

การศึกษาเชิงทฤษฎีของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสม
แมกนีเซียม-อะลูมิเนียม



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THEORETICAL STUDY OF ALDOL CONDENSATION BETWEEN FURFURAL AND 2-
BUTANONE OVER MAGNESIUM-ALUMINIUM MIXED OXIDES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาเชิงทฤษฎีของแอลคอลลอนเดนเซชันระหว่างเพอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม
โดย	น.ส.ภคินี มานะเจริญสุข
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ศุภนา หิรัญสิทธิ์)

ภคินี มานะเจริญสุข : การศึกษาเชิงทฤษฎีของแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์
 ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม. (THEORETICAL
 STUDY OF ALDOL CONDENSATION BETWEEN FURFURAL AND 2-BUTANONE
 OVER MAGNESIUM-ALUMINIUM MIXED OXIDES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : อ. ดร.มนัสวี
 สุทธิพงษ์

หนึ่งในความท้าทายของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากชีวมวลคือความสามารถ
 เข้าใจสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อออกแบบโครงสร้าง พัฒนาประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะ
 ในการเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์
 ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมวัฏภาคแบบสปินเนล (spinel
 $MgAl_2O_4$) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่ระดับ M06-2X/6-31G ขั้นตอนในการ
 เกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย อีโนไลชันของ 2-บิวทานอน การเติมเฟอร์ฟิวรัล และการขจัด
 น้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสองเส้นทางโดยเกิดผ่านตำแหน่งเมทิลและเมทิลีนของอีโนเลตไอออนของ
 2-บิวทานอน ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโครงสร้างโซ่ตรงและโซ่กิ่ง
 ตามลำดับ จากผลการคำนวณพบว่าปฏิกิริยาการเติมเฟอร์ฟิวรัลเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราการ
 เกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาอีโนไลชันของ 2-บิวทานอนและการเติมเฟอร์ฟิวรัลที่ตำแหน่งเมทิลีนเกิดขึ้น
 ได้เร็วกว่าตำแหน่งเมทิล ซึ่งสัมพันธ์กับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ต่ำกว่า เมื่อเปรียบเทียบผลการ
 คำนวณที่ได้กับงานวิจัยก่อนหน้าบนแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) พบว่าปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-
 บิวทานอนบน $MgAl_2O_4$ เกิดขึ้นได้เร็วกว่า MgO ข้อมูลที่ได้ทำให้เข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาแ
 ลดอลคอนเดนเซชันและอาจใช้เป็นแนวทางพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6172029923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD:

Pakinee Manajareansook : THEORETICAL STUDY OF ALDOL CONDENSATION BETWEEN FURFURAL AND 2-BUTANONE OVER MAGNESIUM-ALUMINIUM MIXED OXIDES. Advisor: MANASWEE SUTTIPONG, Ph.D.

The grand challenge for catalytic conversion of biomass to biofuels is to understand how to design catalysts for controlling catalytic activity and selectivity. The aldol condensation between furfural and 2-butanone over magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) was investigated using density functional theory (DFT), at M06-2X/6-31G level. Three elementary steps: enolization of 2-butanone, addition of furfural (or condensation), and dehydration, via pathways of methyl and methylene enolate ions were considered. The results revealed that the addition of furfural to 2-butanone enolate ions was the rate-determining step. The formation of methylene enolate ions and its condensation reaction were kinetically favorable, compared to those obtained for the methyl route. Moreover, the energy profile results showed that the formation of 2-butanone enolate ion over $MgAl_2O_4$ was more kinetically favorable than MgO . The findings provide the detailed mechanisms of aldol condensation and the effect of mixed oxides on the reaction, and perhaps guide the catalyst designs for biofuel synthesis.

CHULALONGKORN UNIVERSITY

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจาก อาจารย์ ดร.มนัสวี สุทธิพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้ความรู้ ข้อเสนอแนะ และแนวทางที่เป็นประโยชน์ต่อการดำเนินงานวิจัย ผู้วิจัยจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และ ดร.ผุศนา หิรัญสิทธิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ กระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคณาจารย์ของภาควิชาฯ ที่ได้มอบความรู้ตลอดระยะเวลาการศึกษา ขอขอบคุณบุคลากรของภาควิชาฯ ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในระหว่างการศึกษา และขอบคุณเพื่อน พี่-น้องนิสิตระดับปริญญาโท-เอกทุกคน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง คุณวิลาสินี หีบนาค ที่ให้คำปรึกษา และช่วยเหลือระหว่างการทำวิจัยเป็นอย่างดี

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National-Electronics and Computer Technology Center, NECTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์การใช้บริการทรัพยากรคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (High Performance Computing) ระหว่างการทำวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์อุดหนุนทุนผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทและเอบีเพื่อสถานที่ในการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณมารดา บิดา ที่มอบความรัก สนับสนุน แนะนำ และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยตลอดการทำวิจัยจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ภคินี มานะเจริญสุข

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 มูลเหตุจูงใจหรือแนวเหตุผล	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuels).....	5
2.2 สารเคมีแพลตฟอร์มจากชีวมวล	6
2.2.1 เฟอร์ฟิวรัล [13]	7
2.2.2-บิวทานโนน.....	8
2.3 แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation) [17]	9
2.3.1 ชนิดคีโตน.....	10
2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	11

2.3.2.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (acid catalysts).....	11
2.3.2.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (basic catalysts)	12
2.3.2.3	เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layer double hydroxides).....	13
2.3.2.4	แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg—Al layered double hydroxide)	14
2.3.3	สถานะที่ใช้ในปฏิกิริยา.....	16
2.4	ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) [36, 37]	17
2.4.1	สมการชโรดิงเจอร์ (Schrodinger equation).....	17
2.4.2	ทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกค์ (Hartree-Fock approximation)	18
2.4.3	ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT).....	18
2.4.4	ชุดของฟังก์ชันพื้นฐาน (basis set).....	18
2.4.5	ฟังก์ชันนัล (functional)	19
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1	การจำลองระบบของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม.....	22
3.1.1	สารตั้งต้น.....	22
3.1.2	ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
3.2	ขั้นตอนการคำนวณ.....	25
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	28
4.1	ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์พิวรัลและ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	28
4.1.1	โครงสร้างที่เสถียร (optimized structure).....	28
4.1.1.1	การดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่อะตอมแมกนีเซียม (Mg) และอะตอมอะลูมิเนียม (Al) ของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	28
4.1.1.2	การดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมในขั้นตอนต่าง ๆ	29

4.1.1.3 ความยาวพันธะ (bond distance)	31
4.1.1.4 แถบพลังงาน (energy band gap)	32
4.1.1.5 ค่าประจุ (Mulliken charges)	33
4.1.2 รูปแบบพลังงาน (energy profiles)	34
4.1.2.1 ปฏิกริยาอินไลเซชันของ 2-บิวทาโนน	34
4.1.2.2 ปฏิกริยาควบแน่นระหว่างเฟอร์พิวรัลและอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน..	35
4.2 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัล กับ 2-บิวทาโนน	38
4.2.1 โครงสร้างที่เสถียร.....	38
4.2.2 รูปแบบพลังงาน.....	40
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	44
ภาคผนวก.....	46
ภาคผนวก ก การคำนวณค่าพลังงาน	47
ภาคผนวก ข ชุดข้อมูลขาเข้าและขาออกในการคำนวณทางคอมพิวเตอร์.....	50
ภาคผนวก ค การดูดซับของเฟอร์พิวรัลบนอะตอมอะลูมิเนียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม- อะลูมิเนียม	71
ภาคผนวก ง การหาค่าพลังงานการดูดซับของสารมีธันด์	72
บรรณานุกรม.....	73
ประวัติผู้เขียน.....	80

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล) ของ 2-บิวทานอนที่ตำแหน่งอะตอมแมกนีเซียมและอะตอมอะลูมิเนียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	29
ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล) ในแต่ละขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	30
ตารางที่ 4.3 ค่าประจุของแอลฟาคาร์บอนที่ตำแหน่งเมทิลและเมทิลีนของ 2-บิวทานอนหลังดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	33
ตารางที่ 4.4 ค่าประจุแมกนีเซียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์.....	39
ตารางที่ 4.5 ระยะระหว่างอะตอมของ 2-บิวทานอนเมื่อดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและแมกนีเซียมออกไซด์.....	40
ตารางภาคผนวกที่ 1 ค่า coordinate ของอะตอมไนโมเลกุลหลังการรันโปรแกรมโดยชุดคำสั่ง opt	63
ตารางภาคผนวกที่ 2 ค่าประจุของอะตอมที่ได้จาก Mulliken.....	68

สารบัญรูปลูกภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานระหว่างปีค.ศ. 1960-2040 [9].....	5
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารเคมีแพลตฟอร์มที่ผลิตจากชีวมวล [11].....	6
รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการผลิตเฟอร์พิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้เฟอร์พิวรัลเป็นสารตั้งต้น [12]	7
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ 2-บิวทานโนนจากการหมักน้ำตาลกลูโคส [15].....	8
รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานโนลเป็น 2-บิวทานโนน [16].....	9
รูปที่ 2.6 ตัวอย่างปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา [18]	9
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างสารประกอบ แอลดีไฮด์กับคีโตนที่มีสมมาตรและไม่สมมาตร [24]	10
รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งชนิดกรด [30].....	12
รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งชนิดเบส [30]	13
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [31]	14
รูปที่ 2.11 โครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [35].....	15
รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม [32]..	16
รูปที่ 2.13 รูปแบบพลังงานการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบ ไฮโดรลิกซ์ไคนบนเซอร์โคเนียมออกไซด์ [50]	20
รูปที่ 2.14 โครงสร้างของแอซีทาลดีไฮด์ที่ดูดซับบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีการแทนที่ด้วย (ก) Cu (ข) Zn (ค) Ag และ (ง) Zr [52]	21
รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของ (ก) เฟอร์พิวรัล และ (ข) 2-บิวทานโนน	22
รูปที่ 3.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวัฏภาคแบบสปิเนล (MgAl ₂ O ₄).....	23

รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล (methyl, α) และ (ข) เมทิลีน (methylene, α') ของ 2-บิวทาโนน.....	25
รูปที่ 4.1 การดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่ตำแหน่ง (ก) อะตอมแมกนีเซียม และ (ข) อะตอมอะลูมิเนียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	29
รูปที่ 4.2 การดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่ (ก) ตำแหน่งเมทิล และ (ข) ตำแหน่งเมทิลีน ของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม.....	31
รูปที่ 4.3 การดูดซับของเฟอร์ฟิวรัลและ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อิโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	32
รูปที่ 4.4 ค่าแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณผลต่างระหว่างค่า HOMO-LUMO (ก) ตำแหน่งเมทิล และ (ข) ตำแหน่งเมทิลีน ของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม.....	33
รูปที่ 4.5 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทาโนน	34
รูปที่ 4.6 โครงสร้างโมเลกุลที่เสถียรของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน ของ 2-บิวทาโนน	35
รูปที่ 4.7 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาควบนระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับเมทิลอิโนเลตไอออน (เส้นสีดำ) และเมทิลอิโนเลตไอออน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทาโนน	36
รูปที่ 4.8 โครงสร้างโมเลกุลที่เสถียรของการเกิดปฏิกิริยาควบนระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ (ก) เมทิลอิโนเลตไอออน และ (ข) เมทิลอิโนเลตไอออน ของ 2-บิวทาโนน.....	36
รูปที่ 4.9 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่เกิดปฏิกิริยาผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน ของ 2-บิวทาโนน	37
รูปที่ 4.10 รูปแบบพลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยปฏิกิริยาเกิดผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทาโนน.....	38

รูปที่ 4.11 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (ก) ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและ (ข) แมกนีเซียมออกไซด์.....	39
รูปที่ 4.12 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอินไลเซชันผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล (ข) เมทิลีน ของ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (เส้นสีแดง) และแมกนีเซียมออกไซด์ (เส้นสีดำ)	41
รูปที่ 4.13 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อินเลตไอออนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (เส้นสีแดง) และแมกนีเซียมออกไซด์ (เส้นสีดำ).....	42
รูปที่ 4.14 รูปแบบพลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) บน (ก) ตัวเร่งออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม และ (ข) แมกนีเซียมออกไซด์	43
รูปภาคผนวกที่ 1 ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณโดยชุดคำสั่ง opt เพื่อหาค่าพลังงานต่ำสุด ที่ทำให้โมเลกุลเสถียร.....	70
รูปภาคผนวกที่ 2 การดูดซับของ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อินเลตไอออนของ 2-บิวทานอนและเฟอร์ฟิวรัลบนตำแหน่งอะตอมอะลูมิเนียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม	71
รูปภาคผนวกที่ 3 การหาค่าพลังงานการดูดซับของสารมัธยันต์ในปฏิกิริยาอินไลเซชันของ 2-บิวทานอนและปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับอินเลตไอออนของ 2-บิวทานอน บนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่เกิดผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิล (ก และ ค) และตำแหน่งเมทิลีน (ข และ ง)	72

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มูลเหตุจูงใจหรือแนวเหตุผล

จากผลกระทบของปรากฏการณ์เรือนกระจกที่มีความรุนแรงและความถี่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นักวิจัยทั่วโลกจึงพยายามคิดค้นและพัฒนาพลังงานทางเลือกอื่น ๆ ที่สะอาดและยั่งยืนเพื่อทดแทนการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานจากชีวมวล เป็นต้น เชื้อเพลิงชีวภาพเหลว (liquid biofuels) เป็นพลังงานจากชีวมวล โดยนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพและปฏิกิริยาให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพใกล้เคียงหรือเทียบเท่ากับเชื้อเพลิงฟอสซิล และสามารถใช้ทดแทนหรือผสมกับเชื้อเพลิงฟอสซิล [1] ปริมาณการผสมขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อเพลิงชีวภาพ เช่น เชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากแอลกอฮอล์ (alcohol-to-jet synthetic-paraffinic kerosene, ATJ-SPK) สามารถใช้ผสมกับเชื้อเพลิงอากาศยานฟอสซิลในปริมาณมากถึง 30% ของปริมาณเชื้อเพลิงทั้งหมด เชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากการหมักน้ำตาล (paraffins produced from hydroprocessed fermented sugars, HFS-SIP) สามารถใช้ผสมกับเชื้อเพลิงอากาศยานฟอสซิล 10% ของปริมาณเชื้อเพลิงทั้งหมด เป็นต้น [2]

สารเคมีแพลตฟอร์ม (platform chemicals) จากชีวมวลที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเหลวมีหลายชนิด เช่น เฟอร์ฟิวรัล (furfural) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) [3] กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเหลวที่สำคัญจากสารเคมีแพลตฟอร์มเฟอร์ฟิวรัลคือปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation) ระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับสารประกอบคีโตน เช่น 2-บิวทานอน (2-butanone) โดย 2-บิวทานอนนั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการหมักของน้ำตาลกลูโคส (glucose) [4] สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (unsaturated carbonyl compounds) เมื่อผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (hydrodeoxygenation, HDO) จะได้สารประกอบแอลเคน (alkanes) ซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ [5]

ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันมีหลายปัจจัย เช่น ชนิดของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ เป็นต้น สารตั้งต้นคีโตนที่สมมาตร

(symmetric ketones) เช่น แอซีโตน (acetone) มีตำแหน่งข้างเคียงหมู่ฟังก์ชันหรือแอลฟาคาร์บอนอะตอม (α -carbon atoms) ที่เหมือนกัน เมื่อทำปฏิกิริยากับเพอร์ฟิวรัลจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่ตรง และเมื่อผ่านปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนจะได้แอลเคนโซ่ตรง (linear alkanes) เป็น สาร ผลิตภัณฑ์ สุด ท้าย ใน กรณิ ของ คี โตน ที่ ไม่ สม มา ต ร (asymmetric ketones) เช่น 2-บิวทาโนน ซึ่งมีตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนที่ต่างกันสองตำแหน่ง ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เป็นไปได้จึงมีทั้งแอลเคนโซ่ตรงและแอลเคนโซ่กิ่ง (branched alkanes) แอลเคนโซ่ตรงมีอุณหภูมิจุดเยือกแข็งสูงสามารถผสมกับเชื้อเพลิงดีเซล (diesel fuels) ในขณะที่แอลเคนโซ่กิ่งมีอุณหภูมิจุดเยือกแข็งที่ต่ำกว่าจึงเหมาะสำหรับผสมกับเชื้อเพลิงอากาศยาน (bio-jet fuels) [6] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันมีทั้งชนิดกรดและชนิดเบส โดยปฏิกิริยาเริ่มจากสารตั้งต้น (แอลดีไฮด์หรือคีโตน) เกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชัน (enolization) และเปลี่ยนเป็นอินอลไอออน (enol ion) หรืออีโนเลตไอออน (enolate ion) บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบสตามลำดับ จากนั้นอินอลไอออนหรืออีโนเลตไอออนเกิดปฏิกิริยาการเติม (addition) หรือควบแน่น (condensation) กับอีกโมเลกุลหนึ่งของแอลดีไฮด์หรือคีโตน ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ (ketone-alcohol compounds) เมื่อผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (dehydration) จะได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวและสารประกอบแอลเคน ตามลำดับ งานวิจัยก่อนหน้าพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสให้ร้อยละการเปลี่ยน (conversion) มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดให้ความเลือกจำเพาะ (selectivity) ที่มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [7] ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันคือ โลหะออกไซด์ผสม (mixed metal oxides) ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและมีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส จึงช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งปฏิกิริยาควบแน่นและปฏิกิริยาการขจัดน้ำส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนและความเลือกจำเพาะสูง [8]

ความสามารถเข้าใจสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อออกแบบโครงสร้าง พัฒนา/ควบคุมประสิทธิภาพ และความเลือกจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยายังเป็นความท้าทายในปัจจุบัน การประยุกต์ใช้การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ เช่น ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาช่วยให้นักวิจัยมีโอกาสเข้าใจกระบวนการเร่งปฏิกิริยา สมบัติและการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น รวมทั้งสามารถออกแบบและควบคุมการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะสูงขึ้น งานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม

แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวิภาคแบบสปิเนล (spinel $MgAl_2O_4$) ในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนน และศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งเปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ($MgAl_2O_4$) และคำนวณรูปแบบพลังงาน โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT)

1.2.2 เปรียบเทียบรูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนนที่บนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวิภาคแบบสปิเนล (spinel $MgAl_2O_4$) กับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยคำนวณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สภาวะพื้น (ground state electron probability) โปรแกรมที่ใช้คือ GAUSSIAN 09 ที่ระดับของทฤษฎี M06-2X/6-31G โครงสร้างของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่ใช้คือสปิเนล (spinel) ที่ระนาบ (100) หรือ $MgAl_2O_4(100)$ โดยมีอัตราส่วนแมกนีเซียมต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1:2 ผลการคำนวณ ได้แก่ โครงสร้างที่เสถียรของโมเลกุล สมบัติทางพลังงาน สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และรูปแบบพลังงานในขั้นตอนที่เกี่ยวข้อง นอกจากนี้รูปแบบพลังงานที่คำนวณได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับรูปแบบพลังงานของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนแมกนีเซียมออกไซด์ที่ระนาบ (100) หรือ $MgO(100)$

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนบน ออกไซด์ผสมของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวัฏภาคแบบสปีเนล และผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ผลการวิจัยนี้อาจใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

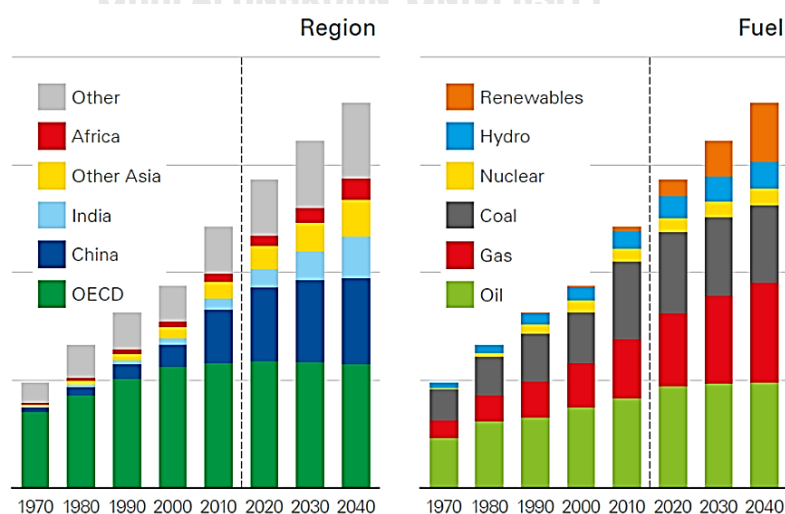


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuels)

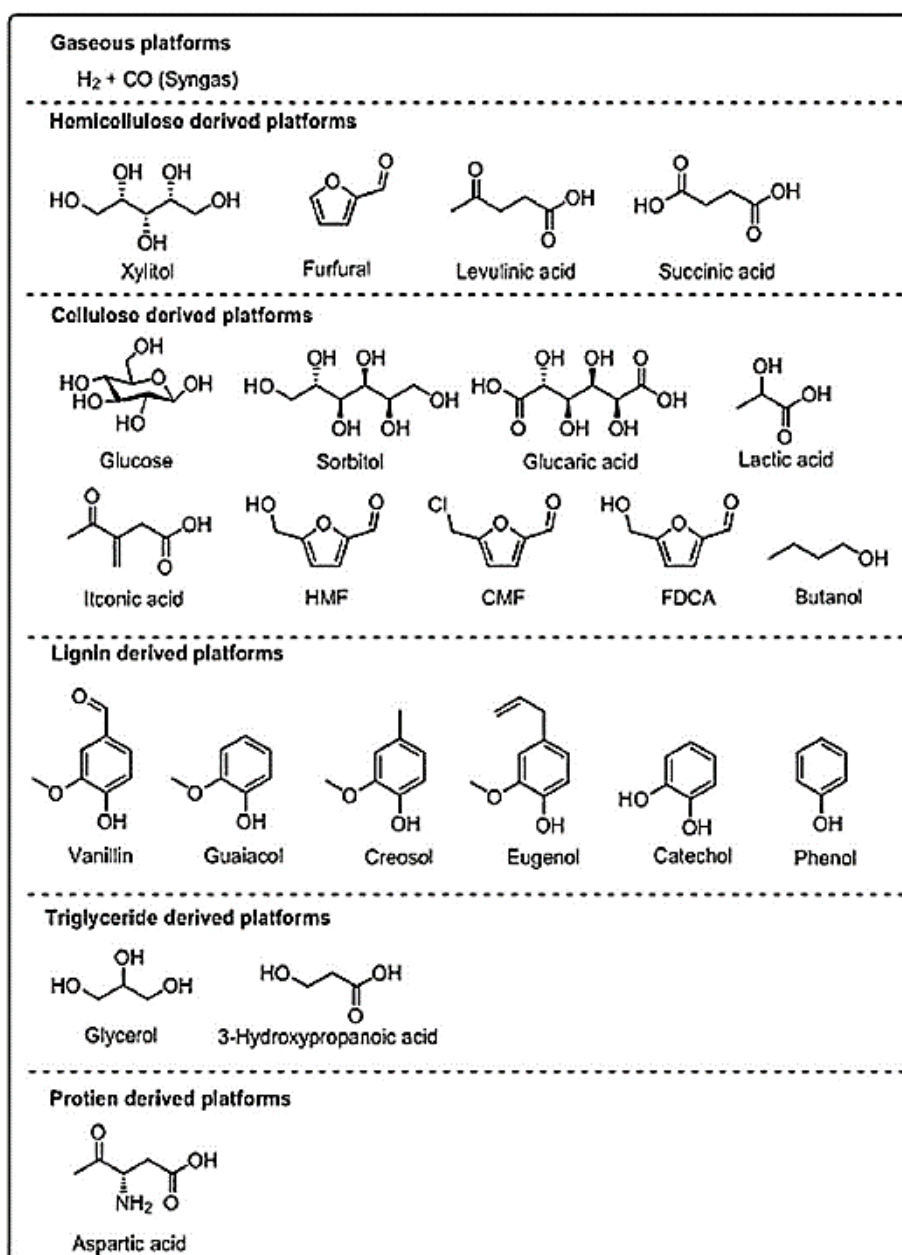
ความต้องการใช้เชื้อเพลิงมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นทั่วโลก เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรและการเติบโตทางเศรษฐกิจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศที่กำลังพัฒนา เช่น สาธารณรัฐประชาชนจีน อินเดีย และประเทศในทวีปเอเชียอื่น ๆ [9] ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เชื้อเพลิงที่ใช้ส่วนใหญ่ผลิตจากฟอสซิล (fossils) การเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuels) ปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกซึ่งก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน ด้วยเหตุนี้ นักวิจัยจึงพยายามพัฒนาพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เพื่อทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล เชื้อเพลิงชีวภาพเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตจากชีวมวล (biomass) โดยชีวมวลคือสารประกอบอินทรีย์ที่พบในซากพืชซากสัตว์ หรือของเหลือทางการเกษตร [10] เมื่อนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพให้ได้เป็นสารเคมีแพลตฟอร์ม (platform chemicals) และปฏิกิริยา [11] จะได้เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีคุณภาพใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงฟอสซิล สามารถนำมาใช้ทดแทนหรือผสมกับเชื้อเพลิงฟอสซิลได้ [12] การเผาไหม้เชื้อเพลิงชีวภาพปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งพืชสามารถนำไปใช้หมุนเวียนและใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงได้ เชื้อเพลิงชีวภาพจึงถือเป็นพลังงานหมุนเวียนที่มีความสำคัญและมีประสิทธิภาพ



รูปที่ 2.1 แนวโน้มความต้องการใช้พลังงานระหว่างปีค.ศ. 1960-2040 [9]

2.2 สารเคมีแพลตฟอร์มจากชีวมวล

รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างสารเคมีแพลตฟอร์มที่ผลิตจากชีวมวล เช่น ไฮดรอกซีเมทิล-เพอร์ฟิวรัล(hydroxy-methylfurfural) เพอร์ฟิวรัล (furfural) กรดเลวูลินิก (levulinic acid) ซึ่งสารเหล่านี้เป็นสารอนุพันธ์ของฟิวแรน (furan derivatives) และสารประกอบอื่น ๆ เช่น ไซโคลเพนทาโนน (cyclopentanone) บิวทานอล (butanol) เป็นต้น

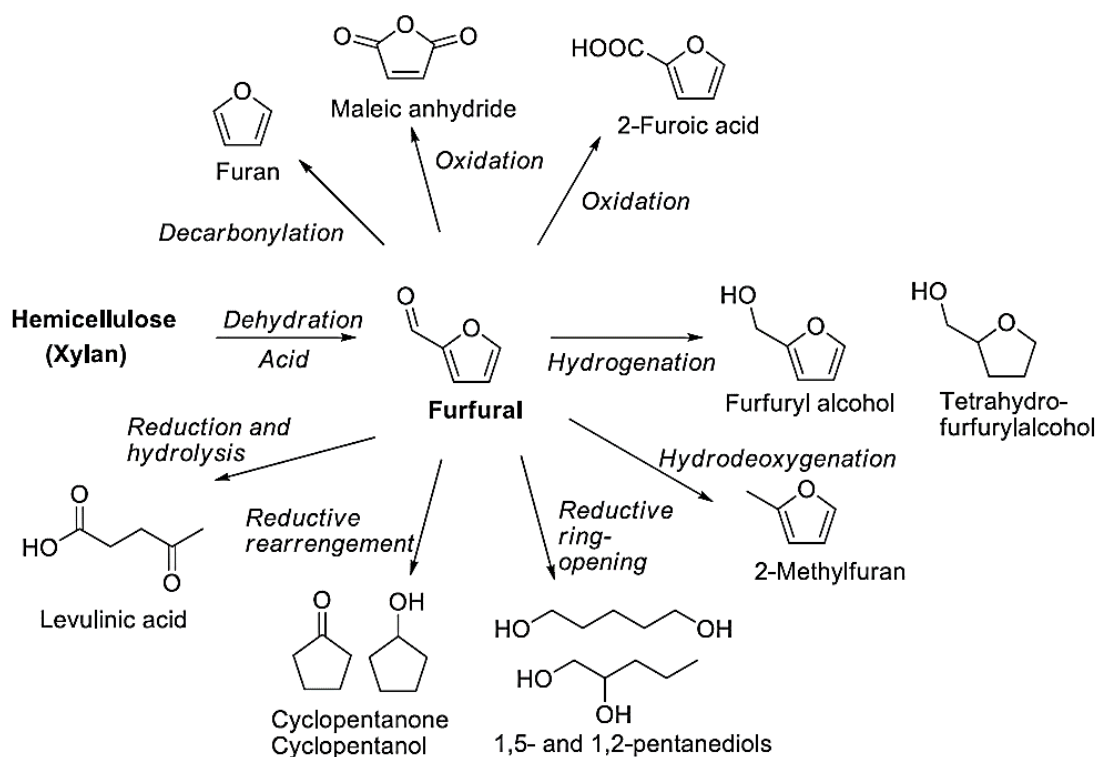


รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสารเคมีแพลตฟอร์มที่ผลิตจากชีวมวล [11]

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างสารเคมี แพลตฟอรม์สองชนิดคือ เฟอร์ฟิวรัล และ 2-บิวทาโนน (2-butanone) โดยมีรายละเอียด ดังนี้

2.2.1 เฟอร์ฟิวรัล [13]

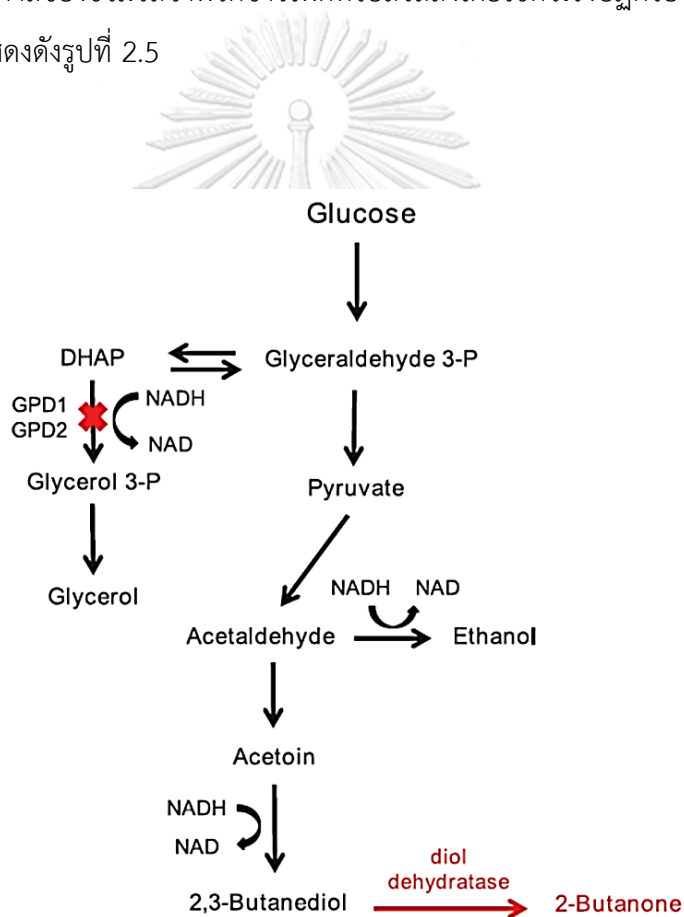
เฟอร์ฟิวรัลอยู่ในกลุ่มสารประกอบแอลดีไฮด์ (aldehyde) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $C_5H_4O_2$ ผลิตได้จากการนำเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) มาผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแล้วเกิดเป็นน้ำตาลไซโลส (xylose) หรืออะราบินอส (arabinose) ที่มีอะตอมคาร์บอนจำนวน 5 อะตอม จากนั้นผ่านปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (dehydration) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟอร์ฟิวรัล [14] เฟอร์ฟิวรัลมีโครงสร้างของอะโรมาติกและหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) จึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและสารเคมี ขั้นตอนการผลิตเฟอร์ฟิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้เฟอร์ฟิวรัลเป็นสารตั้งต้นแสดงดังรูปที่ 2.3



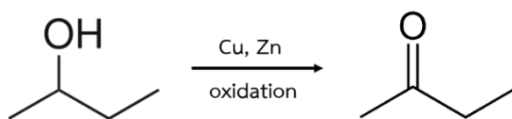
รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการผลิตเฟอร์ฟิวรัลจากเฮมิเซลลูโลสและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้เฟอร์ฟิวรัลเป็นสารตั้งต้น [12]

2.2.2-บิวทานโนน

2-บิวทานโนนอยู่ในกลุ่มของสารประกอบคีโตน (ketone) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ C_4H_8O นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวและการสกัดวัตถุประกอบอาหาร 2-บิวทานโนนสังเคราะห์ได้จากหลายปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการหมักน้ำตาลกลูโคส (glucose) โดยใช้แบคทีเรีย ได้ 2,3-บิวเทนไดออล (2,3-butanediol) จากนั้นผ่านปฏิกิริยาการขจัดน้ำได้ 2-บิวทานโนนเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย [15] ขั้นตอนการสังเคราะห์ 2-บิวทานโนนจากการหมักน้ำตาลกลูโคสแสดงดังรูปที่ 2.4 นอกจากนี้ 2-บิวทานโนนยังสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของ 2-บิวทานอล (2-butanol) ที่ได้จากการหมักน้ำตาลของชีวมวลจำพวกข้าวโพดหรือถั่วลิสงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (Cu) หรือสังค์ (Zn) [16] แสดงดังรูปที่ 2.5



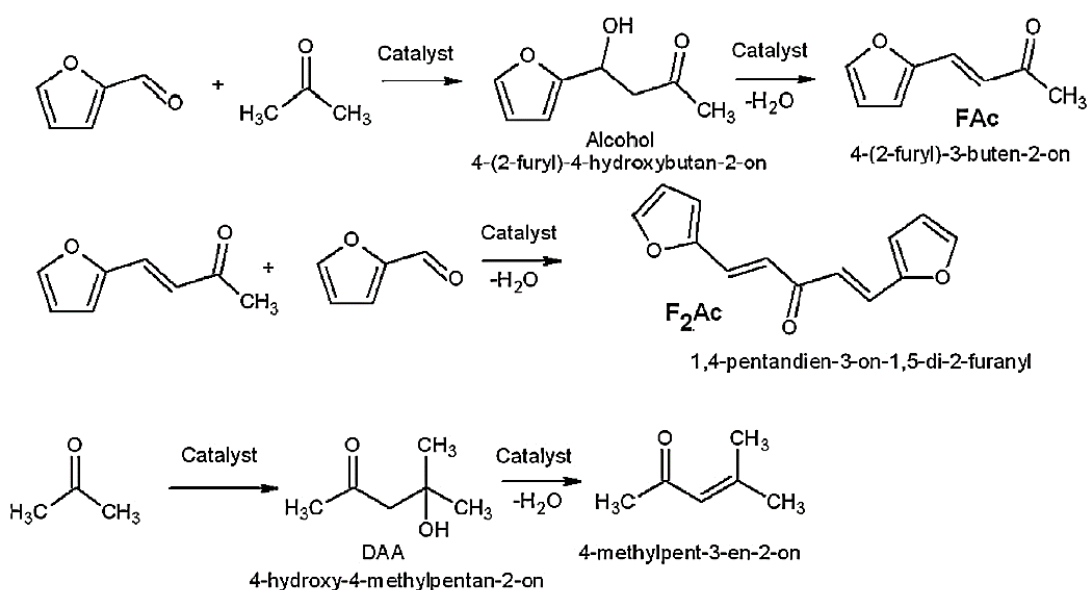
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ 2-บิวทานโนนจากการหมักน้ำตาลกลูโคส [15]



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 2-บิวทานอลเป็น 2-บิวทานอน [16]

2.3 แอลดอลคอนเดนเซชัน (aldol condensation) [17]

ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันเป็นปฏิกิริยาการควบแน่นของสารประกอบคาร์บอนิล เช่น แอลดีไฮด์หรือคีโตน ปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนอะตอม (α -carbon atoms) ของสารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์แอลดอลที่ได้เป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ (alcohol compounds) เมื่อผ่านปฏิกิริยาการขจัดน้ำจะได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (unsaturated carbonyl compounds) ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้ ข้อดีของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันคือปฏิกิริยาไม่ซับซ้อน ใช้สภาวะไม่รุนแรง (mild conditions) เมื่อผ่านปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกซิเจนอะตอมในโมเลกุลมีจำนวนลดลง การลดลงของออกซิเจนช่วยเพิ่มอัตราส่วนของคาร์บอนต่อออกซิเจน ซึ่งส่งเสริมการเปลี่ยนสารประกอบที่มีออกซิเจนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ปัจจุบันการศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันเพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพมีอย่างแพร่หลาย [18-22] ตัวอย่างปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันแสดงดังรูปที่ 2.6

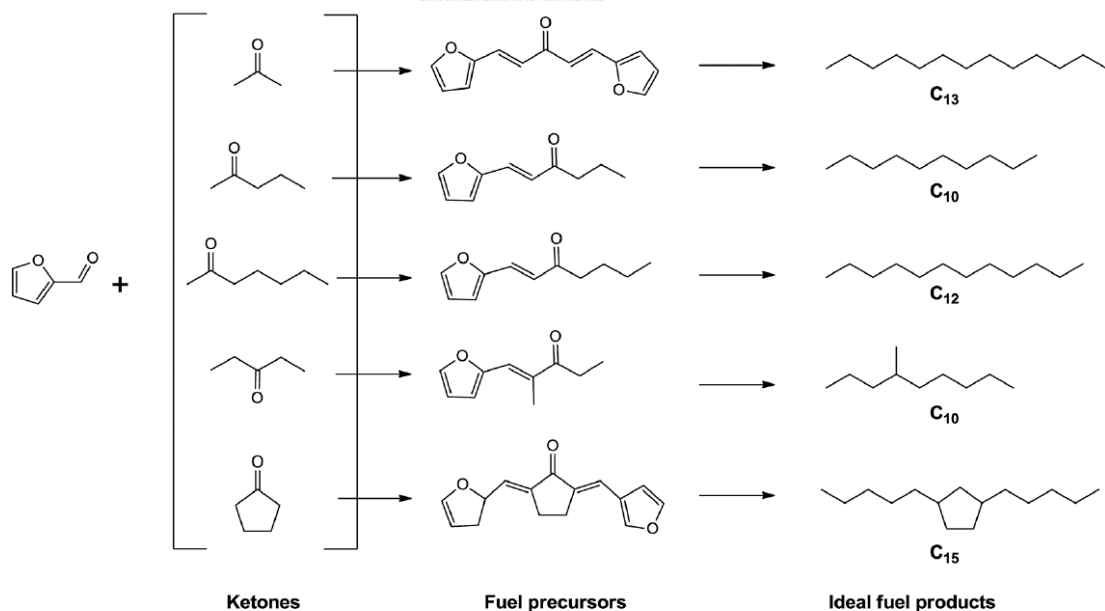


รูปที่ 2.6 ตัวอย่างปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา [18]

ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีหลายปัจจัย เช่น

2.3.1 ชนิดคีโตน

ขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันคือปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของคีโตน โดยอะตอมไฮโดรเจน (hydrogen) ที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนของคีโตนหลุดออก คีโตนที่สมมาตร (symmetric ketones) เช่น แอซีโตน (acetone) มีตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนอะตอม (α -carbon atoms) ที่เหมือนกัน สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่ตรง ซึ่งมีอุณหภูมิจุดเยือกแข็ง (freezing point) สูง เหมาะสำหรับนำไปใช้ผสมกับเชื้อเพลิงดีเซล (diesel fuel) ในทางกลับกันคีโตนที่ไม่สมมาตร (asymmetric ketones) เช่น 2-บิวทาโนน มีตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนที่ต่างกันสองตำแหน่ง สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวสองแบบคือโซ่ตรงและโซ่กิ่ง ผลิตภัณฑ์โซ่กิ่งนั้นมีอุณหภูมิจุดเยือกแข็งต่ำจึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้ผสมกับเชื้อเพลิงอากาศยาน (jet fuels) [23] ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างสารประกอบแอลดีไฮด์กับคีโตนที่สมมาตรและไม่สมมาตรแสดงดังรูปที่ 2.7



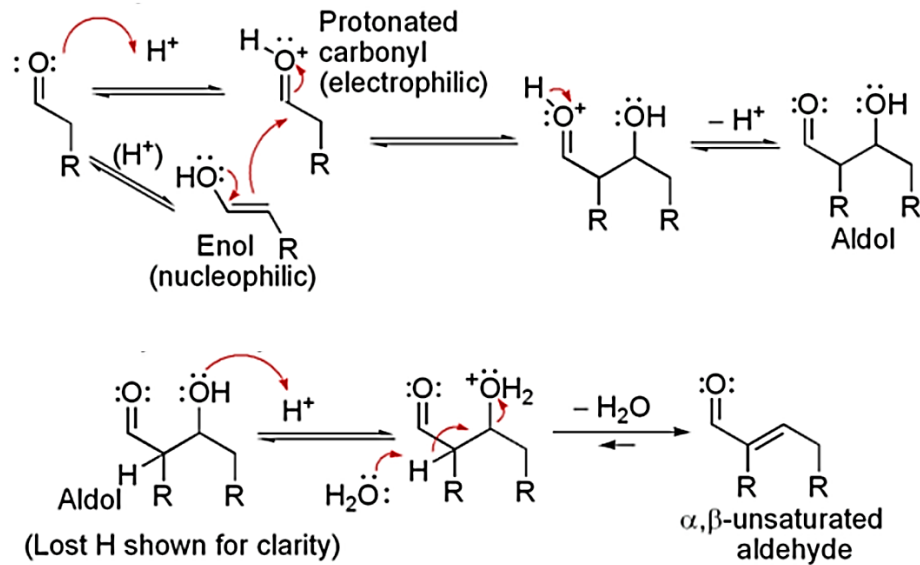
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างสารประกอบแอลดีไฮด์กับคีโตนที่มีสมมาตรและไม่สมมาตร [24]

2.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในอดีตตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันคือตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) ซึ่งมีสถานะเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือให้การเปลี่ยนของสารตั้งต้นมาก ทั้งนี้มีข้อเสียคือความเป็นพิษสูงและปัญหาการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ในปัจจุบันคือตัวเร่งปฏิกิริยาอวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) ซึ่งมีสถานะแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยา ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาอวิวิธพันธ์คือมีความเป็นพิษต่ำ แยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ [25] ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอวิวิธพันธ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันมีสองชนิดคือ ชนิดกรด เช่น ซีโอไลต์ (zeolite) [26] อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) [8] ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) [7] เป็นต้น และชนิดเบส เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) [27] แคลเซียมออกไซด์ (CaO) [28] และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) [29] เป็นต้น

2.3.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (acid catalysts)

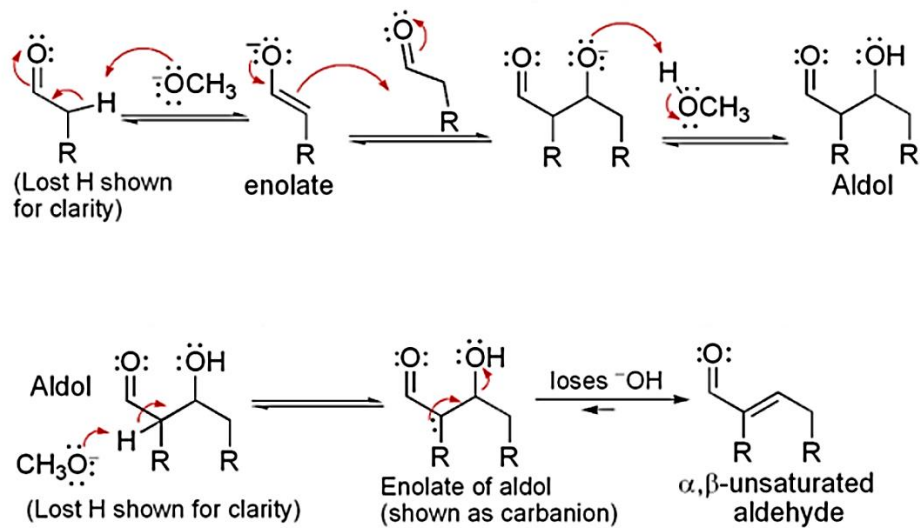
ปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันประกอบด้วยสองปฏิกิริยาย่อยคือปฏิกิริยาการเติม (addition) หรือปฏิกิริยาการควบแน่น และปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแสดงดังรูปที่ 2.8 เริ่มจากโมเลกุลแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดปฏิกิริยาการรับโปรตอน (protonation) ที่หมู่คาร์บอนิลจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเกิดเป็นอินอลไอออน (enol ion) จากนั้นอินอลไอออนเปลี่ยนเป็นสารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนต (protonated carbonyl) ซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโตรฟิลิก (electrophilic) สารประกอบคาร์บอนิลที่ถูกโปรโตเนตนี้จะทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนของอีกโมเลกุลหนึ่งเกิดเป็นสารมัธยฐาน (intermediate) หลังจากนั้นสารมัธยฐานเกิดปฏิกิริยาการจ่ายโปรตอน (deprotonation) เกิดเป็นสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ (ketone-alcohol compound) ขั้นตอนสุดท้ายคือเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจ่ายโปรตอนแก่สารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ จากนั้นเกิดการหลุดออกของโมเลกุลน้ำและได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งชนิดกรด [30]

2.3.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (basic catalysts)

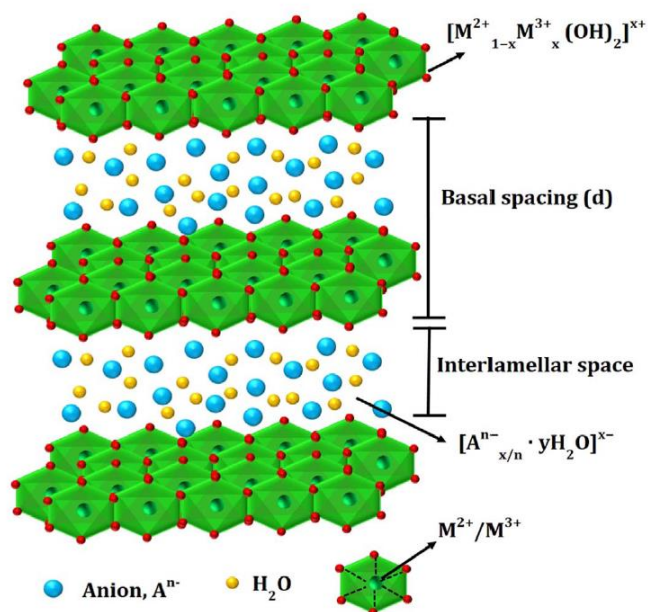
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแสดงดังรูปที่ 2.9 ซึ่งต่างกับการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสดึงโปรตอนจากโมเลกุลของแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดเป็นอีโนเลตไอออน (enolate ion) จากนั้นอีโนเลตไอออนซึ่งทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนของอีกโมเลกุลหนึ่งเกิดเป็นสารประกอบคีโตนแอลกอฮอล์ ขั้นตอนสุดท้ายคือปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสดึงโปรตอนจากสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์เกิดเป็นสารมัธยฐาน จากนั้นสารมัธยฐานจัดเรียงตัวและเกิดการหลุดออกของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxylation) เกิดเป็นสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาควบแน่น เนื่องจากอีโนเลตไอออนเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีกว่าอินอลไอออน จึงเข้าทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนของอีกโมเลกุลได้เร็วกว่า ในทางกลับกันการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดทำให้เกิดการหลุดออกของโมเลกุลน้ำซึ่งเป็นหมู่ที่หลุดออก (leaving groups) ที่ดีกว่าหมู่ไฮดรอกซิลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส กล่าวคือ การเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจึงเกิดได้เร็วกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนตัวเร่งชนิดเบส [30]

2.3.2.3 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (layer double hydroxides)

เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์เป็นสารประกอบจำพวกเคลย์ (clays) มีสูตรโครงสร้างคือ $[\text{MII}_{1-x}\text{MIII}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{-H}_2\text{O}]^{x-}$ โดยตัวแปร MII คือ โลหะแคทไอออน (cations) ประจุสองบวก เช่น Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} และ Fe^{2+} ตัวแปร MIII คือ โลหะแคทไอออนประจุสามบวก เช่น Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} และ Cr^{3+} และตัวแปร A^{n-} คือ แอนไอออน (anions) เช่น $(\text{NO}_3)^-$ โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์แสดงดังรูปที่ 2.10 เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีการจัดเรียงวัฏภาค (phase) แบบไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) เมื่อผ่านการเผา (calcination) โครงสร้างจะพังทลายเกิดเป็นโลหะออกไซด์ผสม (mixed oxides) [31] ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมคือมีพื้นที่ผิวสูง ตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส จึงเหมาะสำหรับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน กล่าวคือสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทั้งในปฏิกิริยาการควบแน่นและปฏิกิริยาการจัดน้ำ



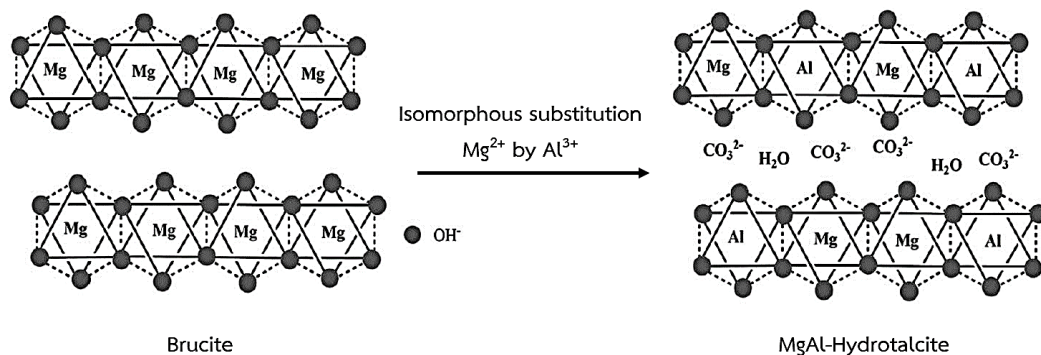
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ [31]

Feba และคณะ [32] ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมสามชนิด ได้แก่ โลหะออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-เซอร์โคเนียม (Mg–Zr) โลหะออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (Mg–Al) และโลหะออกไซด์ผสมแคลเซียม-เซอร์โคเนียม (Ca–Zr) ต่อปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอสีโตน จากการทดลองพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณตำแหน่งเบส (basic site) โลหะออกไซด์ผสม Mg–Zr มีปริมาณของตำแหน่งเบสกลาง (medium basic sites) และตำแหน่งเบสแรง (strong basic sites) สูงสุด จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยให้ร้อยละการเปลี่ยนเฟอร์ฟิวรัลเท่ากับ 81.4% และความเลือกจำเพาะของสารประกอบคาร์บอนิลที่มีจำนวนคาร์บอน 13 อะตอมเท่ากับ 61.5% ทั้งนี้อัตราส่วนระหว่างเฟอร์ฟิวรัลต่อแอสีโตนที่ให้ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์คาร์บอน 13 อะตอมสูงสุดคือ 1:1

2.3.2.4 แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (Mg–Al layered double hydroxide)

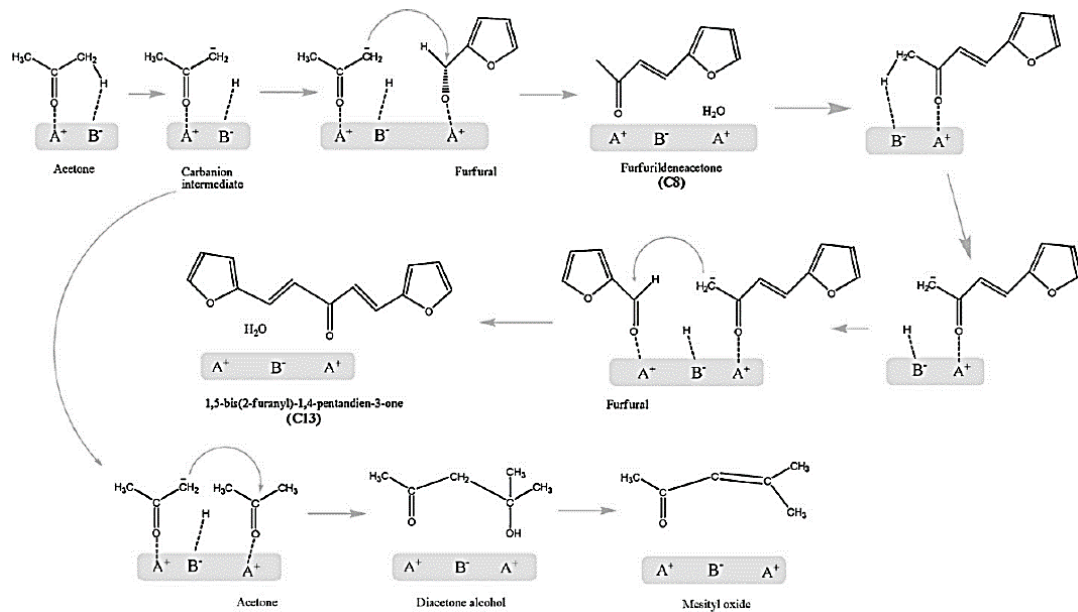
แมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์มีโครงสร้างเริ่มต้นคือแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ หรือ $(\text{MgOH})_2$ ซึ่งจัดเรียงแบบทรงแปดหน้า (octahedral) ระหว่าง Mg^{2+} และ OH^-

เมื่อเกิดการแทนที่ของอะตอม Al^{3+} ในบางตำแหน่งของ Mg^{2+} จะมีโครงสร้าง $Mg_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2$ การแทนที่ของอะตอม Al^{3+} ทำให้โครงสร้างมีประจุบวกที่มากขึ้น ดังนั้นจึงดุลประจุให้สมดุลโดยแอนไอออน เช่น CO_3^{2-} และโมเลกุลน้ำ ทำให้ได้สูตรโมเลกุลคือ $[Mg_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot y \cdot H_2O]^{x-}$ [33] ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เมื่อผ่านการเผาจะเกิดเป็นโลหะออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม มีหลายวิธภาค เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โลหะออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (MgAlO) และแบบสปินเนล (spinel $MgAl_2O_4$) [34]



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเลเยอร์ดีบเบิลไฮดรอกไซด์ [35]

โลหะออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายโดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันเนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น มีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติเป็นทั้งกรดและเบส ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา [8, 32, 34] กลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันบนพื้นผิวโลหะออกไซด์ผสม Mg-Al แสดงดังรูปที่ 2.12 ขั้นตอนแรกโมเลกุลของแอลดีไฮด์หรือคีโตนเกิดการดูดซับบนตำแหน่งกรด (acid sites) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชัน (enolization) ได้อีโนเลตไอออนเป็นสารผลิตภัณฑ์อีโนเลตไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์หรือคีโตนของอีกโมเลกุลหนึ่งเกิดเป็นสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำจะได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว สารประกอบนี้สามารถทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์โมเลกุลอื่นต่อไปและได้สารประกอบที่มีสายโซ่ยาวขึ้นหรืออาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันโดยตัวเอง (self-aldol condensation) ซึ่งทำให้เกิดการลดลงของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม [32]

Kikhtyanin และคณะ [8] ศึกษาผลขององค์ประกอบในโลหะออกไซด์ผสม Mg–Al ต่อการเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและแอซีโตน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมเตรียมจากเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมและเผาที่อุณหภูมิ 450 °C อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al อยู่ระหว่าง 0.5-15 โดยทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 °C ผลการทดลองพบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นและทำให้วัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนจากไฮดรทัลไฮด์เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ เนื่องจากอะลูมิเนียมที่เพิ่มขึ้นช่วยลดการรวมตัว (aggregation) ของแมกนีเซียมออกไซด์ ส่งผลให้ตำแหน่งกรดและเบสเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของตำแหน่งเบสโดยเฉพาะตำแหน่งเบสกลางและตำแหน่งเบสแรงช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของเฟอร์ฟิวรัล ในขณะที่การเพิ่มตำแหน่งกรดช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

2.3.3 สภาพที่ใช้ในปฏิกิริยา

ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นและความเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับสภาพที่ใช้ในปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดัน เวลา เป็นต้น Pino และคณะ [34] ศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและไซโคลเพนทาโนนโดยใช้โลหะออกไซด์ผสม Mg–Al เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ซึ่งใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีตกตะกอนร่วมกับฉายรังสีไมโครเวฟและเผาที่อุณหภูมิ

500 °C ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เท่ากับ 2 และ 3 อุณหภูมิ 50 °C และ 100 °C และความดันบรรยากาศไนโตรเจน 40 บาร์ ผลการทดลองพบว่า โลหะออกไซด์ผสมปรากฏวัฏภาคของแมกนีเซียมออกไซด์และสปีเนลของแมกนีเซียมอะลูมิเนียม แต่ไม่พบวัฏภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ (AlO_x) กล่าวคือมีการกระจายตัวของอะลูมิเนียมในโครงสร้างของแมกนีเซียมออกไซด์ การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Mg:Al เท่ากับ 3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน โดยให้ความเลือกจำเพาะของสารประกอบคาร์บอนิลที่มีจำนวนคาร์บอน 10 อะตอมและ 15 อะตอมที่ 67% และ 25% ตามลำดับ เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งเบสและตำแหน่งกรดที่เหมาะสม

2.4 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) [36, 37]

2.4.1 สมการชโรดิงเจอร์ (Schrodinger equation)

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นถูกพัฒนาผ่านสมการแรกคือสมการของชโรดิงเจอร์ ซึ่งคิดค้นจากเออร์วิน ชโรดิงเจอร์ (Erwin Schrödinger) โดยใช้สมมติฐานของ หลุย เดอ บรอยล์ (Louis de Broglie) ที่กล่าวว่าอิเล็กตรอนมีสมบัติเป็นคลื่น ชโรดิงเจอร์สร้างสมการการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในรูปแบบของฟังก์ชันคลื่น โดยแทนอิเล็กตรอนด้วยกลุ่มคลื่นซึ่งเคลื่อนที่ด้วยความเร็วกลุ่มเท่ากับความเร็วของอนุภาค [38] ดังแสดงในสมการ 1

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

โดยที่ H คือแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) ของระบบ E คือ ค่าพลังงาน และ Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่น

แฮมิลโทเนียนคือผลรวมของพลังงาน ได้แก่ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน (kinetic of each electrons) พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส (potential energy from the force of attraction between electron and nuclei) พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน (potential energy from the force of attraction between electron and electron) พลังงานจลน์ของนิวเคลียส (kinetic of each nuclei) และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส (potential energy from the force of attraction between nuclei and nuclei) ตามลำดับดังสมการ 2 เนื่องจากนิวเคลียสมีมวลมากกว่าทำให้การเคลื่อนที่ที่เกิดได้ช้ากว่าอิเล็กตรอน

มาก ดังนั้นแฮมิลโทเนียนในระบบจึงลดรูปดังสมการ 3 ซึ่งค่าพลังงานจลน์ของนิวเคลียสมีค่าเท่ากับ ศูนย์และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสมีค่าคงที่ [39]

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2)$$

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3)$$

สมการชโรดิงเจอร์สามารถนำมาใช้ศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน อย่างไรก็ตามสมการนี้ใช้ได้กับอะตอมเดี่ยวเท่านั้น เช่น อะตอมไฮโดรเจน ดังนั้นจึงพัฒนาสมการเพื่อให้สามารถใช้ในระบบที่ซับซ้อนมากขึ้น

2.4.2 ทฤษฎีของฮาร์ตรีฟอกค์ (Hartree-Fock approximation)

โดยทั่วไปทฤษฎีของฮาร์ตรีฟอกค์ใช้แก้สมการชโรดิงเจอร์ที่ไม่ขึ้นกับเวลาสำหรับอิเล็กตรอนหลายโมเลกุล ทฤษฎีของฮาร์ตรีฟอกค์มีสมมติฐานคือสมการฟังก์ชันคลื่นสามารถเขียนในรูปของดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ (slater determinant) ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวในระบบ อย่างไรก็ตามการคำนวณทฤษฎีของฮาร์ตรีฟอกค์ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ (correlation effect) สามารถใช้ได้เฉพาะในระบบเล็ก ๆ และไม่สามารถใช้อธิบายระบบที่ซับซ้อนได้ [40]

2.4.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory, DFT)

ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นเป็นทฤษฎีที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษาและคำนวณการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน โดยเริ่มจากทฤษฎีของทฤษฎีโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn theorems) ที่กล่าวว่าสมบัติของสถานะพื้นในระบบอิเล็กตรอนขึ้นกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและตำแหน่ง coordinate ของอะตอม [41] สมการทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นดังสมการ 4 ผลรวมของค่าพลังงาน ได้แก่ พลังงานจลน์ พลังงานศักย์ และพลังงานอันตรกิริยาในระบบ ตามลำดับ

$$H\psi = [\underbrace{T + \underbrace{V}_{\text{พลังงานจลน์}} + \underbrace{U}_{\text{พลังงานศักย์}}}] \psi = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i < j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \psi = E\psi \quad (4)$$

พลังงานจลน์ พลังงานศักย์ อันตรกิริยา

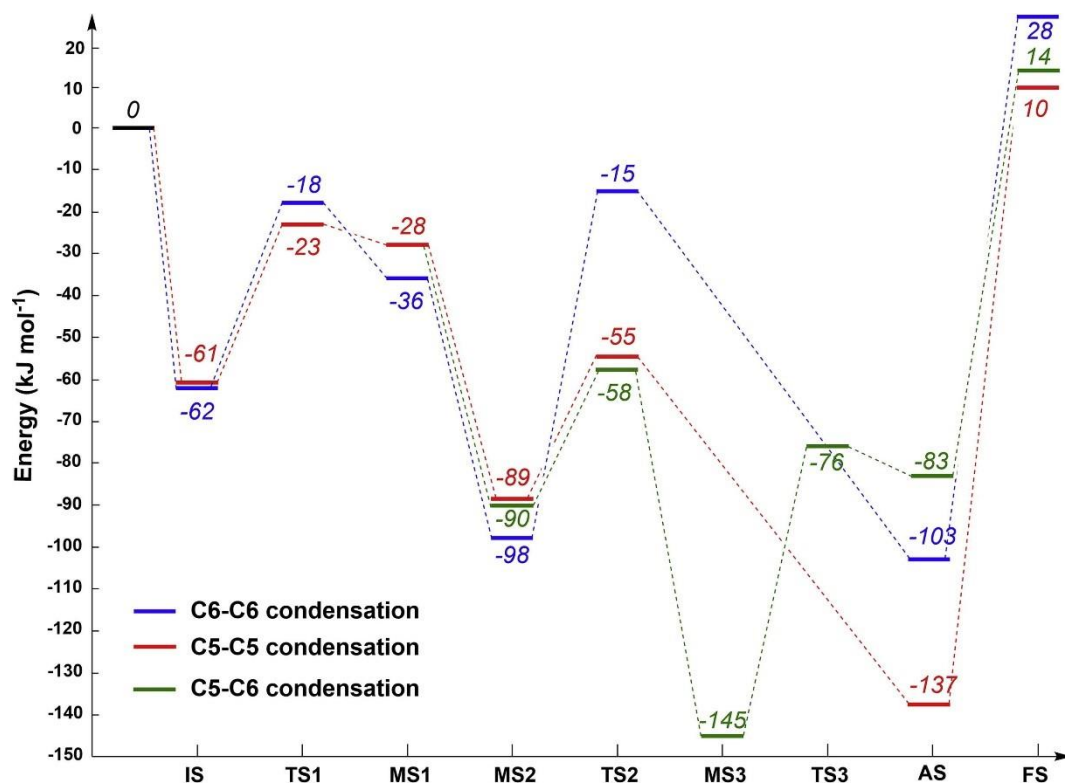
2.4.4 ชุดของฟังก์ชันพื้นฐาน (basis set)

ชุดของฟังก์ชันพื้นฐานเป็นฟังก์ชันที่ใช้สร้างขนาดของออบิทัลในระบบ โดยเลือกจากเวเลนซ์อิเล็กตรอนของอะตอมที่ใช้ในปฏิกิริยา [42] งานวิจัยนี้เลือกใช้ฟังก์ชันพื้นฐานคือ 6-31G ซึ่งเป็นฟังก์ชันพื้นฐานที่ใช้อย่างแพร่หลาย [43-46]

2.4.5 ฟังก์ชันนัล (functional)

ฟังก์ชันนัลเป็นชุดคำสั่งที่ใช้สำหรับการคำนวณการแลกเปลี่ยนความหนาแน่นของพลังงาน โดยควรเลือกให้ได้ค่าพลังงานต่ำที่สุด งานวิจัยนี้เลือกใช้ฟังก์ชันนัลคือ M06-2X ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ให้ค่าพลังงานต่ำและใช้อย่างแพร่หลายในการศึกษาสารประกอบอินทรีย์และอันตรกิริยาอันโคเวเลนต์ (noncovalent interactions) [47-49]

ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นได้รับความนิยมใช้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา Wan และคณะ [50] จำลองการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบไซโคลคีโตน (cycloketones) บนตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียออกไซด์ (ZrO_2) และเปรียบเทียบผลการคำนวณที่ได้กับการทดลอง ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันที่ศึกษาประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยสองปฏิกิริยา คือ (1) อีโนไรเซชันของไซโคลเพนทานอน (cyclopentanone, C5) และไซโคลเฮกซะโนน (cyclohexanone, C6) และ (2) ปฏิกิริยาควบแน่นกันเองและควบแน่นต่างโมเลกุล (cross condensation) จากการคำนวณพบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยาอีโนไรเซชันของ C5 มีค่าต่ำกว่า C6 และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่างโมเลกุลมีค่าต่ำกว่าแบบควบแน่นกันเอง (รูปที่ 2.13) กล่าวคือปฏิกิริยาอีโนไรเซชันของ C5 เกิดได้ง่ายกว่า C6 และปฏิกิริยาควบแน่นต่างโมเลกุลเกิดได้ง่ายกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากโมเลกุล C5 มีความเกะกะน้อยกว่า C6 ผลการคำนวณที่ได้สอดคล้องกับผลความเลือกจำเพาะของผลิตภัณฑ์ในงานวิจัยก่อนหน้า



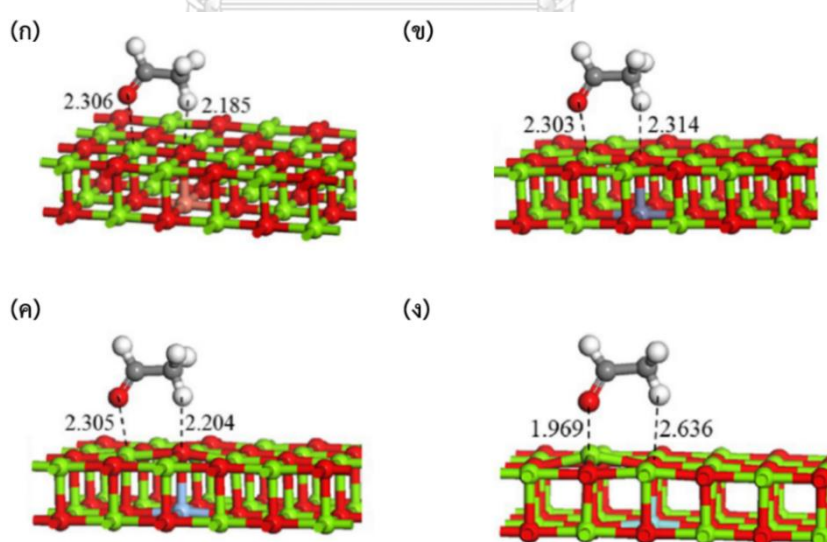
รูปที่ 2.13 รูปแบบพลังงานการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของสารประกอบไซโคลคีโตนบนเซอร์โคเนียมออกไซด์ [50]

Migues และคณะ [51] ศึกษากลไกเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของฟอร์มัลดีไฮด์ (formaldehyde) และแอซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ HZSM-5 และ HY ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยสองปฏิกิริยาได้แก่ (1) ปฏิกิริยาทาวน์โทเมอร์ไรเซชัน (tautomerization) ของแอซีโตน และ (2) ปฏิกิริยาควบแน่น จากผลการคำนวณพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาทาวน์โทเมอร์ไรเซชันและปฏิกิริยาควบแน่นของ HY ต่ำกว่า HZSM-5 กล่าวคือการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของฟอร์มัลดีไฮด์และแอซีโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HY เกิดได้ง่ายกว่า HZSM-5 เนื่องจาก HZSM-5 มีโครงสร้างที่เกะกะมากกว่า HY

Zhao และคณะ [49] ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างไฮดรอกซีเมทิลเพอร์ฟิวรัลและกรดเลวูลินิก โดยแบ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (1) การหลุดออกของโปรตอนในกรดเลวูลินิก (2) ปฏิกิริยาการควบแน่น และ (3) ปฏิกิริยาการจัดน้ำ โมเลกุลของกรดเลวูลินิกมีแอลฟาคาร์บอนที่ต่างกันสองตำแหน่ง ดังนั้นผลิตภัณฑ์สามารถเกิดได้สองรูปแบบคือไฮดรอกซีและไซกิง จากการคำนวณพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในทุกขั้นตอนของการเกิดผลิตภัณฑ์

โซ่ตรงมีค่าต่ำกว่าโซ่กึ่ง กล่าวคือปฏิกิริยาการเกิดผลิตภัณฑ์โซ่ตรงสามารถเกิดได้เร็วกว่าโซ่กึ่ง ซึ่งเป็นผลมาจากความเกาะเกาะของโมเลกุลที่น้อยกว่า

Dong และคณะ [52] ศึกษาผลของการแทนที่อะตอมแมกนีเซียมในแมกนีเซียมออกไซด์ต่อการเร่งปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของแอสีทาลดีไฮด์ (acetaldehyde) เพื่อสังเคราะห์ 1, 3-บิวตาไดอีน (1, 3-butadiene) แคทไอออนประจุสองบวกที่ใช้แทนที่ได้แก่ ทองแดง (copper, Cu) เงิน (silver, Ag) ชิงค์ (zinc, Zn) และเซอร์โคเนียม (zirconium, Zr) จากการคำนวณพบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดสารผลิตภัณฑ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีการแทนที่ด้วยแคทไอออนมีค่าต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ กล่าวคือ การเกิดผลิตภัณฑ์บนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีการแทนที่ด้วยแคทไอออนเกิดได้เร็วกว่าเนื่องจากระยะห่างระหว่างอะตอมออกซิเจนของโมเลกุลแอสีทาลดีไฮด์กับอะตอมแมกนีเซียมของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้นกว่า (รูปที่ 2.14) แสดงถึงอันตรกิริยา (หรือการดูดซับ) ที่แข็งแรงระหว่างแอสีทาลดีไฮด์และพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีการแทนที่ด้วยแคทไอออน นอกจากนี้การศึกษาความเป็นกรดและเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค partial density of state (PDOS) พบว่าการแทนที่อะตอมแมกนีเซียมด้วยแคทไอออนเพิ่มความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.14 โครงสร้างของแอสีทาลดีไฮด์ที่ดูดซับบนพื้นผิวของแมกนีเซียมออกไซด์ที่มีการแทนที่ด้วย

(ก) Cu (ข) Zn (ค) Ag และ (ง) Zr [52]

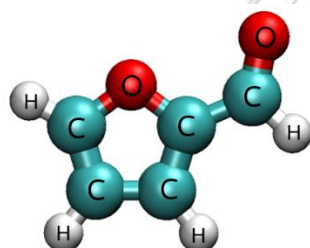
บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

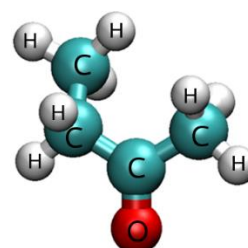
3.1 การจำลองระบบของปฏิกิริยาแอลคอคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบน ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

3.1.1 สารตั้งต้น

โมเลกุลเฟอร์ฟิวรัลประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 5 อะตอม อะตอมออกซิเจน 2 อะตอม และอะตอมไฮโดรเจน 4 อะตอม โมเลกุล 2-บิวทาโนนประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน 4 อะตอม อะตอมออกซิเจน 1 อะตอม และอะตอมไฮโดรเจน 8 อะตอม รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างของโมเลกุล เฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนน



(ก)

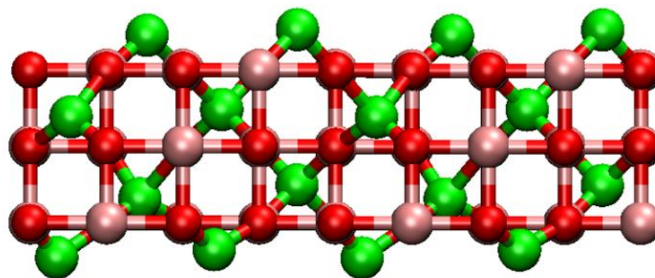


(ข)

รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของ (ก) เฟอร์ฟิวรัล และ (ข) 2-บิวทาโนน โดยสีแดง (●) คือ อะตอมออกซิเจน (O) สีฟ้า (●) คือ อะตอมคาร์บอน (C) และสีขาว (●) คือ อะตอมไฮโดรเจน (H)

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม มีวัฏภาคแบบสปินเนล (spinel $MgAl_2O_4$) ในระนาบ (100) โครงสร้างของ $MgAl_2O_4(100)$ ประกอบด้วยอะตอมแมกนีเซียม 16 อะตอม อะตอมอะลูมิเนียม 32 อะตอม และอะตอมออกซิเจน 64 อะตอม รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวัฏภาคแบบสปินเนล ($MgAl_2O_4$) โดยสีแดง (●) คือ อะตอมออกซิเจน (O) สีเขียว (●) คือ อะตอมแมกนีเซียม (Mg) และ สีชมพู (●) คือ อะตอมอะลูมิเนียม (Al)

3.1.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมประกอบด้วยขั้นตอนย่อยสามขั้นตอน ดังนี้

3.1.3.1 ปฏิกิริยาอีโนไลเซชัน (enolization)

เป็นการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนอะตอม (α -carbon atoms) ของ 2-บิวทานอน เริ่มจากอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone-pair electrons) ของหมู่คาร์บอนิลดูดซับบนตำแหน่งกรด (acid site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นตำแหน่งเบส (basic site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดึงอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนของ 2-บิวทานอนให้หลุดออก สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นนี้คืออีโนเลตไอออน (enolate ions) ของ 2-บิวทานอน

3.1.3.2 ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาการเติมหรือควบแน่น (condensation)

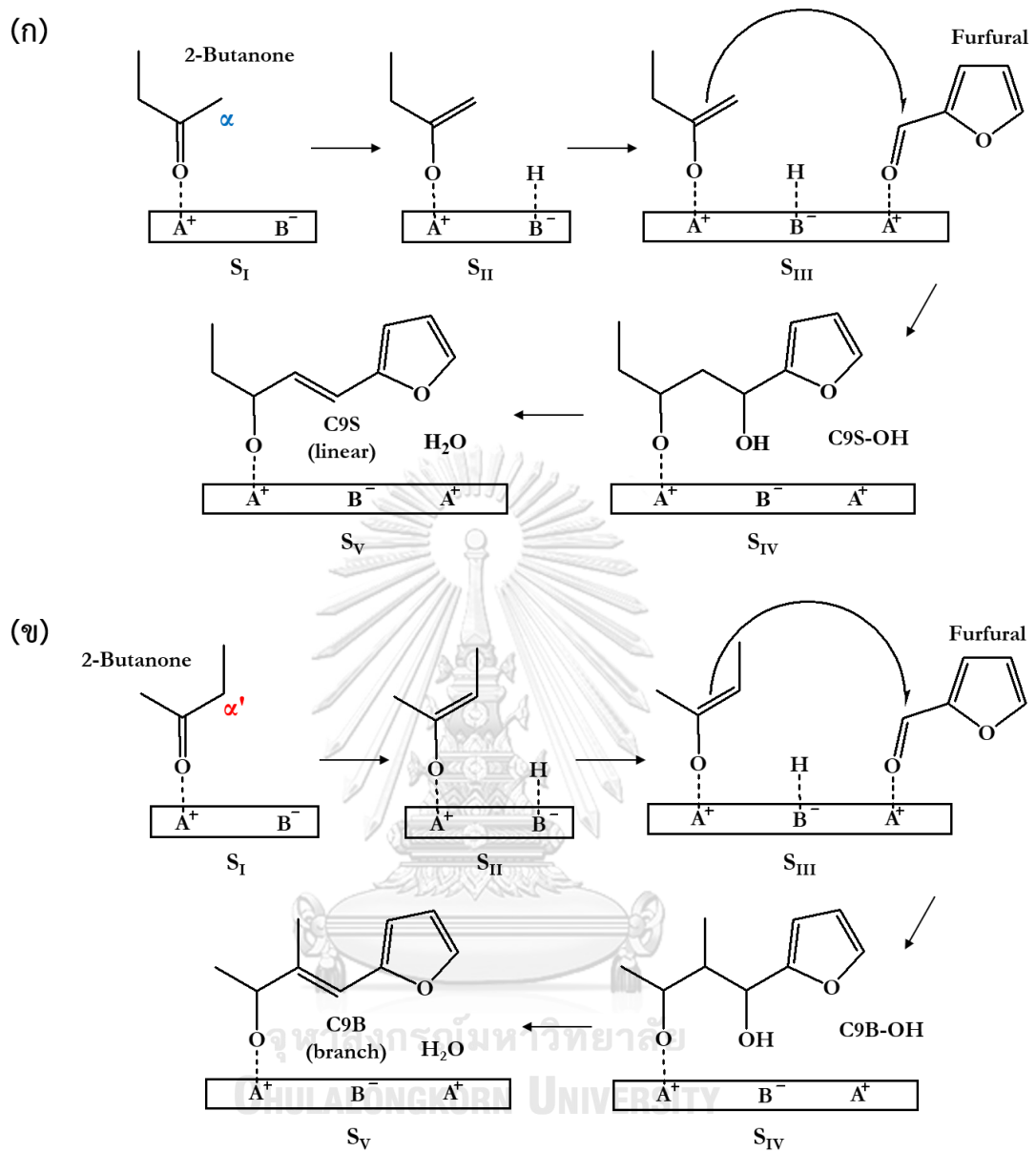
เป็นการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนและโมเลกุลเฟอร์ฟิวรัลที่ดูดซับบนตำแหน่งกรดอีกด้านของตัวเร่งปฏิกิริยา สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นนี้คือสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ (ketone-alcohol compounds)

3.1.3.2 ขั้นตอนที่ 3 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ (dehydration)

เป็นการหลุดออกของโมเลกุลน้ำ ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (unsaturated carbonyl compounds) เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย

โมเลกุล 2-บิวทานอนมีตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนที่ต่างกันสองตำแหน่ง ได้แก่ ตำแหน่งเมทิล (methyl, α) และตำแหน่งเมทิลีน (methylene, α') ดังนั้นเส้นทางเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นไปได้สองเส้นทางคือ (1) ปฏิกิริยาเกิดผ่านตำแหน่งเมทิลของ 2-บิวทานอน โดยได้เมทิลอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนและสารผลิตภัณฑ์โซ่ตรง (linear products) และ (2) ปฏิกิริยาเกิดผ่านตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทานอน โดยได้เมทิลีนอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนและสารผลิตภัณฑ์โซ่กิ่ง (branched products)

รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม S_I คือการดูดซับของ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา S_{II} คือการเกิดเมทิลหรือเมทิลีนอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอน S_{III} คือการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างอีโนเลตไอออนและโมเลกุลเฟอร์ฟิวรัลที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา S_{IV} คือการเกิดสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ C9S-OH (linear) หรือ C9B-OH (branch) และ S_V คือขั้นตอนของปฏิกิริยาการขจัดน้ำ ได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว C9S (linear) หรือ C9B (branch) เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล (α) และ (ข) เมทิลีน (α') ของ 2-บิวทานอน

3.2 ขั้นตอนการคำนวณ

3.2.1 เตรียมโครงสร้างของเฟอร์ฟิวรัล 2-บิวทานอน และตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยใช้โปรแกรม GaussView 5.0.8

3.2.2 คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่ระดับของทฤษฎี M06-2X/6-31G ด้วยโปรแกรม Gaussian 09

3.2.3 เตรียมโครงสร้างการดูดซับของโมเลกุล ได้แก่ 2-บิวทาโนน เมทิลและเมทิลีนอีโนเลต ไอออนของ 2-บิวทาโนน เพอร์ฟิวรัล สารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ (C9S-OH และ C9B-OH) และ สารผลิตภัณฑ์คาร์บอนิลไม่อิ่มตัว (C9S และ C9B) บนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยใช้โปรแกรม GaussView 5.0.8

3.2.4 คำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับของ 2-บิวทาโนน เมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน เพอร์ฟิวรัล สารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ และสารผลิตภัณฑ์คาร์บอนิลไม่อิ่มตัวบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่นที่ระดับของทฤษฎี M06-2X/6-31G ด้วยโปรแกรม Gaussian 09 ที่อุณหภูมิ 25 °C และความดันบรรยากาศ

3.2.5 คำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic properties) ได้แก่ ชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล (highest occupied molecular orbital, HOMO) ชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) และคำนวณประจุ (Mulliken charges)

3.2.6 สร้างภาพกราฟิกจากข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ ด้วยโปรแกรม VMD 1.9.1

3.2.7 คำนวณค่าแถบพลังงาน (energy band gap) และค่าพลังงานการดูดซับ (adsorption energy) โดยการยืนยันค่าพลังงานของสารมัธยันตร์ (intermediates) ใช้วิธี single point ค่าพลังงานการดูดซับที่ได้ใช้สร้างรูปแบบพลังงานและคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ในแต่ละขั้นตอน สมการการคำนวณค่าพลังงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องมีรายละเอียด ดังนี้

ค่าแถบพลังงานคำนวณได้จากสมการ 5

$$E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

โดย E คือ ค่าแถบพลังงาน E_{LUMO} คือ ชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล และ E_{HOMO} คือ ชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล

ค่าพลังงานการดูดซับในแต่ละขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการ 6 และ 7

$$E = E_{(2\text{-butanone} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)} - E_{2\text{-butanone}} - E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \quad (6)$$

$$E = E_{(2\text{-butanone} + \text{furfural} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)} - E_{2\text{-butanone}} - E_{\text{furfural}} - E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} \quad (7)$$

โดยที่ E คือ ค่าพลังงานรวมในโครงสร้าง $E_{(2\text{-butanone} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)}$ คือ ค่าพลังงานของโมเลกุล $E_{2\text{-butanone}}$ คือ ค่าพลังงานของโมเลกุล 2-บิวทาโนน E_{furfural} คือ ค่าพลังงานของโมเลกุลเฟอร์ฟูรัล และ $E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ คือ ค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl_2O_4

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์คำนวณได้จากสมการ 8

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}} \quad (8)$$

โดยที่ E_a คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E_{TS} คือ ค่าพลังงานการดูดซับสูงสุดในขั้นแทรนซิชัน และ E_{IS} คือ ค่าพลังงานการดูดซับเริ่มต้น



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

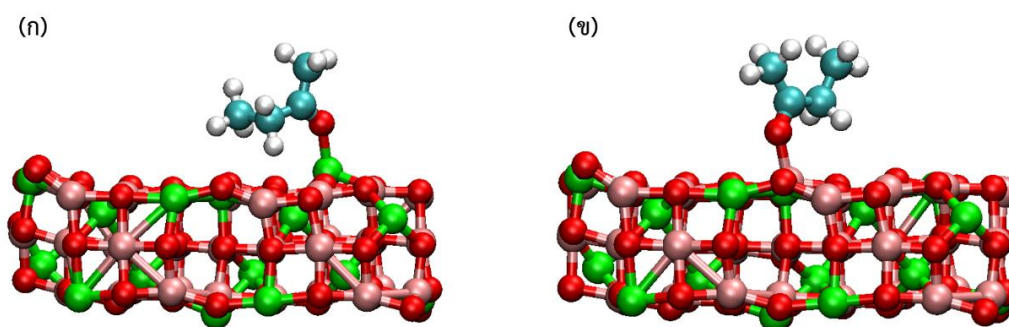
4.1 ปฏิกริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของเฟอร์ฟิวรัลและ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ขั้นตอนปฏิกริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมสามารถแบ่งการเกิดปฏิกริยาออกเป็นสามขั้นตอนย่อย ดังนี้ ปฏิกริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทาโนน (enolization of 2-butanone) ปฏิกริยาการเติม (addition) หรือการควบแน่น (condensation) ระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน และปฏิกริยาการขจัดน้ำ (dehydration) ผลการคำนวณประกอบด้วยโครงสร้างที่เสถียรและรูปแบบพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกริยา ซึ่งข้อมูลเหล่านี้สามารถใช้เป็นพื้นฐานในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกริยาและความเลือกจำเพาะ

4.1.1 โครงสร้างที่เสถียร (optimized structure)

4.1.1.1 การดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่อะตอมแมกนีเซียม (Mg) และอะตอมอะลูมิเนียม (Al) ของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ปฏิกริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทาโนนเริ่มจากอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone pair electrons) ของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group, C=O) ดูดซับที่ตำแหน่งกรด (acid sites) ของตัวเร่งปฏิกริยา จากนั้นตำแหน่งเบส (basic sites) ของตัวเร่งปฏิกริยาดึงอะตอมไฮโดรเจนของ 2-บิวทาโนนให้หลุดออก และเกิดเป็นอีโนเลตไอออน (enolate ion) ตำแหน่งกรดของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่โมเลกุล 2-บิวทาโนนสามารถดูดซับได้ ได้แก่ อะตอมแมกนีเซียมและอะตอมอะลูมิเนียม ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่อะตอมแมกนีเซียมและอะตอมอะลูมิเนียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งมีค่าเท่ากับ -50.66 และ -31.51 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ การดูดซับของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่อะตอมแมกนีเซียมมีความเสถียรกว่าที่อะตอมอะลูมิเนียม ซึ่งเป็นผลจากความเกาะก่ของตำแหน่งอะตอมแมกนีเซียมที่น้อยกว่า ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang และคณะ โดยศึกษาการดูดซับของแอมโมเนียบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (MgAl₂O₄) ที่ระนาบต่าง ๆ [53]



รูปที่ 4.1 การดูดซับของ 2-ไพวทาโนนที่ตำแหน่ง (ก) อะตอมแมกนีเซียม และ (ข) อะตอมอะลูมิเนียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล) ของ 2-ไพวทาโนนที่ตำแหน่งอะตอมแมกนีเซียมและอะตอมอะลูมิเนียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล)
แมกนีเซียม	-50.66
อะลูมิเนียม	-31.51

4.1.1.2 การดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมในขั้นตอนต่าง ๆ

โมเลกุล 2-ไพวทาโนนเป็นคีโตนที่ไม่สมมาตร (asymmetric ketone) จึงมีตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนอะตอม (α -carbon atoms) ที่ต่างกันสองตำแหน่งคือ ตำแหน่งเมทิล (methyl, α) และตำแหน่งเมทิลีน (methylene, α') ดังนั้นสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปได้จึงมีสองโครงสร้างคือ โซ่ตรง (linear) และโซ่กิ่ง (branch) ตามลำดับ ตารางที่ 4.2 แสดงค่าพลังงานการดูดซับในขั้นตอนย่อยต่างๆ ของการเกิดปฏิกิริยา ค่าพลังงานการดูดซับคำนวณจากผลต่างระหว่างค่าพลังงานรวมในระบบกับค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยาและโมเลกุลสารตั้งต้น เมื่อค่าพลังงานการดูดซับมีค่าน้อยโมเลกุลอาจหลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ในกรณีที่ค่าพลังงานการดูดซับมีค่าสูงมาก ๆ โมเลกุลมีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแกร่งกับตัวเร่งปฏิกิริยา มีความเสถียร และอาจส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ยากหรือไม่สามารถเกิดขึ้นได้ [54] ผลการคำนวณพบว่าค่าพลังงานการดูดซับของ 2-ไพวทาโนนบน $MgAl_2O_4$ ผ่านตำแหน่งเมทิลีน (-50.66 กิโลแคลอรีต่อโมล) มีค่าใกล้เคียงกับตำแหน่งเมทิล (-50.66 กิโลแคลอรีต่อโมล) (ขั้นตอน S_1) ในขั้นตอนของการเกิดเมทิลและเมทิลีนอีโน

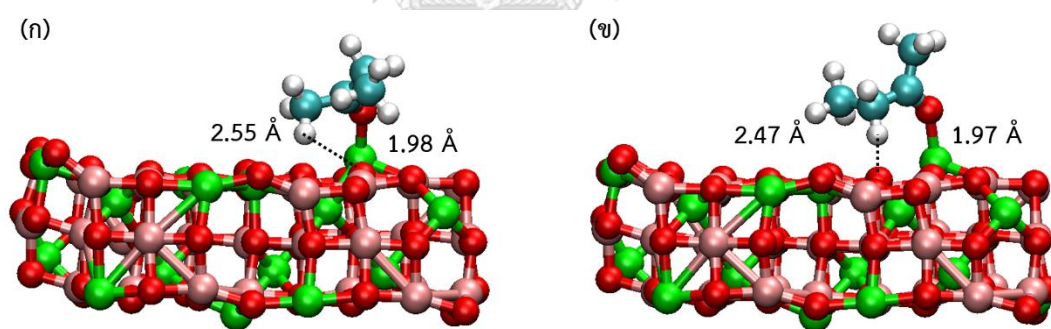
เลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนพื้นผิว $MgAl_2O_4$ (ขั้นตอน S_{II}) พบว่าค่าพลังงานการดูดซับของเมทิลอีโนเลตไอออน (-47.66 กิโลแคลอรีต่อโมล) มีค่ามากกว่าเมทิลอีโนเลตไอออน (-28.69 กิโลแคลอรีต่อโมล) กล่าวคือเมทิลอีโนเลตไอออนมีความเสถียรมากกว่าเมทิลอีโนเลตไอออน ในปฏิกิริยาการควบแน่นของอีโนเลตไอออนกับเฟอร์พิวรัลที่ดูดซับอยู่อีกตำแหน่งหนึ่งของ $MgAl_2O_4$ (ขั้นตอน S_{III}) พบว่าค่าพลังงานการดูดซับของโมเลกุลที่เกิดผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิล (-89.70 กิโลแคลอรีต่อโมล) มากกว่าตำแหน่งเมทิล (-82.97 กิโลแคลอรีต่อโมล) เล็กน้อย ในการเกิดสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ (ขั้นตอน S_{IV}) และขั้นตอนปฏิกิริยาการจัดน้ำซึ่งได้สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (ขั้นตอน S_V) พบว่าค่าพลังงานการดูดซับของโมเลกุลที่เกิดผ่านเส้นทางตำแหน่งเมทิล (-98.42 และ -68.39 กิโลแคลอรีต่อโมล) จะมีค่ามากกว่าตำแหน่งเมทิล (-97.68 และ -65.53 กิโลแคลอรีต่อโมล) กล่าวคือสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิลมีความเสถียรมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิล

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล) ในแต่ละขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ขั้นตอน S_I คือการดูดซับของ 2-บิวทานอนบน $MgAl_2O_4$ ขั้นตอน S_{II} คือการเกิดเมทิลหรือเมทิลอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนพื้นผิว $MgAl_2O_4$ ขั้นตอน S_{III} คือการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของอีโนเลตไอออนกับเฟอร์พิวรัลที่ดูดซับอยู่อีกตำแหน่งหนึ่งของ $MgAl_2O_4$ ขั้นตอน S_{IV} คือการเกิดสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์ และขั้นตอน S_V คือการเกิดปฏิกิริยาการจัดน้ำ

ขั้นตอน	ค่าพลังงานการดูดซับ (กิโลแคลอรีต่อโมล)	
	ตำแหน่งเมทิล (ได้ผลิตภัณฑ์โดยตรง)	ตำแหน่งเมทิล (ได้ผลิตภัณฑ์ไข่ง)
	S_I	-50.56
S_{II}	-47.66	-28.69
S_{III}	-89.70	-82.97
S_{IV}	-97.68	-98.42
S_V	-65.53	-68.39

4.1.1.3 ความยาวพันธะ (bond distance)

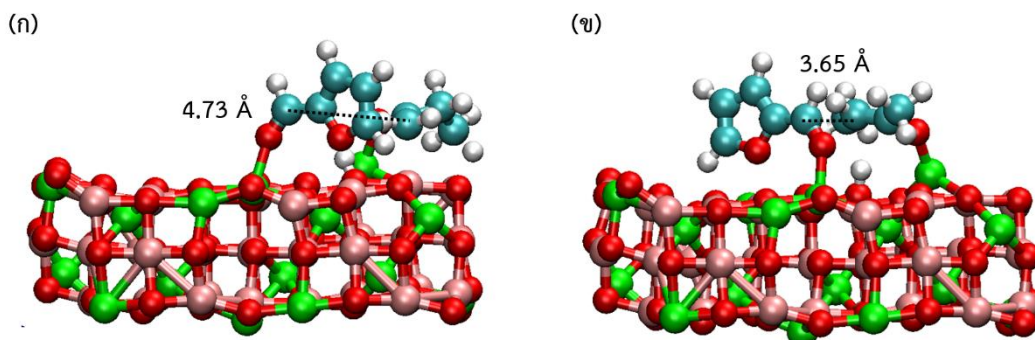
ความยาวพันธะคือระยะระหว่างอะตอมที่จัดเรียงตัวในโครงสร้างที่เสถียร โดยวัดจากจุดกึ่งกลางของอะตอมหนึ่งไปยังอีกอะตอมหนึ่ง เมื่อความยาวพันธะระหว่างอะตอมมีค่าน้อย อันตรกิริยาระหว่างอะตอมจะแข็งแรง ซึ่งเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากกว่า [55] ระยะระหว่างอะตอมออกซิเจนของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับอะตอมไฮโดรเจนของ 2-บิวทาโนนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอน (O-H) ถือว่ามีความสำคัญ เนื่องจากที่ตำแหน่งนี้เกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชัน กล่าวคืออะตอมออกซิเจนคือตำแหน่งเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าระยะห่างระหว่าง O-H มีค่าน้อย อันตรกิริยาจะมีค่ามาก การเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันมีแนวโน้มเกิดขึ้นได้เร็วกว่า [52] จากผลการคำนวณ (รูปที่ 4.2) พบว่าระยะระหว่าง O-H ที่ตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทาโนนที่ดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเท่ากับ 2.55 Å และ 2.47 Å ตามลำดับ แสดงว่าการดูดซับของ 2-บิวทาโนนด้วยตำแหน่งเมทิลีนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีความแข็งแรงมากกว่าตำแหน่งเมทิล ซึ่งอาจส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันที่ตำแหน่งเมทิลีนเกิดขึ้นได้เร็วกว่า



รูปที่ 4.2 การดูดซับของ 2-บิวทาโนนที่ (ก) ตำแหน่งเมทิล และ (ข) ตำแหน่งเมทิลีน ของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ในปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างเฟอร์พิวรัลกับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนพบว่าระยะระหว่างอะตอมคาร์บอนของเฟอร์พิวรัลกับอะตอมคาร์บอนของอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน (C-C) ที่เกิดผ่านตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนเท่ากับ 4.73 Å และ 3.65 Å ตามลำดับ (รูปที่ 4.3) เฟอร์พิวรัลมีแนวโน้มใช้พลังงานสร้างพันธะกับอีโนเลตไอออนผ่านตำแหน่งเมทิลีนน้อยกว่าตำแหน่งเมทิล และอาจเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าอีกด้วย เฟอร์พิวรัลสามารถดูดซับลงบนตำแหน่งอะตอม

อะลูมิเนียม การดูดซับของเฟอร์ริวรัลที่ตำแหน่งนี้ส่งผลให้ค่าระยะระหว่างระหว่างอะตอมคาร์บอนของเฟอร์ริวรัลกับอะตอมคาร์บอนของอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนมีความแตกต่างจากของอะตอมแมกนีเซียมเล็กน้อย (ภาคผนวก ค)



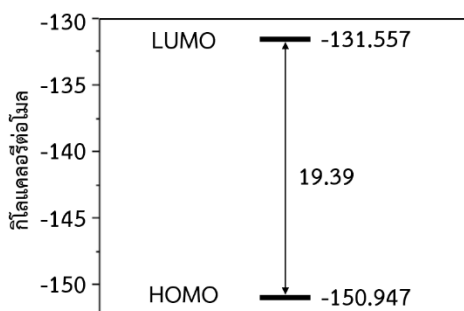
รูปที่ 4.3 การดูดซับของเฟอร์ริวรัลและ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

4.1.1.4 แถบพลังงาน (energy band gap)

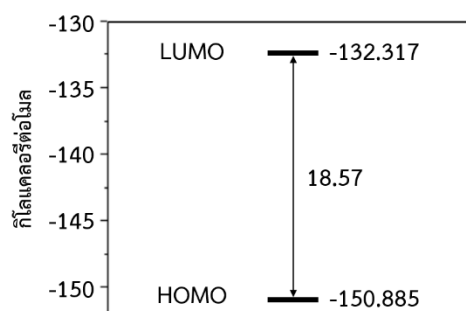
ค่าแถบพลังงานคำนวณได้จากผลต่างของค่า HOMO (highest occupied molecular orbital) และ LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) (สมการ 5 บทที่ 3) โดย HOMO คือชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล และ LUMO คือชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล ผลต่างของค่า HOMO-LUMO แสดงถึงการใช้พลังงานในการเกิดการกระตุ้นของอิเล็กตรอนในการกระโดดข้ามชั้นพลังงาน เมื่อผลต่างหรือค่าแถบพลังงานมีค่าต่ำ อิเล็กตรอนสามารถกระตุ้นและกระโดดข้ามชั้นพลังงานได้ง่าย ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว [56]

รูปที่ 4.4 แสดงค่าแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณผลต่างระหว่างค่า HOMO-LUMO ที่ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาทั้งสอง ค่าแถบพลังงานที่ตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนมีค่าเท่ากับ 19.39 กิโลแคลอรีต่อโมลและ 18.57 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ กล่าวคือที่ตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทาโนนมีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันซึ่งเป็นขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาแอลคอกอนเดนเซชันได้เร็วกว่า

(ก)



(ข)



รูปที่ 4.4 ค่าแถบพลังงานที่ได้จากการคำนวณผลต่างระหว่างค่า HOMO-LUMO (ก) ตำแหน่งเมทิล และ (ข) ตำแหน่งเมทิลีน ของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

4.1.1.5 ค่าประจุ (Mulliken charges)

ค่าประจุที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนของเมทิลและเมทิลีนในโมเลกุล 2-บิวทาโนนหลังดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมแสดงในตารางที่ 4.3 ถ้าค่าประจุมีความเป็นบวกมากแสดงว่าบริเวณนั้นมีความหนาแน่นของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอน (electron density) ที่เบาบาง อะตอมคาร์บอนสามารถถ่ายโปรตอนได้ดี ทำให้การหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนเกิดได้ง่ายกว่า จากการคำนวณพบว่าค่าประจุของแอลฟาคาร์บอนที่ตำแหน่งเมทิลและเมทิลีนเท่ากับ -0.49 และ -0.39 ตามลำดับ จึงกล่าวได้ว่าการหลุดออกของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเมทิลีนเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 4.3 ค่าประจุของแอลฟาคาร์บอนที่ตำแหน่งเมทิลและเมทิลีนของ 2-บิวทาโนนหลังดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

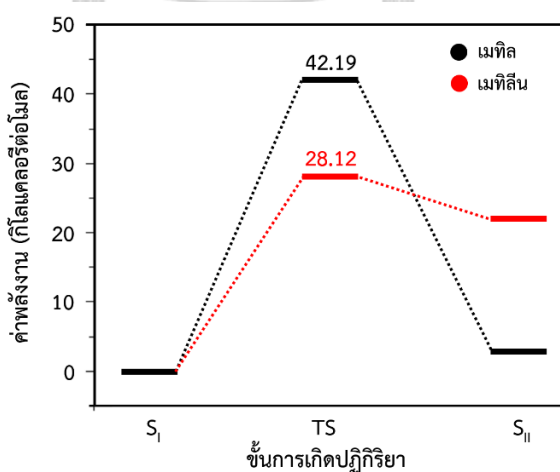
ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอน	ค่าประจุ
เมทิล	-0.49
เมทิลีน	-0.39

4.1.2 รูปแบบพลังงาน (energy profiles)

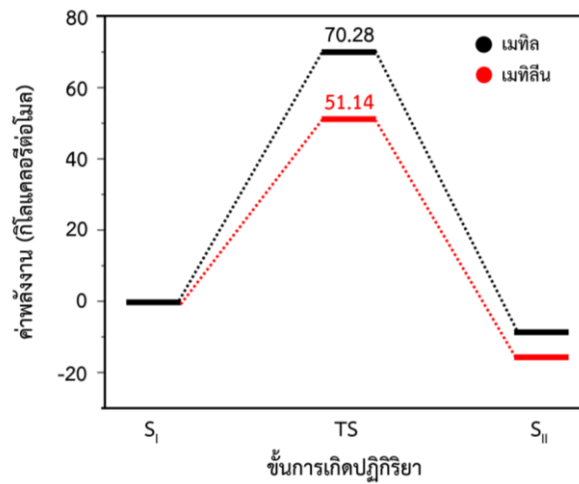
4.1.2.1 ปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทานอน

รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทานอนมีความสำคัญอย่างมากต่อการทำนายโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากปฏิกิริยาเกิดที่ตำแหน่งแอลฟาคาร์บอนผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิลหรือตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทานอน หากค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (สมการ 8 บทที่ 3) ที่คำนวณได้ของตำแหน่งใดมีค่าต่ำกว่า เส้นทางนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า

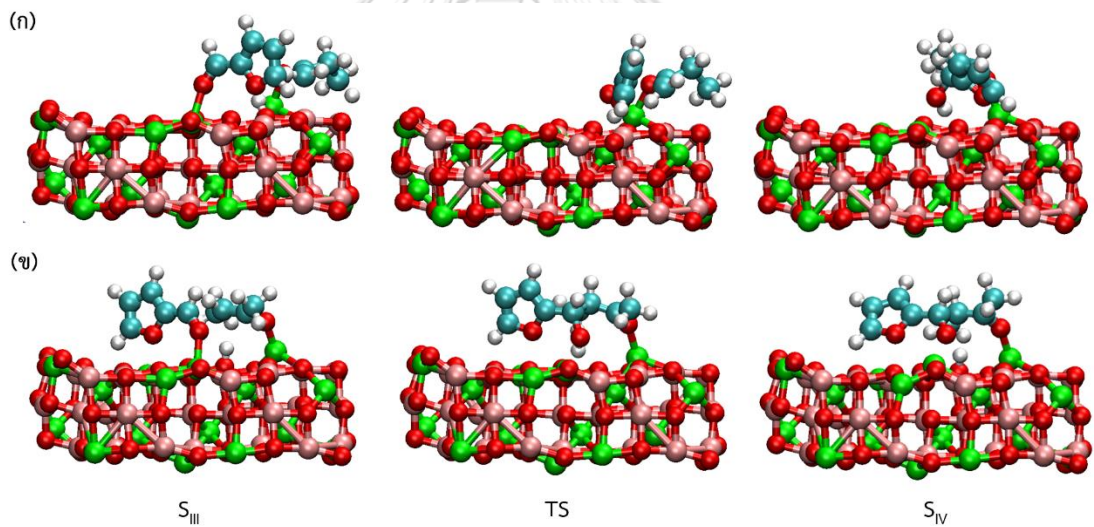
รูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงรูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทานอน และโครงสร้างโมเลกุลที่เกี่ยวข้อง ตามลำดับ การเกิดปฏิกิริยาที่สองตำแหน่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดเมทิลอีโนเลตไอออนและเมทิลีนอีโนเลตไอออนเท่ากับ 42.19 กิโลแคลอรีต่อโมล และ 28.12 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ กล่าวคือการเกิดเมทิลีนอีโนเลตไอออนเกิดได้เร็วกว่าเมทิลอีโนเลตไอออน ผลการคำนวณที่ได้สอดคล้องกับค่าประจวบของแอลฟาคาร์บอนที่มีความเป็นบวกมากกว่า ซึ่งแสดงถึงการหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนที่ง่ายกว่า และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Migués และคณะ ซึ่งเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของฟอร์มัลดีไฮด์และแอสिटอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 และ HY [51]



รูปที่ 4.5 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทานอน



รูปที่ 4.7 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาควมแน่นระหว่างเฟอร์ริวรัลกับเมทิลอีโนเลตไอออน (เส้นสีดำ) และเมทิลอีโนเลตไอออน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทาโนน

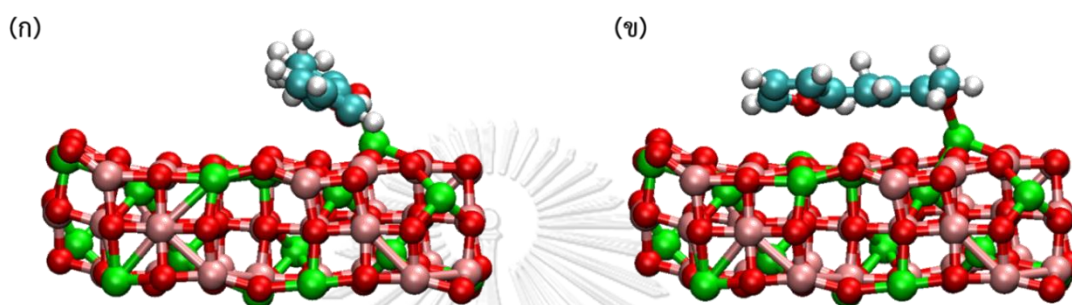


รูปที่ 4.8 โครงสร้างโมเลกุลที่เสถียรของการเกิดปฏิกิริยาควมแน่นระหว่างเฟอร์ริวรัลกับ (ก) เมทิลอีโนเลตไอออน และ (ข) เมทิลอีโนเลตไอออน ของ 2-บิวทาโนน

4.1.2.3 ปฏิกิริยาการขจัดน้ำ

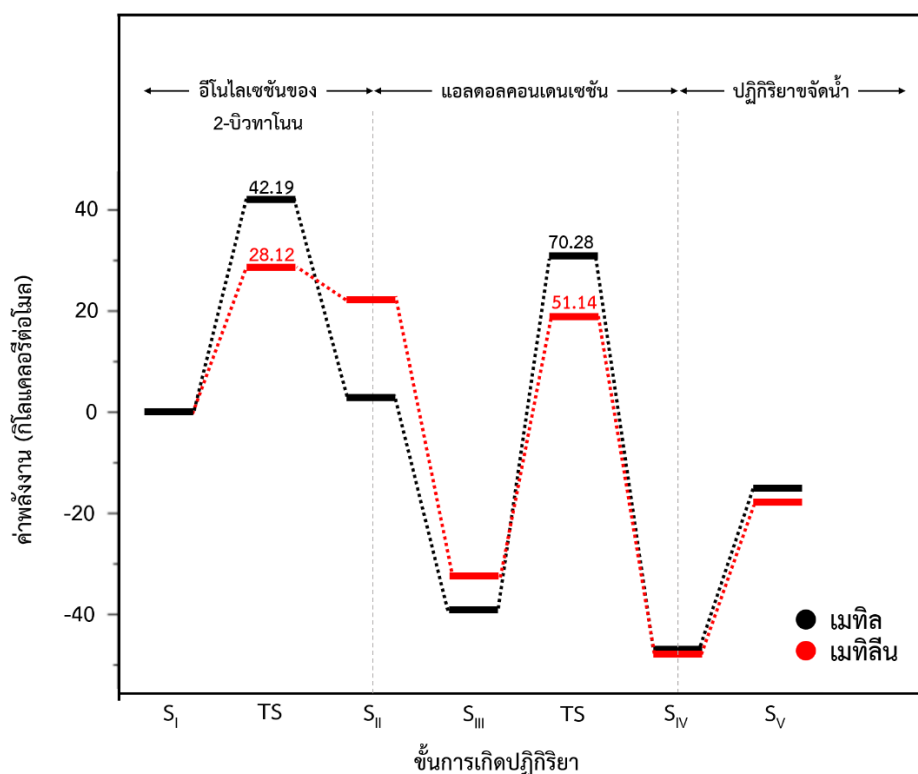
ขั้นตอนสุดท้ายของปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันคือปฏิกิริยาการขจัดน้ำ โดยได้พันธะคู่ในโมเลกุลหรือสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวนี้สามารถนำไปปรับปรุงคุณภาพและใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้ รูปที่ 4.9 แสดงโครงสร้างที่

เสถียรของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว ค่าพลังงานการดูดซับของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดผ่านตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนเท่ากับ -65.53 กิโลแคลอรีต่อโมล และ -68.39 กิโลแคลอรีต่อโมล กล่าวคือสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวโซ่กิ่ง ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทาโนนมีความเสถียรมากกว่า



รูปที่ 4.9 โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัวที่ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่เกิดปฏิกิริยาผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน ของ 2-บิวทาโนน

จากการเปรียบเทียบรูปแบบพลังงานรวมของปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทาโนนผ่านตำแหน่งเมทิลและเมทิลีนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (รูปที่ 4.10) พบว่าขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate determined step) คือการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างเฟอร์พิวรัลกับอินโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน เนื่องจากมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงสุด ปฏิกิริยาจึงเกิดได้ช้าสุด ทั้งนี้ผลการคำนวณที่ได้ไม่เป็นแนวโน้มเดียวกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ โดยศึกษาปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนชันระหว่างไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์พิวรัลและกรดเลวูลินิกในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงขึ้นกับความเกะกะของโมเลกุลและขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาคือการจ่ายโปรตอนของกรดเลวูลินิก [49]



รูปที่ 4.10 รูปแบบพลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ริวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม โดยปฏิกิริยาเกิดผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) ของ 2-บิวทาโนน

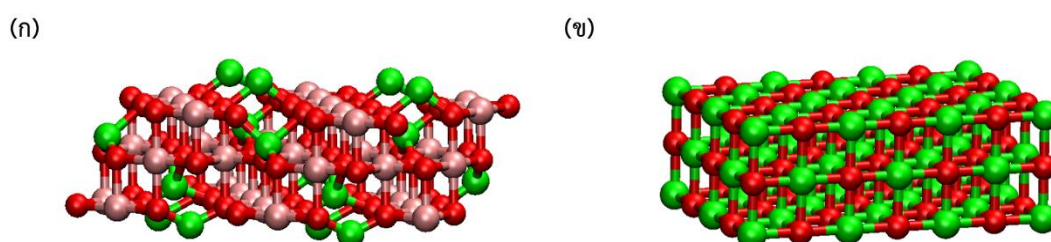
4.2 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ริวรัลกับ 2-บิวทาโนน

ข้อมูลการคำนวณที่ได้จากปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ริวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมถูกนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยก่อนหน้า ซึ่งศึกษาการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชันบนแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) [57]

4.2.1 โครงสร้างที่เสถียร

รูปที่ 4.11 แสดงโครงสร้างของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและแมกนีเซียมออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแอลคอลลคอนเดนเซชัน อะตอมแมกนีเซียมในโครงสร้างของแมกนีเซียมออกไซด์จัดเรียงตัวแบบทรงแปดหน้า (octahedral) [57] ในขณะที่อะตอมแมกนีเซียมในโครงสร้างของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมจัดเรียงตัวแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) [58] เนื่องจากการแทรกตัวของอะตอมอะลูมิเนียม การจัดเรียงตัวในลักษณะนี้ทำให้ด้านบนของพื้นผิว

ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีส่วนที่เป็นมุมแหลม (kink) โดยส่วนนี้เป็นตำแหน่งของอะตอมแมกนีเซียมซึ่งเกิดพันธะกับออกซิเจนเพียงสองแขนจึงมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา [59] ผลของโครงสร้างสอดคล้องกับผลค่าประจุแมกนีเซียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (ค่าประจุ 1.30) ที่มีความเป็นบวกมากกว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (ค่าประจุ 1.11) (ตารางที่ 4.4) เมื่ออะตอมแมกนีเซียมมีค่าประจุเป็นบวกมากจะมีความเป็นกรดสูง ส่งผลให้การดูดซับของ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงและเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยา [59]



รูปที่ 4.11 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน

(ก) ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและ (ข) แมกนีเซียมออกไซด์

ตารางที่ 4.4 ค่าประจุแมกนีเซียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

ตำแหน่งอะตอมแมกนีเซียม	ค่าประจุ
$MgAl_2O_4$	1.30
MgO	1.11

ตารางที่ 4.5 แสดงระยะระหว่างอะตอมของ 2-บิวทานอนเมื่อดูดซับบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ จากการคำนวณพบว่าระยะระหว่างอะตอมแมกนีเซียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมกับอะตอมออกซิเจนของ 2-บิวทานอน (Mg-O) มีค่าน้อยกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ แสดงว่าการดูดซับของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีความแข็งแรงกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ การดูดซับที่แข็งแรงนี้มีผลให้ระยะระหว่างอะตอม O-H ของการดูดซับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมลดลงด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งการดูดซับของเมทิลอีโนเลตไอออนของ

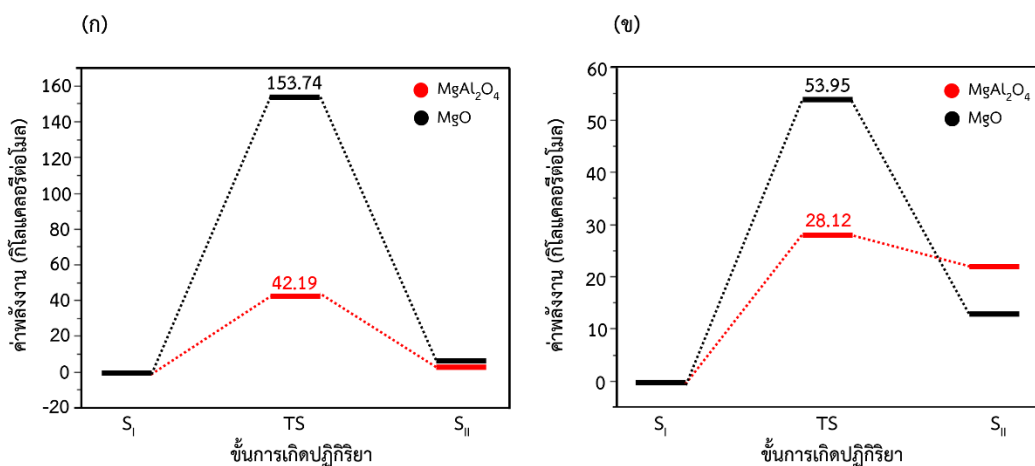
2-บิวทานอนน ระยะระหว่างอะตอม O-H สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา (อธิบายในหัวข้อถัดไป) ในทางกลับกันระยะระหว่าง C-C ของเฟอร์ริวรัลและอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีค่ามากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์เนื่องจากในออกไซด์ผสมมีการแทรกตัวของอะลูมิเนียมทำให้ระยะระหว่างอะตอมแมกนีเซียมด้วยกันมีค่ามากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ [60] การเข้าทำปฏิกิริยาของเฟอร์ริวรัลและอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมจึงเกิดได้ยากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์

ตารางที่ 4.5 ระยะระหว่างอะตอมของ 2-บิวทานอนเมื่อดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมและแมกนีเซียมออกไซด์

ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา	ความยาวพันธะ (Å)					
	MgAl ₂ O ₄			MgO		
	Mg-O	O-H	C-C	Mg-O	O-H	C-C
ตำแหน่งเมทิล	1.98	2.55	4.73	2.20	4.30	1.60
ตำแหน่งเมทิลีน	1.97	2.47	3.65	2.20	2.70	2.20

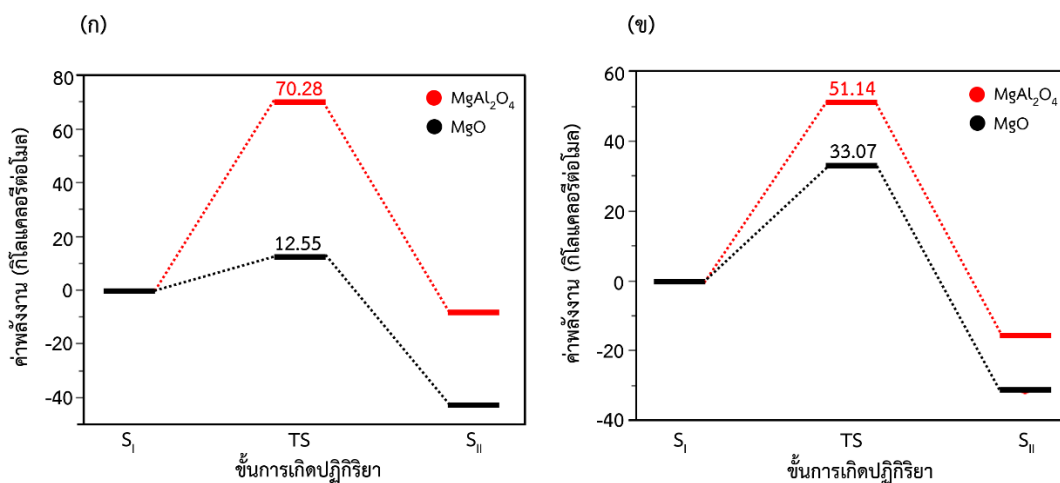
4.2.2 รูปแบบพลังงาน

รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนของ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดเมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (42.19 และ 28.12 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ) มีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดเมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ (153.74 และ 53.95 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ) กล่าวคือการเกิดอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเกิดได้เร็วกว่า ผลการคำนวณที่ได้สัมพันธ์กับระยะระหว่างอะตอม Mg-O และ O-H ซึ่งแสดงถึงอันตรกิริยาระหว่าง 2-บิวทานอนและออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่แข็งแรง และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Dong และคณะ ซึ่งได้เปรียบเทียบการแทนที่อะตอมแมกนีเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ด้วยแคทไอออนในการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันของแอซีทาลดีไฮด์ [52]



รูปที่ 4.12 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันผ่านตำแหน่ง (ก) เมทิล (ข) เมทิลีน ของ 2-บิวทาโนนบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (เส้นสีแดง) และแมกนีเซียมออกไซด์ (เส้นสีดำ)

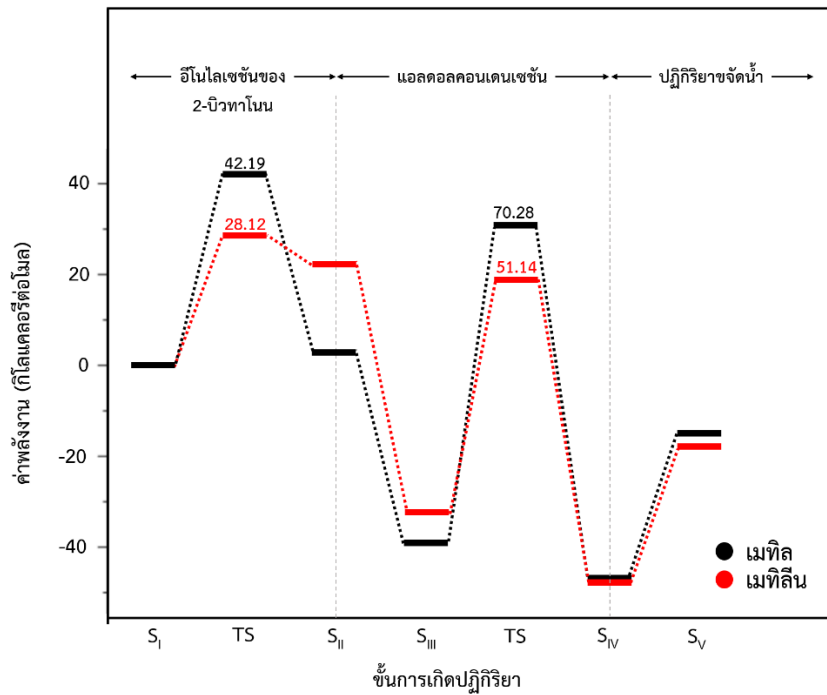
รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างเฟอร์พิวรัลกับเมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่เกิดผ่านเมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (70.28 และ 51.14 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ) มีค่าสูงกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่เกิดผ่านเมทิลและเมทิลีนอีโนเลตไอออนบนแมกนีเซียมออกไซด์ (12.55 และ 33.07 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ) กล่าวคือเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่า ผลการคำนวณที่ได้นั้นสัมพันธ์กับระยะห่างระหว่างอะตอม C-C ที่มากกว่า



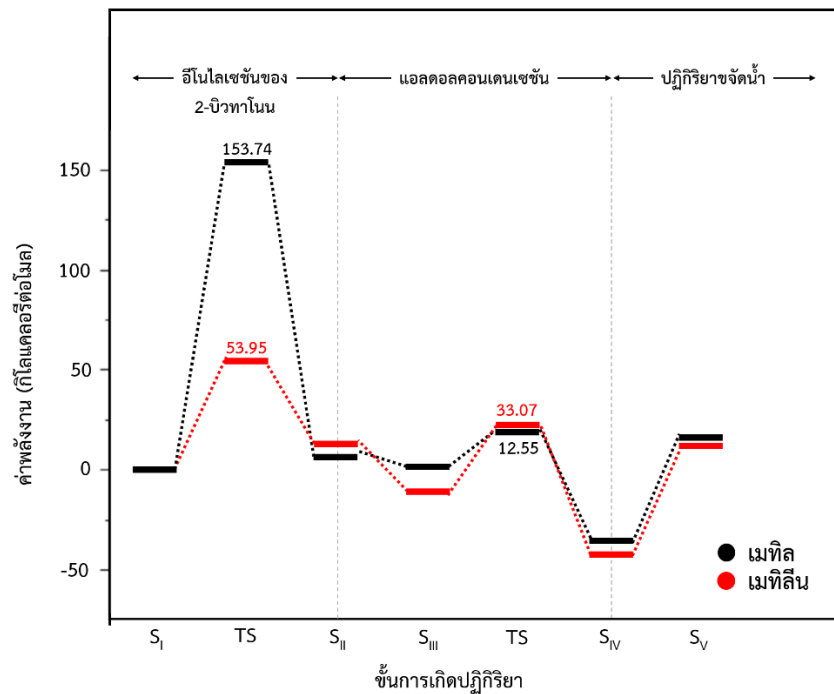
รูปที่ 4.13 รูปแบบพลังงานของการเกิดปฏิกิริยาควมแน่นระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อีโนเลตไอออนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม (เส้นสีแดง) และแมกนีเซียมออกไซด์ (เส้นสีดำ)

รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบพลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์พิวรัลกับ 2-บิวทานอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด พบว่าการเกิดอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเกิดได้เร็วกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์เนื่องจากอะตอมแมกนีเซียมของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีความว่องไวกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ ในขณะที่การเกิดสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์บนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเกิดได้ยากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์เนื่องจากระยะระหว่างอะตอมแมกนีเซียมด้วยกันของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีค่ามากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ การเข้าทำปฏิกิริยาของเฟอร์พิวรัลและอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอนจึงเกิดได้ยากกว่า

(ก)



(ข)



รูปที่ 4.14 รูปแบบพลังงานรวมของการเกิดปฏิกิริยาแอลคอลลอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทานอนผ่านตำแหน่งเมทิล (เส้นสีดำ) และเมทิลีน (เส้นสีแดง) บน (ก) ตัวเร่งออกไซด์ผสม แมกนีเซียม-อะลูมิเนียม และ (ข) แมกนีเซียมออกไซด์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่มีวัฏภาคแบบสปินเนล (spinel $MgAl_2O_4$) และเปรียบเทียบรูปแบบพลังงานการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวกับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณคือ GAUSSIAN 09 ที่ระดับของทฤษฎี M06-2X/6-31G ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสามปฏิกิริยาย่อย ได้แก่ ปฏิกิริยาอีโนไลชันของ 2-บิวทาโนน ปฏิกิริยาการเติมหรือการควบแน่นระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน และปฏิกิริยาการขจัดน้ำ การเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชันระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมผ่านตำแหน่งเมทิลีนสามารถเกิดได้เร็วกว่าตำแหน่งเมทิล โดยเป็นผลมาจากค่าประจุของแอลฟาคาร์บอนที่ตำแหน่งเมทิลีนที่มีความเป็นบวกมากกว่าตำแหน่งเมทิล ทำให้การหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนง่ายกว่า ระยะระหว่างอะตอมคาร์บอนของเฟอร์ฟิวรัลกับเมทิลีนอีโนเลตไอออนมีค่าสั้นกว่าเมทิลอีโนเลตไอออน ส่งผลให้เฟอร์ฟิวรัลสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับเมทิลีนอีโนเลตไอออนได้ง่ายกว่า ขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างเฟอร์ฟิวรัลและอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน เนื่องจากในขั้นตอนนี้มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงที่สุด การเกิดอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเกิดได้เร็วกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ เนื่องจากพื้นผิวออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีส่วนที่เป็นมุมแหลมซึ่งเป็นตำแหน่งของอะตอมแมกนีเซียมที่ทำพันธะกับออกซิเจนสองแขนทำให้ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ ในทางกลับกันการเกิดสารประกอบคีโตน-แอลกอฮอล์บนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมเกิดได้ยากกว่าบนตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ เนื่องจากการแทรกตัวของอะลูมิเนียมในโครงสร้างออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมส่งผลให้ระยะระหว่างอะตอมแมกนีเซียมด้วยกันมีค่ามากกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ การเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างเฟอร์ฟิวรัลกับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนจึงเกิดได้ยากกว่า ข้อมูลที่ได้ทำให้เข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน อย่างไรก็ตาม ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมของการเกิดปฏิกิริยา

แอลกอฮอล์คอนเดนเซชันโดยใช้ออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนต่าง ๆ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเพื่อใช้เป็นแนวทางพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมต่อไป





ภาคผนวก ก
การคำนวณค่าพลังงาน

ก1 การคำนวณค่าแถบพลังงาน

การคำนวณค่าแถบพลังงานแสดงดังสมการ 5 บทที่ 3

$$E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

โดยที่ E คือ ค่าแถบพลังงาน E_{LUMO} คือ ชั้นพลังงานต่ำสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล และ E_{HOMO} คือ ชั้นพลังงานสูงสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัล

ตัวอย่างการคำนวณค่าแถบพลังงานที่ตำแหน่งเมทิลบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

โดยที่ E_{LUMO} เท่ากับ -131.557 กิโลแคลอรีต่อโมล

E_{HOMO} เท่ากับ -150.947 กิโลแคลอรีต่อโมล

$$E = (-131.557) - (-150.947)$$

$$= 19.39 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ก2 การคำนวณค่าพลังงานการดูดซับ

การคำนวณค่าพลังงานการดูดซับแสดงดังสมการ 6 และ 7 บทที่ 3

$$E = E_{(2\text{-butanone} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)} - E_{2\text{-butanone}} - E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$$

$$E = E_{(2\text{-butanone} + \text{furfural} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)} - E_{2\text{-butanone}} - E_{\text{furfural}} - E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$$

โดยที่ E คือ ค่าพลังงานการดูดซับในโครงสร้าง $E_{(2\text{-butanone} + \text{MgAl}_2\text{O}_4)}$ คือ ค่าพลังงานรวมของโมเลกุล $E_{2\text{-butanone}}$ คือ ค่าพลังงานของโมเลกุล 2-บิวทานอน E_{furfural} คือ ค่าพลังงานของโมเลกุลเฟอร์ฟูรัลและ $E_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ คือ ค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา MgAl_2O_4

ตัวอย่างการคำนวณค่าพลังงานการดูดซับของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมผ่านตำแหน่งเมทิล (ขั้นตอน S_1)

โดยที่ ค่าพลังงานรวมของโมเลกุลเท่ากับ -10046525.7177 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานของโมเลกุลบิวทานอนเท่ากับ -145760.6656 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $MgAl_2O_4$ เท่ากับ -9900714.4892 กิโลแคลอรีต่อโมล

$$E = (-10046525.72) - (-145760.67) - (-9900714.49)$$

$$= -50.56 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล}$$

ตัวอย่างการคำนวณค่าพลังงานการดูดซับของปฏิกิริยาการควบแน่นของอีโนเลตไอออนกับเฟอร์พิวรัลที่ดูดซับอยู่อีกตำแหน่งหนึ่งของ $MgAl_2O_4$ ผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิล (ขั้นตอน S_{III})

โดยที่ ค่าพลังงานรวมของโมเลกุลเท่ากับ -10261859.46 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานของโมเลกุลบิวทานอนเท่ากับ -145760.6656 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานของโมเลกุลเฟอร์พิวรัลเท่ากับ -215294.5975 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานของตัวเร่งปฏิกิริยา $MgAl_2O_4$ เท่ากับ -9900714.4892 กิโลแคลอรีต่อโมล

$$E = -10261859.46 - (-145760.67) - (-215294.5975) - (-9900714.49)$$

$$= -89.70 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล}$$

ก3 การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์

การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์แสดงดังสมการ 8 บทที่ 3

$$E_a = E_{TS} - E_{IS}$$

โดยที่ E_a คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E_{TS} คือ ค่าพลังงานการดูดซับสูงสุดในชั้นแทรนซิชั่น และ E_{IS} คือ ค่าพลังงานการดูดซับเริ่มต้น

ตัวอย่างการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทาโนนผ่าน ตำแหน่งเมทิล

โดยที่ ค่าพลังงานการดูดซับเริ่มต้นเท่ากับ -50.5629 กิโลแคลอรีต่อโมล

ค่าพลังงานการดูดซับสูงสุดในชั้นแทรนซิชั่นเท่ากับ -8.3723 กิโลแคลอรีต่อโมล

$$\begin{aligned} E_a &= -50.5629 - (-8.3723) \\ &= -42.19 \text{ กิโลแคลอรีต่อโมล} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

ชุดข้อมูลขาเข้าและขาออกในการคำนวณทางคอมพิวเตอร์

ข1 ชุดข้อมูลขาเข้า (input)

ข1.1 ชุดคำสั่ง optimization

ชุดคำสั่ง optimization หรือ opt เป็นคำสั่งที่ใช้ในการคำนวณค่าพลังงานที่ต่ำสุดที่สุดที่ทำให้โมเลกุลเกิดความเสถียร ชุดข้อมูลขาออกที่ได้จากคำสั่งนี้ เช่น ค่าพลังงานต่ำสุดที่ทำให้โมเลกุลเกิดความเสถียร ตำแหน่ง coordinate ของอะตอมในโมเลกุลที่เสถียร ค่าประจุของแต่ละอะตอมในโมเลกุลที่เสถียร เป็นต้น

ข1.2 ชุดคำสั่ง single point

ชุดคำสั่ง single point หรือ energy เป็นคำสั่งที่ใช้ในการยืนยันค่าพลังงานที่ได้จากชุดคำสั่ง optimization

ตัวอย่างชุดข้อมูลขาเข้า : ชุดคำสั่ง opt สำหรับการดูดซับของ 2-บิวทาโนนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-ลูมิเนียม

```
%chk=ma9_44.chk
```

```
%mem=4GB
```

```
%nprocshared=16
```

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

แสดงส่วนต้นของ input เช่น ชื่อไฟล์ หน่วยความจำที่ใช้ในการรันโปรแกรม

```
# opt 6-31g geom=connectivity m062x scf=xqc
```

```
MgAl2O4
```

ชื่อของโมเลกุลในชุดข้อมูล

แสดงชุดคำสั่งและวิธีที่ใช้ในการรันโปรแกรม เช่น ชุดของฟังก์ชันพื้นฐานและฟังก์ชันนัลที่ใช้

```
0 1
```

แสดงค่าประจรรวมในเมลกุล ในที่นี้ค่าประจรรวมเท่ากับ 0 จะแสดงเลข 01

Al	-1.30415979	1.29780978	0.99217041
O	-1.33507540	1.31020711	3.09750694
O	-3.38072477	0.95050594	0.96372242
Al	-0.01452741	5.83575126	7.30197663
Al	2.40913046	4.10633229	7.34775031
O	2.06203757	6.18305511	7.33042463
Al	-2.06017679	5.47605009	5.16819210
O	-2.09109238	5.48844742	7.27352863
Al	2.78713896	2.01721213	5.25973947
O	2.75622336	2.02960946	7.36507600
Al	-3.47347158	0.98769791	7.27973199
O	-1.39690660	1.33500176	7.30817999
Al	-3.78964887	3.05202342	5.15706978
O	-3.82056447	3.06442075	7.26240631
O	0.33256549	3.75902844	7.31930231
Al	2.15478437	6.14586314	1.01441504
O	2.12386877	6.15826046	3.11975158
Al	-1.68216829	3.38692994	3.08018126
O	-2.02926118	5.46365277	3.06285558
Al	0.42531229	3.72183646	1.00329273
O	0.07821939	5.79855929	0.98596704

ชื่อและตำแหน่ง
coordinate ของ
อะตอม

Al	0.74148958	1.65751096	3.12595494
O	2.81805456	2.00481481	3.15440294
O	0.77240518	1.64511363	1.02061841
O	2.50187727	4.06914031	1.03174073
O	-1.65125269	3.37453262	0.97484473
O	-3.75873327	3.03962609	3.05173326
O	0.39439669	3.73423379	3.10862926
O	-4.13674176	5.12874624	5.13974410
O	0.01638819	5.82335394	5.19664010
O	-3.44255597	0.97530059	5.17439547
O	0.71057398	1.66990828	5.23129147
O	2.44004607	4.09393496	5.24241379
O	-1.71308389	3.39932727	5.18551779
O	4.92553514	2.33972133	1.07751441
Al	4.83278834	2.37691330	7.39352400
Al	4.51661104	4.44123881	5.27086179
O	4.48569544	4.45363614	7.37619831
Al	4.20043375	6.50556431	3.14819957
O	4.23134935	6.49316698	1.04286305
O	4.54752664	4.42884149	3.16552525
O	4.16951815	6.51796164	5.25353611

O	4.86370394	2.36451598	5.28818746
Al	-1.42782220	1.34739909	9.41351652
O	-3.50438717	1.00009524	9.38506852
Al	2.03112197	6.19545244	9.43576115
Al	0.30164989	3.77142577	9.42463884
O	-0.04544301	5.84814859	9.40731315
O	0.64874278	1.69470293	9.44196452
O	2.37821487	4.11872961	9.45308684
O	-1.77491509	3.42412192	9.39619084
O	4.80187274	2.38931063	9.49886052
O	4.10768695	6.54275629	9.46420916
Mg	-2.86422216	4.07336554	8.61887715
Mg	-1.07689630	6.59957807	2.35266178
Mg	-2.55134469	0.14750747	4.35405195
Mg	-0.59294919	2.14113559	6.43942910
Mg	1.63893713	1.10200803	8.25184385
Mg	2.92972995	7.45992324	6.14747102
Mg	1.26664760	4.93082996	4.24723261
Mg	3.68630571	3.20140239	2.07067657
Al	7.00377439	2.67597725	1.11499698
O	6.97285879	2.68837458	3.22033350

Al	8.29340677	7.21391873	7.42480319
Al	10.71706465	5.48449976	7.47057687
O	10.36997175	7.56122258	7.45325119
Al	6.24775740	6.85421756	5.29101866
O	6.21684180	6.86661489	7.39635519
Al	11.09507314	3.39537960	5.38256603
O	11.06415755	3.40777693	7.48790256
O	6.91102759	2.71316923	7.43100655
O	8.64049967	5.13719591	7.44212887
Al	10.46271856	7.52403061	1.13724161
O	10.43180295	7.53642793	3.24257814
Al	6.62576589	4.76509741	3.20300782
O	6.27867300	6.84182024	3.18568213
Al	8.73324647	5.10000393	1.12611929
O	8.38615358	7.17672676	1.10879361
Al	9.04942377	3.03567843	3.24878150
O	11.12598875	3.38298227	3.27722951
O	9.08033936	3.02328110	1.14344498
O	10.80981145	5.44730778	1.15456730
O	6.65668149	4.75270009	1.09767129
O	8.70233087	5.11240126	3.23145582

O	8.32432238	7.20152141	5.31946666
O	9.01850816	3.04807575	5.35411803
O	10.74798025	5.47210243	5.36524035
O	6.59485029	4.77749474	5.30834434
Al	13.14072253	3.75508077	7.51635056
Al	12.82454523	5.81940628	5.39368835
O	12.79362962	5.83180361	7.49902487
Al	12.50836793	7.88373178	3.27102614
O	12.53928354	7.87133445	1.16568961
O	12.85546082	5.80700895	3.28835182
O	12.47745234	7.89612910	5.37636266
O	13.17163812	3.74268345	5.41101403
Al	6.88011198	2.72556655	9.53634309
Al	10.33905616	7.57361991	9.55858771
Al	8.60958407	5.14959323	9.54746540
O	8.26249118	7.22631606	9.53013972
O	8.95667696	3.07287040	9.56479108
O	10.68614905	5.49689708	9.57591340
O	6.53301909	4.80228938	9.51901740
O	12.41562114	7.92092376	9.58703571
Mg	5.44371202	5.45153300	8.74170371

Mg	7.23103788	7.97774554	2.47548834
Mg	5.75658950	1.52567494	4.47687852
Mg	7.71498500	3.51930306	6.56225566
Mg	9.94687131	2.48017550	8.37467041
Mg	11.23766414	8.83809071	6.27029759
Mg	9.57458178	6.30899743	4.37005918
Mg	11.99423990	4.57956986	2.19350313
C	9.49820793	-0.14853907	8.20786928
O	10.24896071	0.85672097	8.30478736
C	8.04180703	0.02384795	7.73799790
H	8.03112849	0.30907269	6.70676911
H	7.51658538	-0.90064497	7.85781054
H	7.56579274	0.78289150	8.32294514
C	10.03085674	-1.55054774	8.55752190
C	9.07260367	-2.75608468	8.56315394
H	8.57506290	-2.33353843	7.71532857
H	9.51080125	-3.69300647	8.28918236
H	8.36565851	-2.90991652	9.35148403
H	11.01350672	-1.53333570	8.13443473
H	10.09624361	-1.39546472	9.61412724

1 2 1.0 26 1.0 3 1.0 24 1.0

2 22 1.0 18 1.0 56 1.0

3

4 8 1.0 6 1.0 30 1.0 15 1.0 48 1.0

5 10 1.0 6 1.0 33 1.0 15 1.0 38 1.0 50 1.0

6 46 1.0 59 1.0

7 19 1.0 8 1.0 34 1.0 29 1.0 30 1.0

8 54 1.0

9 10 1.0 23 1.0 33 1.0 32 1.0 43 1.0

10 36 1.0 58 1.0

11 12 1.0 31 1.0 14 1.0 45 1.0

12 44 1.0 57 1.0

13 14 1.0 34 1.0 31 1.0 29 1.0 27 1.0

14 54 1.0

15 47 1.0 57 1.0

16 17 1.0 25 1.0 21 1.0 40 1.0

17 39 1.0 60 1.0

18 19 1.0 26 1.0 34 1.0 27 1.0 28 1.0

19 55 1.0

20 21 1.0 26 1.0 25 1.0 24 1.0 28 1.0

21 55 1.0

22 23 1.0 24 1.0 32 1.0 28 1.0



23 61 1.0

24

25 61 1.0

26

27

28 60 1.0

29

30 60 1.0

31 56 1.0

32 57 1.0

33 37 1.0 60 1.0

34 57 1.0

35 61 1.0 62 1.0

36 43 1.0 38 1.0 52 1.0 71 1.0

37 38 1.0 43 1.0 42 1.0 41 1.0 88 1.0

38 105 1.0

39 40 1.0 42 1.0 41 1.0 76 1.0

40

41 61 1.0 75 1.0

42 59 1.0 67 1.0

43 107 1.0



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

44 51 1.0 45 1.0 49 1.0

45

46 50 1.0 48 1.0 53 1.0

47 48 1.0 51 1.0 50 1.0 49 1.0

48

49 58 1.0

50

51 54 1.0

52 97 1.0

53 105 1.0

54

55

56

57

58

59

60

61

62 63 1.0 83 1.0 81 1.0

63 79 1.0 75 1.0 107 1.0

64 68 1.0 66 1.0 85 1.0 72 1.0 100 1.0



65 70 1.0 66 1.0 87 1.0 72 1.0 91 1.0 102 1.0

66 98 1.0 110 1.0

67 76 1.0 68 1.0 88 1.0 85 1.0

68 105 1.0

69 70 1.0 80 1.0 87 1.0 86 1.0 96 1.0

70 89 1.0 109 1.0

71 97 1.0 108 1.0

72 99 1.0 108 1.0

73 74 1.0 82 1.0 78 1.0 93 1.0

74 92 1.0 111 1.0

75 76 1.0 83 1.0 88 1.0 84 1.0

76 106 1.0

77 78 1.0 83 1.0 82 1.0 81 1.0 84 1.0

78 106 1.0

79 80 1.0 81 1.0 86 1.0 84 1.0

80 112 1.0

81

82 112 1.0

83

84 111 1.0

85 111 1.0



86 108 1.0

87 90 1.0 111 1.0

88 108 1.0

89 96 1.0 91 1.0

90 91 1.0 96 1.0 95 1.0 94 1.0

91

92 93 1.0 95 1.0 94 1.0

93

94 112 1.0

95 110 1.0

96

97 103 1.0 101 1.0

98 102 1.0 100 1.0 104 1.0

99 100 1.0 103 1.0 102 1.0 101 1.0

100

101 109 1.0

102

103 105 1.0

104

105

106



107

108

109

110

111

112

113 114 2.0 115 1.0 119 1.0

114

115 116 1.0 117 1.0 118 1.0

116

117

118

119 125 1.0 124 1.0 120 1.0

120 121 1.0 122 1.0 123 1.0

121

122

123

124

125



ข2 ชุดข้อมูลขาออก (output)

ตัวอย่างชุดข้อมูลขาออก : การดูตลับของ 2-บิวทานอนบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมหลัง
การรันโปรแกรมโดยชุดคำสั่ง opt

ตารางภาคผนวกที่ 1 ค่า coordinate ของอะตอมในโมเลกุลหลังการรันโปรแกรมโดยชุดคำสั่ง opt

ชื่ออะตอม	เลขอะตอม	ตำแหน่ง coordinate		
		X	Y	Z
Al	13	5.962	3.84807	1.87234
O	8	5.7414	2.02864	1.67745
O	8	7.38374	3.68527	2.82957
Al	13	4.16816	-1.6916	-2.5913
Al	13	2.16991	-1.9158	-0.6148
O	8	2.24068	-1.8078	-2.5356
Al	13	6.1508	0.17635	-2.304
O	8	5.93401	-1.7093	-2.7354
Al	13	2.16305	-0.1335	1.53719
O	8	1.9826	-2.0442	1.34263
Al	13	7.74099	-2.0372	1.77793
O	8	5.91511	-2.2505	1.66668
Al	13	8.01053	-0.0149	-0.1051
O	8	8.2411	-1.8216	0.05547
O	8	3.9958	-2.0342	-0.6973
Al	13	1.8987	4.19245	-1.7318
O	8	1.93297	2.43886	-2.208
Al	13	6.12041	1.96417	-0.2112
O	8	6.0238	2.08857	-2.0701
Al	13	3.88536	4.04096	-0.0275
O	8	3.72794	4.5347	-1.8485
Al	13	3.96174	1.8206	1.69779
O	8	2.08765	1.78106	2.02737

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

ชื่ออะตอม	เลขอะตอม	ตำแหน่ง coordinate		
		X	Y	Z
O	8	3.98319	3.84996	1.90726
O	8	2.10362	4.42796	0.06287
O	8	5.74693	4.06342	-0.0248
O	8	7.89323	1.791	0.2375
O	8	3.99939	2.19587	-0.1205
O	8	7.90852	-0.2516	-1.9582
O	8	4.2762	0.10415	-2.6698
O	8	8.00675	-0.2255	1.95814
O	8	3.86008	0.03998	1.83806
O	8	2.00884	-0.0654	-0.3538
O	8	5.9986	0.13167	-0.3869
O	8	0.03526	3.77929	2.38254
Al	13	0.12987	-2.136	1.3847
Al	13	0.16095	0.02098	-0.4509
O	8	0.15426	-1.8629	-0.5284
Al	13	0.19078	2.24705	-2.0678
O	8	0.08054	4.13778	-2.2138
O	8	-0.0018	1.88065	-0.2011
O	8	-0.0286	0.34609	-2.408
O	8	0.25577	-0.2411	1.56009
Al	13	6.13754	-3.9577	1.17048
O	8	7.71001	-3.8885	2.06974
Al	13	2.0644	-3.7108	-2.5629
Al	13	4.53103	-3.8242	-0.9107
O	8	3.85918	-3.7526	-2.6453
O	8	4.28819	-4.4716	0.81781

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

ชื่ออะตอม	เลขอะตอม	ตำแหน่ง coordinate		
		X	Y	Z
O	8	2.04933	-3.8036	-0.7578
O	8	6.28982	-3.823	-0.6894
O	8	0.21457	-4.0045	1.61646
O	8	0.41991	-3.4689	-3.165
Mg	12	7.38364	-2.3232	-1.5907
Mg	12	5.54361	3.88932	-2.1072
Mg	12	7.68091	1.70921	2.20785
Mg	12	4.98367	-1.0058	0.71866
Mg	12	2.3523	-4.0726	1.15205
Mg	12	0.43043	-1.4332	-3.173
Mg	12	3.19005	1.16033	-1.5389
Mg	12	1.90392	3.87233	1.89521
Al	13	-1.5975	3.87403	1.81638
O	8	-1.8139	1.96654	1.77132
Al	13	-3.6533	-1.8118	-2.2677
Al	13	-5.5309	-1.8964	-0.18
O	8	-5.5927	-1.7317	-2.0111
Al	13	-1.8972	0.23559	-2.3193
O	8	-1.7905	-1.651	-2.6296
Al	13	-5.5876	0.04528	2.00738
O	8	-5.6015	-2.0303	1.8943
O	8	-1.7026	-2.3282	1.76567
O	8	-3.6889	-2.0244	-0.2736
Al	13	-5.7841	4.02007	-1.6876
O	8	-5.8625	2.2203	-1.8803
Al	13	-1.8635	2.01517	-0.1785

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

ชื่ออะตอม	เลขอะตอม	ตำแหน่ง coordinate		
		X	Y	Z
O	8	-1.7329	2.16028	-2.0955
Al	13	-3.8855	3.99721	0.15938
O	8	-3.9542	4.4508	-1.6667
Al	13	-3.6694	1.89951	1.99116
O	8	-5.4961	1.82462	2.29939
O	8	-3.4303	3.83785	2.0347
O	8	-5.671	4.15965	0.1716
O	8	-1.977	3.95989	0.01188
O	8	-3.7083	2.06825	0.1045
O	8	-3.6444	-0.0061	-2.4174
O	8	-3.7655	-0.0208	2.15954
O	8	-5.7555	-0.0735	0.1608
O	8	-1.7275	0.18259	-0.4614
Al	13	-7.3787	-2.0552	1.68125
Al	13	-7.6406	0.19018	0.07742
O	8	-7.5826	-1.7907	-0.0591
Al	13	-7.647	2.19274	-1.683
O	8	-7.5788	3.96496	-2.1023
O	8	-7.7964	1.96785	0.18046
O	8	-8.0149	0.33937	-1.7309
O	8	-7.5028	-0.3093	2.02471
Al	13	-1.5437	-4.1487	1.2238
Al	13	-5.8806	-3.6285	-2.2325
Al	13	-3.7052	-3.9901	-0.3826
O	8	-4.0165	-3.6709	-2.3023
O	8	-3.3589	-4.3272	1.46523

ตารางภาคผนวกที่ 1 (ต่อ)

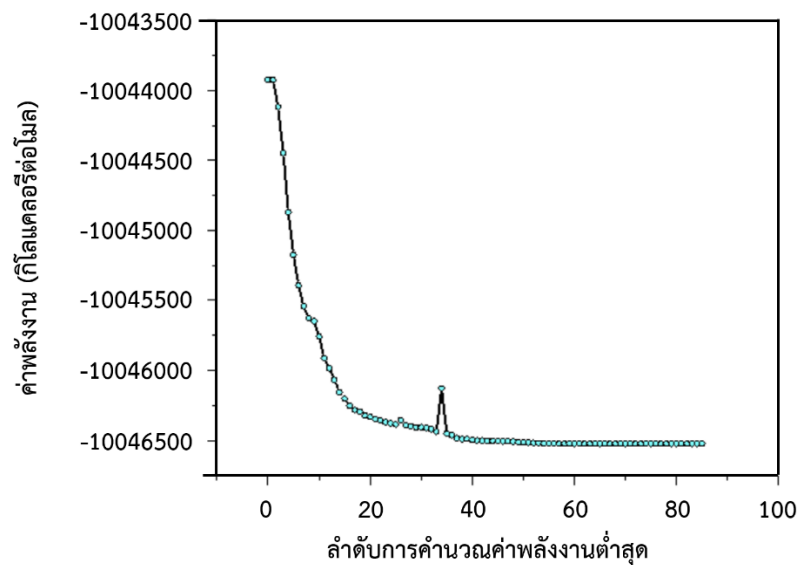
ชื่ออะตอม	เลขอะตอม	ตำแหน่ง coordinate		
		X	Y	Z
O	8	-5.585	-3.7826	-0.3769
O	8	-1.8994	-4.2342	-0.5316
O	8	-7.4417	-3.3603	-2.928
Mg	12	-0.8894	-3.2407	-1.7687
Mg	12	-1.9215	4.20445	-1.9831
Mg	12	0.14571	1.76286	1.87158
Mg	12	-2.5485	-0.8538	0.83858
Mg	12	-3.7636	-2.6964	2.44455
Mg	12	-7.5675	-1.487	-2.3625
Mg	12	-4.7187	0.97673	-1.2051
Mg	12	-6.6602	3.01454	1.29619
C	6	-2.6802	-1.9204	5.15635
O	8	-3.4846	-2.4986	4.37916
C	6	-1.724	-0.894	4.64616
H	1	-2.1604	-0.3449	3.80575
H	1	-1.4005	-0.2219	5.44282
H	1	-0.8387	-1.417	4.26055
C	6	-2.7012	-2.2556	6.61229
C	6	-3.5078	-1.1858	7.38578
H	1	-4.5447	-1.1592	7.04232
H	1	-3.5061	-1.4307	8.44896
H	1	-3.0733	-0.1898	7.2674
H	1	-3.1561	-3.2391	6.74404
H	1	-1.674	-2.2807	6.99007

ตารางภาคผนวกที่ 2 ค่าประจุของอะตอมที่ได้จาก Mulliken

ชื่ออะตอม	ค่าประจุ	ชื่ออะตอม	ค่าประจุ	ชื่ออะตอม	ค่าประจุ
Al	1.16478	Mg	1.35126	O	-1.2746
Al	1.31178	Mg	1.30381	O	-0.6914
Al	1.27242	Mg	1.38321	O	-0.8308
Al	1.25068	Mg	1.40182	O	-1.0633
Al	1.26041	Mg	1.25766	O	-0.8053
Al	1.24123	Mg	1.21055	O	-1.1757
Al	1.32318	Mg	1.39175	O	-0.6637
Al	1.21943	Mg	1.13385	O	-0.7778
Al	1.33254	Mg	1.20143	O	-1.0186
Al	1.26045	Mg	1.32953	O	-1.0553
Al	1.39674	Mg	1.03926	O	-0.8475
Al	1.35544	Mg	1.47725	O	-1.1527
Al	1.08456	Mg	1.34795	O	-1.2297
Al	1.26666	Mg	1.18706	O	-1.0359
Al	1.28866	Mg	1.41865	O	-1.001
Al	1.18639	Mg	1.30091	O	-1.1791
Al	1.35815	O	-1.0238	O	-0.9455
Al	1.20087	O	-0.4824	O	-0.9979
Al	1.34648	O	-1.0665	O	-0.8304
Al	1.20158	O	-0.9063	O	-1.0173
Al	1.15344	O	-1.1485	O	-0.7972
Al	1.30828	O	-1.2169	O	-1.0838
Al	1.21031	O	-0.9503	O	-0.9985
Al	1.35029	O	-1.0219	O	-1.0018
Al	1.33884	O	-0.9798	O	-1.1308
Al	1.36255	O	-1.0717	O	-0.9805
Al	1.00682	O	-0.9457	O	-0.78

ตารางภาคผนวกที่ 2 (ต่อ)

ชื่ออะตอม	ค่าประจุ	ชื่ออะตอม	ค่าประจุ	ชื่ออะตอม	ค่าประจุ
Al	1.26291	O	-0.9491	O	-0.6982
Al	1.16812	O	-0.81	O	-0.994
Al	1.22411	O	-0.9756	O	-1.0075
Al	1.03646	O	-0.8145	O	-0.8313
Al	1.25529	O	-0.5184	O	-0.8332
C	0.42961	O	-1.0885	O	-1.0471
C	-0.4858	O	-0.621	O	-0.8319
C	-0.392	O	-1.0141	O	-1.141
C	-0.458	O	-1.1949	O	-0.5478
H	0.2696	O	-0.9931	O	-0.6824
H	0.20173	O	-1.1107		
H	0.18436	O	-1.024		
H	0.15655	O	-0.807		
H	0.20562	O	-1.0071		
H	0.19421	O	-0.6602		
H	0.25079	O	-1.0472		
H	0.24733	O	-1.1102		

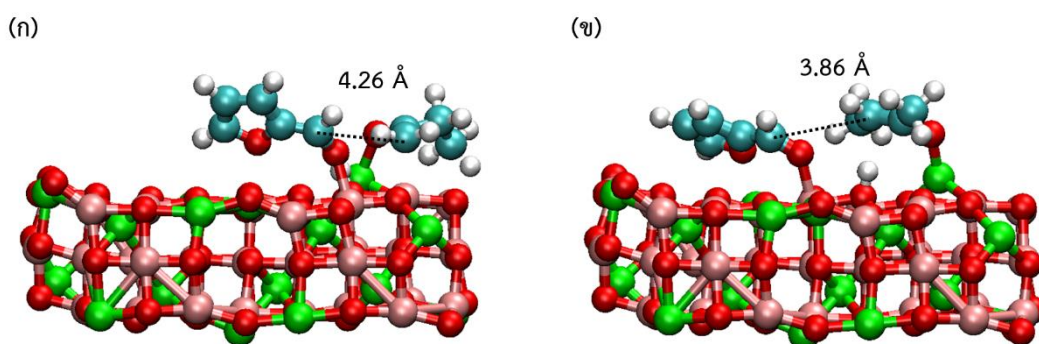


รูปภาคผนวกที่ 1 ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณโดยชุดคำสั่ง opt เพื่อหาค่าพลังงานต่ำสุด
ที่ทำให้โมเลกุลเสถียร

ภาคผนวก ค

การดูดซับของเฟอร์ฟิวรัลบนอะตอมอะลูมิเนียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

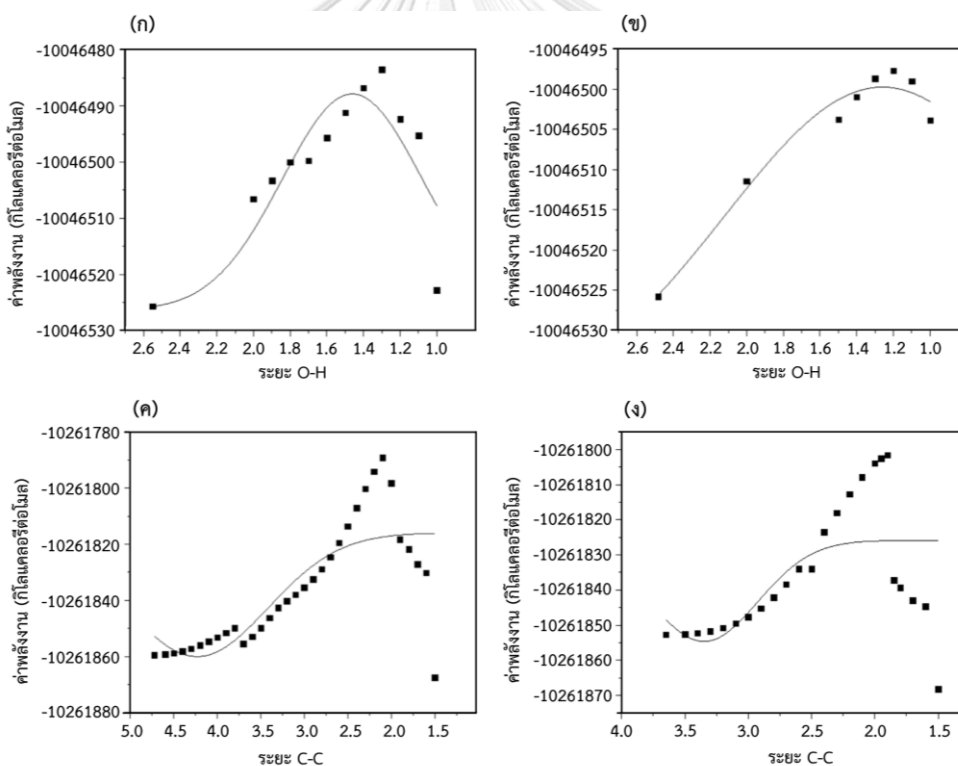
หลังจากขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทาโนน ขั้นตอนต่อมาคือการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของอีโนเลตไอออนกับเฟอร์ฟิวรัลที่ดูดซับอยู่อีกตำแหน่งหนึ่งของ $MgAl_2O_4$ (ขั้นตอน S_{III}) โดยตำแหน่งกรดของออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่โมเลกุลเฟอร์ฟิวรัลสามารถดูดซับได้ ได้แก่ อะตอมแมกนีเซียมและอะตอมอะลูมิเนียม รูปภาคผนวกที่ 2 แสดงการดูดซับของอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนและเฟอร์ฟิวรัลบนอะตอมอะลูมิเนียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม จากผลการคำนวณพบว่า ระยะระหว่างอะตอมคาร์บอนของเฟอร์ฟิวรัลกับอะตอมคาร์บอนของอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนน (C-C) ที่เกิดผ่านตำแหน่งเมทิลและตำแหน่งเมทิลีนเท่ากับ 4.26 Å และ 3.86 Å ตามลำดับ ผลระยะระหว่างอะตอมเมื่อเฟอร์ฟิวรัลดูดซับบนอะตอมอะลูมิเนียมเป็นไปในแนวทางเดียวกับผลของเฟอร์ฟิวรัลที่ดูดซับบนอะตอมแมกนีเซียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม ทั้งนี้ ผลของระยะห่างที่มีค่าน้อยกว่าอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น



รูปภาคผนวกที่ 2 การดูดซับของ (ก) เมทิล และ (ข) เมทิลีน อีโนเลตไอออนของ 2-บิวทาโนนและเฟอร์ฟิวรัลบนตำแหน่งอะตอมอะลูมิเนียมในออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียม

ภาคผนวก ง
การหาค่าพลังงานการดูดซับของสารมัธยันต์

ค่าพลังงานการดูดซับของสารมัธยันต์เป็นค่าที่นำมาใช้ในการคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งเป็นค่าที่สำคัญอย่างมากในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยา ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็นค่าพลังงานต่ำสุดที่ทำให้สารเกิดการชนกันและเกิดปฏิกิริยาได้ หากค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าต่ำ แสดงว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดได้รวดเร็ว การหาพลังงานการดูดซับสูงสุดของสารมัธยันต์ทำโดยการคำนวณค่าพลังงานการดูดซับที่เกิดจากการขยับอะตอมสารตั้งต้นในทุก ๆ 0.1 Å จนเกิดการเปลี่ยนของสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ (รูปภาคผนวกที่ 3) และทำการยืนยันค่าพลังงานการดูดซับโดยคำสั่ง single point



รูปภาคผนวกที่ 3 การหาค่าพลังงานการดูดซับของสารมัธยันต์ในปฏิกิริยาอีโนไลเซชันของ 2-บิวทานอลและปฏิกิริยาควบแน่นระหว่างเพอร์ฟิวรัลกับอีโนเลตไอออนของ 2-บิวทานอลบนออกไซด์ผสมแมกนีเซียม-อะลูมิเนียมที่เกิดผ่านเส้นทางของตำแหน่งเมทิล (ก และ ค) และตำแหน่งเมทิลีน (ข และ ง)

บรรณานุกรม

1. Takkellapati, S.; Li, T.; Gonzalez, M., An Overview of biorefinery derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018. 20(7).
2. Dyk, S.; Saddler, J.; Boshell, F.; Saygin, D.; Salgado, A.; Seleem, A., Biofuels for aviation technology brief. 2017. Available from: https://www.icao.int/environmentalprotection/Pages/ICAO_UNDP.aspx.
3. Kabbour, M.; Luque, R., Chapter 10 - furfural as a platform chemical: from production to applications. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, 2020. p. 283-297.
4. Multer, A.; McGraw, N.; Hohn, K.; Vadlani, P., Production of methyl ethyl ketone from biomass using a hybrid biochemical/catalytic approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 52: p. 56–60.
5. Melero, J.A., et al., Melero, J.A.; Iglesias, J.; Morales, G.; Paniagua, M., Handbook of biofuels production, 2016. p.359-388.
6. Díaz-Pérez, M.A.; Serrano-Ruiz, J., Catalytic production of jet fuels from biomass. *Molecules*, 2020. 25.
7. Liang, G.; Wang, A.; Zhao, X.; Leia, N.; Zhang, T., Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO. *Green Chemistry*, 2016. 18.
8. Kikhtyanin, O., et al., Influence of Mg–Al mixed oxide compositions on their properties and performance in aldol condensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. 56(45): p. 13411-13422.
9. BP energy outlook 2019 edition. 2019. Available from: <https://www.bp.com/content/dam/bp/businesssites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>.

10. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน., พลังงานชีวมวล, 2015.
11. Shinde, S.H.; Hengne, A.; Rode, C.V., Chapter 1 - lignocellulose-derived platform molecules: an introduction. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, 2020. p. 1-31.
12. Nakagawa, Y.; Tamura, M.; Tomishige, K., Recent development of production technology of diesel- and jet-fuel-range hydrocarbons from inedible biomass. *Fuel Processing Technology*, 2019. 193: p. 404-422.
13. Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sa'daba, I.; López Granados, M., Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & Environmental Science*, 2016. 9: p. 1144-1189.
14. Eseyin, A.; Steele, P.H., An overview of the applications of furfural and its derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 2015. 3: p. 42-47.
15. Ghiaci, P.; Norbeck, J.; Larsson, C., 2-Butanol and butanone production in *saccharomyces cerevisiae* through combination of a B-12 dependent dehydratase and a secondary alcohol dehydrogenase using a TEV-based expression system. *PloS one*, 2014. 9.
16. Shapley, P., Oxidation Reactions of Sugars. 2012.
17. Wu, L.; Moteki, T.; Gokhale, A.; Flaherty, D.; Dean Toste, F., Production of fuels and chemicals from biomass: Condensation reactions and beyond. *Chem*, 2016. 1: p. 32-58.
18. Parejas, A., et al., Aldol condensation of furfural with acetone over Mg/Al mixed oxides. Influence of water and synthesis method. *Catalysts*, 2019. 9.
19. Sádaba, I., et al., Mg–Zr mixed oxides for aqueous aldol condensation of furfural with acetone: Effect of preparation method and activation temperature. *Catalysis Today*, 2011. 167(1): p. 77-83.
20. Sadaba, I., et al., Preparation and characterization of mg-zr mixed oxide aerogels and their application as aldol condensation catalysts. *Chemphyschem : a*

European journal of chemical physics and physical chemistry, 2012. 13.

21. Smoláková, L., et al., Surface properties of hydrotalcite-based Zn(Mg)Al oxides and their catalytic activity in aldol condensation of furfural with acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. 56(16): p. 4638-4648.
22. Kikhtyanin, O., et al., Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites. *Catalysis Today*, 2014. 227: p. 154-162.
23. Jing, Y., et al., Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass. *Chem*, 2019. 5.
24. Ao, L., et al., Efficient synthesis of C₁₅ fuel precursor by heterogeneously catalyzed aldol-condensation of furfural with cyclopentanone. *RSC Advances*, 2019. 9: p. 3661-3668.
25. Thanh, D.N., et al., Nanosized TiO₂—A promising catalyst for the aldol condensation of furfural with acetone in biomass upgrading. *Catalysis Today*, 2016. 277: p. 97-107.
26. Kikhtyanin, O., et al., Characterization of potassium-modified FAU zeolites and their performance in aldol condensation of furfural and acetone. *Applied Catalysis A: General*, 2018. 549: p. 8-18.
27. Ngo, D.T.; Sooknoi, T.; Resasco, D.E., Improving stability of cyclopentanone aldol condensation MgO-based catalysts by surface hydrophobization with organosilanes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. 237: p. 835-843.
28. Tang, Y.; Chen, G.; Lu, Y., Efficient aldol condensation by using modified CaO as solid-base catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 2011. 38.
29. Li, G.; Dissanayake, S.; Suib, S.L.; Resasco, D.E., Activity and stability of mesoporous CeO₂ and ZrO₂ catalysts for the self-condensation of cyclopentanone. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020. 267.
30. *Aldol condensation*. 2020. Available from:

https://en.wikipedia.org/wiki/Aldol_condensation.

31. Mishra, G.; Dash, B.; Pandey, S., Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 2018. 153: p. 172-186.
32. Faba, L.; Díaz, E.; Ordóñez, S., Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 113-114: p. 201-211.
33. Valente, J.S.; Gattornob, G.R.; Ortaa, M.V.; Garciaa, E.T., Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. 133(2): p. 621-629.
34. Pino, N.; Buitrago-Sierra, R.; López, D., Conversion of biomass-derived furanics to fuel-range hydro-carbons: Use of palm oil empty fruit bunches. *Waste and Biomass Valorization*, 2019: p. 1-13.
35. Baskaran, T.; Christopher, J.; Sakthivel, A., Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. *RSC Advances*, 2015. 5(120): p. 98853-98875.
36. *Computational chemistry*. 2020. Available from: https://en.wikipedia.org/wiki/Computational_chemistry.
37. Hossain, A., Introduction to density functional theory. 2004. Available from: https://www.phas.ubc.ca/~berciu/TEACHING/PHYS503/PROJECTS/503_project_ara_efa.pdf.
38. Rahmanian, K.S., An overview of density-functional-theory (DFT) for students. 2015.
39. Cuevas, J.C., Introduction to Density Functional Theory. 2019. Available from: <http://webs.ftmc.uam.es/juancarlos.cuevas/Talks/JC-Cuevas-DFT.pdf>.
40. Pluengphon, P., Density functional theory for studying structures of condensed

matters. 2014. 22: p. 138-145.

41. Wannou, B., Application of Density Functional Theory for Supramolecular Chemistry and Nanomaterial. *The Journal of Industrial Technology*, 2013. 9: p. 124-132.
42. Hanninen, V., Introduction to Computational Chemistry. 2012.
43. Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcman, J.; Soto, C.A., FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-31G structure and vibrational analysis of guanidinoacetic serinenickel(II) complex: [Ni(GAA)(Ser)]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007. 67(3): p. 1037-1045.
44. Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcmana, J.; Soto, C.A., FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-31G and B3LYP/6-311G structure and vibrational analysis of glycinate-guanidoacetate nickel (II) complex: [Ni(Gly)(Gaa)]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009. 72(1): p. 182-189.
45. Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcmana, J.; Soto, C.A., Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis(glycine)nickel(II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007. 68(5): p. 1370-1378.
46. Song, Y.; Zhou, J.; Song, Y.; Weic, Y.; Wang, H., Density-functional theory studies on standard electrode potentials of half reaction for l-adrenaline and adrenalinequinone. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2005. 15(21): p. 4671-4680.
47. Srivastava, R., et al., A combined experimental and theoretical DFT (B3LYP, CAM-B3LYP and M06-2X) study on electronic structure, hydrogen bonding, solvent effects and spectral features of methyl 1H-indol-5-carboxylate. *Journal of Molecular Structure*, 2017. 1137: p. 725-741.
48. Zhao, H., et al., *The binding of calcium ion with different groups of superplasticizers studied by three DFT methods, B3LYP, M06-2X and M06.*

- Computational Materials Science, 2018. 152: p. 43-50.
49. Zhao, L., et al., Origin of the Regioselectivity in the Aldol Condensation between Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: A DFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017. 121(9): p. 1985-1992.
 50. Wan, M.; Liang, D.; Wang, L.; Zhang, X.; Yang, D.; Guozhu, L., Cycloketone condensation catalyzed by zirconia: *Origin of reactant selectivity*. *Journal of Catalysis*, 2018. 361: p. 186-192.
 51. Miguez, A.; Vaitheeswaran, S.; Auerbach, S., Density functional theory study of mixed aldol condensation catalyzed by acidic zeolites HZSM-5 and HY. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(35): p. 20283-20290.
 52. Dong, X.; Liu, C.; Fan, D.; Yu, Y.; Zhang, M., Insight into the effect of promoters (M = Cu, Ag, Zn, Zr) on aldol condensation reaction based on MgO surface in the process of ethanol to 1, 3-butadiene: A comparative DFT study. *Applied Surface Science*, 2019. 481.
 53. Wang, H., et al., Theoretical study of surface dependence of NH₃ adsorption and decomposition on spinel-type MgAl₂O₄. *RSC Advances*, 2015. 5(95): p. 77973-77985.
 54. นพิตา ธิญะธีระนันท์และชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิกิริยา. 2013.
 55. Tavakol, H., Study of binding energies using DFT methods, vibrational frequencies and solvent effects in the interaction of silver ions with uracil tautomers. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: p. S786-S799.
 56. อรอนงค์ ชุมพลและอนุรักษ์ อุดมเวช, การศึกษาด้วยวิธีควอนตัมเชิงคำนวณเพื่อแสดงสมบัติการดูดกลืนแสงอาทิตย์ของวัสดุแกรฟีนนาโนฟิลลาร์. 5017. p. 276-283.
 57. Heebnak, W., Density functional theory study of aldol condensation between furfural and 2-butanone over MgO. 2019, Chulalongkorn University.
 58. Reshak, A.H.; Khan, S.A.; Alahmed, Z.A., Investigation of electronic structure and optical properties of MgAl₂O₄: DFT approach. *Optical Materials*, 2014. 37: p. 322-

326.

59. Fan, D.; Dong, X.; Yu, Y.; Zhang, M., A DFT study on aldol condensation reaction on MgO in the process of ethanol to 1,3-butadiene: Understanding the structure-activity relationship. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017. 19.
60. Jensen, T., et al., Correlation between stoichiometry and surface structure of the polar $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ surface as a function of annealing temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015. 17: p. 5795-5804.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ภคินี มานะเจริญสุข
วัน เดือน ปี เกิด	12 เมษายน 2539
สถานที่เกิด	ชัยนาท
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	280 หมู่ 1 ตำบลหาดท่าเสา อำเภอเมือง จังหวัดชัยนาท 17000



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY