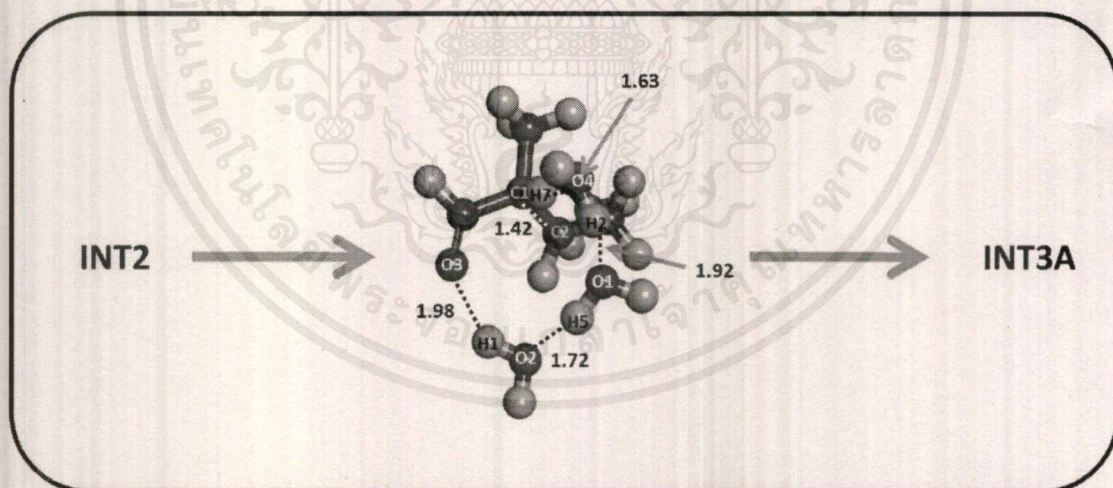
จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1B เป็น INT2 ต้องใช้พลังงาน 4.0 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานต่ำ ทำให้เกิด INT2 ได้ง่าย โดยจะมีการคายพลังงานออกมามาก เนื่องจากมีการสร้างพันธะเกิดขึ้น ทำให้พลังงานของ INT2 ที่ได้ออกมามีค่าต่ำกว่า INT1B โดยสามารถยืนยันว่า TS2 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.7 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2



รูปที่ 4.7 การตรวจสอบ TS2 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 INT2 ประกอบด้วยโมเลกุล INT2 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O4 กับอะตอมไฮโดรเจน H4 เท่ากับ 1.31 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 1.54 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS3 ดังรูปที่ 4.8 และได้เป็นโครงสร้าง INT3A เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT2 อะตอมออกซิเจน O4 ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน H4 ที่มาจากน้ำได้เป็นโมเลกุลของน้ำเกิดขึ้นแล้วหลุดออกไป เรียกว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O4 ของโมเลกุลน้ำจะดึงอะตอมไฮโดรเจน H7 ของโมเลกุล INT2 ออกไปกลายเป็นน้ำ ทำให้เกิดพันธะคู่บริเวณอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เมื่อพิจารณา TS3 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O4 กับอะตอมไฮโดรเจน H4 เท่ากับ 0.97 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมออกซิเจน O4 กับอะตอมไฮโดรเจน H4 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT2 และความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O4 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H7 เท่ากับ 1.63 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 1.42 Å แต่ความยาวพันธะที่เกิดขึ้นยังไม่มีโครงสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS3 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT3A ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O4 กับอะตอมไฮโดรเจน H4 เท่ากับ 0.98 และความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O4 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H7 เท่ากับ 0.97 Å รวมทั้งความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C1 กับอะตอมคาร์บอน C2 เท่ากับ 1.35 Å ซึ่งจะได้โครงสร้าง INT3A

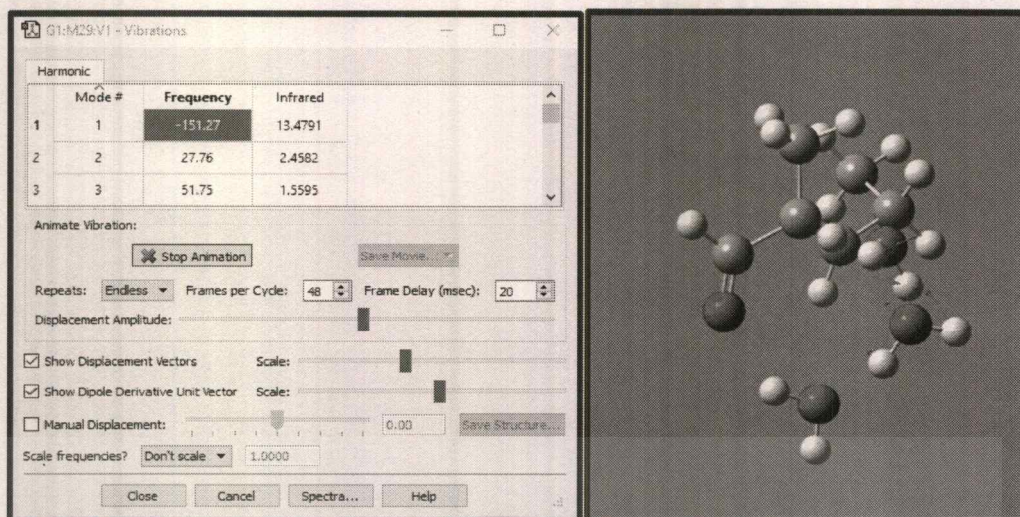


รูปที่ 4.8 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 3 (TS3)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT2 เป็น INT3 ต้องใช้พลังงาน 40.7 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานสูงมาก ซึ่งเป็นการดูดพลังงาน เนื่องจากมีการสลายพันธะเกิดขึ้น ทำให้พลังงานของ INT3 ที่ได้ออกมามีค่ามากกว่า INT2 โดยสามารถยืนยันว่า TS3 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.9 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O4 กับอะตอมไฮโดรเจน H7

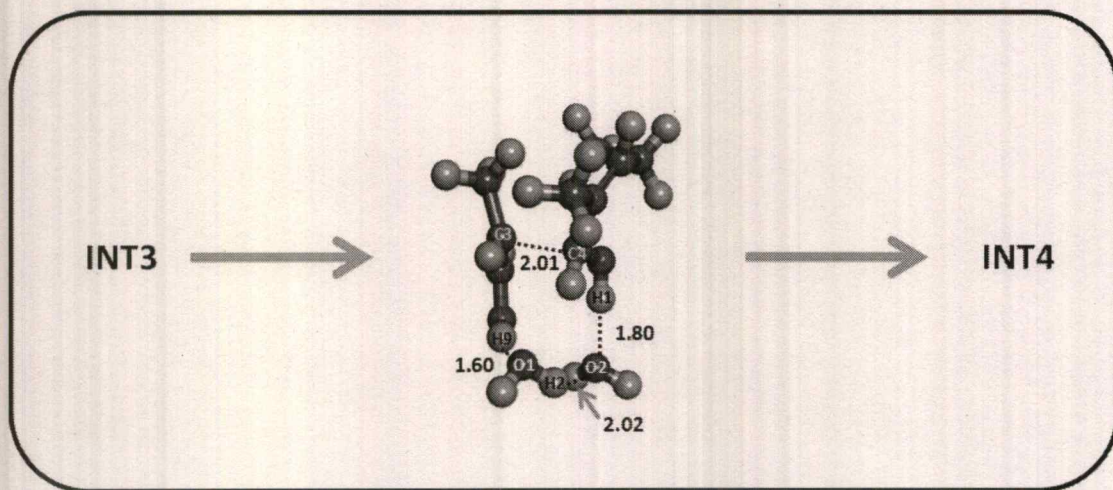
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



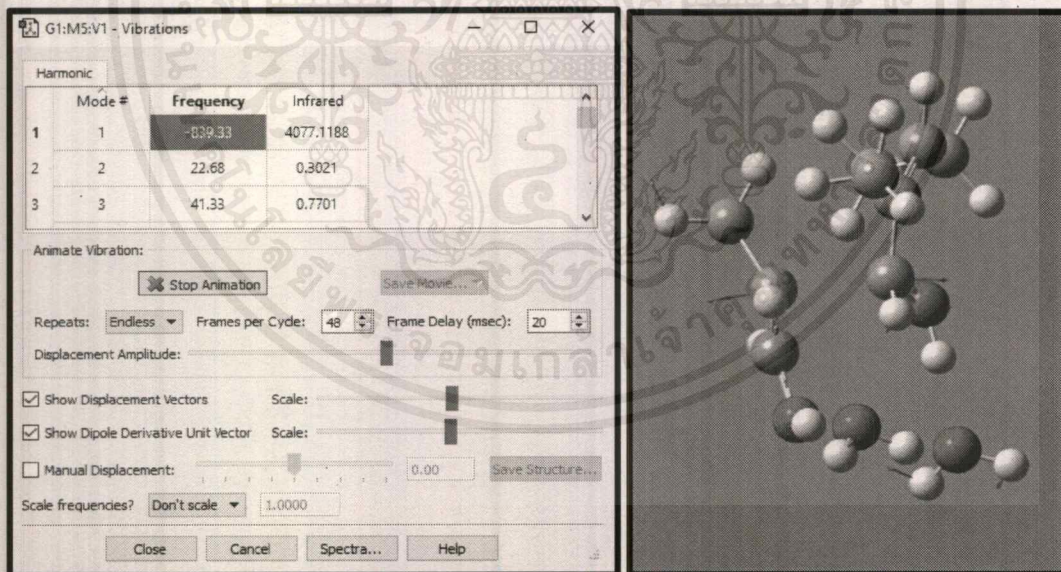
รูปที่ 4.9 การตรวจสอบ TS3 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

จากรูปที่ 4.2 INT3A มีการเติมโพพรินอลเพิ่มเข้าไป 1 โมเลกุล เรียกว่า INT3B ประกอบด้วย โมเลกุลของโพพรินอล 1 โมเลกุล INT3A 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 3.12 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS4 ดังรูปที่ 4.10 ได้เป็นโครงสร้าง INT4 เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT3B ที่อะตอมออกซิเจน O3 ของ INT3A จะดึงอะตอมไฮโดรเจน H1 ของน้ำ ทำให้เกิดดีโกลคาร์ไลต์ มีอิเล็กตรอนเกินมา 1 คู่ ซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงตำแหน่งคาร์บอนิล โดยเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันตรงตำแหน่งอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 หลังจากนั้นอะตอมไฮโดรเจน H9 จะถูกอะตอมออกซิเจน O1 ของน้ำดึงไฮโดรเจนไปกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน เมื่อพิจารณา TS4 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 2.01 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT3B แต่ยังไม่มีการสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS4 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT4 ซึ่งความยาวพันธะอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 1.54 Å ซึ่งจะได้ดังโครงสร้าง INT4



รูปที่ 4.10 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 4 (TS4)

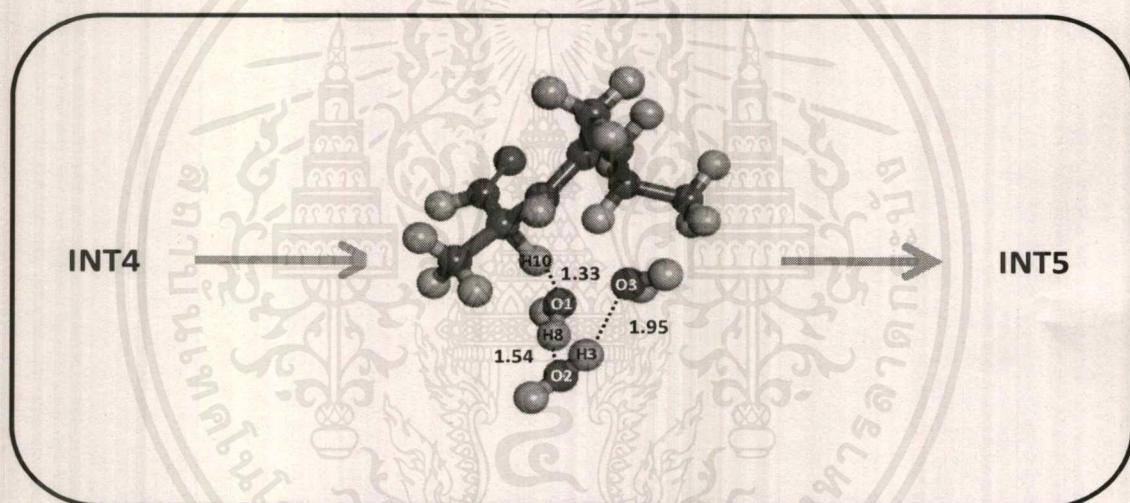
จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT3B เป็น INT4 ต้องใช้พลังงาน 2.6 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานไม่สูง แต่มีคายพลังงานออกมามาก เนื่องจากการสร้างพันธะเกิดขึ้น ทำให้พลังงานของ INT4 ที่ได้ออกมามีค่าต่ำกว่า INT3 โดยสามารถยืนยันว่า TS4 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.11 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4



รูปที่ 4.11 การตรวจสอบ TS4 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

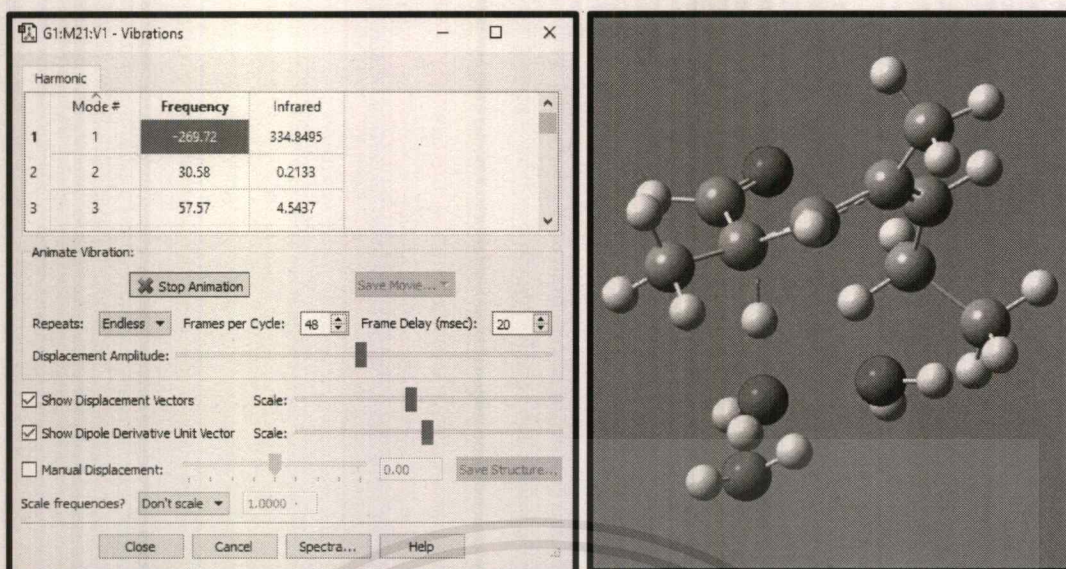
จากรูปที่ 4.2 INT4 ประกอบด้วยโมเลกุล INT4 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H10 เท่ากับ 2.73 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 1.54 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS5 ดังรูปที่ 4.12 ได้เป็นโครงสร้าง INT5 เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT4 อะตอมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจน O3 ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน H5 ที่มาจากน้ำได้เป็นโมเลกุลของน้ำเกิดขึ้นแล้วหลุดออกไป หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O1 ของโมเลกุลน้ำจะดึงอะตอมไฮโดรเจน H10 ของโมเลกุล INT4 ออกไปกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน ทำให้เกิดพันธะคู่บริเวณอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เมื่อพิจารณา TS5 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H10 เท่ากับ 1.33 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H10 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT4 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 1.40 Å แต่ความยาวพันธะที่เกิดขึ้นยังไม่มี การสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS5 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT5 ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H10 เท่ากับ 1.37 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C3 กับอะตอมคาร์บอน C4 เท่ากับ 1.36 Å ซึ่งจะได้ตั้งโครงสร้าง INT5



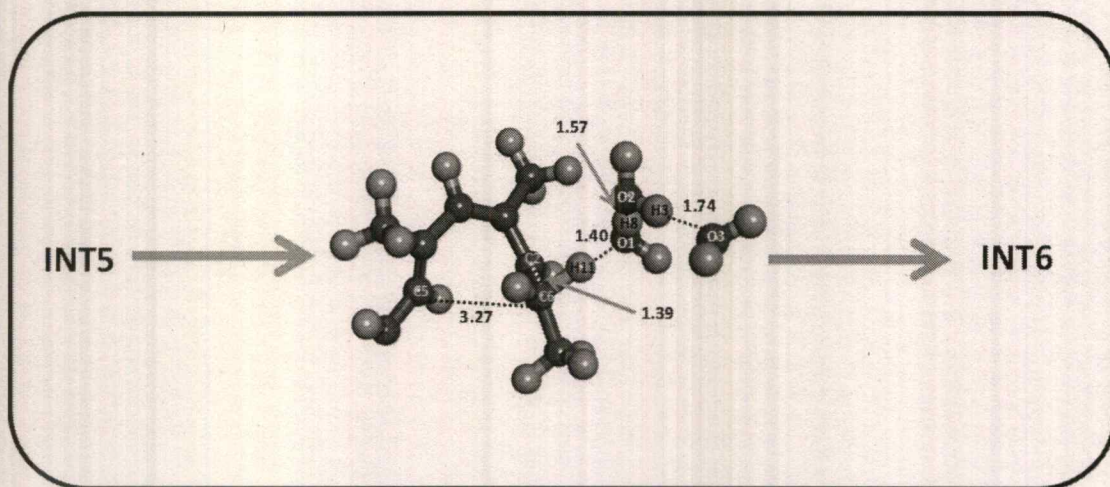
รูปที่ 4.12 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 5 (TS5)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT4 เป็น INT5 ต้องใช้พลังงาน 42.5 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานสูงมาก ซึ่งเป็นการดูดพลังงาน เนื่องจากการสลายพันธะเกิดขึ้น และโครงสร้างมีความเกะกะมาก ทำให้พลังงานของ INT5 ที่ได้มีค่ามากกว่า INT4 โดยสามารถยืนยันว่า TS5 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.13 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H10 และ TS5 ที่เกิดขึ้นเป็นขั้นกำหนดอัตรา (Rate determining step : RDS) ของงานวิจัยนี้



รูปที่ 4.13 การตรวจสอบ TS5 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

จากรูปที่ 4.2 INT5 ประกอบด้วยโมเลกุล INT5 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H11 เท่ากับ 5.67 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C2 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 1.50 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS6 ดังรูปที่ 4.14 และได้เป็นโครงสร้าง INT6 เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT5 อะตอมออกซิเจน O5 ดึงอะตอมไฮโดรเจน H10 ของไฮโดรเนียมไอออน หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O1 ดึงอะตอมไฮโดรเจน H11 ของ INT5 หลุดออกไปกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน ทำให้เกิดพันธะคู่บริเวณอะตอมคาร์บอน C2 กับอะตอมคาร์บอน C6 เมื่อพิจารณา TS6 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H11 เท่ากับ 1.40 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H11 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT5 และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C2 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 1.39 Å แต่ความยาวพันธะที่เกิดขึ้นยังไม่มีโครงสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS6 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT6 ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H11 เท่ากับ 0.97 Å และความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C2 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 1.34 Å ซึ่งจะได้โครงสร้าง INT6



รูปที่ 4.14 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 6 (TS6)

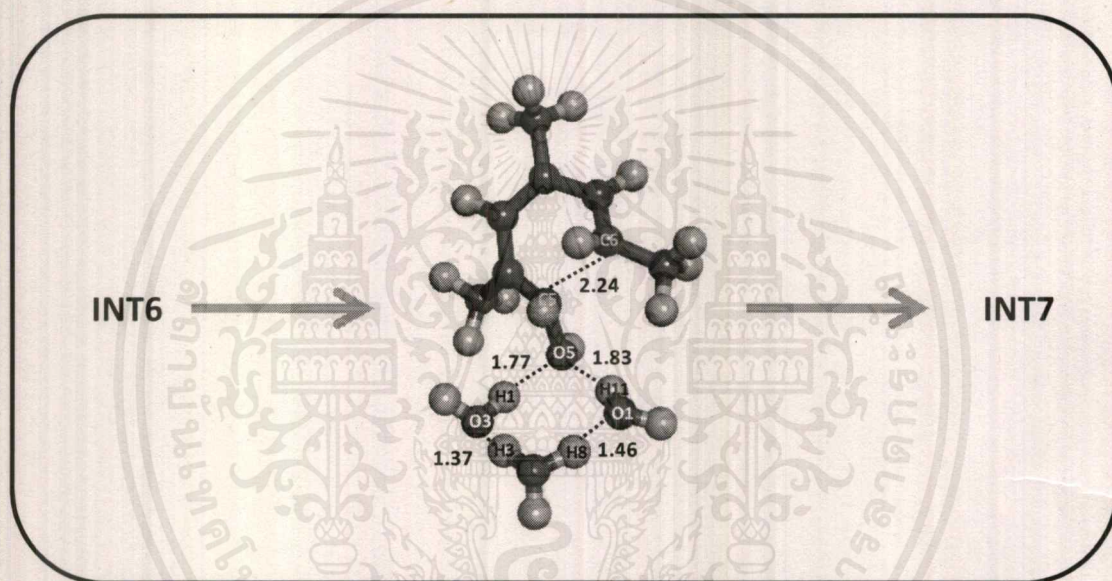
จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT5 เป็น INT6 ต้องใช้พลังงาน 40.0 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานสูงมาก ซึ่งเป็นการดูดพลังงาน เนื่องจากการสลายพันธะเกิดขึ้น และโครงสร้างมีความเกะกะมาก ทำให้พลังงานของ INT6 ที่ได้มีค่ามากกว่า INT5 โดยสามารถยืนยันว่า TS5 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.15 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O1 กับอะตอมไฮโดรเจน H11

Mode #	Frequency	Infrared
1	-705.19	6478.7867
2	10.28	0.2665
3	13.20	0.3191

รูปที่ 4.15 การตรวจสอบ TS6 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

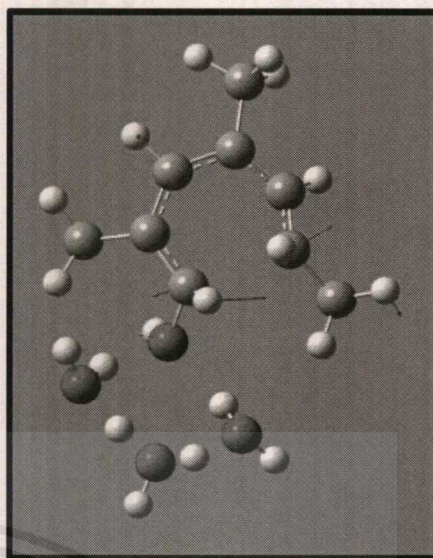
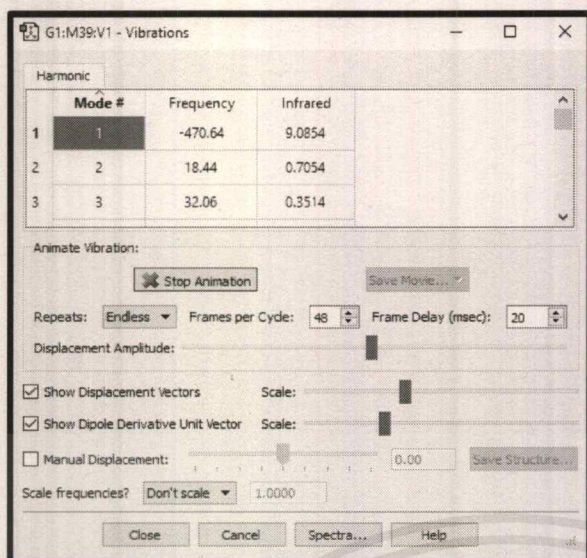
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.2 INT6 ประกอบด้วยโมเลกุล INT6 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียม 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C5 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 3.10 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS7 ดังรูปที่ 4.16 และได้เป็นโครงสร้าง INT7 เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT6 อะตอมคาร์บอน C5 จะสร้างพันธะกับอะตอมคาร์บอน C6 เกิดพันธะขึ้น เมื่อพิจารณา TS7 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C5 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 2.24 Å ซึ่งหมายถึงอะตอมคาร์บอน C5 กับอะตอมคาร์บอน C6 ขยับเข้าใกล้กันมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง INT6 แต่ความยาวพันธะที่เกิดขึ้นยังไม่มีโครงสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS7 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้าง INT7 ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมคาร์บอน C5 กับอะตอมคาร์บอน C6 เท่ากับ 1.52 Å ซึ่งจะได้ตั้งโครงสร้าง INT7



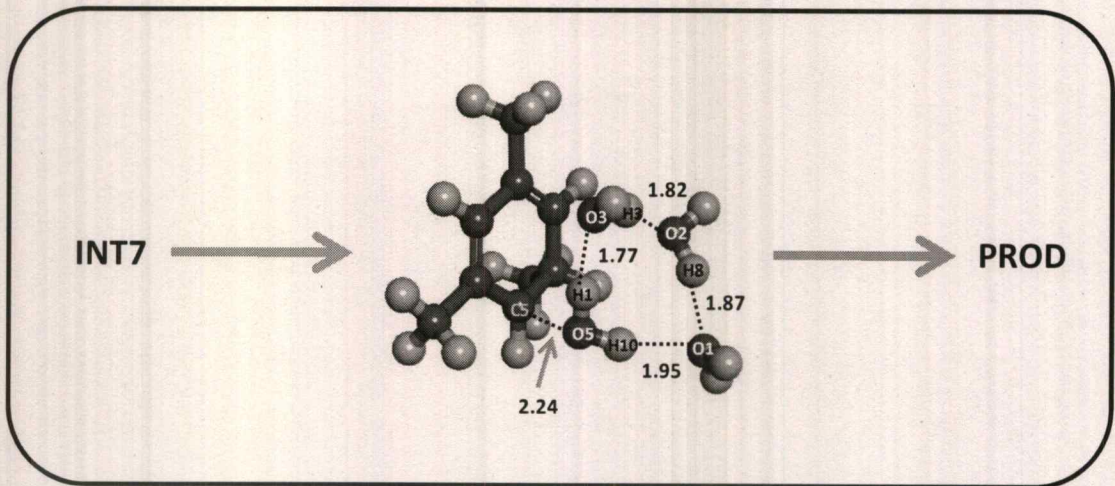
รูปที่ 4.16 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 7 (TS7)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT6 เป็น INT7 ต้องใช้พลังงาน 30.0 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานสูง ซึ่งเป็นการคายพลังงาน เนื่องจากการสร้างพันธะเกิดขึ้นและโครงสร้างมีความเคอะกะมาก ทำให้พลังงานของ INT7 ที่ได้มีค่าน้อยกว่า INT6 โดยสามารถยืนยันว่า TS7 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบ โดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.17 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอน C5 กับอะตอมคาร์บอน C6 เพื่อทำการปิดวง



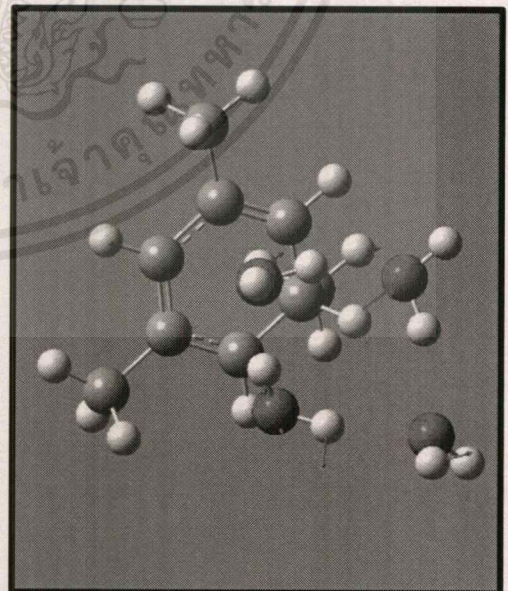
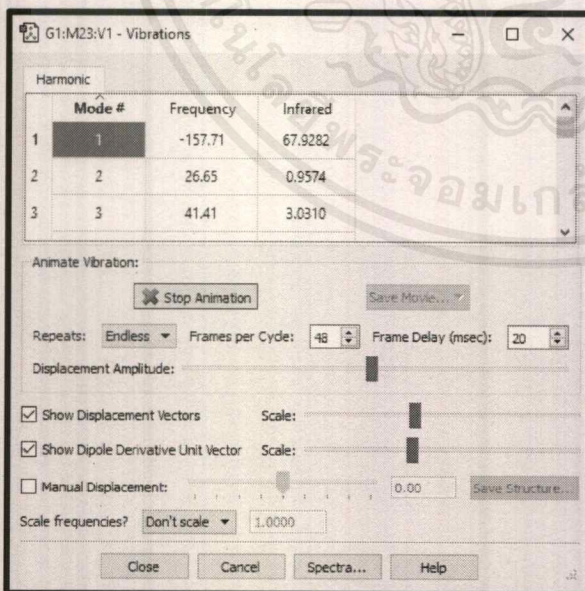
รูปที่ 4.17 การตรวจสอบ TS7 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

จากรูปที่ 4.2 INT7 ประกอบด้วยโมเลกุล INT7 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียม 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O5 กับอะตอมไฮโดรเจน H1 เท่ากับ 1.74 Å โดยจะเกิดปฏิกิริยาผ่าน TS8 ดังรูปที่ 4.18 และได้เป็นโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ เริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย INT7 อะตอมออกซิเจน O5 ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลจะสร้างพันธะกับอะตอมไฮโดรเจน H1 ที่มาจากน้ำ ได้เป็นโมเลกุลของน้ำเกิดขึ้นแล้วหลุดออกไป หลังจากนั้นอะตอมออกซิเจน O5 ของโมเลกุลน้ำจะดึงอะตอมไฮโดรเจน H12 ของโมเลกุล INT7 ออกไปกลายเป็นไฮโดรเนียมไอออน เมื่อพิจารณา TS8 พบว่าความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O5 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H12 เท่ากับ 2.58 Å และความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O5 กับอะตอมไฮโดรเจน H1 เท่ากับ 0.98 Å แต่ความยาวพันธะที่เกิดขึ้นยังไม่มีโครงสร้างพันธะที่แท้จริงใน TS8 โดยพันธะที่แท้จริงจะเกิดในโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O5 ของโมเลกุลน้ำ กับอะตอมไฮโดรเจน H12 เท่ากับ 0.99 Å และความยาวพันธะของอะตอมออกซิเจน O5 กับอะตอมไฮโดรเจน H1 เท่ากับ 1.04 Å ซึ่งจะได้อัตราโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.18 โครงสร้างสถานะทรานซิชัน 8 (TS8)

จากแผนภาพพลังงานรูปที่ 4.4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT7 เป็นสารผลิตภัณฑ์ต้องใช้พลังงาน 17.1 kcal/mol ซึ่งใช้พลังงานไม่สูงมาก โดยจะเป็นการคายพลังงาน เนื่องจากการสลายพันธะเกิดขึ้น และโครงสร้างมีความเกะกะมาก ทำให้พลังงานของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าน้อยกว่า INT7 โดยสามารถยืนยันว่า TS8 ที่ได้นั้นเป็นสถานะทรานซิชันจริงจากการตรวจสอบโดยใช้คำสั่ง Vibrations ซึ่งจะมีค่าติดลบเพียงหนึ่งค่า ดังรูปที่ 4.19 และค่าที่ติดลบนั้นเป็นการเข้าจับพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจน O5 กับอะตอมไฮโดรเจน H12 สามารถสรุปได้ว่ากลไกปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้ เป็นปฏิกิริยาการคายพลังงาน เนื่องจากพลังงานเริ่มต้นของสารตั้งต้นมากกว่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยมี TS5 เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา



รูปที่ 4.19 การตรวจสอบ TS8 โดยใช้คำสั่ง Vibrations

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 4.3 พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

นำไฟล์โครงสร้าง 3 มิติทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ สารผลิตภัณฑ์ และโครงสร้างสภาวะทรานซิชันที่เสถียร นำมาคำนวณค่า SPE เพื่อเปรียบเทียบระหว่างค่าพลังงานของโครงสร้าง OPT กับค่า SPE

#### 4.3.1 พลังงานจากการคำนวณหาโครงสร้าง OPT

โครงสร้าง 3 มิติ ทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ สารผลิตภัณฑ์ และโครงสร้างสภาวะทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณหาโครงสร้าง OPT ทำการรวบรวมผลที่ได้จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.3



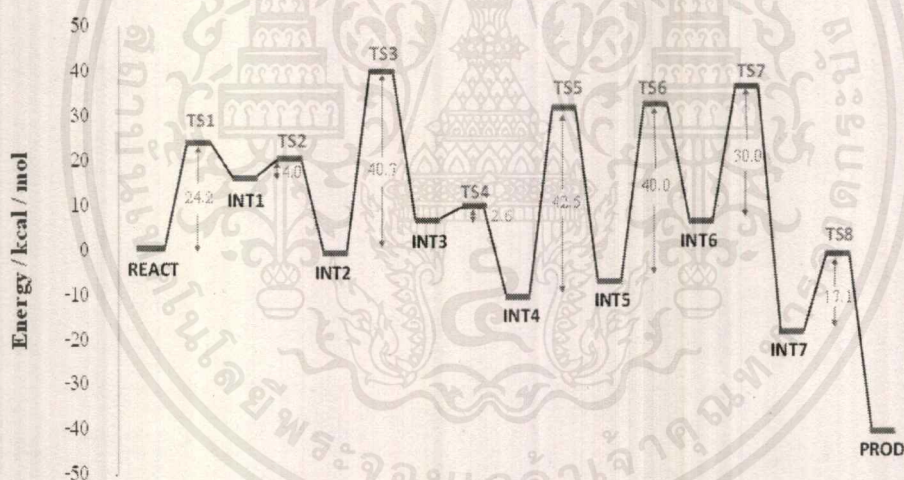
ตารางที่ 4.3 แสดงพลังงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาของโครงสร้าง OPT

Structure	QM Energy AU.	Energy relative to REACT (kcal/mol)	Energy barrier (kcal/mol)	Number of basis function
REACT	-346.183521	0.0	-	112
TS1	-346.144866	24.2	24.2	112
INT1A	-346.157337	16.4	-	112
INT1B	-539.240534	16.4	-	184
TS2	-539.234153	20.4	4.0	184
INT2	-539.267409	-0.4	-	184
TS3	-539.202540	40.2	40.7	184
INT3A	-539.255589	6.9	-	184
INT3B	-655.899826	6.9	-	273
TS4	-655.895606	9.6	2.6	273
INT4	-655.927468	-10.3	-	273
TS5	-655.859718	32.1	42.5	273
INT5	-655.922174	-7.0	-	273
TS6	-655.858295	33.0	40.0	273
INT6	-655.900363	6.6	-	273
TS7	-655.852283	36.8	30.0	273
INT7	-655.939428	-17.8	-	273
TS8	-655.912160	-0.7	17.1	273
PROD	-655.975455	-40.4	-	273

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.3 แสดงค่าพลังงานจากการคำนวณหาโครงสร้าง OPT ซึ่งมีหน่วยเป็น Atomic units (A.U.) มาแปลงหน่วยเป็น kcal/mol จากนั้นนำค่าพลังงานของทุกโครงสร้างมาคำนวณหาผลต่าง โดยเทียบกับโครงสร้าง REACT แล้วนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟ โดยแสดงผลในรูปแบบของ แผนภาพพลังงาน ดังรูปที่ 4.20 ซึ่งจากผลการทดลองทำให้ทราบขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ TS5 ที่มีค่าพลังงานกระตุ้น หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) เท่ากับ 42.5 kcal/mol เนื่องจากมีค่าพลังงานกระตุ้นมากที่สุด เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในขั้นอื่น ๆ แสดงว่าปฏิกิริยา ในขั้นนี้ดำเนินไปได้ช้าที่สุด หรือมีค่าคงที่อัตราน้อยที่สุด ดังนั้นสาร INT4 จะต้องได้รับพลังงานที่ มากกว่าหรือเท่ากับ 42.5 kcal/mol เพื่อที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสาร INT5 ต่อไปได้

ในแต่ละขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจำนวนอะตอมโครงสร้างที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีจำนวน ต่างกันทำให้สามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ประกอบด้วย REACT TS1 และ INT1A มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 112 ขั้นตอนที่ 2 ประกอบด้วย INT1B TS2 INT2 TS3 และ INT3A มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 184 และขั้นตอนที่ 3 ประกอบด้วย INT3B TS4 INT4 TS5 INT5 TS6 INT6 TS7 INT7 TS8 และ PROD มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 273



รูปที่ 4.20 แผนภาพพลังงานแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาของโครงสร้าง OPT

#### 4.3.2 พลังงานจากการคำนวณค่า SPE

โครงสร้าง 3 มิติ ทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันตร์ สารผลิตภัณฑ์ และโครงสร้างสถานะ ทรานซิชันที่ได้จากการคำนวณหาโครงสร้าง OPT มาคำนวณค่า SPE โดยค่า SPE ด้วยเบสิสเซต 6-311+G\*\* ที่ได้จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.4

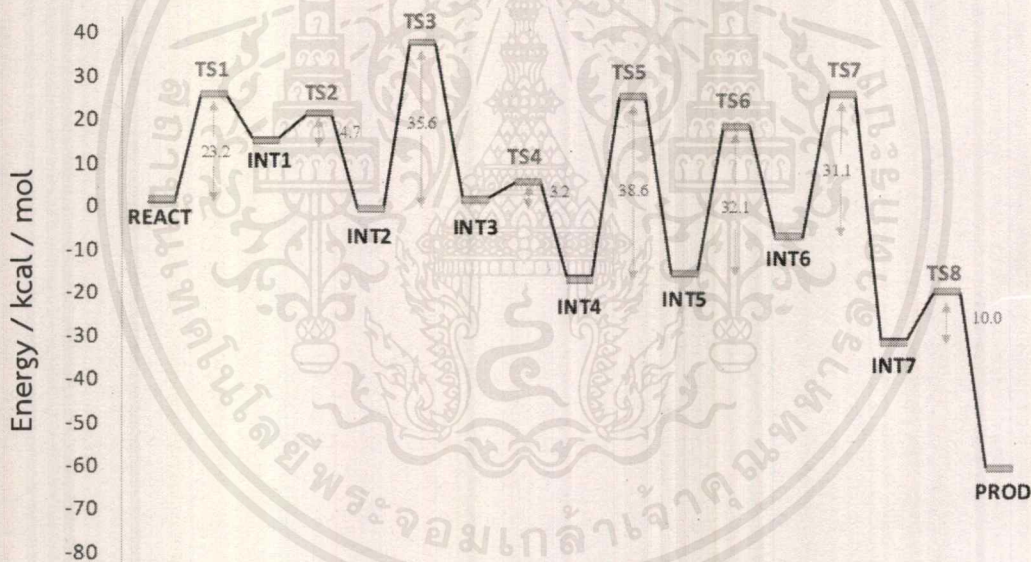
ตารางที่ 4.4 แสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาจากการคำนวณค่า SPE

Structure	QM Energy AU.	Energy relative to REACT (kcal/mol)	Energy barrier (kcal/mol)	Number of basis function
REACT	-346.328343	0.0	-	198
TS1	-346.291381	23.2	23.2	198
INT1A	-346.306007	14.0	-	198
INT1B	-539.449299	14.0	-	322
TS2	-539.441667	18.8	4.7	322
INT2	-539.474005	-1.5	-	322
TS3	-539.417145	34.2	35.6	322
INT3A	-539.470314	0.8	-	322
INT3B	-656.137896	0.8	-	412
TS4	-656.132782	4.0	3.2	412
INT4	-656.164847	-16.1	-	412
TS5	-656.103329	22.5	38.6	412
INT5	-656.164017	-15.6	-	412
TS6	-656.112897	16.5	32.1	412
INT6	-656.151625	-7.8	-	412
TS7	-656.101986	23.4	31.1	412
INT7	-656.186845	-29.9	-	412
TS8	-656.170907	-19.9	10.0	412
PROD	-656.231029	-57.6	-	412

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.4 แสดงค่าพลังงานจากการคำนวณหา SPE ซึ่งมีหน่วยเป็น Atomic units (A.U.) มาแปลงหน่วยเป็น kcal/mol จากนั้นนำค่าพลังงานของทุกโครงสร้างมาคำนวณผลต่าง โดยเทียบกับโครงสร้าง REACT แล้วนำข้อมูลที่ได้มาพล็อตกราฟ โดยแสดงผลในรูปแบบของแผนภาพพลังงาน ดังรูปที่ 4.21 ซึ่งจากผลการทดลองทำให้ทราบขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ คือ TS5 ที่มีค่าพลังงานกระตุ้น เท่ากับ 38.6 kcal/mol เนื่องจากมีค่าพลังงานมากที่สุด เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาในขั้นอื่น ๆ แสดงว่าปฏิกิริยาในขั้นนี้ดำเนินไปได้ช้าที่สุด ดังนั้นสาร INT4 จะต้องได้รับพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับ 38.6 kcal/mol เพื่อที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสาร INT5 ต่อไป

ในแต่ละขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจำนวนอะตอมโครงสร้างที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีจำนวนต่างกันทำให้สามารถแบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ประกอบด้วย REACT TS1 และ INT1A มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 198 ขั้นตอนที่ 2 ประกอบด้วย INT1B TS2 INT2 TS3 และ INT3A มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 322 และขั้นตอนที่ 3 ประกอบด้วย INT3B TS4 INT4 TS5 INT5 TS6 INT6 TS7 INT7 TS8 และ PROD มีจำนวน Basis Function เท่ากับ 412



รูปที่ 4.21 แผนภาพแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาจากการคำนวณค่า SPE

#### 4.3.3 เปรียบเทียบพลังงานที่ได้จากการคำนวณระหว่างค่าพลังงานของโครงสร้าง OPT กับ SPE

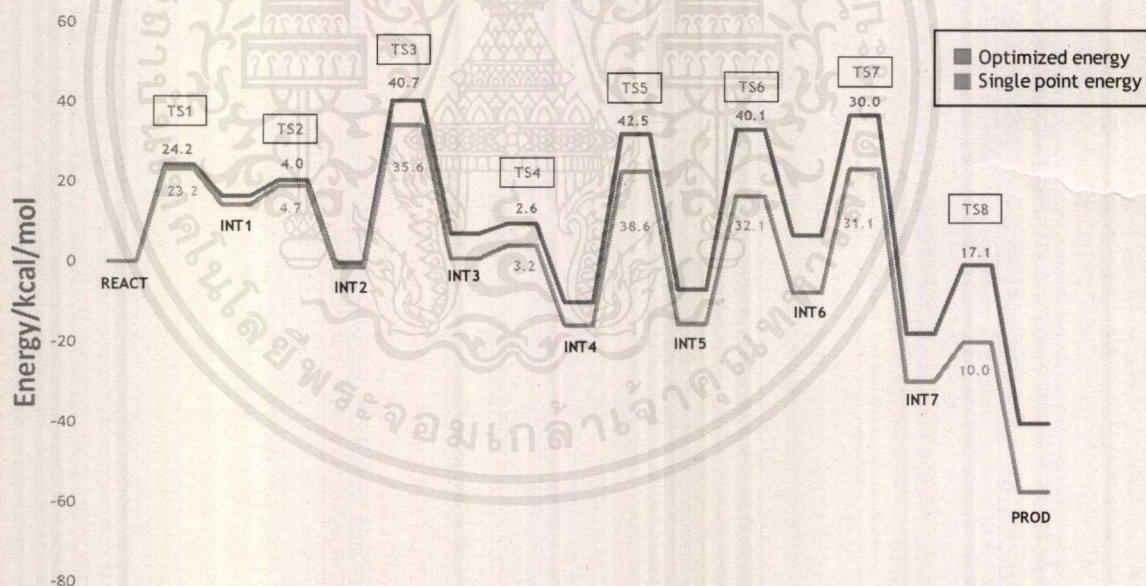
พลังงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.22 เป็นการเปรียบเทียบระหว่างค่าพลังงานของโครงสร้าง OPT กับ SPE โดยเส้นกราฟสีฟ้าแสดงค่าโครงสร้าง OPT และเส้นกราฟสีส้มแสดงค่า SPE ในการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT เป็น INT1 ต้องใช้พลังงาน 24.2 kcal/mol และ 23.2 kcal/mol ในโครงสร้าง OPT และ SPE ตามลำดับ การเกิดปฏิกิริยาจาก INT1 เป็น INT2

ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 4.0 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 4.7 kcal/mol การเกิดปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก INT2 เป็น INT3 ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 40.7 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 35.6 kcal/mol การเกิดปฏิกิริยาจาก INT3 เป็น INT4 ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 2.6 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 3.2 kcal/mol การเกิดปฏิกิริยาจาก INT4 เป็น INT5 ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 42.5 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 38.6 kcal/mol การเกิดปฏิกิริยาจาก INT5 เป็น INT6 ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 40.1 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 32.1 kcal/mol การเกิดปฏิกิริยาจาก INT6 เป็น INT7 ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 30.0 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 31.1 kcal/mol และในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT7 เป็น PROD ใช้พลังงานโครงสร้าง OPT เท่ากับ 17.1 kcal/mol และ SPE เท่ากับ 10.0 kcal/mol ข้อสังเกตจากแผนภาพแสดงพลังงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันในโครงสร้าง OPT ที่มีเบสิสเซต 6-31G\* พบว่ามีพลังงานที่สูงกว่าใน SPE ที่มีเบสิสเซต 6-311+G\*\* แสดงให้เห็นว่าการคำนวณด้วยเบสิสเซต 6-311+G\*\* มีความเสถียร และความแม่นยำมากกว่าการคำนวณโดยใช้เบสิสเซต 6-31G\* แต่อย่างไรก็ตามการคำนวณด้วยเบสิสเซต 6-31G\* จะใช้เวลาในการคำนวณน้อยกว่า แต่พลังงานมีแนวโน้มที่ในทิศทางเดียวกัน เพื่อเป็นการประหยัดเวลาในการคำนวณการเลือกใช้เบสิสเซต 6-31G\* สามารถใช้เป็นทางเลือกที่เหมาะสมในการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียร



รูปที่ 4.22 แผนภาพพลังงานการดำเนินไปของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษากการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเนียมไอออน จากการเปลี่ยนโพพานาลเป็นไตรเมทิลเบนซีน เพื่ออธิบายปฏิกิริยาเคมีที่ใช้เป็นตัวแทนของปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสารชีวมวลที่ไม่มีมูลค่าให้มีมูลค่าสูงขึ้น โดยการเกิดผ่านปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational chemistry) โดยใช้แบบจำลองโมเลกุล 3 มิติซึ่งอาศัยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น ซึ่งจำลองโดยใช้พื้นฐานทฤษฎี และอาศัยข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ และจลนศาสตร์ เพื่ออธิบายถึงกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลอง พบว่า REACT ประกอบด้วยโมเลกุลของโพพานาล 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาเทโทเมอร์ซิซึมผ่าน TS1 และได้เป็นโครงสร้าง INT1A ในการเกิดปฏิกิริยาจาก REACT เป็น INT1A ต้องใช้พลังงาน 24.2 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT1A มีการเติมโพพานาลเพิ่มเข้าไป 1 โมเลกุล เป็น INT1B ประกอบด้วยโมเลกุลของโพพานาล 1 โมเลกุล INT1A 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันผ่าน TS2 และได้เป็นโครงสร้าง INT2 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT1B เป็น INT2 ต้องใช้พลังงาน 4.0 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT2 ประกอบด้วยโมเลกุล INT2 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันผ่าน TS3 และได้เป็นโครงสร้าง INT3A ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT2 เป็น INT3A ต้องใช้พลังงาน 40.7 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT3A มีการเติมโพพานอลเพิ่มเข้าไป 1 โมเลกุล เรียกว่า INT3B ประกอบด้วยโมเลกุลของโพพานอล 1 โมเลกุล INT3A 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันผ่าน TS4 และได้เป็นโครงสร้าง INT4 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT3B เป็น INT4 ต้องใช้พลังงาน 2.6 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT4 ประกอบด้วยโมเลกุล INT4 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันผ่าน TS5 และได้เป็นโครงสร้าง INT5 ในการเกิดปฏิกิริยา

จาก INT4 เป็น INT5 ต้องใช้พลังงาน 42.5 kcal/mol ซึ่งเป็นขั้นที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูงที่สุด แสดงว่า TS5 เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากโครงสร้าง INT5 ประกอบด้วยโมเลกุล INT5 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียมไอออน 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันผ่าน TS6 และได้เป็นโครงสร้าง INT6 ในการเกิดปฏิกิริยา จาก INT5 เป็น INT6 ต้องใช้พลังงาน 40.0 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT6 ประกอบด้วยโมเลกุล INT6 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียม 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาปิดวงผ่าน TS7 และได้เป็นโครงสร้าง INT7 ในการเกิดปฏิกิริยาจาก INT6 เป็น INT7 ต้องใช้พลังงาน 30.0 kcal/mol

จากโครงสร้าง INT7 ประกอบด้วยโมเลกุล INT7 1 โมเลกุล ไฮโดรเนียม 1 โมเลกุล และน้ำ 2 โมเลกุล โดยจะเกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันผ่าน TS8 และได้เป็นโครงสร้างสารผลิตภัณฑ์ ในการเกิดปฏิกิริยา จาก INT7 เป็น PROD ต้องใช้พลังงาน 17.1 kcal/mol

จากการเปรียบเทียบพลังงานการคำนวณด้วยวิธี DFT โดยใช้เบสิสเซต 6-31G\* และ คำนวณ SPE ด้วยเบสิสเซต 6-311+G\*\* พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณด้วยเบสิสเซต 6-311+G\*\* ในแต่ละขั้น มีค่าลดลงอยู่ในช่วงระหว่าง 1.1 – 8.0 kcal/mol ซึ่งอยู่ในช่วงของพลังงานที่ใกล้เคียงกันกับ โครงสร้างที่คำนวณด้วยเบสิสเซต 6-31G\* นอกจากนี้ แนวโน้มของพลังงาน ดังรูปที่ 4.22 มีแนวโน้ม ไปในทางเดียวกัน เมื่อคำนวณด้วย 6-311+G\*\* ค่าพลังงานมีการเปลี่ยนแปลง แต่กลไกการ เกิดปฏิกิริยาไม่มีการเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้ สังเกตได้จาก TS5 ยังเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา สรุปได้ว่าการใช้เบสิสเซต 6-31G\* มีประสิทธิภาพเพียงพอ และเชื่อถือได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาและเปรียบเทียบ การเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลต์ชนิด HZSM-5
2. สามารถนำไฮโดรเนียมไอออนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไปประยุกต์ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาอื่น

## เอกสารอ้างอิง

1. Trung Q. et al. 2010. "A comparison of the reactivities of propanal and propylene on HZSM-5". *Journal of Catalysis* 271 : 201–208.
2. ศิรินุช ลอยหา. 2556. "ซีโอไลต์และเทคโนโลยีซีโอไลต์". *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.* 41(1) : 56-66.
3. ประยูรศักดิ์ เปลื้องผล. 2557. "ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นกับการศึกษาโครงสร้างของสารควบแน่น". *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี* 22(3) : 137-145.
4. Angela N. Migues, et al. 2018. "On the Rational Design of Zeolite Clusters for Converging Reaction Barriers: Quantum Study of Aldol Kinetics Confined in HZSM-5". *The Journal of Physical Chemistry*. 118 : 20283-20290.
5. Min Xu, et al. 2014. "Role of Keto–Enol Isomerization on Surface Chemistry and Hydrogenation of Acetone on Pt(111): A DFT study". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 : 5451–5454.
6. Xinli Zhu, et al. 2010. "Tailoring the mesopore structure of HZSM-5 to control product distribution in the conversion of propanal". *Journal of Catalysis* 271 : 88–98.
7. Angela N. Migues, et al. 2014. "Density Functional Theory Study of Mixed Aldol Condensation Catalyzed by Acidic Zeolites HZSM-5 and HY". *The Journal of Physical Chemistry C* 118 : 20283–20290.
8. Rachit Khare, et al. 2016. "Implications of Cofeeding Acetaldehyde on Ethene Selectivity in Methanol-to-Hydrocarbons Conversion on MFI and Its Mechanistic Interpretation". *ACS Catalysis* 6 : 2314–2331.
9. Jun Zhao and Renyi Zhang. 2004. "Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) and volatile organic compounds". *Atmospheric Environment* 38 : 2177–2185.
10. Pebam Munindro Singh, et al. 2018. "Theoretical Investigation of Reaction Kinetics and Thermodynamics of the Keto-Enol Tautomerism of 1, 3, 5-Triazin-2, 4(1H, 3H)-Dione and Its Substituted Systems Utilizing Density Functional Theory and Transition State Theory Methods". *Computational & Theoretical Chemistry* 1141 : 5-14.

11. Bing-Yin Wang, et al. 2018. “An experimental and modeling study on the low temperature oxidation of surrogate for JP-8 part I: Neat 1,3,5-trimethylbenzene”. *Combustion and Flame* 192 : 507–516.
12. กรรพ อินทรกำแหง และม.ว. มนทัต ท้วมทอง. 2012. “การผลิตสารอะโรมาติกจากอะซีโตนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และโลหะแกลเลียม”. *โครงการพิเศษ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*.





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

ตัวอย่างไฟล์ input ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ optimization

```
%chk=PROD-H3o_add.chk
%nproc=4
%mem=4GB
#p m062x/6-31G* opt=(maxstep=5,maxcyc=200)
nosymm int=ultrafinegrid scf=(conver=7,xqc)
```

-----  
PROD-H3O\_opt2\_add 2/3/wang  
-----

1 1

O	0	5.875700	15.023500	10.423200
H	0	-5.056000	15.079600	9.906000
H	0	6.588800	14.952100	9.767200
H	0	6.149100	17.693500	12.541100
H	0	6.248500	16.426400	11.605700
H	0	6.029100	13.656400	11.681700
H	0	5.663500	12.498500	12.690500
H	0	7.493569	15.172365	14.420066
H	0	6.351466	14.167522	13.768592
H	0	6.637300	15.894500	13.554900
O	0	6.608800	16.851400	12.410700
O	0	6.276200	13.231500	12.530000
C	0	9.320600	16.183700	15.283200
H	0	9.232600	17.000800	15.996600
C	0	9.308400	14.861600	15.754200

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ตัวอย่างไฟล์ output ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ optimization

Entering Gaussian System, Link 0=g09

Initial command:

```
/usr/local/g09d01/g09/l1.exe "/home/special59/tmp/Gau-27013.inp" -
smdir="/home/special59/tmp/"
```

Entering Link 1 = /usr/local/g09d01/g09/l1.exe PID= 27014.

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2013,  
Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.), the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.), the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.), the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.), the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983, Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian, Inc.

This software contains proprietary and confidential information, including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

This software is provided under written license and may be used, copied, transmitted, or stored only in accord with that written license.

The following legend is applicable only to US Government contracts under FAR:

### RESTRICTED RIGHTS LEGEND

Use, reproduction and disclosure by the US Government is subject to restrictions as set forth in subparagraphs (a) and (c) of the Commercial Computer Software - Restricted Rights clause in FAR 52.227-19.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Gaussian, Inc.

340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492

-----

Warning -- This program may not be used in any manner that competes with the business of Gaussian, Inc. or will provide assistance to any competitor of Gaussian, Inc. The licensee of this program is prohibited from giving any competitor of Gaussian, Inc. access to this program. By using this program, the user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged in the business of creating and licensing software in the field of computational chemistry and represents and warrants to the licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc. and that it will not use this program in any manner prohibited above.

-----

Cite this work as:

Gaussian 09, Revision D.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian,  
A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,  
M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,  
Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,  
J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,  
K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,  
K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,  
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,  
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,  
R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,  
P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,  
O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,  
and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

\*\*\*\*\*

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Gaussian 09: ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013

25-Oct-2019

\*\*\*\*\*

%chk=PROD-H3o\_add.chk

%nproc=4

Will use up to 4 processors via shared memory.

%mem=4GB

-----  
 #p m062x/6-31G\* opt=(maxstep=5,maxcyc=200) nosymm int=ultrafinegrid sc  
 f=(conver=7,xqc)

1/6=200,8=5,14=-1,18=20,19=15,26=4,38=1/1,3;

2/9=110,12=2,15=1,17=6,18=5,40=1/2;

3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-55,75=-5/1,2,3;

4//1;

5/5=2,6=7,8=3,13=1,38=5/2,8;

6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;

7/30=1/1,2,3,16;

1/6=200,8=5,14=-1,18=20,19=15,26=4/3(2);

2/9=110,15=1/2;

99//99;

2/9=110,15=1/2;

3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,71=1,74=-55,75=-5/1,2,3;

4/5=5,16=3,69=1/1;

5/5=2,6=7,8=3,13=1,38=5/2,8;

7/30=1/1,2,3,16;

1/6=200,8=5,14=-1,18=20,19=15,26=4/3(-5);

2/9=110,15=1/2;

6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;

99/9=1/99;

Leave Link 1 at Fri Oct 25 09:59:26 2019, MaxMem= 536870912 cpu: 0.1

(Enter /usr/local/g09d01/g09/l101.exe)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PROD-H3O\_opt2\_add 2/3/wang

-----  
Symbolic Z-matrix:

Charge = 1 Multiplicity = 1

O	0	5.8757	15.0235	10.4232
H	0	5.056	15.0796	9.906
H	0	6.5888	14.9521	9.7672
H	0	6.1491	17.6935	12.5411
H	0	6.2485	16.4264	11.6057
H	0	6.0291	13.6564	11.6817
H	0	5.6635	12.4985	12.6905
H	0	7.49357	15.17236	14.42007
H	0	6.35147	14.16752	13.76859
H	0	6.6373	15.8945	13.5549
O	0	6.6088	16.8514	12.4107
O	0	6.2762	13.2315	12.53
C	0	9.3206	16.1837	15.2832

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000006	0.000450	YES
RMS Force	0.000001	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000879	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000171	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-3.981047D-09

Optimization completed.

-- Stationary point found.

Job cpu time: 0 days 6 hours 47 minutes 9.4 seconds.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

File lengths (MBytes): RWF= 29 Int= 0 D2E= 0 Chk= 6 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 09 at Fri Oct 25 11:41:26 2019.

### ตัวอย่างไฟล์ input ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ frequency

```
%chk=H2O_Ts2.chk
```

```
%nproc=4
```

```
%mem=4GB
```

```
#p M062X/6-31G* freq=noraman nosymm scf=(xqc,conver=7)
```

```
nosymm int=ultrafinegrid
```

```
-----
H2O Ts2 freq3
```

```
1 1
```

```
O 0 5.3425 14.0403 12.0707
```

```
O 0 7.3500 12.6074 11.0082
```

```
H 0 7.5357 11.9416 10.3295
```

```
H 0 6.4604 12.9606 10.8272
```

```
H 0 5.0274 13.5648 12.8571
```

```
H 0 4.6479 14.6792 11.8432
```

```
H 0 6.8654 14.6658 12.5693
```

```
C 0 9.4936 15.9898 14.9535
```

```
C 0 9.8090 15.7005 13.4889
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

### ตัวอย่างไฟล์ output ที่ใช้ในคำนวณ แบบไฟล์ frequency

```
Entering Gaussian System, Link 0=g09
```

```
Initial command:
```

```
/usr/local/g09d01/g09/l1.exe"/home/special59/tmp/Gau-21752.inp" -
```

```
scremdir="/home/special59/tmp/"
```

```
Entering Link 1 = /usr/local/g09d01/g09/l1.exe PID= 21753.
```

```
Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2013,
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.), the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.), the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.), the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.), the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983, Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian, Inc.

This software contains proprietary and confidential information, including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

This software is provided under written license and may be used, copied, transmitted, or stored only in accord with that written license.

The following legend is applicable only to US Government contracts under FAR:

#### RESTRICTED RIGHTS LEGEND

Use, reproduction and disclosure by the US Government is subject to restrictions as set forth in subparagraphs (a) and (c) of the Commercial Computer Software - Restricted Rights clause in FAR 52.227-19.

Gaussian, Inc.

340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492

---

Warning -- This program may not be used in any manner that competes with the business of Gaussian, Inc. or will provide assistance to any competitor of Gaussian, Inc. The licensee of this program is prohibited from giving any competitor of Gaussian, Inc. access to this program. By using this program, the user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged in the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

business of creating and licensing software in the field of computational chemistry and represents and warrants to the licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc. and that it will not use this program in any manner prohibited above.

---

Cite this work as:

Gaussian 09, Revision D.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci,  
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian,  
A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,  
M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,  
Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,  
J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,  
K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,  
K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,  
M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross,  
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,  
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,  
R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,  
P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,  
O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,  
and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

\*\*\*\*\*

Gaussian 09: ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013

14-Oct-2019

\*\*\*\*\*

%chk=H2O\_Ts2.chk

%nproc=4

Will use up to 4 processors via shared memory.

%mem=4GB

---

#p M062X/6-31G\* freq=noraman nosymm scf=(xqc,conver=7) nosymm int=ultr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

afinegrid

-----  
1/10=4,30=1,38=1/1,3;

2/12=2,15=-1,17=6,18=5,40=1/2;

3/5=1,6=6,7=1,11=2,16=1,25=1,30=1,71=2,74=-55,75=-5,140=1/1,2,3;

4//1;

5/5=2,6=7,8=3,13=1,38=5,98=1/2,8;

8/6=4,10=90,11=11/1;

11/6=1,8=1,9=11,15=111,16=1,31=1/1,2,10;

10/6=1,31=1/2;

6/7=2,8=2,9=2,10=2,18=1,28=1/1;

7/8=1,10=1,25=1,30=1/1,2,3,16;

1/10=4,30=1/3;

99//99;

Leave Link 1 at Mon Oct 14 20:57:39 2019, MaxMem= 536870912 cpu: 0.1

(Enter /usr/local/g09d01/g09/l101.exe)

-----  
H2O Ts2 freq3  
-----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 1 Multiplicity = 1

O	0	5.3425	14.0403	12.0707
O	0	7.35	12.6074	11.0082
H	0	7.5357	11.9416	10.3295
H	0	6.4604	12.9606	10.8272
H	0	5.0274	13.5648	12.8571
H	0	4.6479	14.6792	11.8432
H	0	6.8654	14.6658	12.5693
C	0	9.4936	15.9898	14.9535
C	0	9.809	15.7005	13.4889
C	0	8.7955	14.8468	12.8068

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000006	0.000450	YES
RMS Force	0.000001	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000879	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000171	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-3.981047D-09

Optimization completed.

-- Stationary point found.

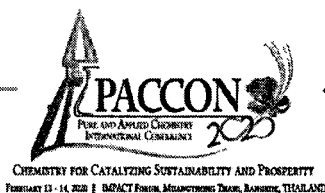
Job cpu time: 0 days 0 hours 46 minutes 11.5 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 117 Int= 0 D2E= 0 Chk= 4 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 09 at Mon Oct 14 21:09:13 2019.

## ภาคผนวก ข

ตัวอย่างบทความที่ใช้ในการนำเสนอในงานประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2020



### A Theoretical Investigation of Biomass Conversion of Propanal to 1,3,5-Trimethylbenzene over HZSM-5

Chananya Sripichai<sup>1</sup>, Watcharee Suk Sri<sup>1</sup>, Duangkamol Gleeson<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
10520, Thailand


\*E-mail: [duangkamol.gl@kmitl.ac.th](mailto:duangkamol.gl@kmitl.ac.th)

The quantum mechanical energy profile associated with the conversion of propanal to 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) has been investigated based on the steps previously proposed from experimental studies. Theoretical models of the industrially important zeolite HZSM-5 were generated using DFT hybrid method M06-2X/6-31G(d) level of theory to evaluate the catalytic conversion of high value biomass. The goal of this study is to elucidate the precise mechanistic sequence involved in the catalytic conversion of propanal over HZSM-5 to give TMB. The reaction mechanism involves keto-enol tautomerization to generate a nucleophile followed by condensation reaction with two additional molecules of propenol. The reaction mechanism concludes with ring closure followed by aromatization to yield the desired product. The theoretical results obtained on this important biomass related reaction will help to confirm the predictive nature of the methods employed and will provide a framework to explore combined experimental-theoretical studies in the future for academic and commercial gain.

**Keywords:** TMB; Biomass; Propanal; DFT; Zeolite



# ภาคผนวก ข (ต่อ)

ตัวอย่างโปสเตอร์ที่ใช้ในการนำเสนอในงานประชุมวิชาการนานาชาติ PACCON 2020



**CHEMISTRY FOR CATALYZING SUSTAINABILITY AND PROSPERITY**

FEBRUARY 13 - 14, 2020 || IMPACT FORUM, MUANG THONG THANI, NONTHABURI, THAILAND

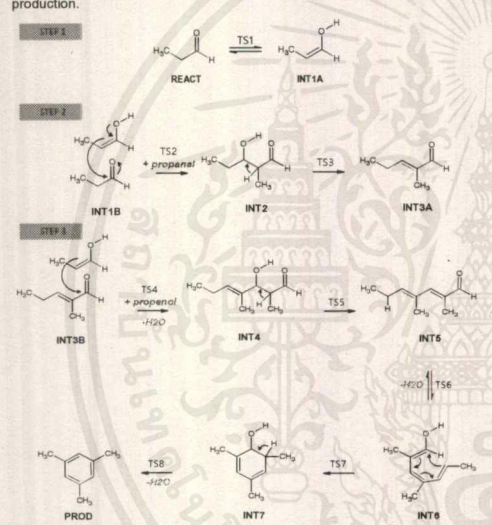
## A Theoretical Investigation of Biomass Conversion of Propanal to 1,3,5-Trimethylbenzene over HZSM-5

**Chananya Sripichai, Watcharee Suksri, Duangkamol Gleeson\***

*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand*

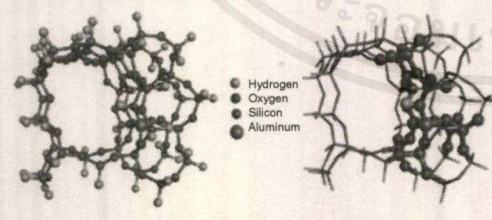
### 1. Introduction

The quantum mechanical energy profile associated with the conversion of propanal to 1,3,5-Trimethylbenzene (TMB) has been investigated based on the steps previously proposed from experimental studies (Scheme 1). The catalytic conversion of low-value oxygenates into value-added aromatics such as TMB is very efficient when carried out over zeolite HZSM-5 catalyst. We propose herein a computational investigation of the catalytic conversion process for producing TMB from oxygenates produced from biomass conversion and biodiesel production.



**Scheme 1.** Eight distinct steps associated with the reaction mechanism of TMB formation via the aldol pathway proposed by Hoang *et al.*<sup>1</sup>

### 2. Theoretical Models & Methods

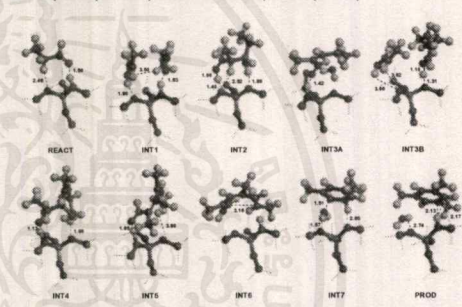


**Figure 1.** HZSM-5 cluster model used in this study.

Theoretical models of the industrially important zeolite HZSM-5 were generated using DFT hybrid method M062X. Basis sets 6-31G(d,p) were applied on all substrates and zeolite key atoms showed in balls, and 3-21G for the rest of the framework to evaluate the catalytic conversion of high value biomass (Figure 1). Computational chemistry allows for the simulation of reactions at the molecular level which can help design and produce value-added chemicals.

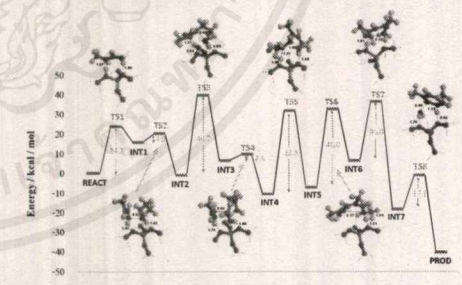
### 3. Results

The initial step in the reaction involves keto-enol tautomerism of propanal (REACT) to propenal, following the addition of propanal (INT1) to generate the 3-Hydroxy-2-methylpentanal (INT2) via aldol condensation reaction. Next step, the dehydration takes place to give (2E)-2-Methyl-2-pentenal (INT3A), then propenal molecule is added (INT3B) to form (4E)-3-Hydroxy-2,4-dimethyl-4-heptenal (INT4). Once again, the dehydration reaction takes place to generate (2E,4E)-2,4-Dimethyl-2,4-heptadienal (INT5) followed by the rearranging of conformation (INT6) to prepare for ring closure resulting in 2,4,6-Trimethyl-2,4-cyclohexadienol (INT7). Aromatization achieved by dehydrogenation in the final step is required to produce TMB as a product (PROD).



**Figure 2.** Reaction profile shows stationary structures obtained in this study. Bond distances are in Angstrom.

We have evaluated the full reaction profile for the formation of TMB via aldol pathway displayed in Figure 3. TS5 involving dehydration reaction is found to be the rate determining step (RDS) with the energy barrier of 42.5 kcal/mol.



**Figure 3.** Reaction profile shows transition state structures obtained in this study. The numbers in green are the energy barriers in kcal/mol.

### 4. Conclusions

The theoretical results obtained on this important biomass related reaction will help to confirm the predictive nature of the methods employed and will provide a framework to explore combined experimental-theoretical studies in the future for academic and commercial gain.

Further studies will be performed at a higher level of theory for comparison.

#### Literature cited

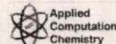
- Hoang T.Q., *et al.* 2010. "A comparison of the reactivities of propanal and propylene on HZSM-5", *Journal of Catalysis* 271 : 201-208.
- Migues, A.N., *et al.* 2018. "On the Rational Design of Zeolite Clusters for Converging Reaction Barriers: Quantum Study of Aldol Kinetics Confined in HZSM-5", *The Journal of Physical Chemistry* 118 : 20263-20290.

#### Acknowledgment

- Funding from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMILT grant number KREF046104) is greatly acknowledged.

#### Contact Details

- E-mail address: duangkamol.g@kmitl.ac.th
- Tel.: +66-2-3298000-99 extn. 6231, 6235



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้