



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การทำนายสมบัติเรจีโอและสเตอริโอซีเลกทิฟของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ไซโคลแอดดิชันของแอลฟาเบต้าเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวด้วยทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล
Prediction of Regio- and Stereoselective Diels-Alder Cycloaddition of α, β Unsaturated Esters using Frontier Molecular Orbital

ชื่อนิสิต นายธีรเจต ตูลานนท์

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การทำนายสมบัติเรจีโอและสเตอริโอซีเลกทิฟของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ไซโคลแอดดิชันของ
แอลฟาเบต้าเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวด้วยทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลกุลาร์ออร์บิทัล
Prediction of Regio- and Stereoselective Diels-Alder Cycloaddition of
 α, β Unsaturated Esters using Frontier Molecular Orbital

โดย
นายธีรเจต ตูลานนท์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562

โครงการ การทำนายสมบัติเรจีโอและสเตอริโอซีเลกทิฟของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ไซโคลแอดดิชันของ
แอลฟาเบต้าเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวด้วยทฤษฎีพรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล

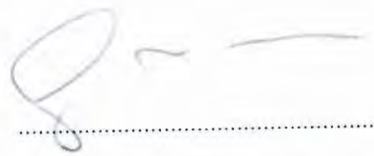
โดย นายธีรเจต ตูลานนท์

ได้รับการอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--------------------------------------|------------------|
| 1. ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์ | ประธานกรรมการ |
| 2. อาจารย์ ดร.ณัฐพงศ์ ไพบูลย์วรชาติ | กรรมการ |
| 3. รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข | อาจารย์ที่ปรึกษา |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี



(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

อาจารย์ที่ปรึกษา



(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 12 เดือน มิถุนายน พ.ศ 2563

ชื่อโครงการ การทำนายสมบัติเรจีโอและสเตอริโอซีเลกทิฟของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ไซโคลแอดดิชันของ
แอลฟาเบต้าเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวด้วยทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล

ชื่อนิสิตในโครงการ นายธีรเจต ตุลานนท์ 5933054623

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (Diels-Alder reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีสมบัติเรจีโอซีเลกทิฟ (regioselective) สูงและให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความจำเพาะทางโครงสร้าง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะมีโครงสร้างหลักเพียงโครงสร้างเดียว หลักการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์สามารถใช้ทำนายโครงสร้างหลักที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำนายทั้งสมบัติเรจีโอซีเลกทิฟ และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิฟ (stereoselective) ของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ ระหว่าง α , β unsaturated methyl esters กับ diene โดยใช้ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล (Frontier Molecular Orbital; FMO) และสมการของ Klopman-Salem โปรแกรมไฮเปอร์เคมี (HyperChem) ใช้ในการสร้างแบบจำลองโมเลกุล การหาค่าเหมาะที่สุดทางโครงสร้าง (geometry optimization) และคำนวณพลังงานด้วยระเบียบวิธี semi-empirical AM1 จากผลการคำนวณพบว่าค่าพลังงานอันตรกิริยา (interaction energy) ที่คำนวณจากผลรวมของพลังงานทางออร์บิทัล (orbital interaction) พลังงานทางไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) และพลังงานความเกะกะ (steric interaction) สามารถทำนายผลิตภัณฑ์ได้อย่างแม่นยำ โดยแรงกระทำทางไฟฟ้าสถิตกำหนดสมบัติเรจีโอซีเลกทิฟ ในขณะที่ความเกะกะกำหนดสมบัติสเตอริโอซีเลกทิฟ

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์, ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล, ค่าการเลือกจำเพาะ

Project Title Prediction of Regio- and Stereoselective Diels-Alder Cycloaddition of α, β Unsaturated Esters using Frontier Molecular Orbital

Student Name Mr. Tirajate Tulanon

Advisor Name Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

Diels-Alder reaction is regioselective reaction and Diels-Alder reaction efficiently produces only one product. The form of preference product may be predicted by computational chemistry program. In this project, regioselectivity and stereoselectivity of Diels-Alder reaction of α, β unsaturated methyl esters and diene were predicted by Frontier Molecular Orbital theory and Klopman-Salem equation. Molecular model was created and geometry optimized by HyperChem program. Energies were computed by semi-empirical AM1 method. The interaction energy, which was the sum of electrostatic, steric, and orbital interaction, can accurately predict the major product. Regioselectivity is controlled by the electrostatic energy while the steric energy dictates the stereoselectivity.

Keywords: Diels-Alder reaction, Frontier Molecular Orbital, selectivity

กิตติกรรมประกาศ

โครงการและรายงานฉบับนี้จะสำเร็จลุล่วงไม่ได้ หากไม่ได้ความกรุณาอย่างสูง ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข ที่ให้ความกรุณา ความช่วยเหลือ ถ่ายทอดความรู้ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในการทำโครงการและรายงานฉบับนี้

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ธีรยุทธ วิไลวัลย์ และดร.ณัฐพงศ์ ไพบูลย์วรชาติ ที่กรุณาเสียสละเวลาให้เกียรติเป็นประธานกรรมการ และกรรมการสอบรายงานในครั้งนี้ ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขให้รายงานฉบับนี้ สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ภาควิชาเคมี ที่สนับสนุนทุนวิจัย ศูนย์ความเป็นเลิศด้านเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์วิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณเพื่อน ๆ จากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกคน และขอขอบคุณบิดา มารดาที่ให้อำนาจใจ คอยช่วยเหลือ จนโครงการนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	Error! Bookmark not defined.
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูป	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญตัวย่อ	ญ
บทที่ 1 บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของโครงการ	1
1.2 ปฏิกริยาไฮโคลแอตติชันชนิดดีลส์-อัลเดอร์	2
1.3 ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล	4
1.4 การสร้างแบบจำลองโมเลกุล	6
1.5 วัตถุประสงค์	7
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	7
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 ภาพรวมของปฏิกริยาที่ในการคำนวณ	8
2.2 การคำนวณพลังงานความเคอะ	9
2.3 การคำนวณพลังงานทางไฟฟ้าสถิต	10
2.4 การคำนวณพลังงานทางออร์บิทัล	10
2.5 อุปกรณ์ในการคำนวณ	11

บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	16
3.1. ผลการคำนวณเทียบกับผลการทดลองของ Tim Gatzmeier และคณะ	16
3.2. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานความเคอะกะกับ diene	18
3.3. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานทางไฟฟ้าสถิตกับสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี	20
3.4. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานทางออร์บิทัลกับ dienophile	22
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	23
เอกสารอ้างอิง	25
ประวัติผู้วิจัย	26
ภาคผนวก	27

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์	1
รูปที่ 2 ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ unsaturated methyl esters กับ diene	2
รูปที่ 3 ตัวอย่างการเกิดพันธะซิกมาจากพีออร์บิทัลของ unsaturated methyl esters กับ diene	3
รูปที่ 4 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ cyclopentadiene กับ maleic anhydride	3
รูปที่ 5 ผลิตผลลักษณะ endo และ exo ของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ cyclopentadiene กับ maleic anhydride	3
รูปที่ 6 โครงสร้างของสภาวะแทรกนชิชั้นของ ethene และ butadiene	5
รูปที่ 7 ไฟโมเลคิวลาร์ออบิทอลส์ของ ethene และ butadiene โดยเรียงตามระดับพลังงาน	5
รูปที่ 8 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a และ 2d	10
รูปที่ 9 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a และ 2b	10
รูปที่ 10 ตำแหน่งอะตอมของแต่โมเลกุลในปฏิกิริยาการเกิด 3ab1 ที่ใช้ในการคำนวณพลังงานทางไฟฟ้าสถิต	11
รูปที่ 11 แรงที่กระทำระหว่างออร์บิทัลทั้งสองโมเลกุล	11

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ polycyanoethenes	4
ตารางที่ 2.1 สารตั้งต้นชนิด dienophile ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	13
ตารางที่ 2.2 สารตั้งต้นชนิด diene ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	16
ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบโครงสร้างที่เสถียรจากการคำนวณกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier และคณะ	17
ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบพลังงานรวมของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ตรงกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier และคณะ	18
ตารางที่ 3.3 แจกแจงพลังงานของปฏิกิริยา 1a กับ 2a, 2b, 2c, 2d และ 2e	19
ตารางที่ 3.4 พลังงานความเคอะกะของ 3aa, 3ae, 3wa และ 3we	20
ตารางที่ 3.5 พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของ 2a กับ 1a, 1b, 1c, 1q และ 1r	22
ตารางที่ 3.6 พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของ 2d กับ 1a, 1b, 1i, 1j และ 1k	22
ตารางที่ 3.7 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของ 2d	22
ตารางที่ 3.8 พลังงานทางออร์บิทัลของ 1b, 1m, 1q และ 1r กับ 2b	23

สารบัญย่อ

EDG	electron donating group
EWG	electron withdrawing group
FMO	Frontier Molecular Orbital
HOMOs	highest occupied molecular orbitals
IR spectroscopy	Infrared spectroscopy
kJ/mol	kilojoule per mole
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LUMOs	lowest unoccupied molecular orbitals
MOs	molecular orbitals

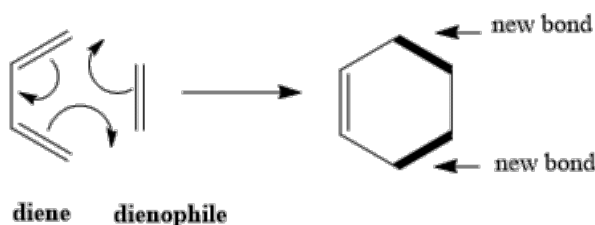
บทที่ 1

บทนำและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของโครงการ

ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (Diels-Alder) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ที่เป็นวงหกเหลี่ยม (cyclic) โดยปฏิกิริยานี้จะมีสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี (regioselectivity) และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี (stereoselectivity) สูง [1,2] ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์เป็นปฏิกิริยาที่ใช้สารตั้งต้นได้หลายประเภท โดยสารตั้งต้นนั้นจะต้องมีพันธะคู่หรือไพออิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งการเกิดวงนั้นจะเกิดผ่าน 4 + 2 ไพออิเล็กทรอนิกส์ [2,3] ดังรูปที่ 1 สำหรับโครงการนี้ผู้วิจัยมุ่งศึกษาสารตั้งต้นระหว่างแอลฟา เบต้า เมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (α , β unsaturated methyl esters) และ สารประกอบไดอีน (diene)

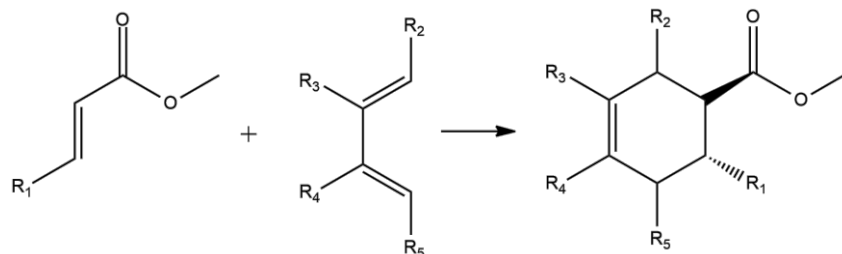
ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล (Frontier Molecular Orbital; FMO) ถูกนำมาใช้อธิบายความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา (reactivity) และความจำเพาะของการเกิดปฏิกิริยา (selectivity) ในปฏิกิริยาอินทรีย์ เช่น ปฏิกิริยา ดีลส์-อัลเดอร์ ซึ่งสามารถประมาณค่าพลังงานอันตรกิริยา (interaction energy) ได้จากสมการของ Klopman-Salem [4,5,6] เพื่อทำนายสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตีของปฏิกิริยาที่สนใจ



diene dienophile

รูปที่ 1 ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาดीलส์-อัลเดอร์

Tim Gatzemeier และคณะ ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา โดยทำการทดลองกับสารตั้งต้นหลายชนิด ซึ่งเป็นประเภท α , β unsaturated esters เช่น *trans*-cinnamate กับ cyclopentadiene เป็นต้น [6,7] ดังรูปที่ 2 จากงานวิจัยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาได้อธิบายกลไกการเกิดสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี (stereoselectivity) ของสารเท่านั้น ผู้วิจัยจึงสนใจนำผลการทดลองดังกล่าวมาวิเคราะห์และคำนวณผ่านทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลเพื่อทำนายสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตีของปฏิกิริยาดังกล่าว

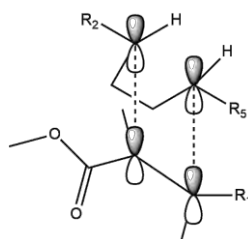


รูปที่ 2 ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ ของ unsaturated methyl esters กับ diene

1.2 ปฏิกิริยาไซโคลแอดดิชันชนิดดีลส์-อัลเดอร์

ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ (Diels-Alder reaction) เป็นปฏิกิริยาเพอริไซคลิก (pericyclic reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ เป็นการสร้างพันธะ C-C ใหม่สองตำแหน่งในขั้นตอนเดียวและเกิดเป็นวงหกเหลี่ยมดังรูปที่ 1 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์เป็นปฏิกิริยาไซโคลแอดดิชัน (cycloaddition) ระหว่าง conjugated diene และ alkene (dienophile) ที่เป็นซึ่งมีสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตีและสเตอริโอซีเลกทิวิตี [1,2,3]

ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์เป็นการสร้างพันธะ C-C สองพันธะพร้อม ๆ กันในขั้นตอนเดียว และได้วง 6 เหลี่ยม ดังนั้นสารตั้งต้นทั้งสองจึงไม่มีเวลาหมุนพันธะที่เกิดการสร้างพันธะทั้งสอง ซึ่งทำให้ได้สเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์ที่แน่นอน ดังรูปที่ 2 ที่ α, β unsaturated esters ซึ่งเป็น *trans*-dienophiles จะได้ผลผลิตเป็น *trans*-isomer นอกจากนั้นสเตอริโอเคมีของ diene ตั้งต้นมีผลต่อสเตอริโอเคมีของผลิตภัณฑ์อีกด้วย โดยสเตอริโอของ diene ต้องเป็น *s-cis*-isomer เนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองเข้าทำปฏิกิริยาในลักษณะระนาบขนานกัน เพื่อให้พ้อร์บิทัล (p-orbital) จะซ้อนทับกันเป็นพันธะซิกมา (σ) ทั้งสองแห่งดังรูปที่ 3 [1,2,3]

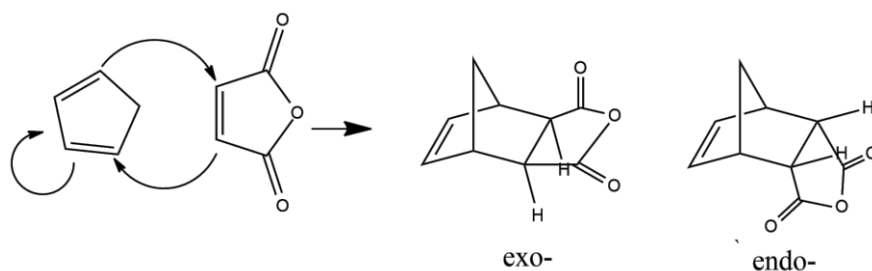


รูปที่ 3 ตัวอย่างการเกิดพันธะซิกมาจากพ้อร์บิทัลของ unsaturated methyl ester กับ diene[2]

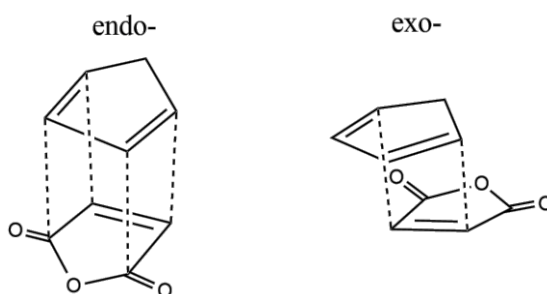
สำหรับปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของสารประกอบแบบวงเช่น cyclopentadiene กับ maleic anhydride จะมีสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตีที่ขึ้นกับสารตั้งต้นทั้งสองชนิด โดยจากสารตั้งต้นตัวอย่างสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้ 2 ลักษณะคือ exo และ endo ดังรูปที่ 4 การที่จะเกิด exo- หรือ endo- มากกว่ากันนั้น ขึ้นกับสถานะทรานซิชัน (transition state) ระหว่างฟิออร์บิทัล ของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด ดังภาพที่ 5 และปฏิกิริยานี้ได้ผลิตผลลักษณะ endo- ที่มากกว่า

ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ระหว่าง dienophile ที่ไม่มีสมมาตร กับ diene ที่ไม่มีสมมาตร จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2 ไอโซเมอร์ (isomer) ซึ่งถ้าได้ไอโซเมอร์หนึ่งมากกว่าอีกชนิดหนึ่ง เรียกปฏิกิริยาเรจีโอซีเลกทิฟ (regioselective) ซึ่งปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์มีทั้งสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี ทำให้ปฏิกิริยานี้เป็นที่นิยมอย่างมาก[1,2,3]

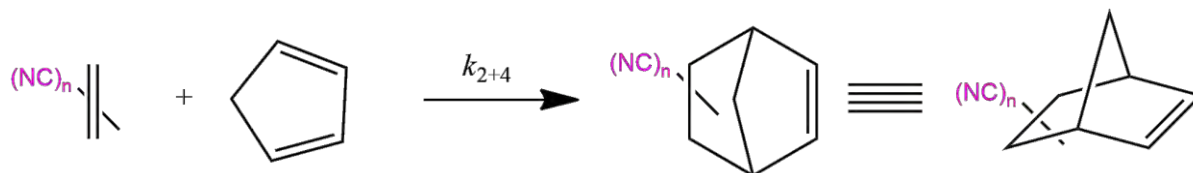
ผลของการแทนที่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ตัวอย่างระหว่าง cyanosubstituted ethenes กับ cyclopentadiene จะเห็นว่าการแทนที่ของหมู่ไซยาโน (cyano group) ที่เพิ่มขึ้นจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามตารางที่ 1 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ระหว่าง electron-poor dienophiles และ electron-rich dienes ถูกเรียกว่า “normal electron demand Diels-Alder reaction” และจะเห็นว่าการที่ dienophiles ถูกแทนที่ด้วยหมู่ electron withdrawing group (EWG) จะทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้นดังตารางที่ 1 [8]



รูปที่ 4 ปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ cyclopentadiene กับ maleic anhydride[2]



รูปที่ 5 ผลิตผลลักษณะ endo และ exo ของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ cyclopentadiene กับ maleic anhydride[2]



k_{2+4}	$\equiv 1$	81	91	45,500	480,000	43,000,000

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ polycyanoethenes[8]

1.3 ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลกุลาร์ออร์บิทัล

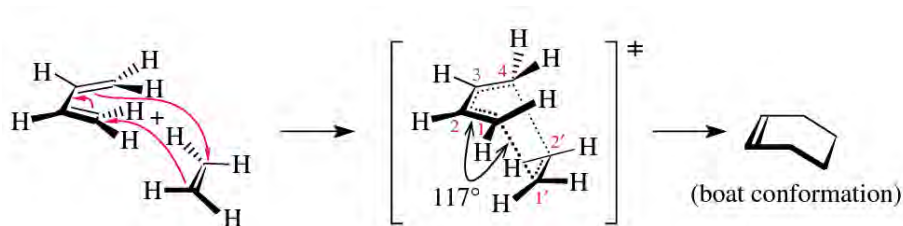
รากฐานของปฏิกิริยาเพอร์ไซคลิกถูกอธิบายด้วยหลายทฤษฎี หนึ่งในทฤษฎีนั้นคือทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลกุลาร์ออร์บิทัลที่ถูกพัฒนาโดย Kenichi Fukui โดยทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลกุลาร์ออร์บิทัลได้อธิบายถึงแรงระหว่างโมเลกุล (molecular interaction) โดยอาศัยการดูความสัมพันธ์ระหว่าง highest occupied molecular orbitals (HOMOs) และ lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) ของคู่รวมปฏิกิริยา[5]

ปัจจัยของพลังงานกระตุ้น (activation energy) ระหว่าง ethene และ butadiene คือการรวมตัวของสารตั้งต้นอยู่ในสถานะทรานซิชัน (transition state) ตามรูปที่ 6 พลังงานที่เพิ่มขึ้นนั้นขึ้นกับความยาวพันธะและมุมพันธะที่เปลี่ยนแปลงไป, แรงผลักแบบแวนเดอร์วาลส์ระหว่างและภายในโมเลกุล (inter- and intramolecular van der Waals repulsions) และสุดท้ายพลังงานจะลดลงเมื่อเกิดพันธะ[8]

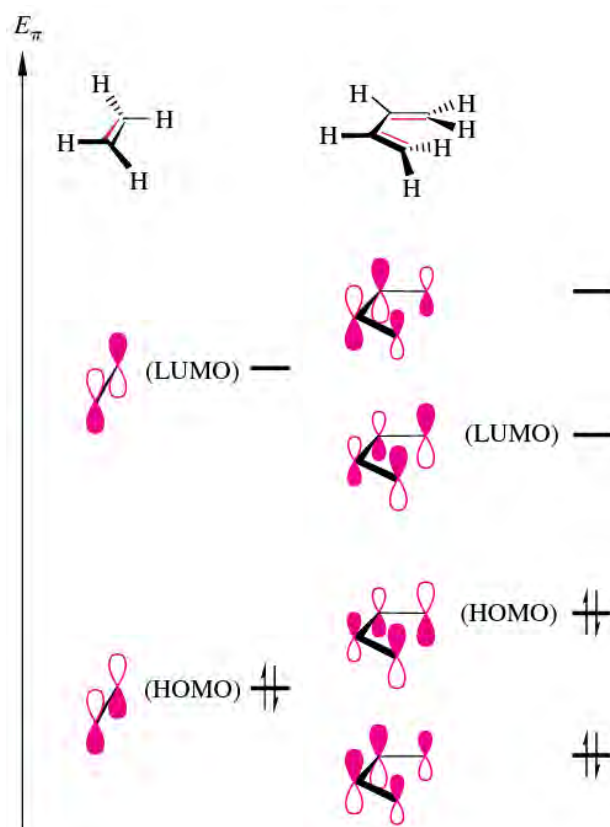
เนื่องจากที่สถานะทรานซิชันมีความคล้ายคลึงกับสารตั้งต้นทั้งในด้านพลังงานและโครงสร้าง ทำให้การพิจารณาโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของสารตั้งต้นแทนการพิจารณาโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของสถานะทรานซิชัน จึงเป็นวิธีที่เรียบง่ายที่สามารถสร้างสถานะทรานซิชันที่เสถียรและสามารถประมาณค่าการยึดของพันธะ แต่เนื่องจากที่สถานะทรานซิชันที่เสถียรมีพันธะซิกมาที่เกิดขึ้น จึงต้องพิจารณาอันตรกิริยาของออร์บิทัลระหว่างโมเลกุลสารตั้งต้นร่วมด้วย[8]

มีหลายวิธีมากที่ใช้ในการคำนวณอันตรกิริยาระหว่างออร์บิทัลส์ของโมเลกุลสารตั้งต้น โดยวิธี LCAOs (linear combination of atomic orbitals) ถูกนำมาใช้บ่อยครั้ง โมเลกุลาร์ออร์บิทัลส์ของระบบไพของแอลคีนถูกสร้างขึ้นและถูกเรียกว่าเป็นการรวมตัวแบบเส้นตรงของ $2p_z$ อะตอมมิกออร์บิทัลส์ การนำไปใช้ของวิธี LCAO ระหว่าง ethene และ butadiene ethene มีพีอีเล็กตรอน (p-electron) 2 ตัวอยู่ในระบบไพอีเล็กตรอน ส่วน butadiene มีพีอีเล็กตรอน 4 ตัวอยู่ในระบบไพอีเล็กตรอนโมเลกุลาร์ออร์บิทัลส์ของ ethene และ butadiene แสดงดังรูปที่ 7 จะเห็นว่าทุก bonding MOs ของทั้ง ethene และ butadiene

ถูกบรรจุอิเล็กตรอนครบทั้งหมด และ antibonding MOs ของทั้ง ethene และ butadiene ยังไม่ถูกบรรจุ[8]



รูปที่ 6 โครงสร้างของสถานะแทรนซิชันของ ethene และ butadiene[8]



รูปที่ 7 พายโมเลกุลาร์ออร์บิทัลส์ของ ethene และ butadiene โดยเรียงตามระดับพลังงาน[8]

เราสามารถใช้ออร์บิทัลอินเทอร์แอคชันไดอะแกรม อธิบายการเกิดพันธะที่เสถียร ณ สถานะแทรนซิชัน เมื่อสารตั้งต้นสองชนิดสร้างพันธะใหม่ และใช้ทฤษฎีเดียวกันนี้สร้าง orbital interaction diagrams ระหว่างสารตั้งต้นสองชนิด โดยสารตั้งต้นสองชนิดนั้นมีแรงกระทำต่อกันหลัก ๆ อยู่ 3 ชนิดคือ

1. แรงผลักของอิเล็กตรอนที่ถูกบรรจุเต็มแล้วของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด หรือที่เรียกว่า “filled shell repulsion”
2. แรงกระทำ (ไม่ว่าผลักหรือดูด) ระหว่างประจุบวกหรือลบที่อยู่ในสารตั้งต้นแต่ละชนิด หรือที่เรียกว่า “Coulombic attraction”

3. แร่งระหว่างโมเลกุลออร์บิทัลที่ถูกบรรจุแล้วโดยเฉพาะ HOMOs กับโมเลกุลออร์บิทัลที่ยังไม่ถูกบรรจุโดยเฉพาะ LUMOs ของสารตั้งต้นแต่ละชนิด

อันตรกิริยาระหว่าง HOMO-LUMO เป็นแรงที่สำคัญสำหรับปฏิกิริยาการปิดวง (pericyclic reaction) และสามารถถูกประมาณได้จากเทอมทั้งสามของสมการของ Klopman-Salem โดยสมการของ Klopman-Salem แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์ของโมเลกุลทั้งสอง ดังข้อ 1-3 ที่กล่าวมา[5] และสามารถแสดงในรูปของสมการคณิตศาสตร์ดังต่อไปนี้

$$\Delta E = \Delta E_{\text{steric}} + \Delta E_{\text{electrostatic}} + \Delta E_{\text{orbital}} \quad [1.1]$$

$$= \left(- \sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right) + \left(\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} \right) + \left(\sum_r^{\text{occ.}} \sum_s^{\text{unocc.}} - \sum_s^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{unocc.}} \frac{2 \left(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab} \right)^2}{E_r - E_s} \right) \quad [1.2]$$

โดยที่ ΔE คือ พลังงานอันตรกิริยา (interaction energy)

q_a และ q_b คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

β และ S คือ ออร์บิทัลที่เรโซแนนซ์และซ้อนกัน

Q_k และ Q_l คือ ประจุเฉลี่ยบนอะตอม

R_{kl} คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม k และ l

ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

c_{ra} คือ สัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลเชิงโมเลกุล

E_r คือ พลังงานของออร์บิทัล

1.4 การสร้างแบบจำลองโมเลกุล

การทำนายสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารเคมีมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ซึ่งโครงสร้างสามมิติของสารเคมีนั้น ๆ สามารถช่วยในการทำนายสมบัติที่กล่าวมาได้ และการรู้สมบัติทางกายภาพและทางเคมี เช่น ความว่องไว (reactivity) ความจำเพาะ (selectivity) สามารถต่อยอดไปถึงความสามารถในเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย โดยการทำนายโครงสร้างสามมิตินั้นนิยมใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ที่สามารถบอกถึงหมู่ฟังก์ชันได้ เช่น IR spectroscopy ที่บอกได้บางส่วน of โครงสร้างได้ แต่เทคนิคที่บอกได้ครบทั้งโครงสร้างสามมิติได้คือเทคนิค X-ray Diffraction แต่มีความจำเพาะคือสารประกอบชนิดนั้นต้องเตรียมให้อยู่ ในรูป single crystal ได้ซึ่งไม่ใช่จะทำได้ทุกชนิด[9,10]

การสร้างแบบจำลองโมเลกุล (molecular modeling) มีความสำคัญต่อการศึกษาและวิจัยทางเคมีอย่างมากตามที่พูดไปก่อนหน้านี้ นอกจากจะทำนายโดยใช้เทคนิคนั้นแล้วปัจจุบันได้มีเทคโนโลยีทางการคำนวณที่ดีกว่าแต่ก่อน จึงได้มีศาสตร์ใหม่เกี่ยวกับการสร้างแบบจำลองโมเลกุลโดยอาศัยการคำนวณจากแรงที่กระทำ

(interaction) ต่อกันระหว่างอนุภาค ซึ่งพัฒนาจนสามารถสร้างฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงพลังงานศักย์และตำแหน่งของอนุภาคได้ โดยจะจำลองโมเลกุล ผ่านการสร้างโครงสร้างที่เสถียรที่สุด ซึ่งวิธีการสร้างแบบจำลองโมเลกุลจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมี แต่เนื่องจากการสร้างแบบจำลองโมเลกุลไม่ได้จากสารเคมีจริง ๆ ทำให้ความน่าเชื่อถือในโครงสร้างจึงเป็นปัญหา วิธีการคำนวณที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองโมเลกุลแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีดังนี้[9,10]

1. วิธีเอมพิริกัล (Empirical Method) เช่น วิธี Molecular Mechanics หรือ วิธี Force Field
2. วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum Mechanical Method) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่มด้วยกันคือ
 - a. Semi empirical
 - b. ab initio
 - c. Density Functional

วิธีเอมพิริกัลไม่ได้สนใจแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอน ดังนั้นการนำวิธีนี้มาใช้อธิบายปรากฏการณ์ทางเคมีอื่น ๆ นอกเหนือจากโครงสร้างจึงอาจมีปัญหาได้ ในขณะที่เราสามารถใช่วิธีทางกลศาสตร์ควอนตัมได้ในทุกกรณี แต่เนื่องจากการคำนวณทางควอนตัมมีความซับซ้อนและอาจเป็นไปได้สำหรับบางโมเลกุล จึงจำเป็นต้องประมาณผลการคำนวณ วิธี ab initio และ Density Functional เป็นวิธีที่ให้ความแม่นยำสูงแต่ก็ต้องใช้เวลาคำนวณนานจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ศึกษาโมเลกุลขนาดใหญ่ ในขณะที่วิธี semi empirical ให้ความแม่นยำต่ำกว่าเพราะมีการประมาณมากกว่าแต่ก็ใช้เวลาคำนวณสั้นกว่ามาก จึงสามารถใช้คำนวณโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากได้ แต่ก็ยังไม่ถึงกับขนาดของมหโมเลกุล (macromolecule) ซึ่งถ้าจะศึกษาโมเลกุลระดับนั้นก็ต้องใช้วิธีเอมพิริกัลเท่านั้น ในขั้นนี้จะพิจารณาการสร้างแบบจำลองโมเลกุลโดยใช่วิธีคำนวณแบบเอมพิริกัลชนิด Molecular Mechanics และ แบบ semi empirical เท่านั้น[9]

1.5 วัตถุประสงค์

ศึกษาและทำนายเรจีโอซีเลกทิฟและสเตอริโอซีเลกทิฟของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ของ α, β unsaturated esters ด้วยทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัล

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

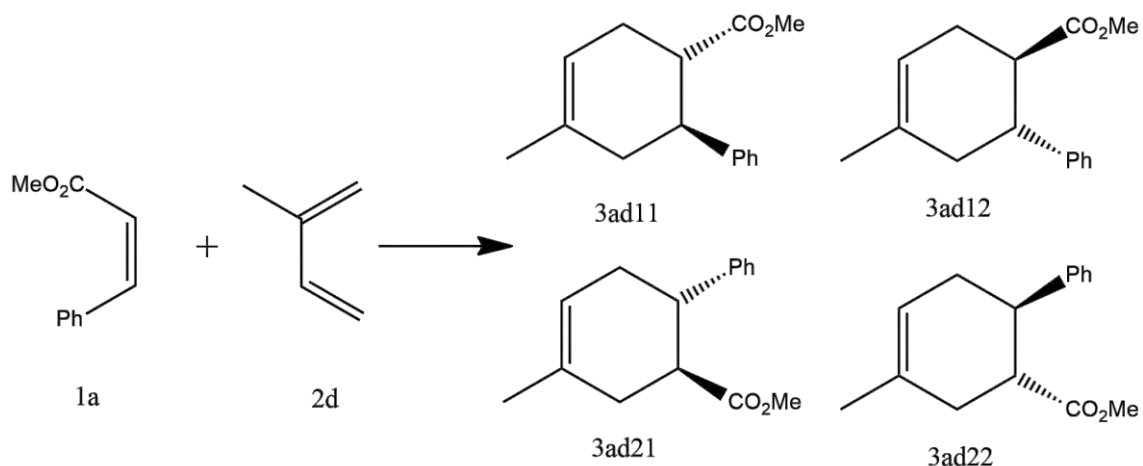
สามารถทำนายเรจีโอซีเลกทิฟและสเตอริโอซีเลกทิฟของสารตั้งต้นชนิดอื่นจากค่าพลังงานอันตรกิริยาจากการคำนวณจากสมการของ Klopman-Salem

บทที่ 2 การทดลอง

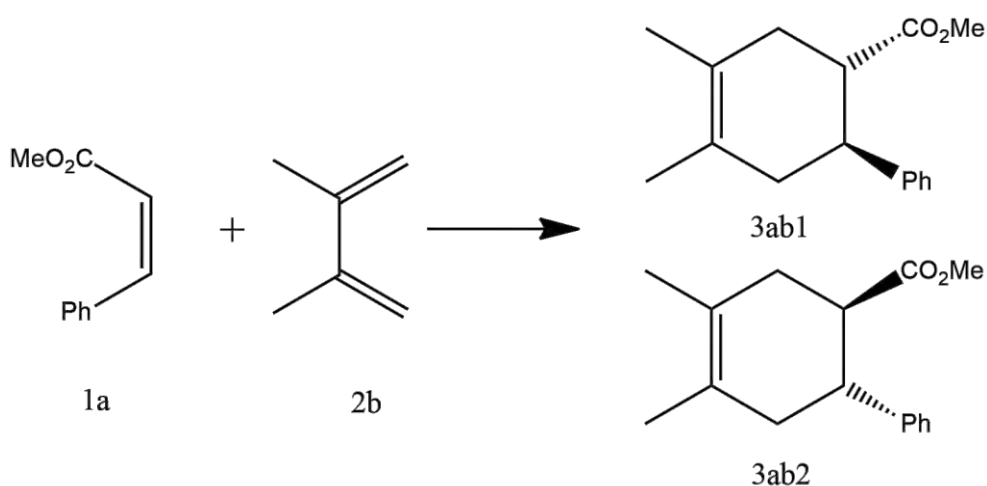
2.1. ภาพรวมของปฏิกิริยาที่ในการคำนวณ

พิจารณาสมการของ Klopman-Salem หรือสมการ [1.1] จะเห็นว่าสามารถแบ่งได้เป็น 3 พจน์ คือ ΔE_{steric} , $\Delta E_{electrostatic}$, และ $\Delta E_{orbital}$ โดยการคำนวณเราจะแบ่งสารตั้งต้นเป็น 2 ชนิดคือ dienophile (1) และ diene (2) จะได้ผลิตภัณฑ์ (3) โดยการเกิดผลิตภัณฑ์ของสารตั้งต้นสามารถเกิดได้ 4 หรือ 2 ผลิตภัณฑ์ขึ้นกับความสมมาตรของ diene ที่มาทำปฏิกิริยา ตัวอย่างที่ 1 การทำปฏิกิริยาระหว่าง methyl (E)-cinnamate (1a) กับ isoprene (2d) จะได้ผลิตภัณฑ์ 4 ชนิดคือ 3ad11, 3ad12, 3ad21 และ 3ad22 ดังรูปที่ 8 และตัวอย่างที่ 2 การทำปฏิกิริยาระหว่าง methyl (E)-cinnamate (1a) กับ 2,3-dimethylbuta-1,3-diene จะได้ผลิตภัณฑ์ 2 ชนิดคือ 3ab1 และ 3ab2 ดังรูปที่ 9 และจากตัวอย่างที่แสดงเมื่อคำนวณพลังงานการเกิดปฏิกิริยาจากสมการ 1.1 ของแต่ละผลิตภัณฑ์เราจะรู้ว่าผลิตภัณฑ์ไหนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก และสามารถรู้สมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตีได้อีกด้วย

นियามการใช้ชื่อย่อการเรียกโมเลกุลในงานวิจัยนี้โดยแบ่งเป็น 3 ส่วนดังนี้ nXxww โดยส่วนที่เป็น n แทนด้วยตัวเลขมีอยู่ 3 ชนิดคือ 1 2 และ 3 โดย 1 แทนสารตั้งต้นชนิด dienophile 2 แทนสารตั้งต้นชนิด diene และ 3 แทนผลิตภัณฑ์ ส่วนที่เป็น XX แทนด้วยอักษรภาษาอังกฤษ ถ้าเป็นสารตั้งต้นจะเป็นอักษรภาษาอังกฤษ 1 ตัวถ้าเป็นผลิตภัณฑ์ 2 ตัวซึ่งเป็นตัวอักษรผสมของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด โดยที่ตัวแรกเป็นของสารตั้งต้นชนิด dienophile และอีกตัวเป็น diene เช่น การทำปฏิกิริยาระหว่าง methyl (E)-cinnamate (1a) กับ 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (2b) จะได้ผลิตภัณฑ์คือ 3abww สุดท้ายส่วนที่เป็น ww แทนด้วยตัวเลข 2 หลัก โดยหลักแรก (ข้างหน้า) ใช้แยกผลิตภัณฑ์ที่มีเรจีโอซีเลกทิวิตีที่แตกต่างกันมีเพียง 2 ชนิดคือ 1 และ 2 ส่วนหลักที่สอง (ข้างหลัง) ใช้แยกผลิตภัณฑ์ที่มีสเตอริโอซีเลกทิวิตีที่แตกต่างกันมี 2 ชนิดเช่นกันคือ 1 และ 2 ตัวอย่างการใช้งานดังรูปที่ 8 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a กับ 2d ซึ่ง 2d ไม่มีสมมาตรทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ 4 ชนิดคือ 3ad11, 3ad12, 3ad21 และ 3ad22 และอีกตัวอย่างดังรูปที่ 9 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a กับ 2b ซึ่ง 2b มีสมมาตรทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ 2 ชนิดคือ 3ab1 และ 3ab2



รูปที่ 8 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a และ 2d



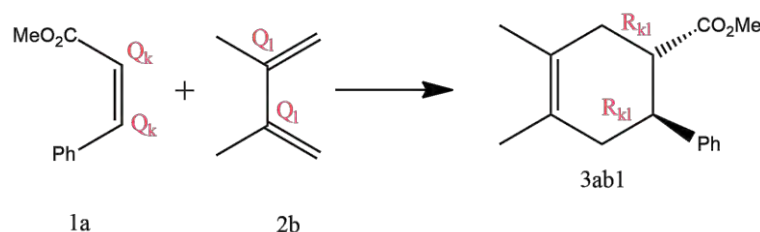
รูปที่ 9 ปฏิกิริยาระหว่าง 1a และ 2b

2.2. การคำนวณพลังงานความเคอะ

จากสมการ [1.2] จะได้ว่า $\Delta E_{\text{steric}} = \left(-\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} \right)$ โดยพลังงานความเคอะนี้ผู้วิจัยจะใช้วิธีคำนวณจากการหาพลังงานที่เสถียรโดยใช้วิธีเอ็มพีริกัล นั่นคือวิธี Molecular Mechanics หรือ MM+ จะได้พลังงานความเคอะออกมาซึ่งใช้ในการเปรียบเทียบภายในงานวิจัยเท่านั้น ซึ่งค่าที่ได้จะแทนเป็นพลังงานความเคอะ

2.3. การคำนวณพลังงานทางไฟฟ้าสถิต

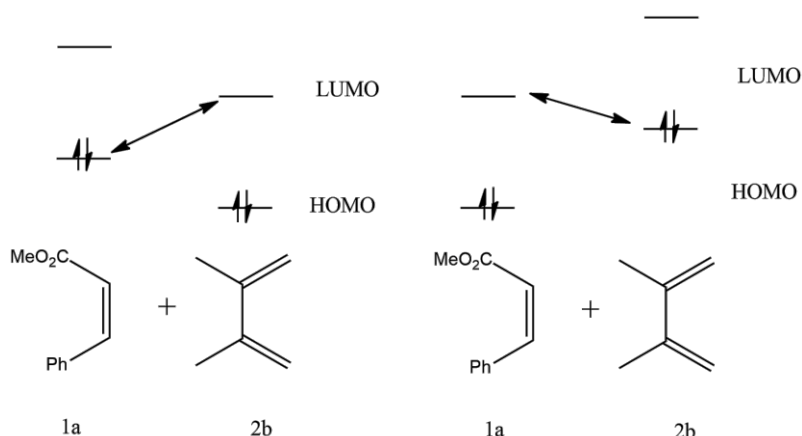
จากสมการ [1.2] จะได้ว่า $\Delta E_{\text{electrostatic}} = \left(\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} \right)$ โดยพลังงานทางไฟฟ้าสถิตนี้ผู้วิจัยคำนวณตามสมการ [1.2] โดยระยะห่างระหว่างอะตอม k และ l (R_{kl}) จะคำนวณจากโมเลกุลผลิตภัณฑ์ที่ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาดังตัวอย่างโมเลกุล 3ab1 และ Q_k และ Q_l จะคำนวณจากสารตั้งต้นที่ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 11



รูปที่ 10 ตำแหน่งอะตอมของแต่ละโมเลกุลในปฏิกิริยาการเกิด 3ab1 ที่ใช้ในการคำนวณพลังงานทางไฟฟ้าสถิต

2.4. การคำนวณพลังงานทางออร์บิทัล

จากสมการ [1.2] จะได้ว่า $\Delta E_{\text{orbital}} = \left(\sum_r^{\text{occ.}} \sum_s^{\text{unocc.}} - \sum_s^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{unocc.}} \frac{2(\sum_{a,b} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s} \right)$ โดยพลังงานทางออร์บิทัลนี้ผู้วิจัยจะคำนวณตามสมการ [1.2] จะเห็นว่า มีพจน์หน้าและพจน์หลัง โดยที่ r และ s แทน dienophile และ diene และ occ และ unocc แทน HOMO และ LUMO ตามลำดับ สามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 12 โดยด้านซ้ายจะเป็น A type และด้านขวาเป็น B type โดยค่าที่คำนวณได้จะเป็นการเปรียบเทียบระหว่าง A type และ B type ซึ่งจะนำค่าที่น้อยกว่าไปแทนพลังงานทางออร์บิทัลของทุกผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้น ๆ



รูปที่ 11 แรงที่กระทำระหว่างออร์บิทัลทั้งสองโมเลกุล

2.5. อุปกรณ์ในการคำนวณ

2.5.1. โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

- 2.5.1.1. โปรแกรม HyperChem
- 2.5.1.2. โปรแกรม Microsoft Excel

2.6. ขั้นตอนในการคำนวณ

2.6.1. สร้างโมเลกุลด้วยระเบียบวิธี semi-empirical AM1

- 2.6.1.1. สร้างโมเลกุลที่กำหนด โดยใช้โปรแกรม HyperChem โดยประกอบด้วยสารประกอบ dienophile, diene และผลิตภัณฑ์ที่กำหนด และปรับโครงสร้างเสถียร (geometry optimization)
- 2.6.1.2. กด single point เพื่อหาค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณในสมการ [1.2]
- 2.6.1.3. จดค่าต่าง ๆ ลงใน Microsoft Excel เพื่อคำนวณตามสูตรที่จัดทำขึ้นมา
- 2.6.1.4. ทำซ้ำกับทุกโมเลกุลที่กำหนด

2.7. การตั้งค่าในโปรแกรม HyperChem

2.7.1. เมื่อคำนวณด้วยระเบียบวิธี semi-empirical

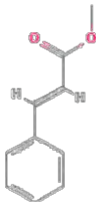
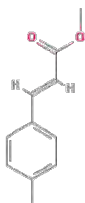
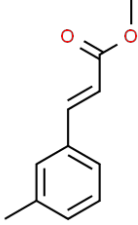
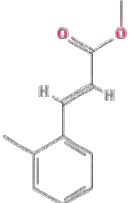
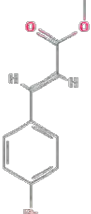
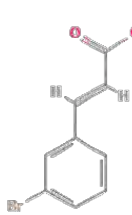
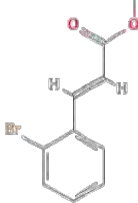
- 2.7.1.1. เลือก semi-empirical method เป็น AM1
- 2.7.1.2. Total charge คือ 0
- 2.7.1.3. Spin multiplicity คือ 1 (สถานะพื้น)
- 2.7.1.4. เลือก Spin Pairing เป็น RHF (เหมาะสมกับอิเล็กทรอนิกส์จับคู่ทั้งหมด)
- 2.7.1.5. เลือก State เป็น Lowest
- 2.7.1.6. Convergence limit คือ 0.001
- 2.7.1.7. Iteration limit คือ 50

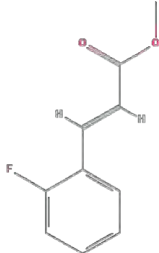
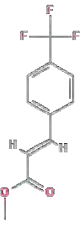
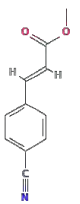
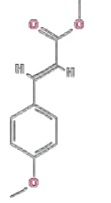
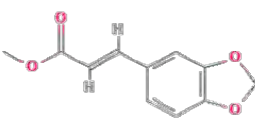
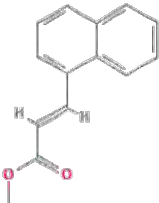
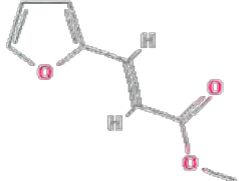
2.7.2. เมื่อคำนวณด้วยระเบียบวิธี Molecular Mechanics

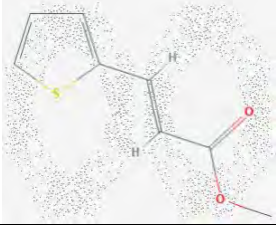
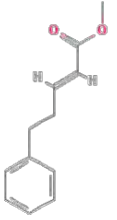

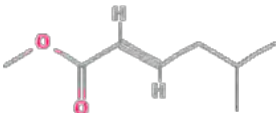
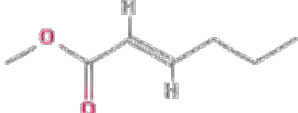
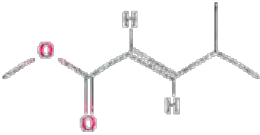
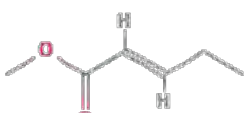
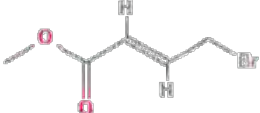
- 2.7.2.1. เลือก method เป็น MM+
- 2.7.2.2. เลือก Electrostatic เป็น Bond dipoles

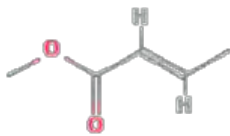
2.8. โครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการคำนวณ

ตารางที่ 2.1 สารตั้งต้นชนิด dienophile ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา


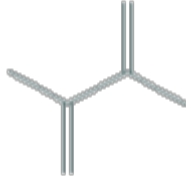
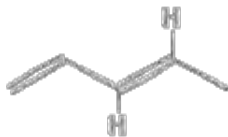
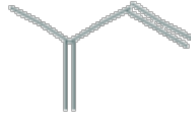
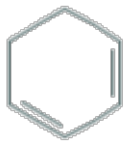
สารประกอบ	ชื่อ	โครงสร้างโมเลกุล
1a	methyl (<i>E</i>)-cinnamate	
1b	methyl (<i>E</i>)-3-(<i>p</i> -tolyl)acrylate	
1c	methyl (<i>E</i>)-3-(<i>m</i> -tolyl)acrylate	
1d	methyl (<i>E</i>)-3-(<i>o</i> -tolyl)acrylate	
1e	methyl (<i>E</i>)-3-(4-bromophenyl)acrylate	
1f	methyl (<i>E</i>)-3-(3-bromophenyl)acrylate	
1g	methyl (<i>E</i>)-3-(2-bromophenyl)acrylate	

1h	methyl (<i>E</i>)-3-(2-fluorophenyl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(2-fluorophenyl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a 2-fluorophenyl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1i	(<i>E</i>)-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylate	 <p>Chemical structure of (<i>E</i>)-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a 4-(trifluoromethyl)phenyl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1j	methyl (<i>E</i>)-3-(4-cyanophenyl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(4-cyanophenyl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a 4-cyanophenyl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1k	methyl (<i>E</i>)-3-(4-methoxyphenyl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(4-methoxyphenyl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a 4-methoxyphenyl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1l	methyl (<i>E</i>)-3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(benzo[d][1,3]dioxol-5-yl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a benzo[d][1,3]dioxol-5-yl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1m	methyl (<i>E</i>)-3-(naphthalen-1-yl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(naphthalen-1-yl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a naphthalen-1-yl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>
1n	methyl (<i>E</i>)-3-(furan-2-yl)acrylate	 <p>Chemical structure of methyl (<i>E</i>)-3-(furan-2-yl)acrylate. It features a central carbon-carbon double bond in the <i>E</i> configuration. The left carbon of the double bond is bonded to a hydrogen atom and a furan-2-yl group. The right carbon is bonded to a hydrogen atom and a methyl acrylate group (CH=CH-COOCH₃).</p>

1o	methyl (<i>E</i>)-3-(thiophen-2-yl)acrylate	 The structure shows a thiophene ring attached to a propenoate chain. The propenoate chain is in the E configuration, with the methyl ester group and the thiophene ring on opposite sides of the double bond.
1p	methyl (<i>E</i>)-5-phenylpent-2-enoate	 The structure shows a phenyl ring attached to a pentenoate chain. The pentenoate chain is in the E configuration, with the methyl ester group and the phenyl ring on opposite sides of the double bond.
1q	methyl (<i>E</i>)-dec-2-enoate	 The structure shows a decenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and a long alkyl chain extending from the 3-position.
1r	methyl (<i>E</i>)-5-methylhex-2-enoate	 The structure shows a hexenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and a methyl group at the 5-position.
1s	methyl (<i>E</i>)-hex-2-enoate	 The structure shows a hexenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and a propyl group extending from the 3-position.
1t	methyl (<i>E</i>)-4-methylpent-2-enoate	 The structure shows a pentenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and a methyl group at the 4-position.
1u	methyl (<i>E</i>)-pent-2-enoate	 The structure shows a pentenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and an ethyl group extending from the 3-position.
1v	methyl (<i>E</i>)-4-bromobut-2-enoate	 The structure shows a butenoate chain in the E configuration, with a methyl ester group at the 2-position and a bromine atom at the 4-position.

1w	methyl crotonate	
----	------------------	---

ตารางที่ 2.2 สารตั้งต้นชนิด diene ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

สารประกอบ	ชื่อ	โครงสร้างโมเลกุล
2a	cyclopentadiene	
2b	2,3-dimethylbuta-1,3-diene	
2c	<i>trans</i> -1,3-pentadiene	
2d	isoprene	
2e	cyclohexa-1,3-diene	

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1. ผลการคำนวณเทียบกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier และคณะ

Tim Gatzemeier และคณะ ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา โดยทำการทดลองกับสารตั้งต้นหลายชนิด ซึ่งเป็นประเภท α, β unsaturated esters เช่น *trans*-cinnamate กับ cyclopentadiene เป็นต้น โดยในงานวิจัยของ Tim Gatzemeier ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบที่มาจากสารตั้งต้นชนิดเดียวกับงานวิจัยนี้ทั้งหมด 31 ชนิด โดยผู้วิจัยจะนำผลการสังเคราะห์สารจากงานวิจัยของ Tim Gatzemeier มาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณของงานวิจัยนี้เพื่อแสดงว่าการคำนวณด้วยวิธีนี้สามารถเชื่อถือได้ โดยตารางที่ 3.1 จะแสดงรหัสคู่สารตั้งต้นของงานวิจัยนี้และรหัสผลิตภัณฑ์ที่เสถียรที่สุดในปฏิกิริยานั้น ๆ

ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบโครงสร้างที่เสถียรจากการคำนวณกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier และคณะ[6]

Compound	This work	Experiment [6]
3aa	11	11
3ab	1	1
3ac	11	11
3ad	11	11
3ae	21	11
3ba	11	11
3ca	11	11
3da	12	11
3ea	11	11
3fa	11	11
3ga	12	11
3ha	11	11
3ia	11	11
3ja	11	11
3ka	11	11
3la	11	11

3ma	12	11
3na	11	11
3oa	11	11
3pa	11	11
3pb	1	1
3pc	11	11
3pd	11	11
3pe	11	11
3qa	11	11
3ra	12	11
3sa	12	11
3ta	11	11
3ua	11	11
3va	12	11
3wa	11	11

หมายเหตุ หมายเลข ที่แสดงในตารางเป็นตัวเลขต่อท้ายชื่อของสารประกอบนั้น ๆ

จากผลการคำนวณจะเห็นว่าโครงสร้างที่เสถียรส่วนใหญ่จะตรงกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier จะมีเพียง 7 คู่ปฏิกิริยาที่ไม่ตรงนั้นคือ 3ae, 3da, 3ga, 3ma, 3ra, 3sa, และ 3va จากตารางที่ 3.2 จะเห็นว่าค่าพลังงานที่ได้จากการคำนวณที่ต่ำที่สุดกับโครงสร้างที่เสถียร (มีค่าพลังงานอันตรกิริยาน้อยที่สุด) จากการทดลองนั้นมีค่าต่างกันเพียงหลักหน่วยเมื่อเทียบค่าพลังงานอันตรกิริยาที่เป็นหลักร้อย จะเห็นว่าสารประกอบที่อยู่ตาราง 3.2 นี้จะเป็นสารประกอบที่เกิดจาก diene ชนิด a กับ e หรือ cyclopentadiene กับ cyclohexadiene ตามลำดับ ซึ่งผู้วิจัยจะกล่าวถึงประเด็นนี้ในหัวข้อถัดไป

ตารางที่ 3.2 เปรียบเทียบพลังงานรวมของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ตรงกับผลการทดลองของ Tim Gatzemeier และ

คณะ

Compound	Interaction energy* (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3ae	102.8	100.6	91.1	92.6
3da	149.2	138.2	180.6	174.1

3ga	157.0	147.4	182.5	177.7
3ma	145.6	137.3	153.5	164.5
3ra	140.6	140.5	176.3	178.4
3sa	138.7	138.2	169.5	169.9
3va	136.7	128.1	163.0	162.8

*ค่าน้อยเสถียรกว่า

3.2. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานความเคอะเคาะกับ diene

จากปฏิกิริยาระหว่าง dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a) กับ diene ทั้ง 5 ชนิดได้แก่ cyclopentadiene (2a), 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (2b), trans-pentadiene (2c), isoprene (2d) และ cyclohexadiene (2e) ซึ่งในตารางที่ 3.3 จะแจกแจงทั้ง ΔE_{steric} , $\Delta E_{electrostatic}$ และ $\Delta E_{orbital}$ ของแต่ละปฏิกิริยา จากตาราง 3.3 จะเห็นว่าพลังงานทางออร์บิทัลกับพลังงานทางไฟฟ้าสถิตจะบอกได้ถึงสมบัติเรจีโอ-ซีเลกทิวิตี ของปฏิกิริยา นั่นคือจะชอบเกิดแบบที่ 1 (เช่น 3aa11 หรือ 3aa12) หรือจะชอบเกิดแบบที่ 2 (เช่น 3aa21 หรือ 3aa22) โดยในแบบเดียวกันจะมีพลังงานที่ใกล้เคียงกัน แต่สำหรับพลังงานความเคอะเคาะนั้นสามารถบอกได้ถึงสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี จากตัวอย่าง 3ac จะเห็นว่า 3ac11 จะมีพลังงานความเคอะเคาะที่น้อยที่สุด ทำให้พลังงานรวมของ 3ac นั้นจึงน้อยที่สุดที่โครงสร้าง 3ac11 และสิ่งที่เห็นได้ชัดจากพลังงานความเคอะเคาะคือสำหรับสารตั้งต้น diene ที่เป็นวงนั้นคือ 2a กับ 2e จะทำให้พลังงานความเคอะเคาะของแต่ละผลิตภัณฑ์มีค่าไม่ต่างกันมากเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบ 2 วง ซึ่งมีความเคอะเคาะมากทำให้ไม่ว่าสารประกอบจะมีสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี หรือสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี แบบไหนก็จะมีค่าพลังงานความเคอะเคาะไม่ต่างกัน และสามารถยืนยันได้โดยการเปรียบเทียบปฏิกิริยาระหว่าง dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a) กับ diene ชนิด cyclopentadiene (2a) หรือ cyclohexadiene (2e) กับ ปฏิกิริยาระหว่าง dienophile ชนิด methyl crotonate (1w) กับ diene ชนิด cyclopentadiene (2a) หรือ cyclohexadiene (2e) ซึ่ง 1a จะเป็น α, β unsaturated esters ที่มีหมู่แทนที่เป็นวงเบนซีนจะเคอะเคาะมากกว่า 1w ที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่เมทิล และพลังงานความเคอะเคาะที่แสดงในตาราง 3.4 นั้นก็จะเห็นว่าพลังงานมีค่าแตกต่างกันไม่มาก

ตารางที่ 3.3 แจกแจงพลังงานของปฏิกิริยา 1a กับ 2a, 2b, 2c, 2d และ 2e

Compound	ΔE_{steric}^{**} (kJ/mol)	$\Delta E_{electrostatic}$ (kJ/mol)	$\Delta E_{orbital}$ (kJ/mol)
3aa11	119.3	5.8	-197.9
3aa12	124.5	5.8	-197.9

3aa21	119.3	36.6	-37.4
3aa22	124.5	36.7	-37.4
3ab1	-2.1	6.2	-4.3
3ab2	34.8	39.5	-4.3
3ac11	0.6	6.1	-235.6
3ac12	39.7	6.2	-235.6
3ac21	48.9	39.0	-173.4
3ac22	38.2	39.3	-173.4
3ad11	-10.9	6.0	-6.1
3ad12	26.7	6.1	-6.1
3ad21	11.4	38.7	-4.3
3ad22	26.9	38.7	-4.3
3ae11	98.4	4.5	-0.1
3ae12	96.1	4.5	-0.1
3ae21	98.4	28.9	-36.1
3ae22	99.9	28.9	-36.1

**พลังงานความเกะกะไว้ใช้เปรียบเทียบความเกะกะระหว่างกัน

ตารางที่ 3.4 พลังงานความเกะกะของ 3aa, 3ae, 3wa และ 3we

Compound	ΔE_{steric} (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3aa	119.3	124.5	119.3	124.5
3ae	98.4	96.1	98.4	99.9
3wa	115.8	119.9	115.8	116.4
3we	88.1	90.1	88.1	90.4

3.3. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานทางไฟฟ้าสถิตกับสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี

พลังงานทางไฟฟ้าสถิตเป็นพลังงานที่ขึ้นกับแรงทางไฟฟ้าซึ่งสารตั้งต้นทั้งสองชนิดในงานวิจัยนี้ไม่ได้มีประจุทางไฟฟ้าสถิตแต่เป็นโมเลกุลที่มีขั้วอยู่ทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตสามารถบอกสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี ของปฏิกิริยานี้ได้ เนื่องจากตำแหน่งที่มีความเป็นบวกและลบจะเข้าทำปฏิกิริยากันตามแรงกระทำทางไฟฟ้าโดยจะเห็นจากตาราง 3.3 และ 3.5 ว่ามีสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตีที่เป็นแบบที่ 1 จากตารางที่ 3.3 จะแสดงพลังงานทางไฟฟ้าสถิตของปฏิกิริยาระหว่าง dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a) กับ diene ทั้ง 5 ชนิด ได้แก่ cyclopentadiene (2a), 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (2b), trans-pentadiene (2c), isoprene (2d) และ cyclohexadiene (2e) และตารางที่ 3.5 จะแสดงพลังงานทางไฟฟ้าสถิตระหว่าง diene ชนิด trans-pentadiene (2c) กับ dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a), methyl (E)-3-(p-tolyl)acrylate (1b), methyl (E)-3-(m-tolyl)acrylate (1c), methyl (E)-dec-2-enoate (1q) และ methyl (E)-hex-2-enoate (1s) จะเห็นว่าเปลี่ยน diene หรือ dienophile ของคู่ร่วมปฏิกิริยาก็ยังทำให้สมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี เป็นแบบที่ 1 อยู่ จากตารางที่ 3.7 จะแสดงถึงความสัมพันธ์ของพลังงานทางไฟฟ้าสถิตกับหมู่แทนที่ในวงเบนซีนของ α , β unsaturated esters โดยเป็นปฏิกิริยาระหว่าง diene ชนิด isoprene (2d) กับ dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a), methyl (E)-3-(p-tolyl)acrylate (1b), (E)-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)acrylate (1i), methyl (E)-3-(4-cyanophenyl)acrylate (1j) และ methyl (E)-3-(4-methoxyphenyl)acrylate (1k) ซึ่งจะเห็นว่าถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน (EDG) จะทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตแบบที่เสถียรลดลงและแบบที่ไม่เสถียรเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน (EWG) จะทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตแบบที่เสถียรเพิ่มขึ้นและแบบที่ไม่เสถียรลดลง โดยมากหรือน้อยตามความสามารถในการให้หรือดึงอิเล็กตรอนของหมู่แทนที่นั้น ๆ เป็นเพราะว่า สารคู่ร่วมปฏิกิริยานั้นคือ diene มีพันธะคู่ทั้งหมด 2 คู่ โดยตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาก็คือตำแหน่ง C2 และ C3 ในตารางที่ 3.8 ซึ่งจะเห็นว่ามีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อยกว่าอีก 2 ตำแหน่งที่เหลือทำให้เมื่อทำปฏิกิริยากับ dienophile ที่มีหมู่แทนที่เป็น EDG จึงทำให้มีพลังงานทางไฟฟ้าสถิตที่ลดลงและเสถียรขึ้น และในทางตรงกันข้ามกันถ้าหมู่แทนที่จากวงอะโรมาติกเป็นสายโซ่ดังตาราง 3.5 ที่เป็นปฏิกิริยาระหว่าง diene ชนิด trans-pentadiene (2c) กับ dienophile ชนิด methyl (E)-cinnamate (1a), methyl (E)-3-(p-tolyl)acrylate (1b), methyl (E)-3-(m-tolyl)acrylate (1c), methyl (E)-dec-2-enoate (1q) และ methyl (E)-hex-2-enoate (1s) จะเห็นว่าหมู่แทนที่แบบสายโซ่จะทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตแบบที่เสถียรเพิ่มขึ้นและแบบที่ไม่เสถียรลดลง จากทั้งสองเหตุผลจึงสรุปได้ว่าหมู่แทนที่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากจะทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของเรจีโอซีเลกทิวิตีที่เสถียรลดลงและแบบที่ไม่เสถียรเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.5 พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของ 2a กับ 1a, 1b, 1c, 1q และ 1r

Compound	$\Delta E_{\text{electrostatic}}$ (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3aa	5.8	5.8	36.6	36.7
3ba	4.4	4.4	38.0	38.2
3ca	4.7	4.7	37.5	37.5
3qa	9.1	9.1	49.5	49.5
3ra	8.6	8.6	49.9	49.8

ตารางที่ 3.6 พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของ 2d กับ 1a, 1b, 1i, 1j และ 1k

Compound	$\Delta E_{\text{electrostatic}}$ (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3ad	6.0	6.1	38.7	38.7
3bd	4.7	4.7	39.9	40.0
3id	7.3	7.3	39.1	39.2
3jd	8.1	8.1	36.0	36.0
3kd	3.3	3.3	41.3	41.4

ตารางที่ 3.7 ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของ 2d

Compound	q			
	C1	C2	C3	C4
2d	-0.22	-0.08	-0.13	-0.21

3.4. ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานทางออร์บิทัลกับ dienophile

พิจารณาสมการที่ [1.2] จะเห็นว่าพลังงานทางออร์บิทัลจะสามารถทำนายได้เพียงสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี้ เนื่องจากในการคำนวณใช้ค่าสัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาทำให้เมื่อมีสเตอริโอเมอร์ที่ต่างกันออกไปจะมีค่าทางพลังงานที่ไม่ต่างกัน จากตารางที่ 3.9 จะแสดงพลังงานทางออร์บิทัลของปฏิกิริยาระหว่าง dienophile ชนิด methyl (E)-3-(p-tolyl)acrylate (1b), methyl (E)-3-(naphthalen-1-yl)acrylate (1m), methyl (E)-dec-2-enoate (1q) และ methyl (E)-5-methylhex-2-enoate (1r) กับ diene ชนิด 2,3-dimethylbuta-1,3-diene (2b) จะเห็นว่าค่าพลังงานทางออร์บิทัลไม่สามารถระบุสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี้ได้

ตารางที่ 3.8 พลังงานทางออร์บิทัลของ 1b, 1m, 1q และ 1r กับ 2b

Compound	$\Delta E_{\text{orbital}}$ (kJ/mol)			
	A type		B type	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
3mb	2.7	2.7	-2.3	-2.3
3bb	3.4	3.4	-2.9	-2.9
3qb	-1.7	-1.7	1.4	1.4
3rb	-1.5	-1.5	1.2	1.2

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการหาสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตี ของปฏิกิริยาดีลส์-อัลเดอร์ระหว่าง diene และ α, β unsaturated esters โดยใช้วิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ โดยงานวิจัยใช้โปรแกรม HyperChem เป็นโปรแกรมในการสร้างแบบจำลองทางเคมีของสารประกอบต่าง ๆ นอกจากนี้จะใช้การคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ยังใช้ทฤษฎีฟรอนเทียร์โมเลคิวลาร์ออร์บิทัลและสมการของ Klopman-Salem ร่วมด้วย โดยเริ่มจากการสร้างแบบจำลองทางเคมีของทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จากนั้นปรับโครงสร้างเสถียร (geometry optimization) และคำนวณพลังงานด้วยระเบียบวิธี semi-empirical AM1 เพื่อหาค่าคงที่ที่จำเป็นต่อสมการของ Klopman-Salem ซึ่งที่เลือกใช้ระเบียบวิธี semi-empirical AM1 เนื่องจากใช้เวลาในการคำนวณที่น้อยเพราะในงานวิจัยนี้มีจำนวนโมเลกุลในการทำแบบจำลองทางเคมีที่มาก เมื่อคำนวณครบแล้วจะนำผลที่ได้หรือผลิตภัณฑ์หลักจากการคำนวณนำมาเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองของ Tim Gatzmeier และคณะ[6] เพื่อดูความน่าเชื่อถือจากการคำนวณ

สมการของ Klopman-Salem เป็นสมการบ่งบอกพลังงานอันตรกิริยาจาก 3 ปัจจัยหลักจึงสามารถแบ่งออกเป็น 3 พจน์หลักนั่นคือ พลังงานความเกะกะ (ΔE_{steric}) พลังงานทางไฟฟ้าสถิต ($\Delta E_{electrostatic}$) และพลังงานทางออร์บิทัล ($\Delta E_{orbital}$) โดยจากการคำนวณพลังงานทางไฟฟ้าสถิตจะเป็นพจน์ที่กำหนดเรจีโอซีเลกทิวิตีของปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้หรือเรียกได้ว่าปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ถูกควบคุมด้วยแรงไฟฟ้าสถิต (charge controlled) นอกจากนั้นในงานวิจัยนี้ยังเลือกสารตั้งต้น α, β unsaturated esters ที่มีหมู่แทนที่ต่างชนิดกันทั้งหมด 23 ชนิดเพื่อดูความแตกต่างในการคำนวณ ซึ่งจากผลจากการคำนวณยังบอกว่า dienophile ที่มีหมู่แทนที่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมากจะทำให้พลังงานทางไฟฟ้าสถิตของเรจีโอซีเลกทิวิตีที่เสถียรลดลงและแบบที่ไม่เสถียรเพิ่มขึ้น

อีกพจน์ในสมการของ Klopman-Salem คือพลังงานความเกะกะซึ่งในงานวิจัยนี้จะไม่ได้คำนวณโดยตรงตามสมการแต่จะใช้การคำนวณพลังงานผ่านระเบียบวิธี Molecular Mechanics หรือ MM+ เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะได้ว่าพลังงานความเกะกะเป็นพจน์ที่กำหนดสเตอริโอซีเลกทิวิตี เนื่องจากพจน์ที่เหลือนสเตอริโอเมอร์ที่ต่างกันของเรจีโอซีเลกทิวิตีเดียวกันมีค่าไม่ต่างกัน นอกจากนี้ในการประมาณพลังงานความเกะกะโดยคำนวณผ่านระเบียบวิธี MM+ ไม่สามารถแยกโมเลกุลที่มีความเกะกะมากได้ ซึ่งนั่นคือโมเลกุลที่เกิดจากสารตั้งต้น diene ที่เป็นวงเช่น pentadiene (2a) ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของผลิตภัณฑ์เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดสองวง (bicyclic) ทำให้มีความเกะกะที่สูงทำให้สเตอริโอเมอร์ที่ต่างกันจึงมีค่าต่างกันไม่มากและเปรียบเทียบไม่ได้ และจากการคำนวณพจน์สุดท้าย พลังงานทางออร์บิทัลไม่สามารถบอกถึงสมบัติเรจีโอซีเลกทิวิตี และสมบัติสเตอริโอซีเลกทิวิตีได้

เมื่อนำพจน์ทั้งสามรวมเป็นพลังงานอันตรกิริยาซึ่งสามารถบอกถึงผลิตภัณฑ์หลักซึ่งสามารถทำนายได้เมื่อนำผลการคำนวณมาเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองของ Tim Gatzemberger และคณะ[6] ได้ผลิตภัณฑ์หลักชนิดเดียวกัน

ในงานวิจัยหน้าควรหาวิธีการคำนวณพลังงานความเค้นเพื่อให้ทำนายสเตอริโอเคมีที่ถูกต้องกับโมเลกุลที่มีความเค้นมากได้ และยังเพิ่มความแม่นยำในการทำนายผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาจากผลรวมของทั้ง 3 พจน์เป็นพลังงานอันตรกิริยา

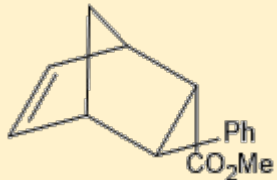
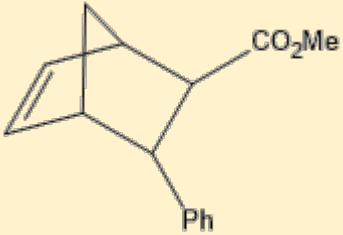
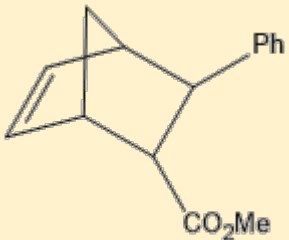
เอกสารอ้างอิง

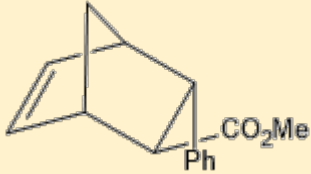
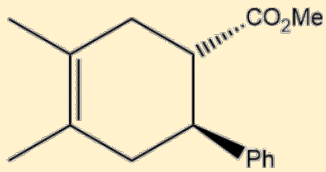
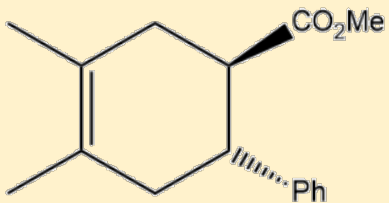
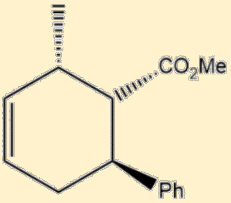
1. B., Gottfried, B., Janet, The Intramolecular Diels-Alder Reaction, *Chemical Reviews*, **1980**, 80, 63-97.
2. รศ.ดร.บุญส่ง คงคาทิพย์, รศ.ดร.งามผ่อง คงคาทิพย์, ปฏิกริยาเพอริไซคลิก : Diels-Alder, *การสังเคราะห์สารอินทรีย์*, **2545**, 223-236. (พิมพ์ครั้งที่3)
3. F., Alex, The Intramolecular Diels-Alder Reaction: recent advances and synthetic applications, *Canadian Journal of Chemistry*, **1984**, 62, 183-233.
4. T., Hayakawa, K., AraKi S., Shiraishi, An Account of site- and Regio-selectivity in the reaction of Nitrile oxides with substituted p-Benzoquinones by Frontier Molecular Orbital Theory, *Chemical Society of Japan*, **1984**, 57, 1643-1649.
5. W., Tim, Introduction to Pericyclic Reactions. Retrieved from. https://www.stereoelectronics.org/webPR/PR_01.html (accessed 10.02.2020)
6. G., Tim, T., Mathias, Y., Diana, X., Youwei, N., Frank, B., Giovanni and L., Benjamin, Scalable and Highly Diastereo - and Enantioselective Catalytic Diels-Alder Reaction of α , β -Unsaturated Methyl Esters, *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, 140, 12671-12676.
7. G., Tim, K., Philip, L., Julia, G., Richard, L., Benjami, The Catalytic Asymmetric Mukaiyama–Michael Reaction of Silyl Ketene Acetals with α , β -Unsaturated Methyl Esters, *Society of German Chemists*, **2017**, 57, 2464-2468.
8. B., Reinhard, Thermal Cycloadditions, *Advanced Organic Chemistry Reaction Mechanisms*, **2002**, 477-516.
9. สมศักดิ์ เพ็ชรวิช, เอกสารประกอบการสอนวิชา Molecular Modeling I, *การสร้างแบบจำลองโมเลกุล: ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง*, 16-23
10. รศ.ดร.ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงศ์. Retrieved from. <https://digital.lib.kmutt.ac.th/magazine/issue7/articles/article1.html> (accessed 15.04.2020)

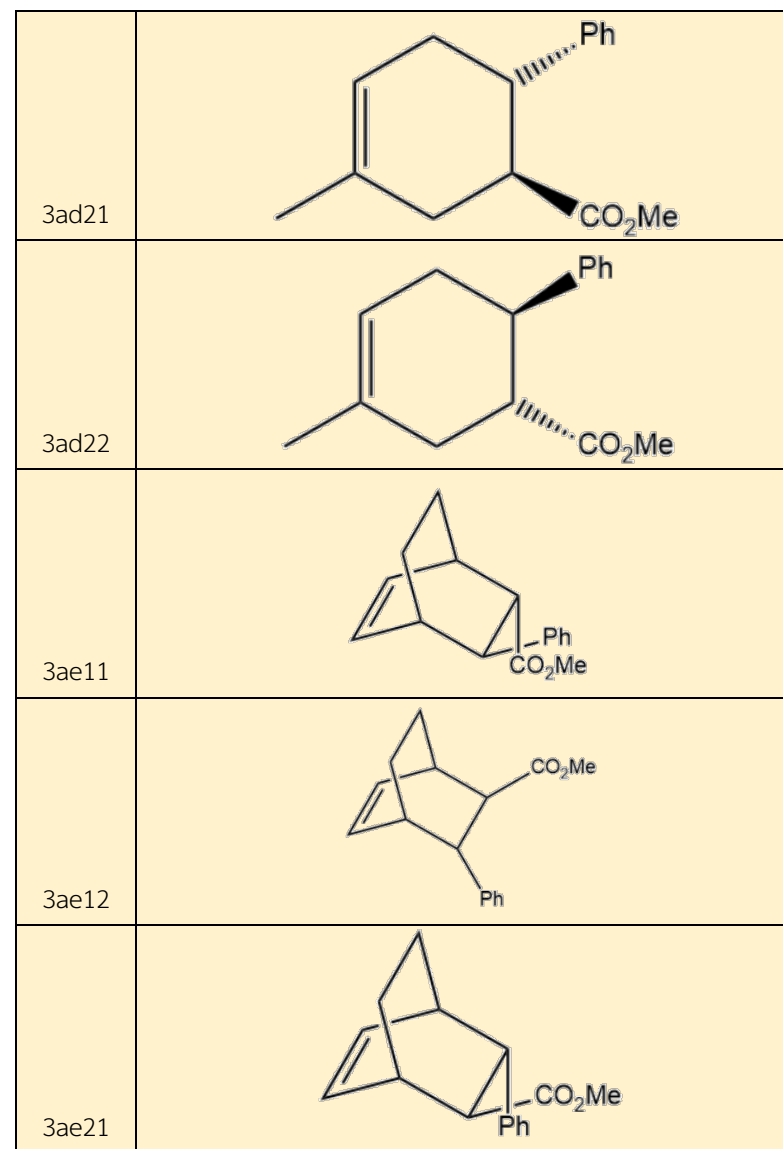
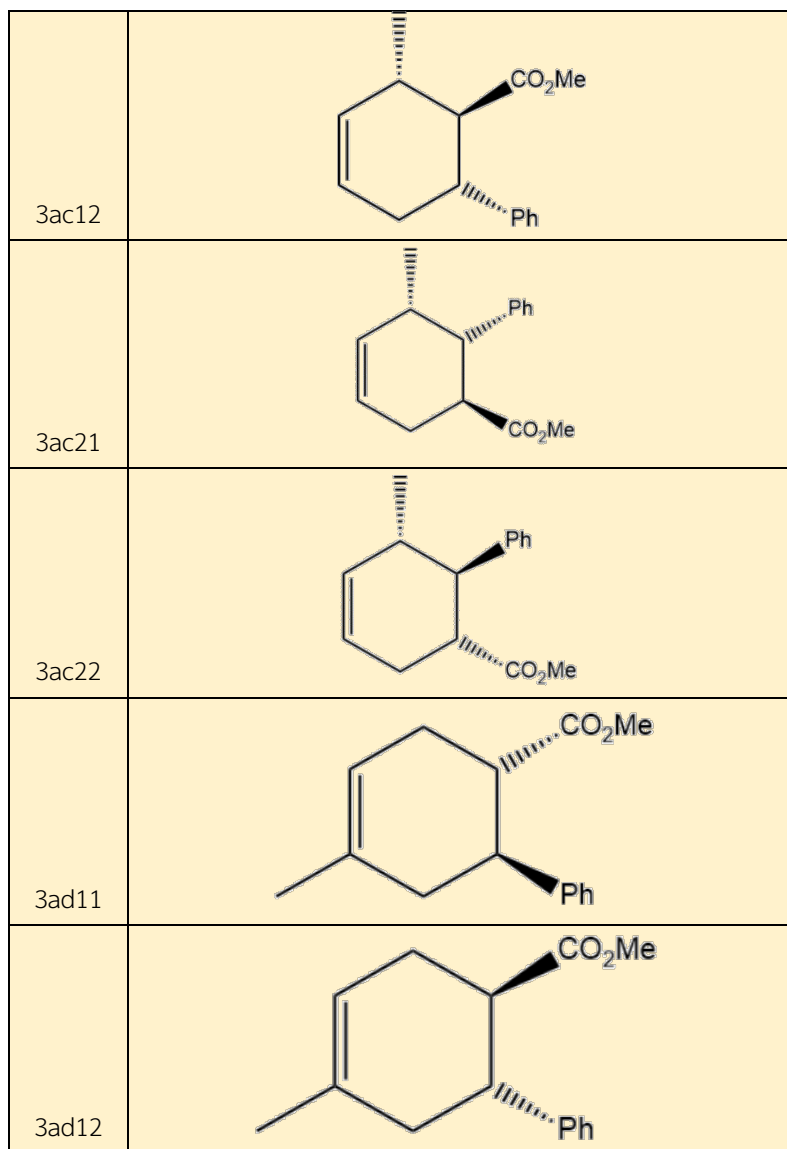
ประวัติผู้วิจัย

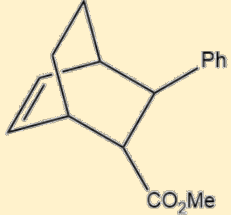
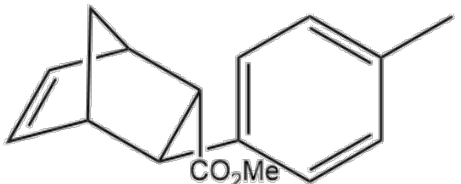
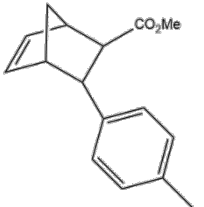
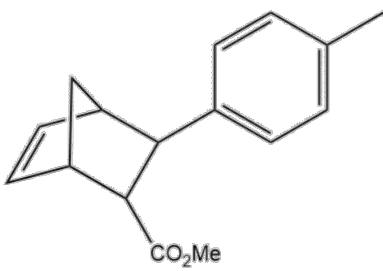
นายธีรเจต ตูลานนท์ เกิดเมื่อวันที่ 15 กรกฎาคม พ.ศ. 2540 ที่ชัยนาท สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนชัยนาทพิทยาคม จังหวัดชัยนาท เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 119/17 ซ.เทศบาล 6 ต.บ้านกล้วย อ.เมืองชัยนาท จ.ชัยนาท รหัสไปรษณีย์ 17000 อีเมล fankmazter@gmail.com

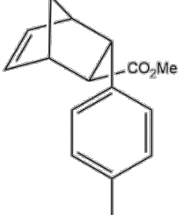
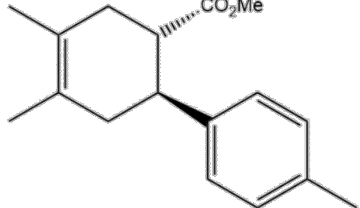
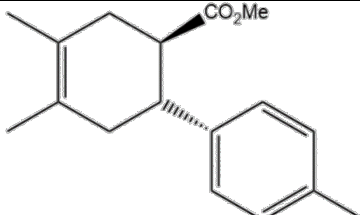
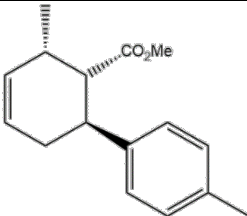
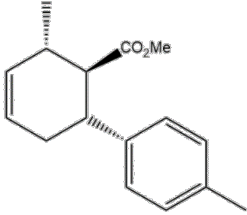
ตารางแสดงโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์

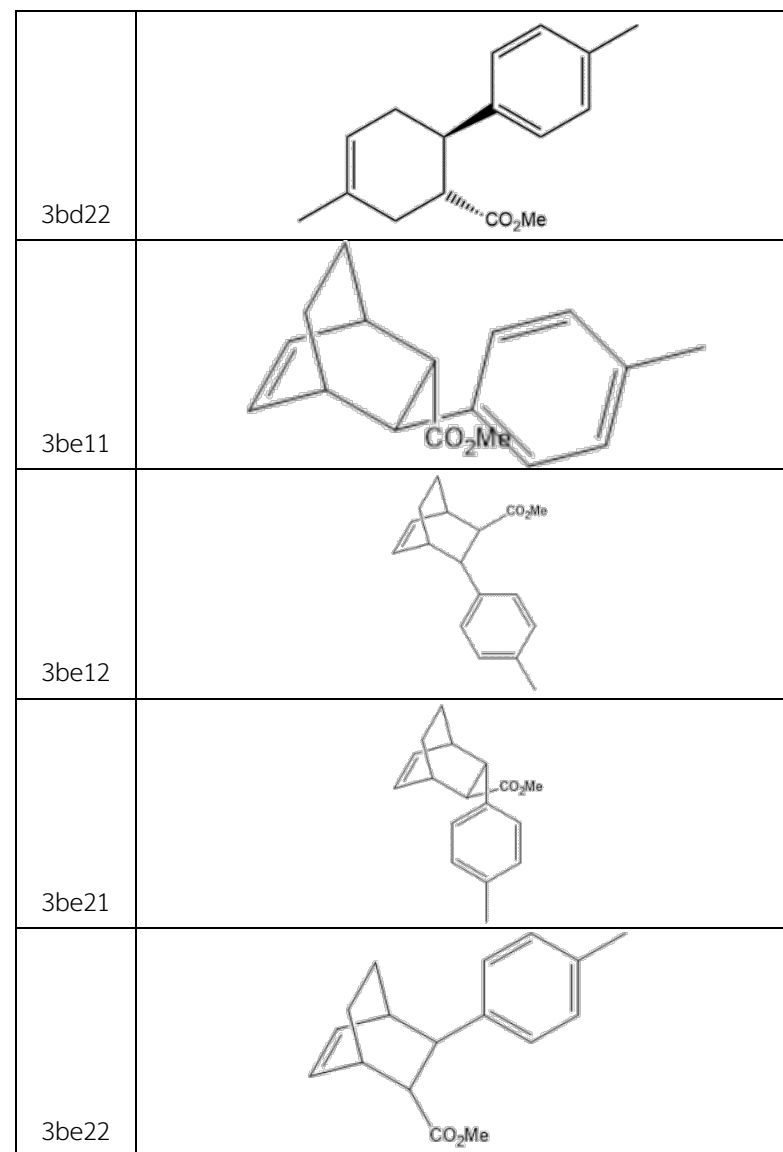
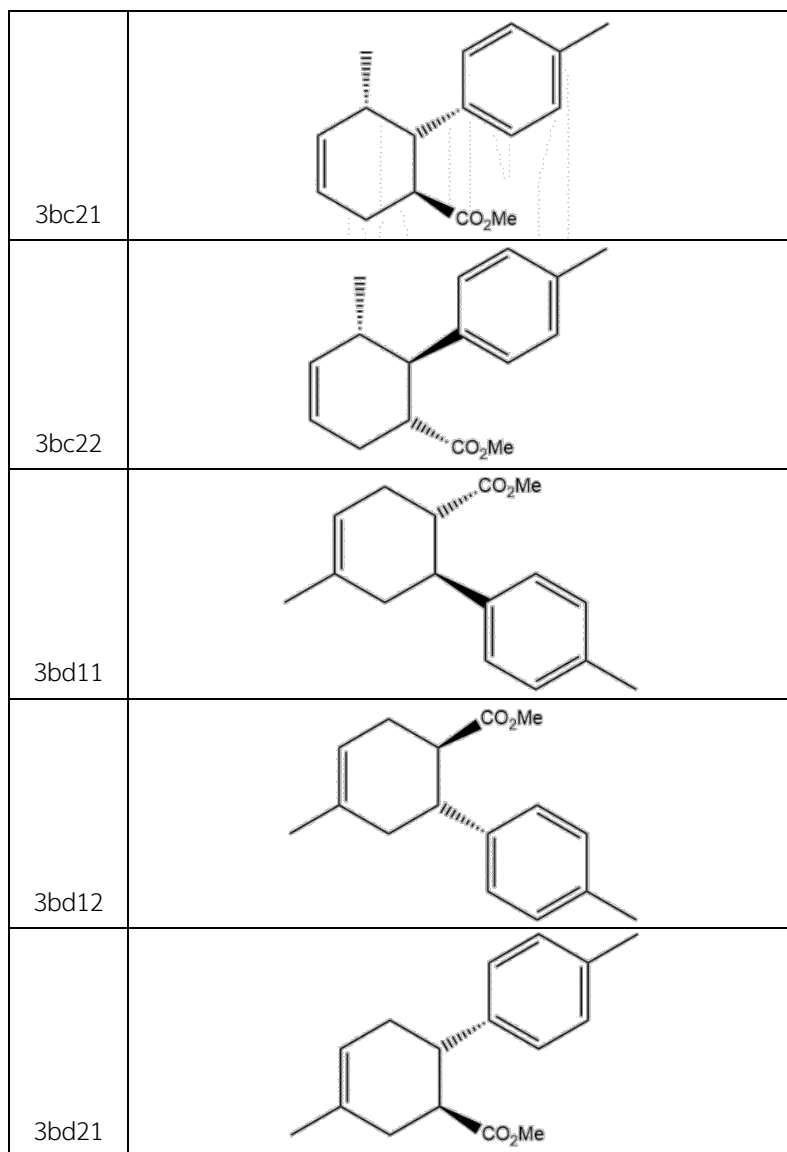
สารประกอบ	โครงสร้างโมเลกุล
3aa11	
3aa12	
3aa21	

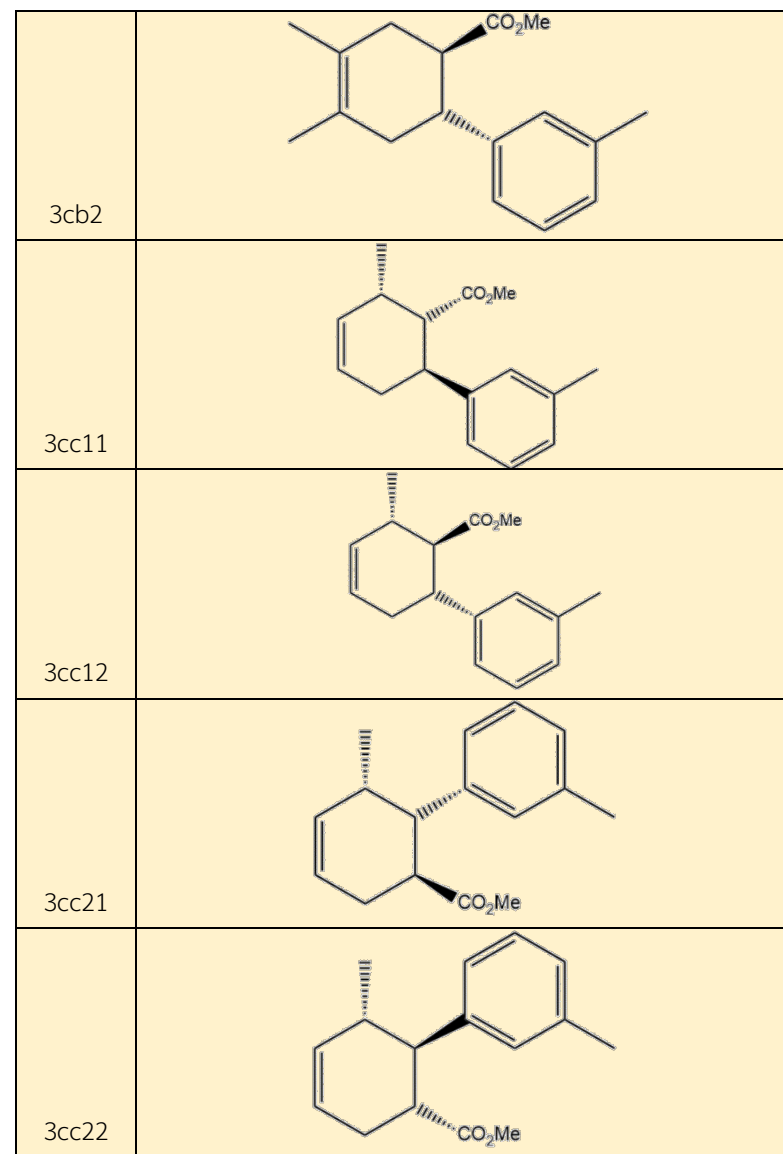
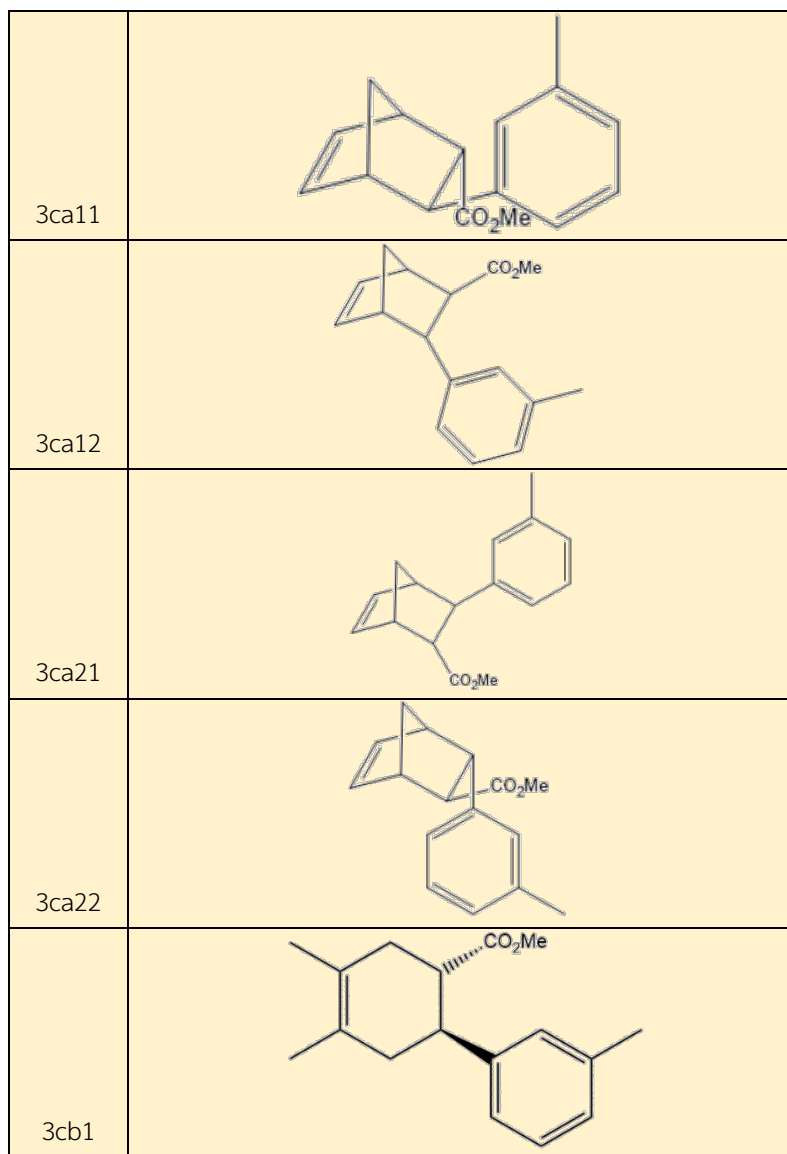
3aa22	
3ab1	
3ab2	
3ac11	

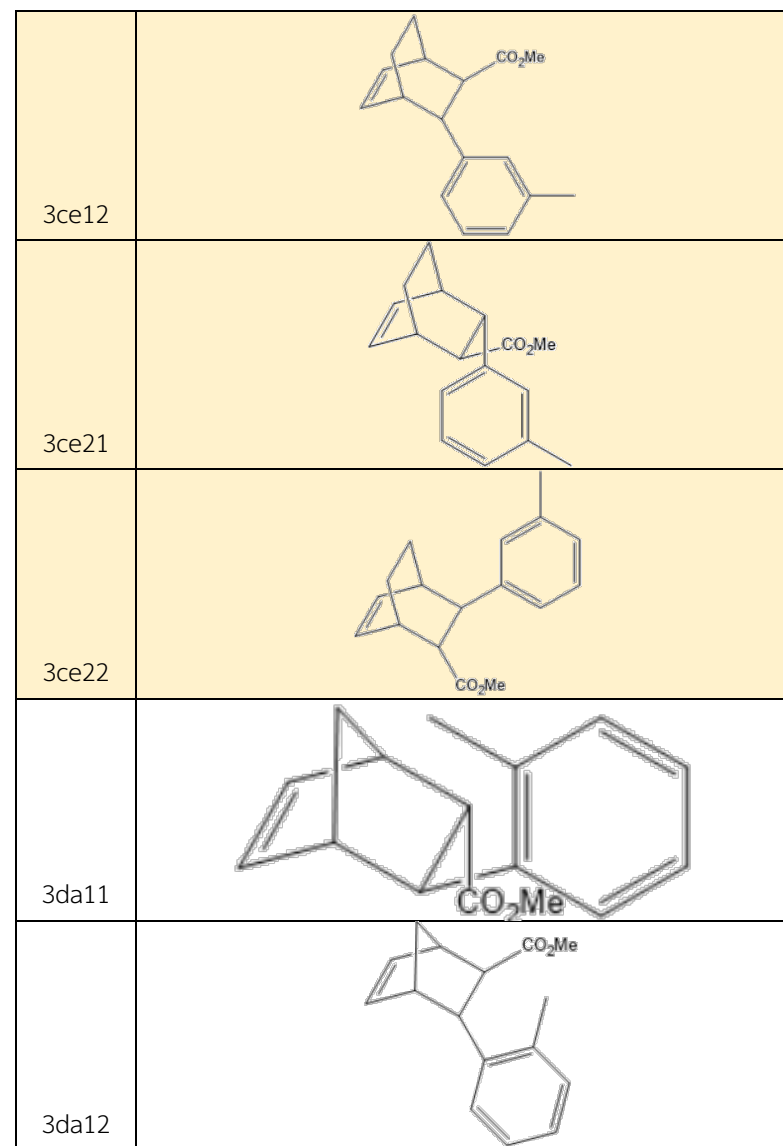
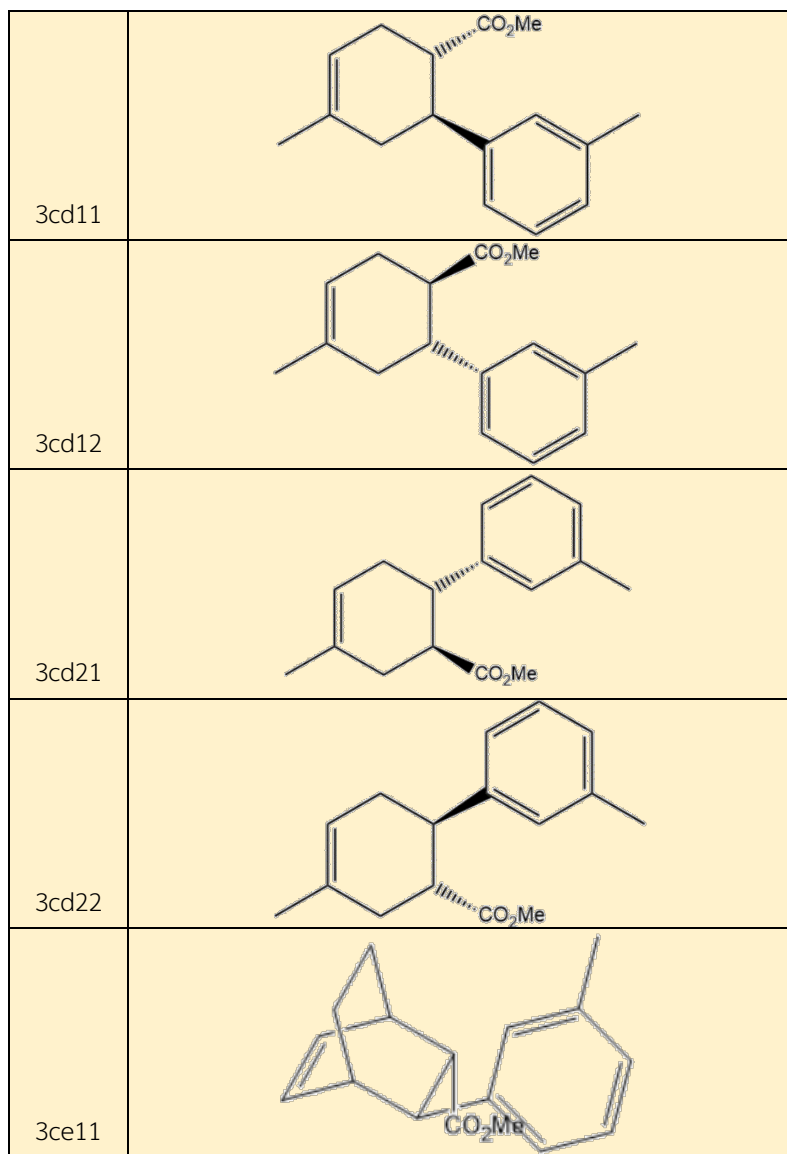


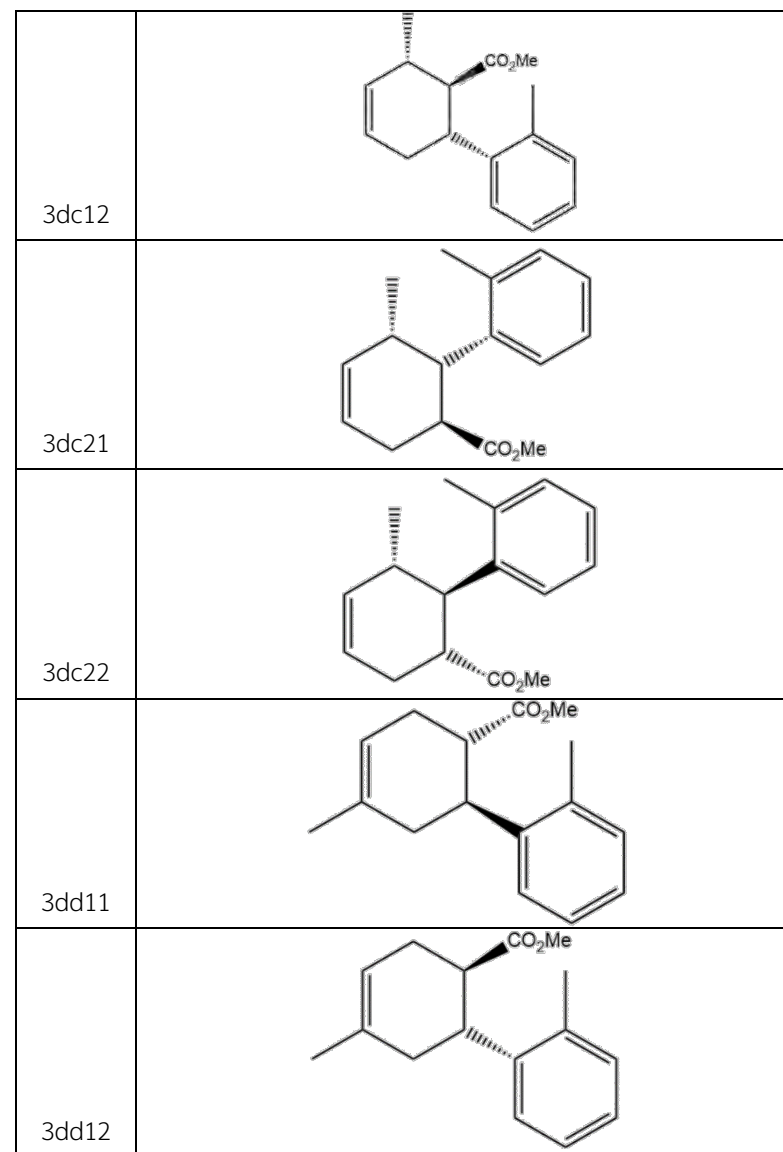
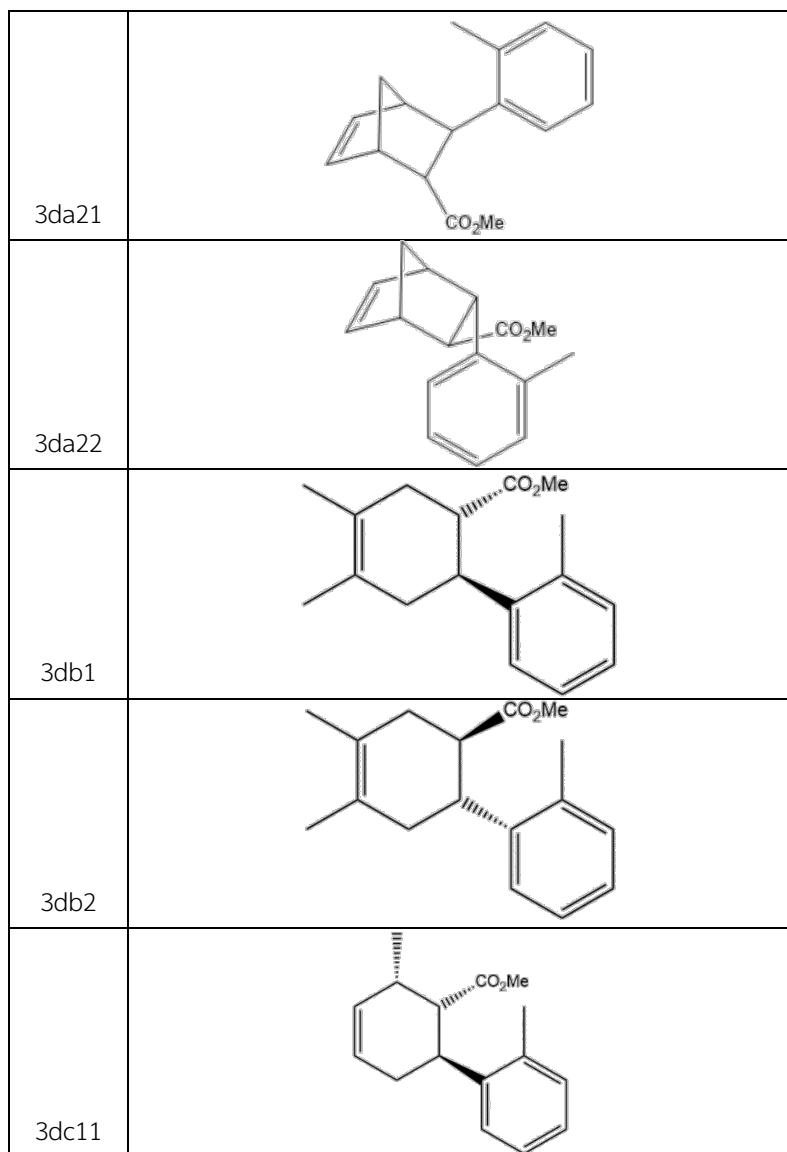
3ae22	
3ba11	
3ba12	
3ba21	

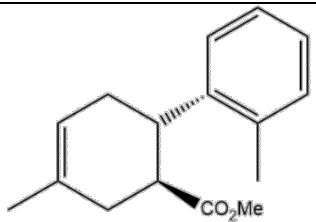
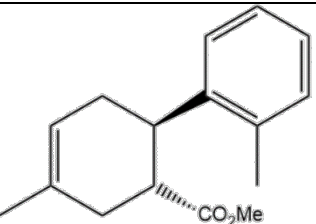
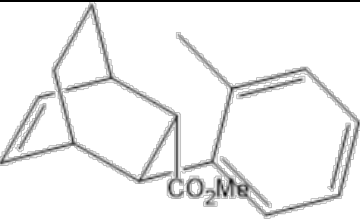
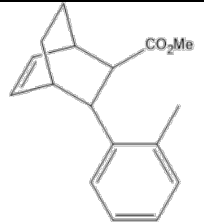
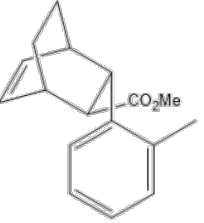
3ba22	
3bb1	
3bb2	
3bc11	
3bc12	

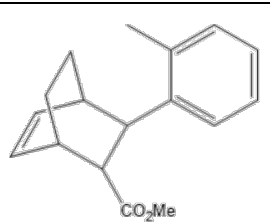
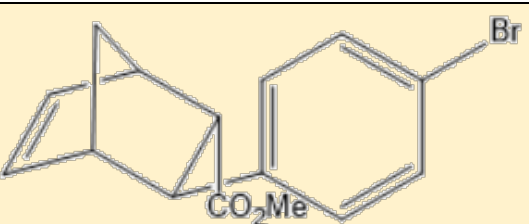
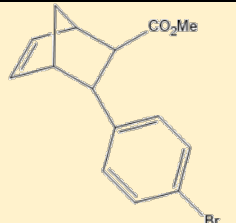
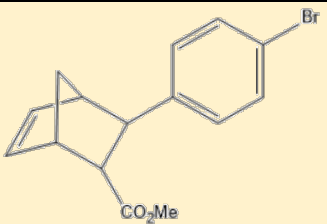
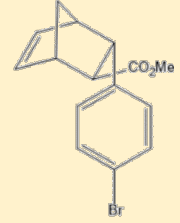


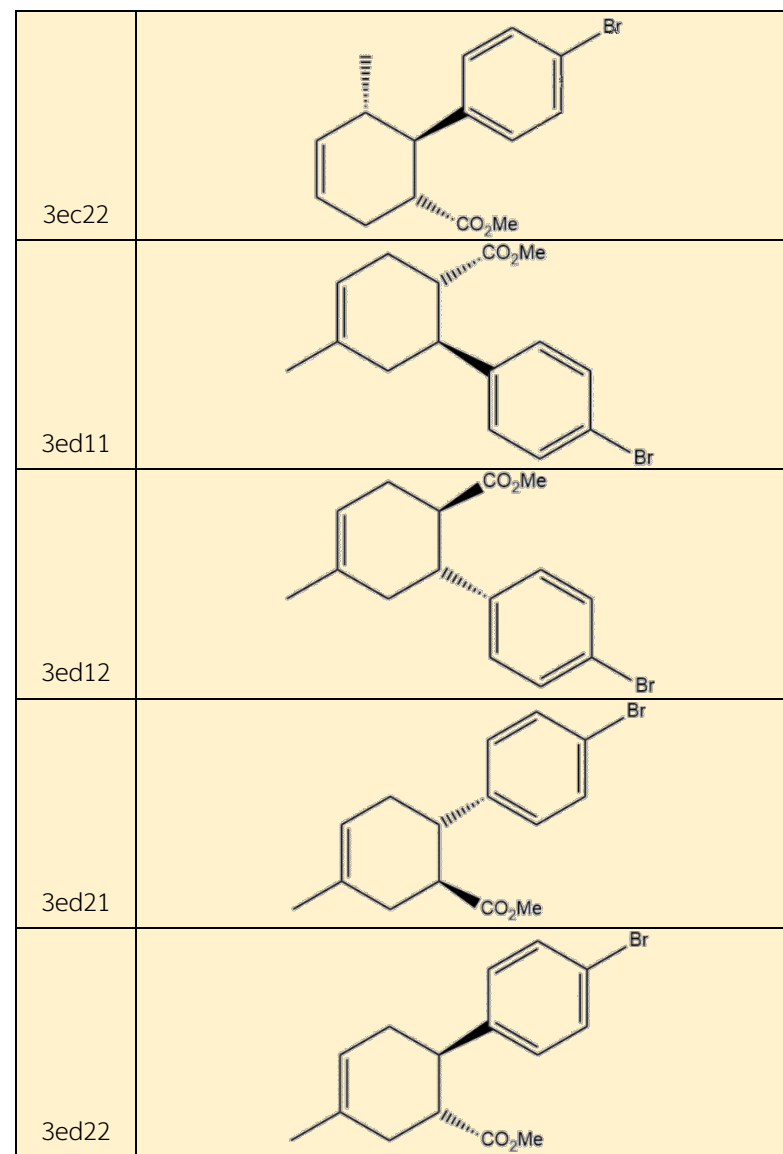
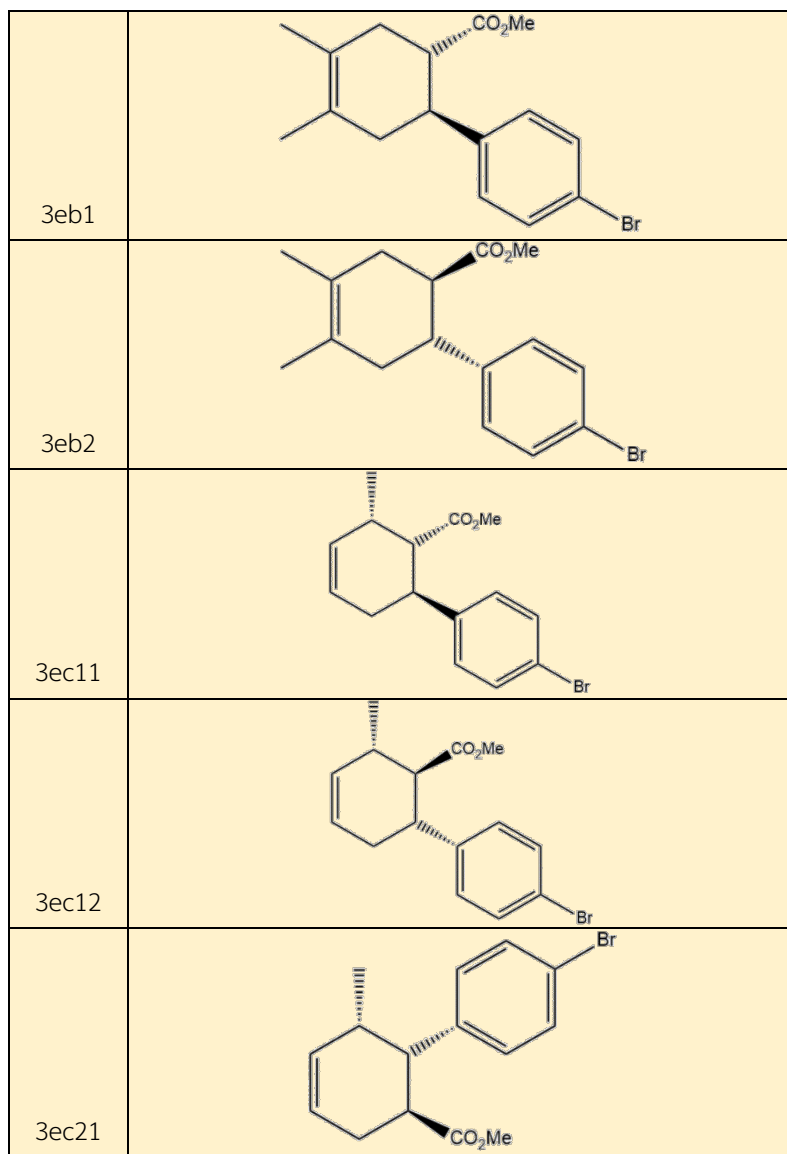


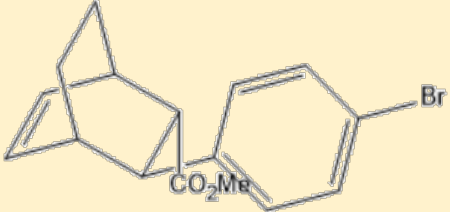
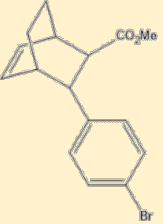
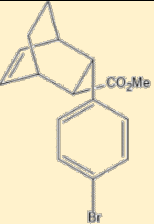
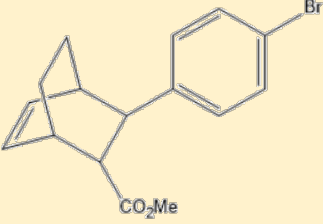
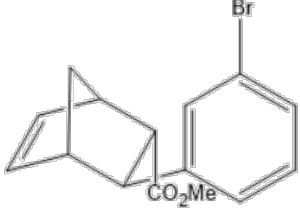


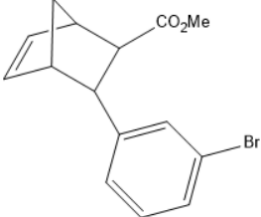
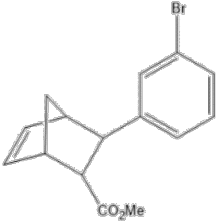
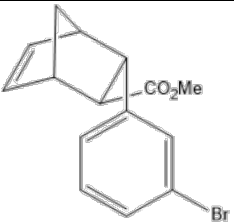
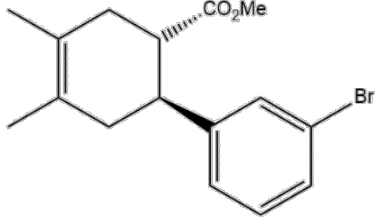
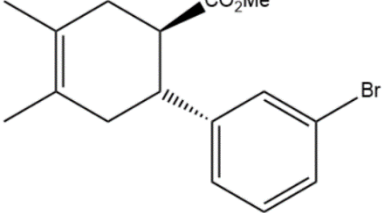


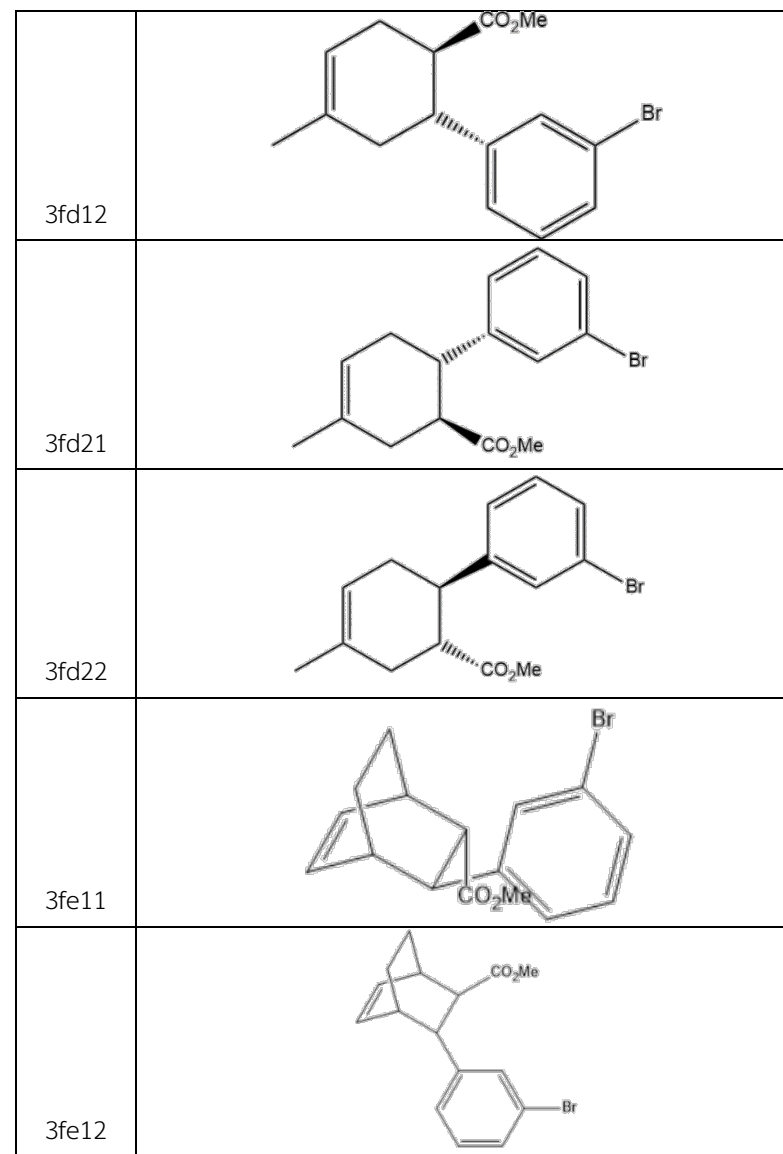
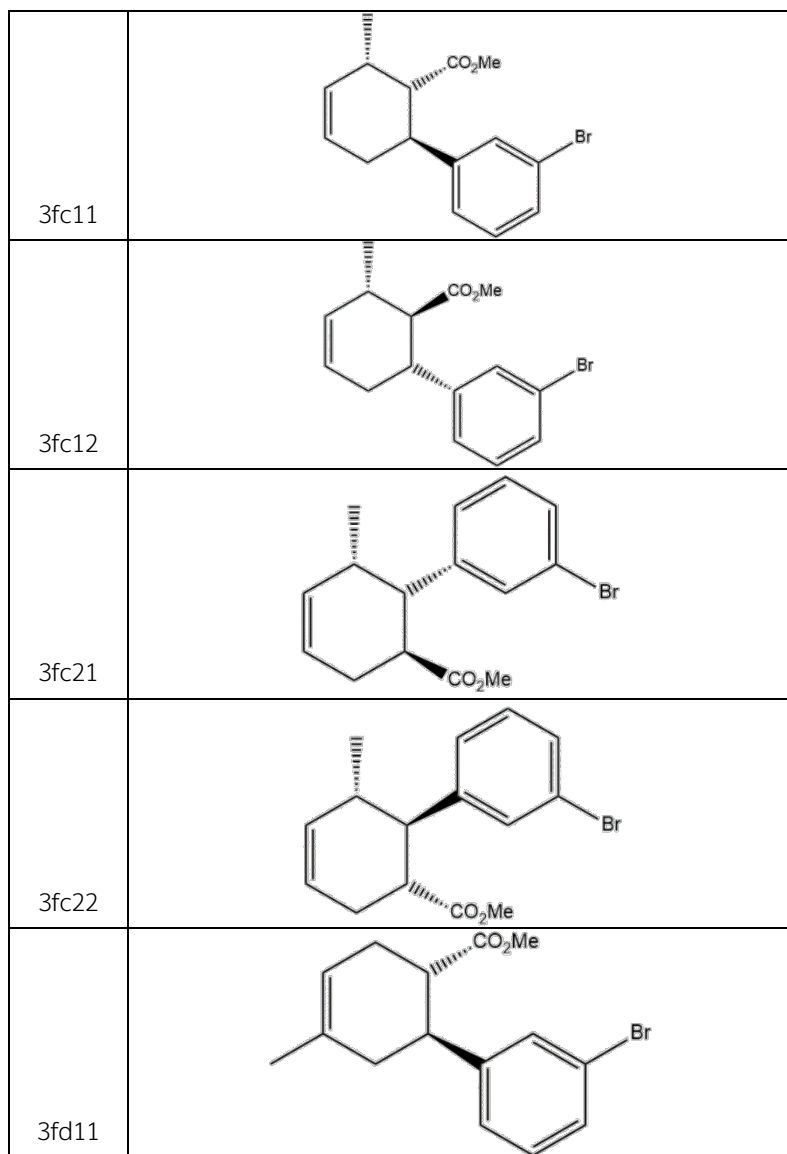
3dd21	
3dd22	
3de11	
3de12	
3de21	

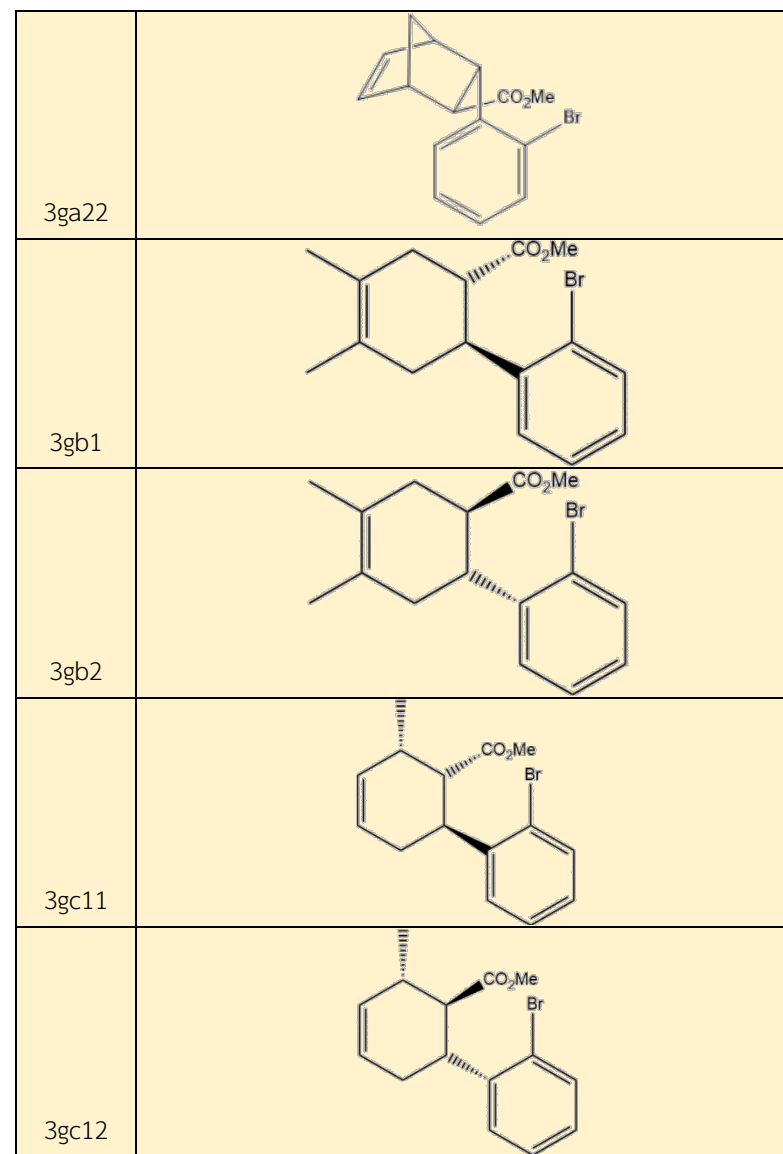
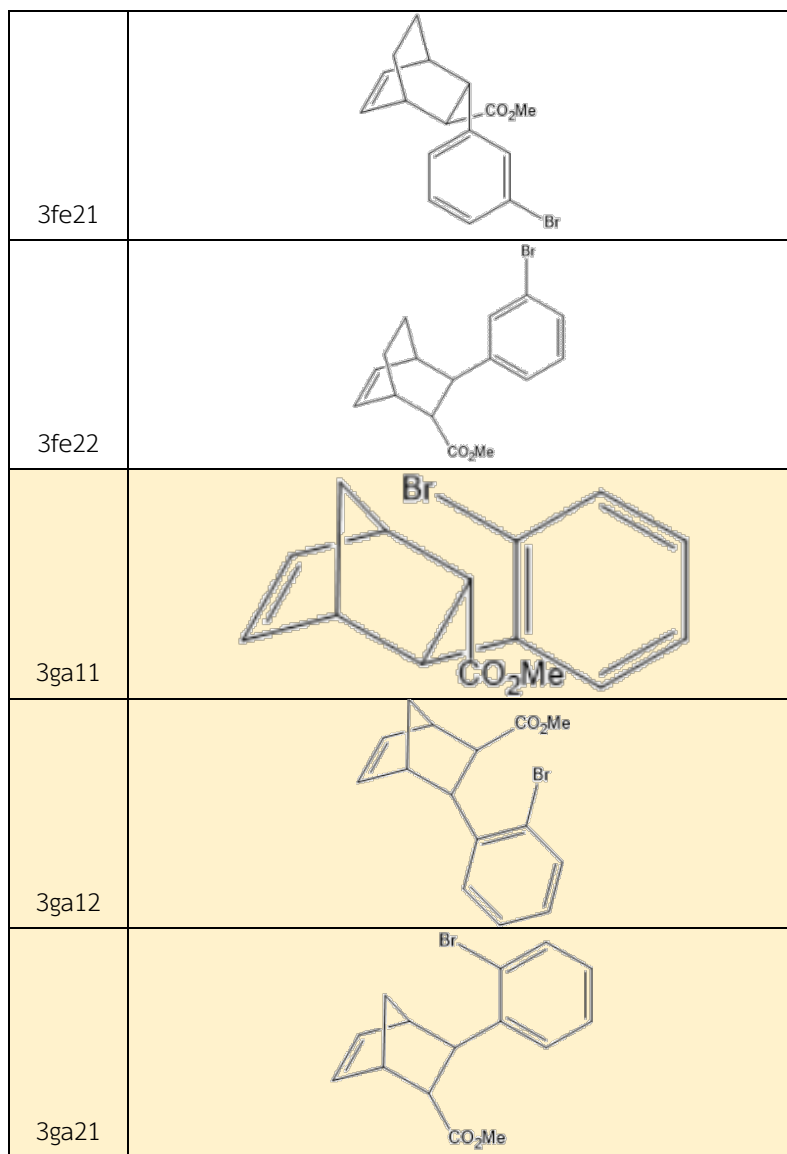
3de22	
3ea11	
3ea12	
3ea21	
3ea22	

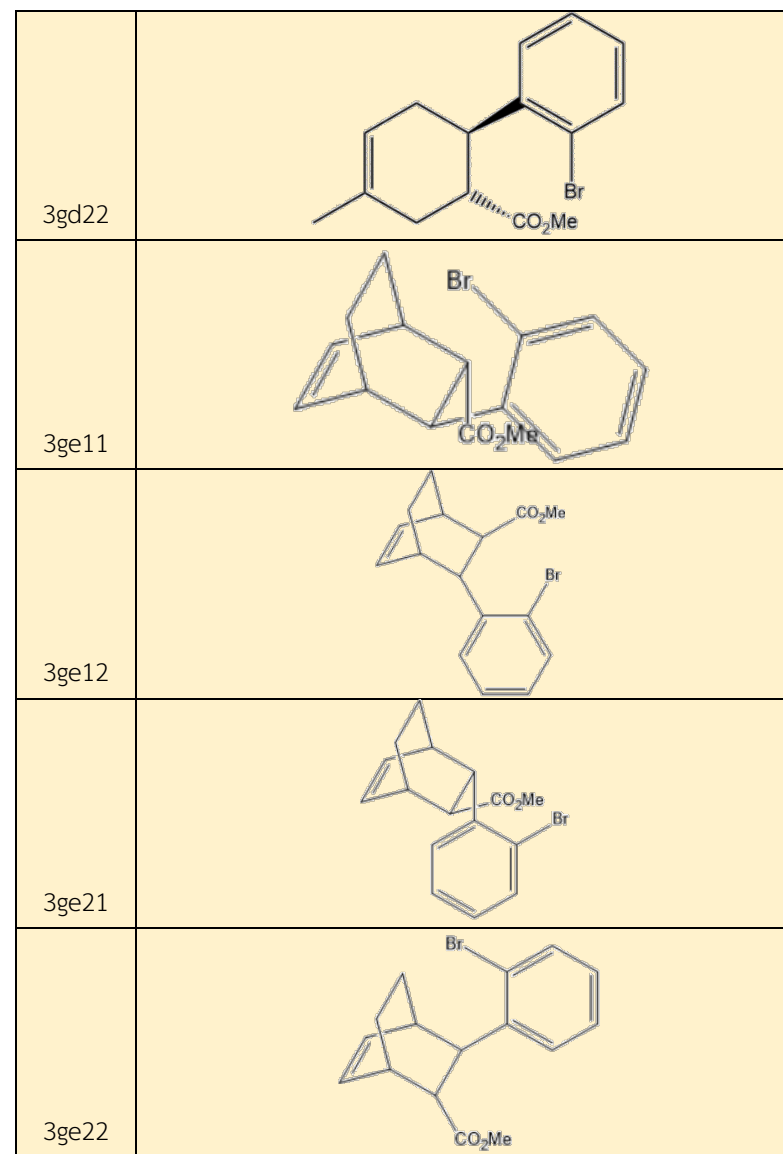
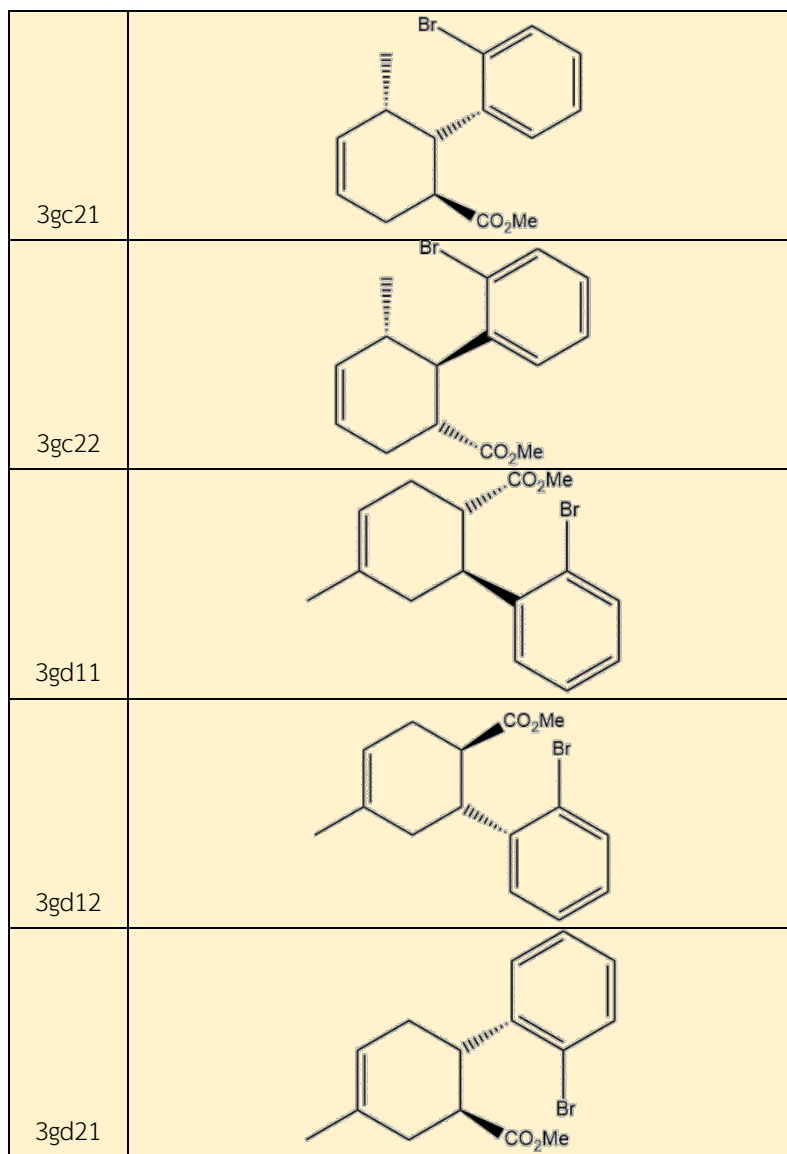


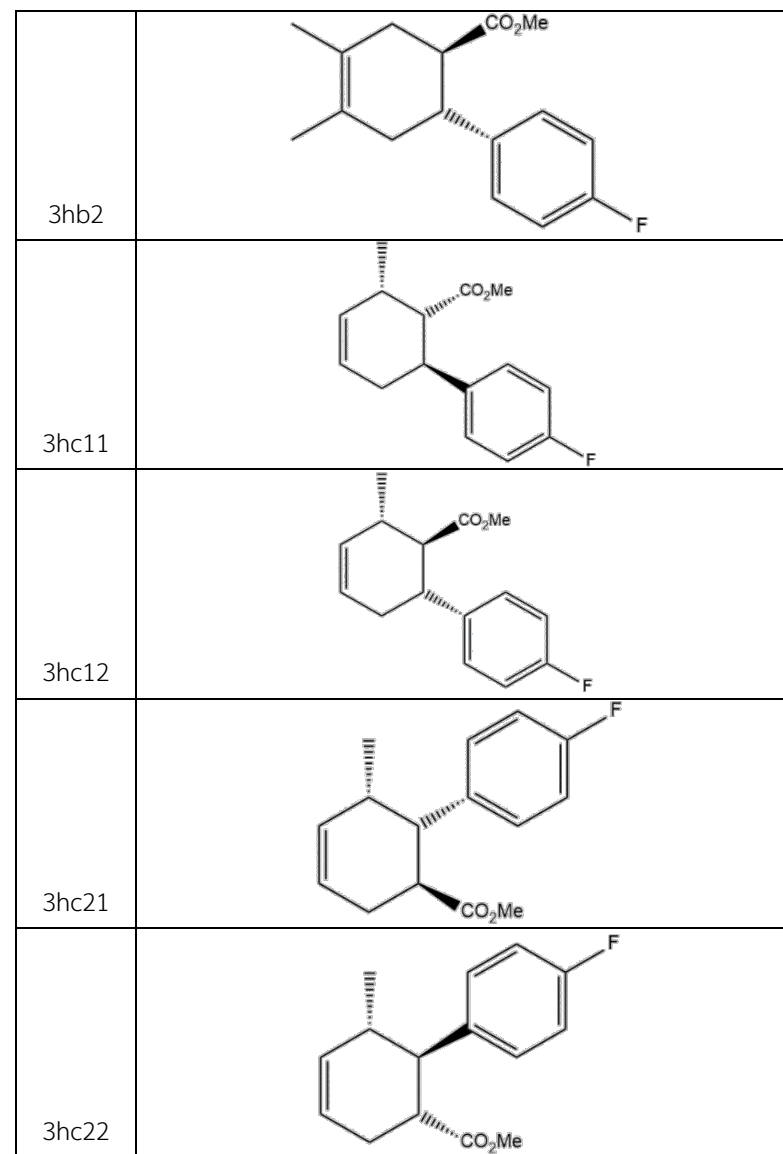
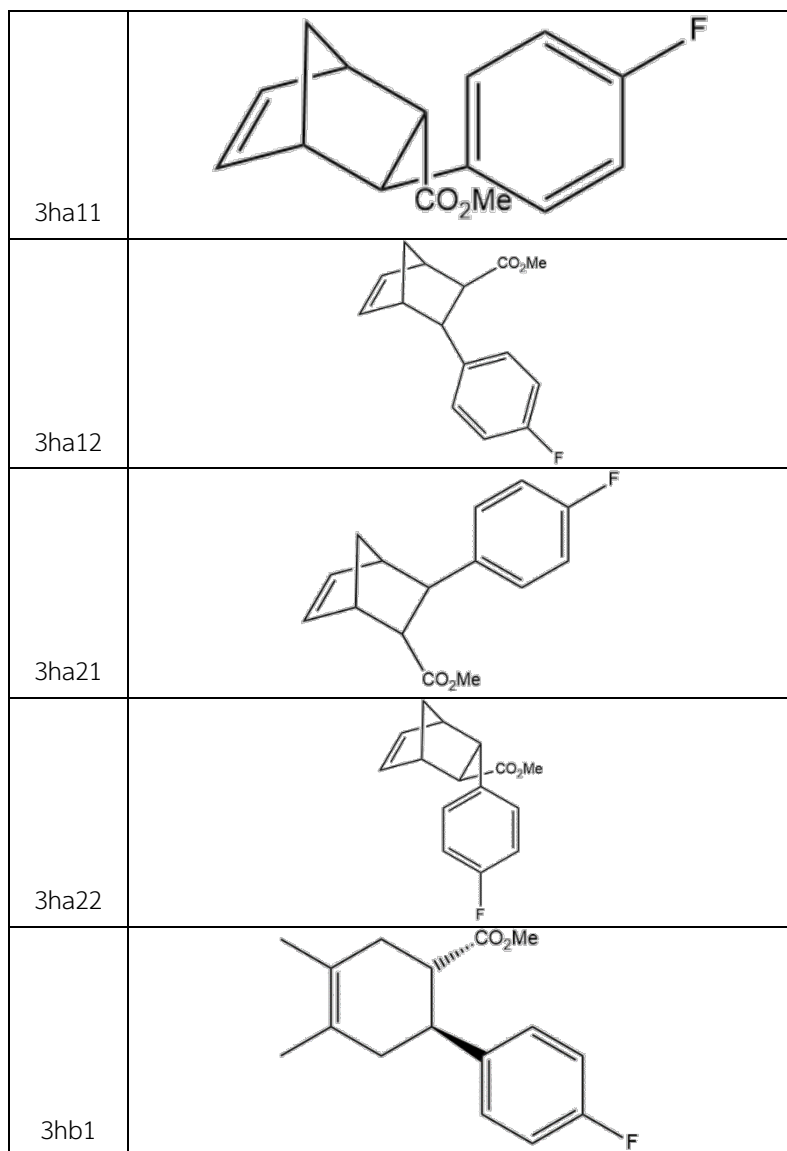
3ee11	
3ee12	
3ee21	
3ee22	
3fa11	

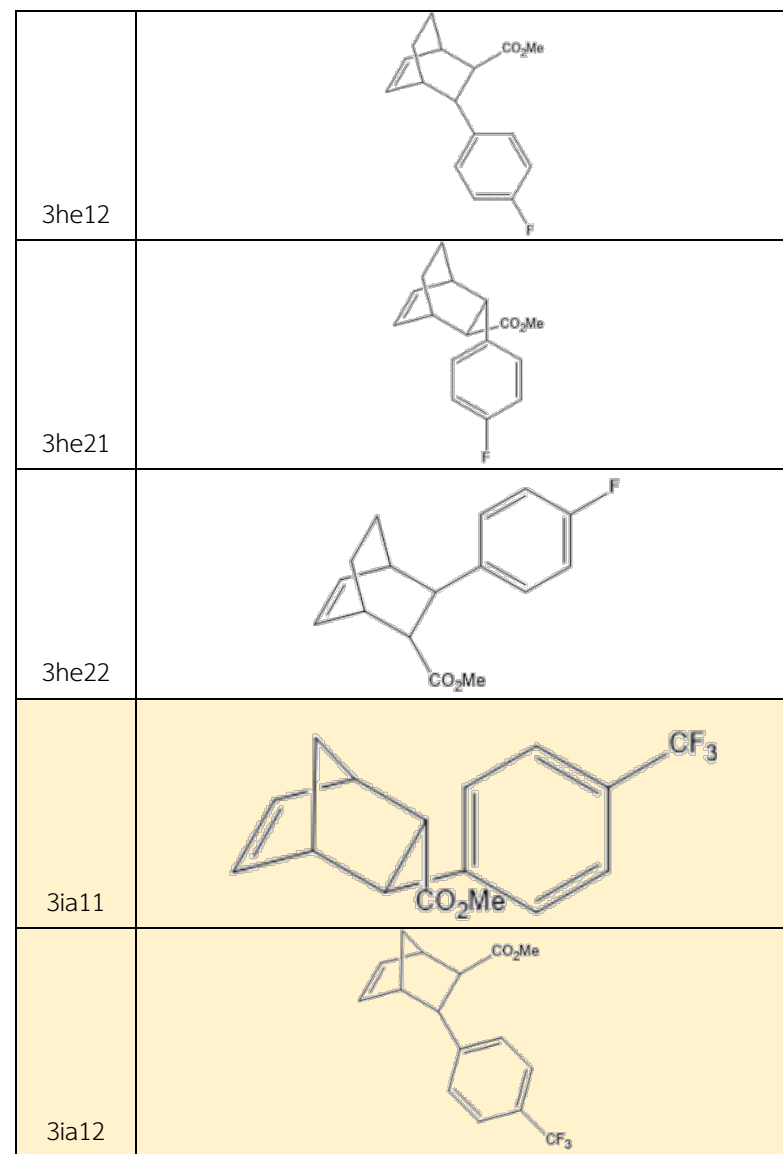
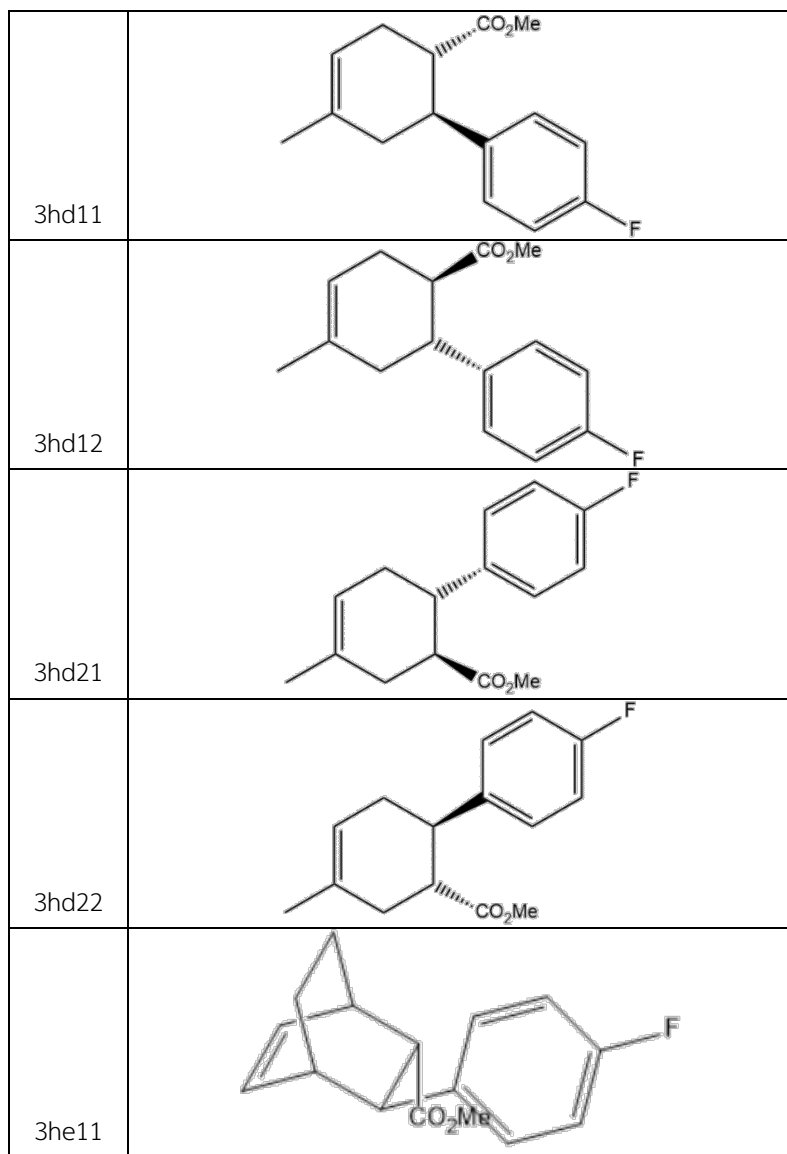
3fa12	
3fa21	
3fa22	
3fb1	
3fb2	

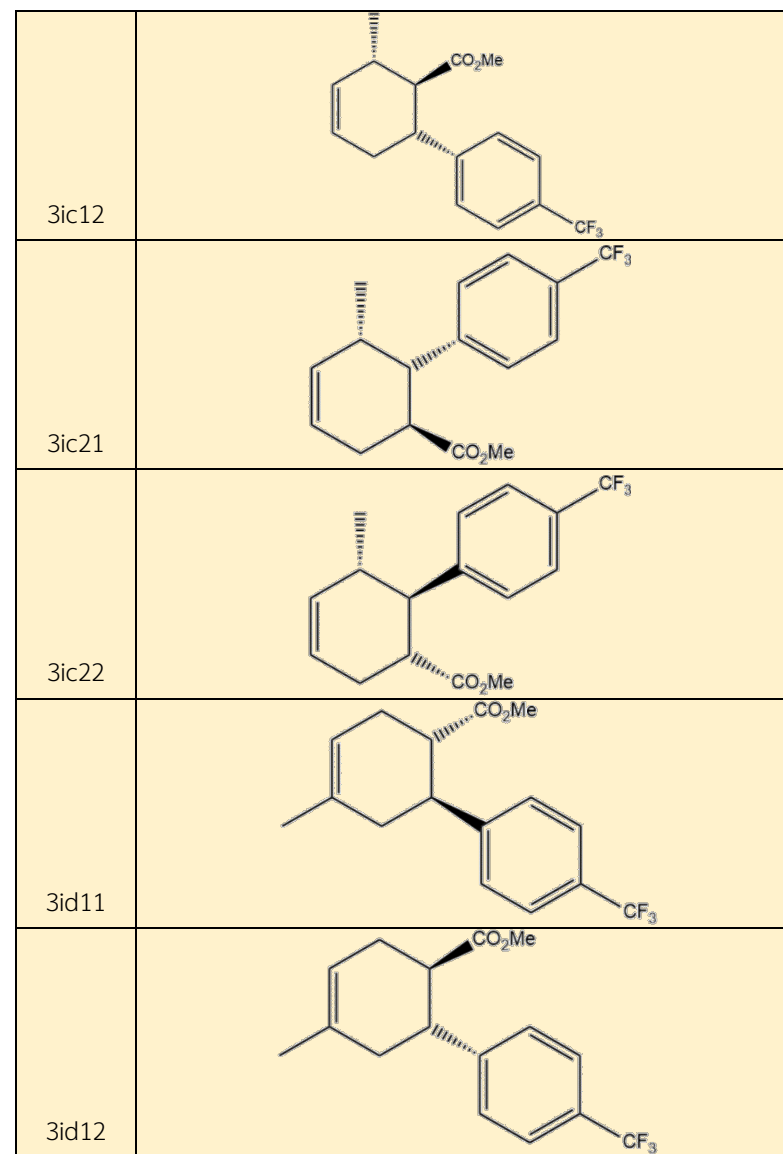
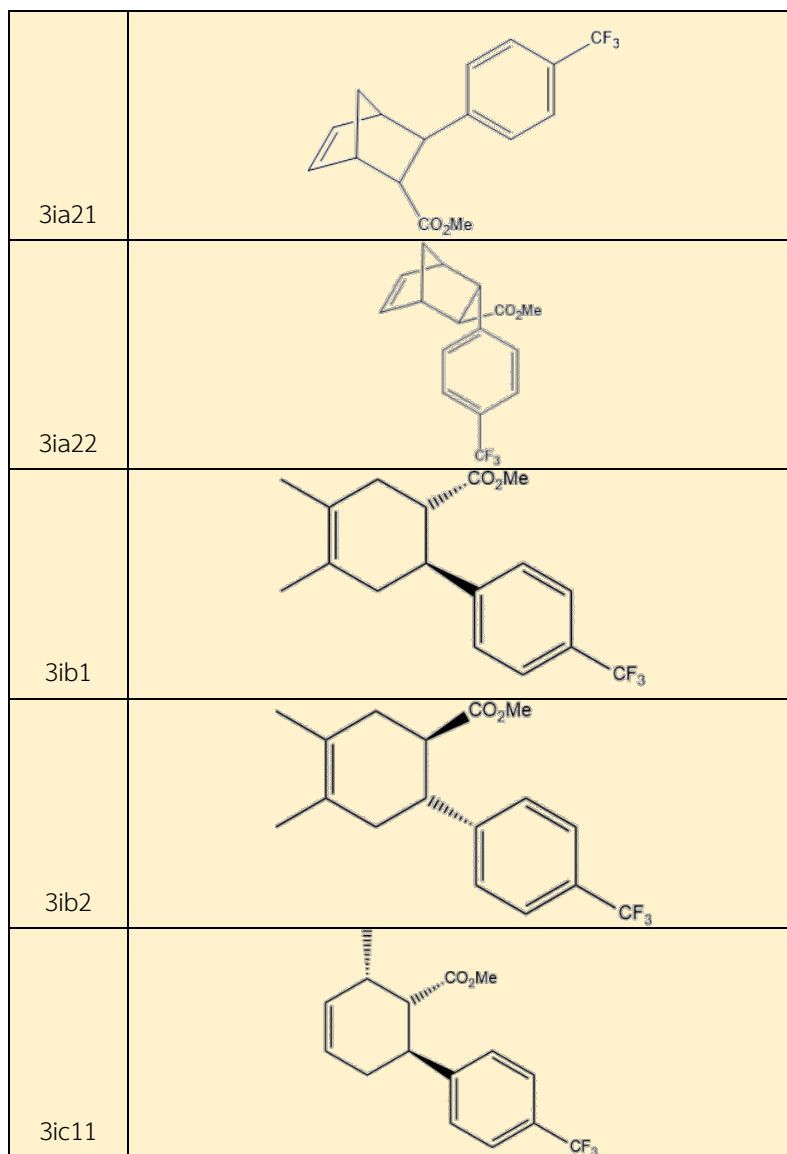


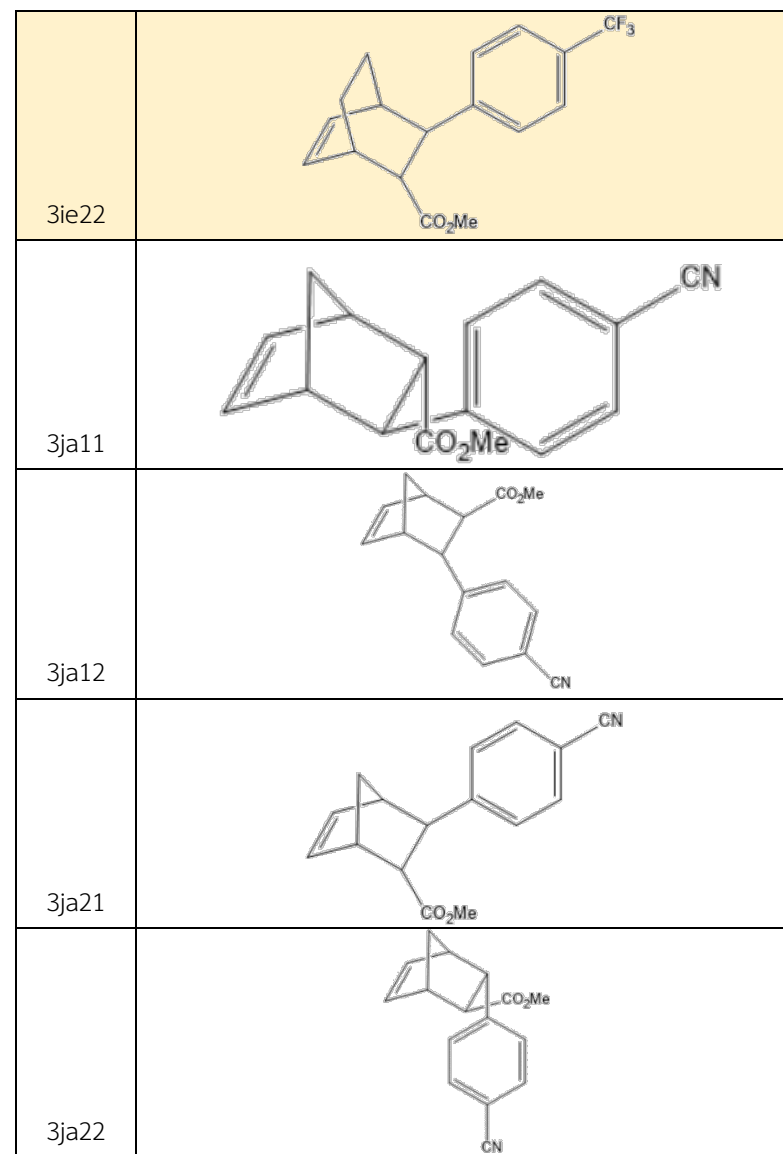
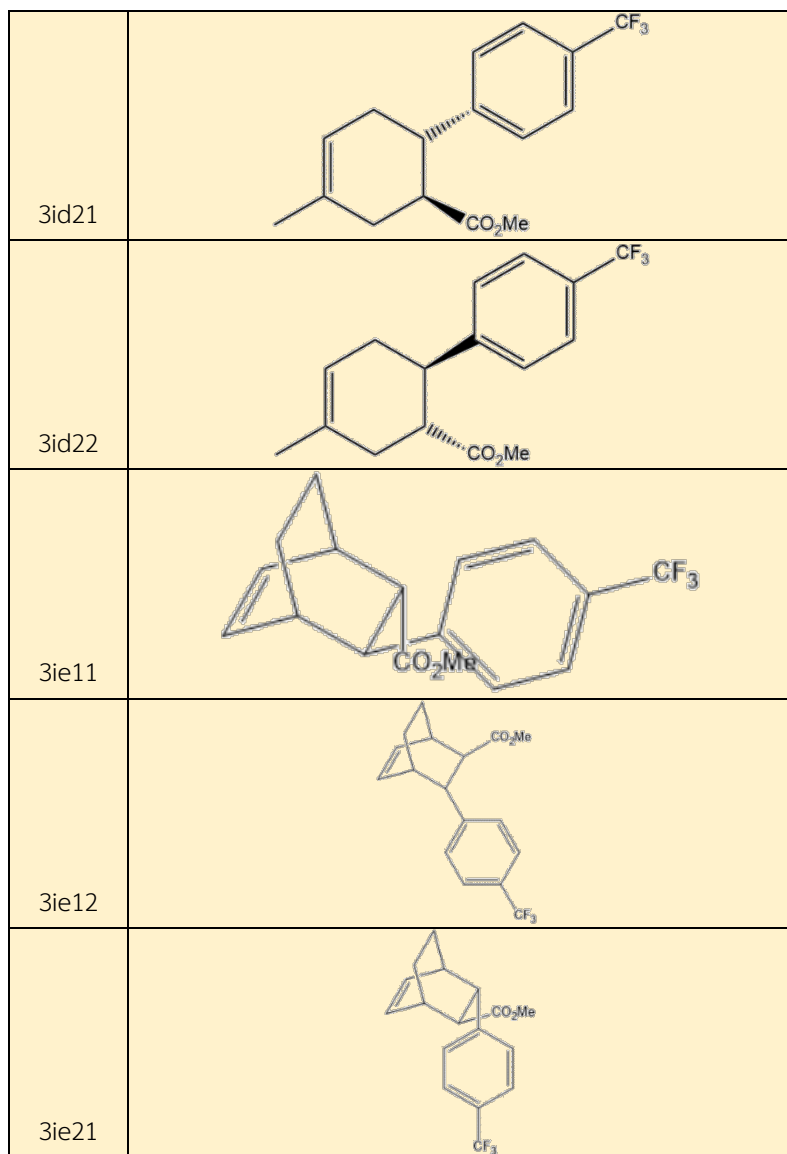


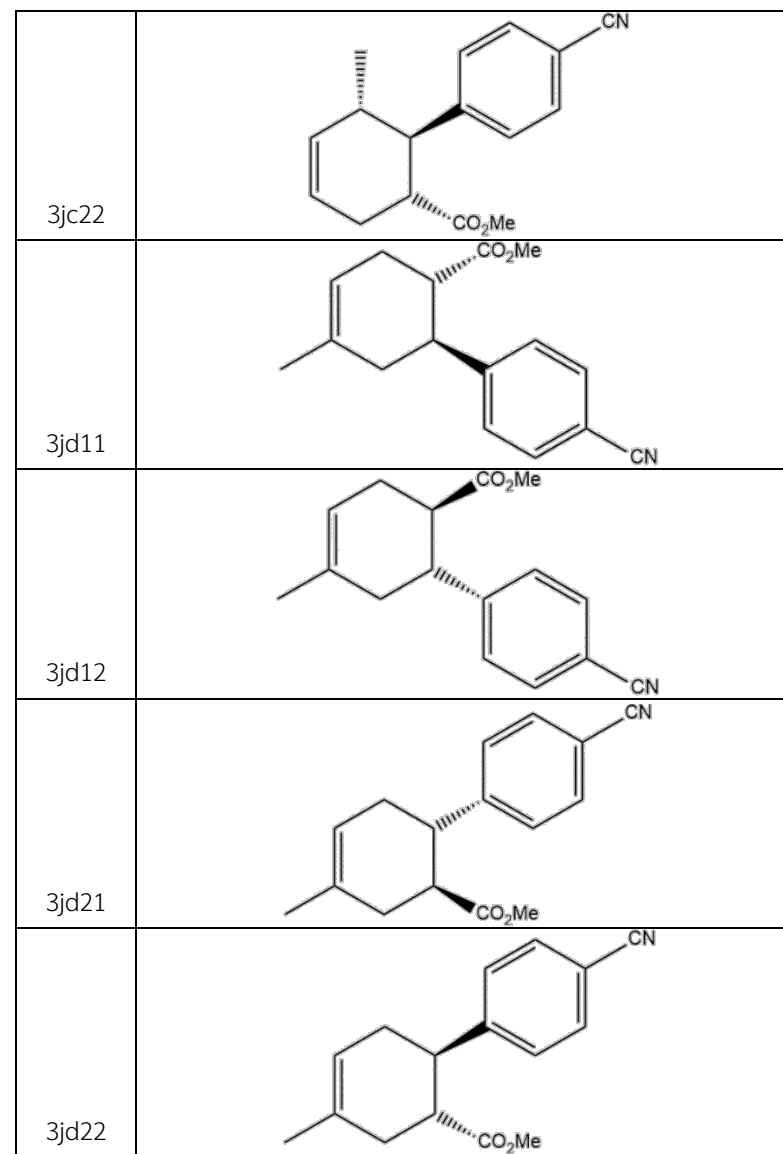
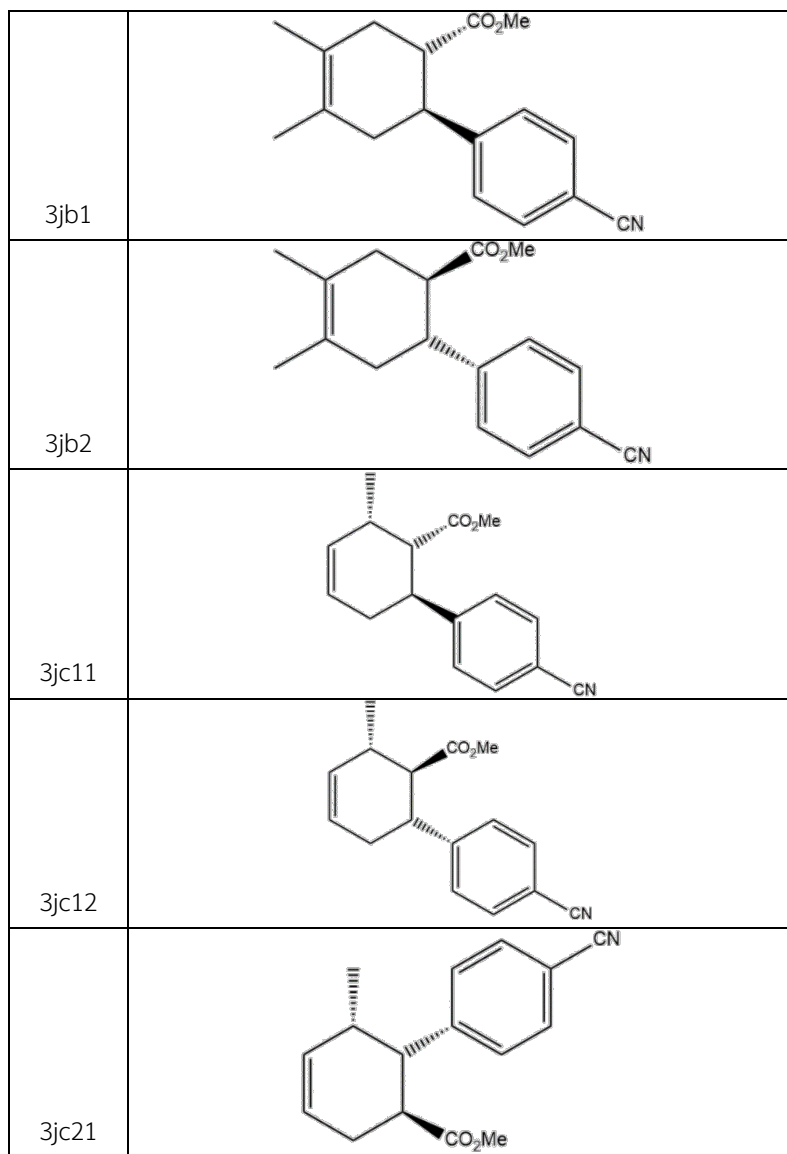


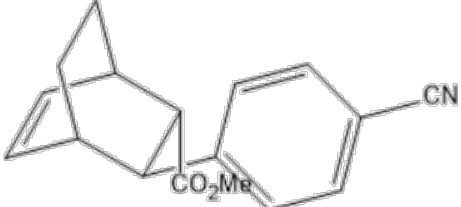
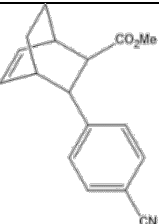
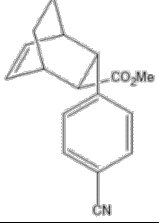
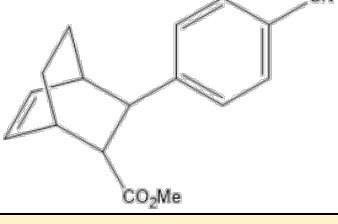
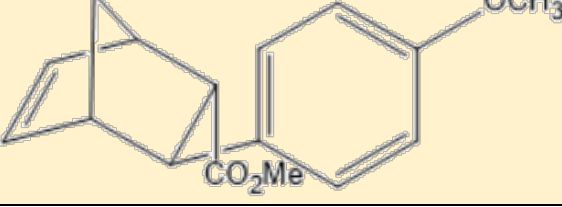


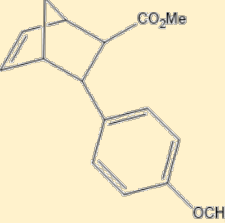
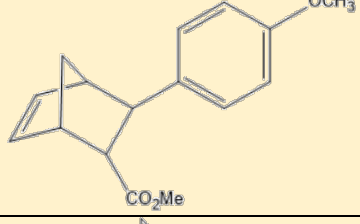
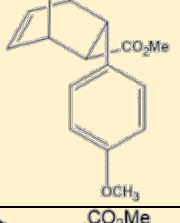
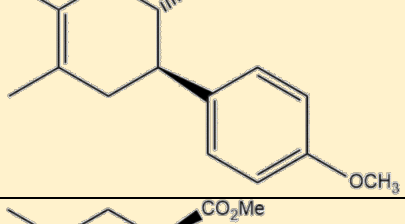
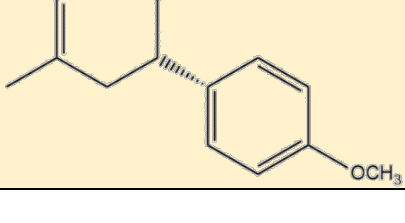


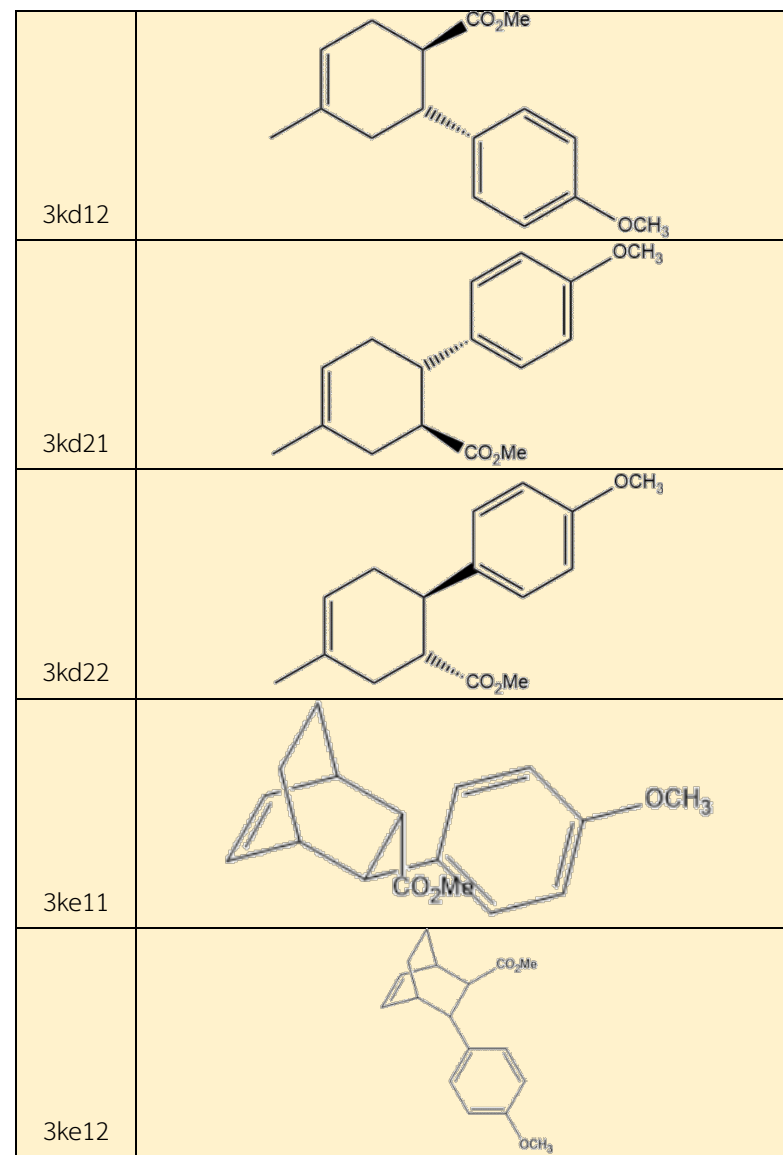
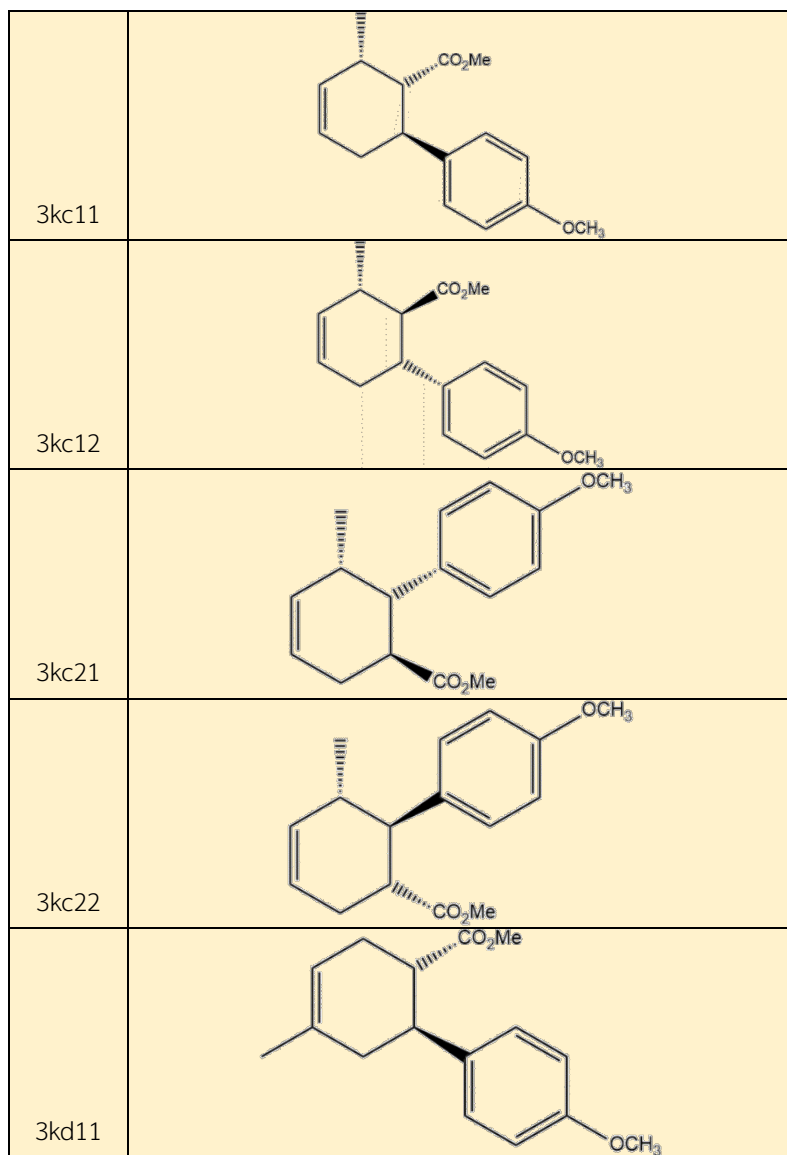


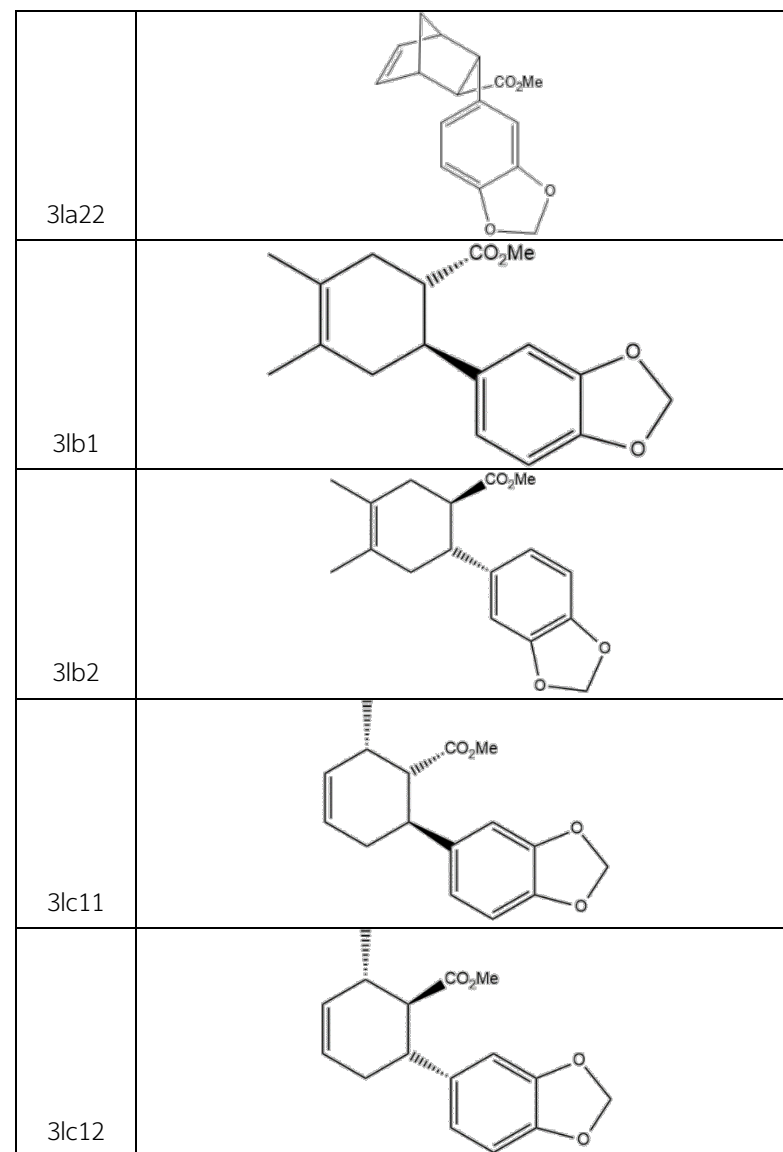
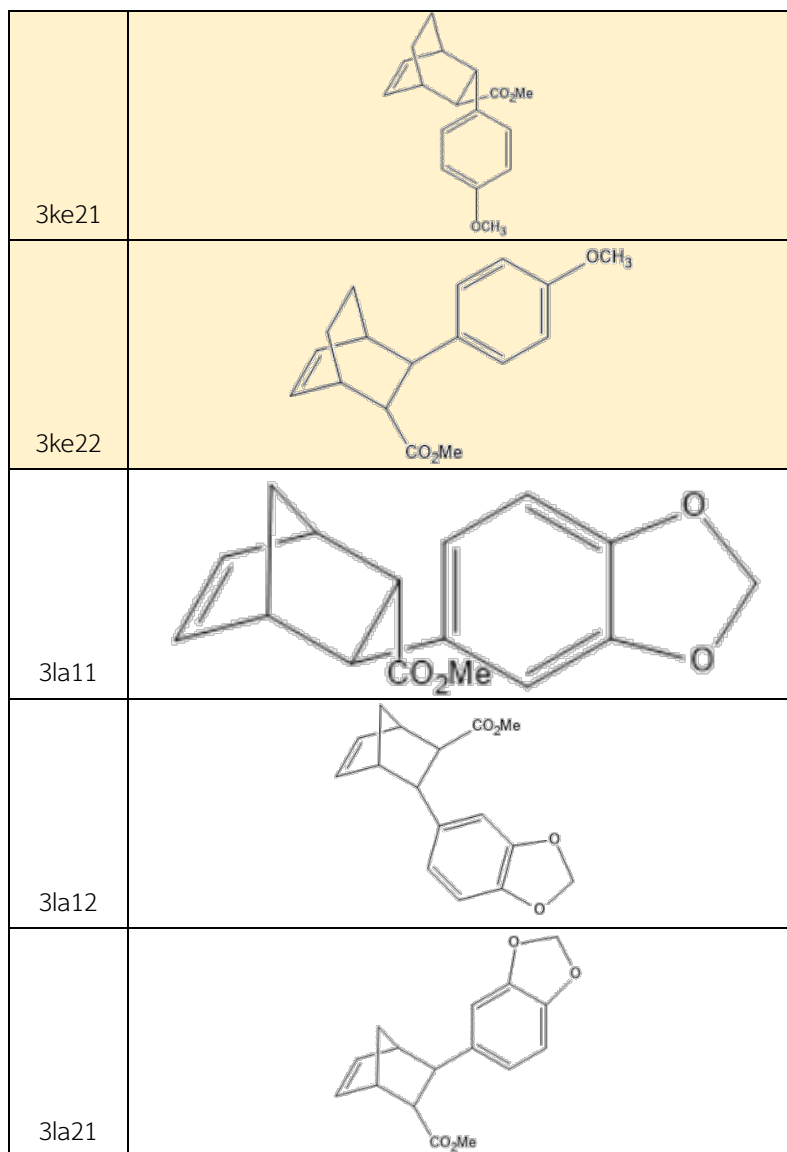


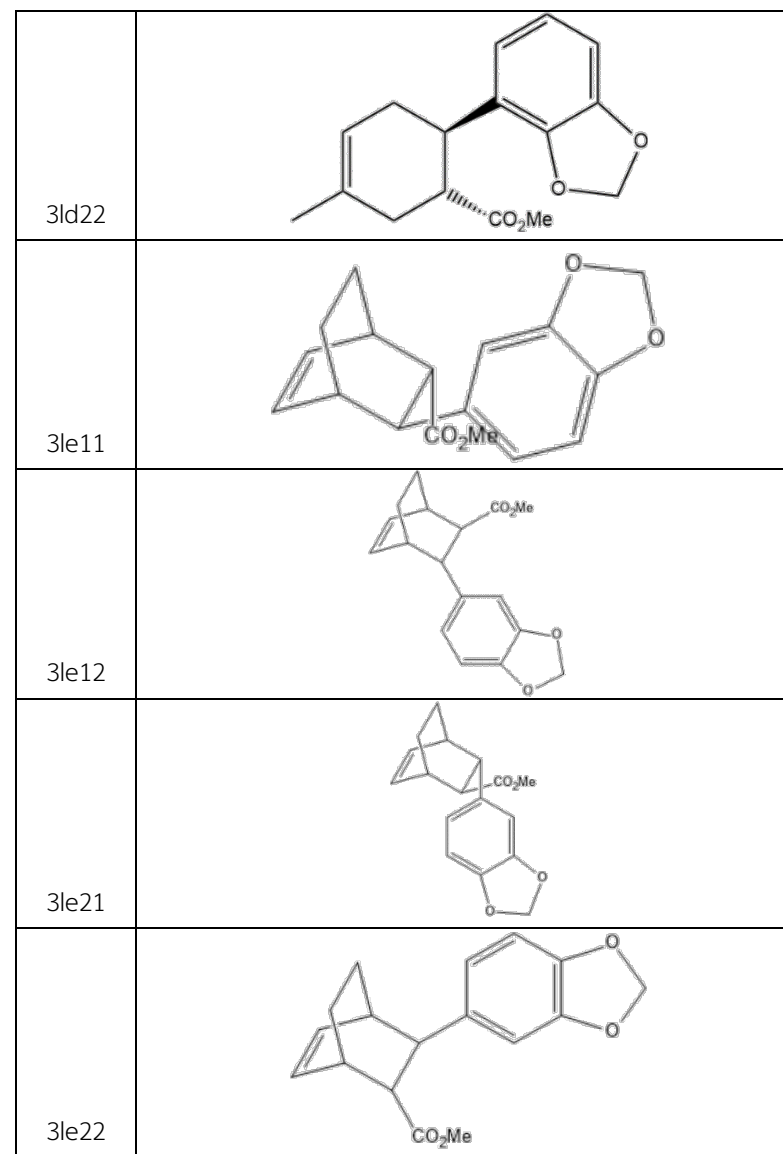
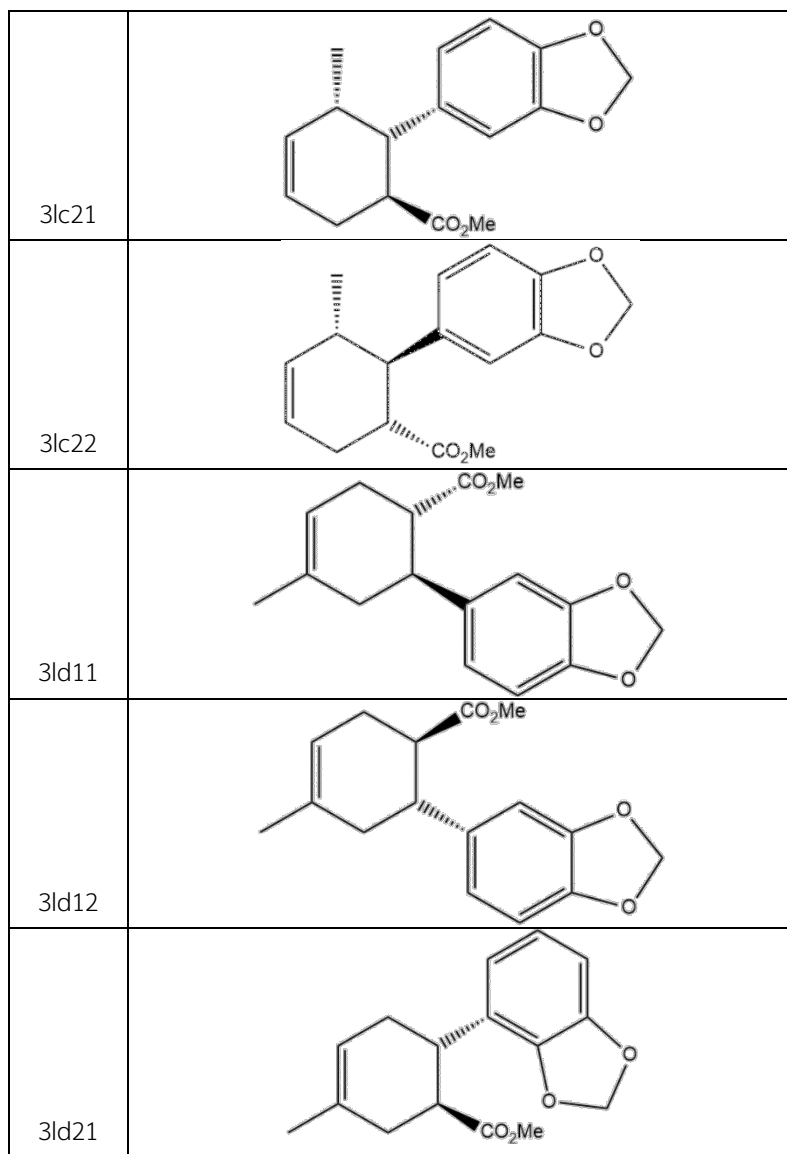


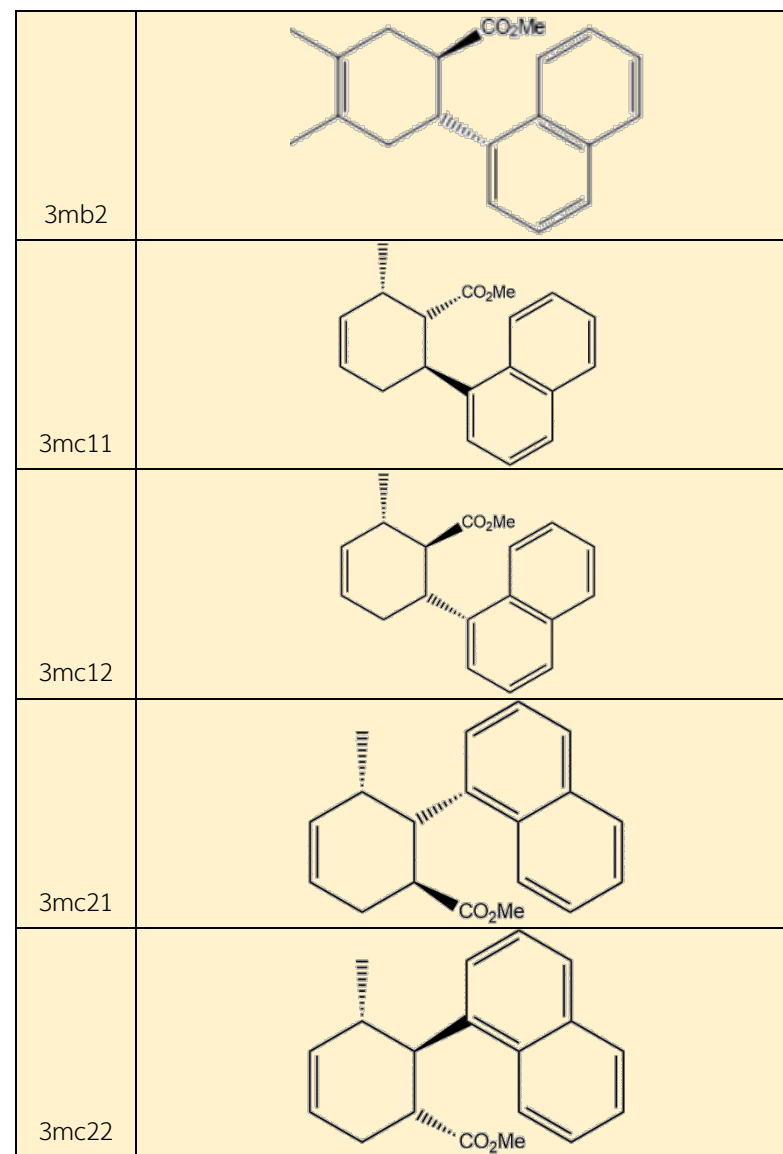
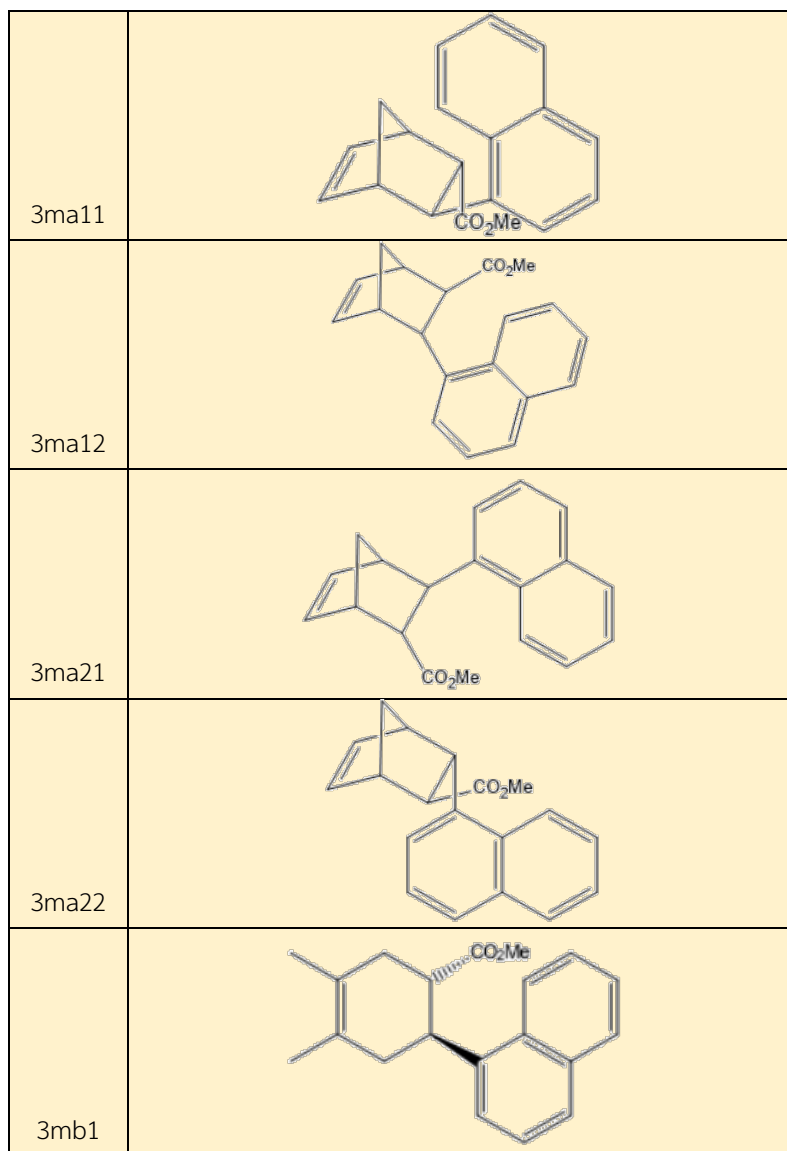
3je11	
3je12	
3je21	
3je22	
3ka11	

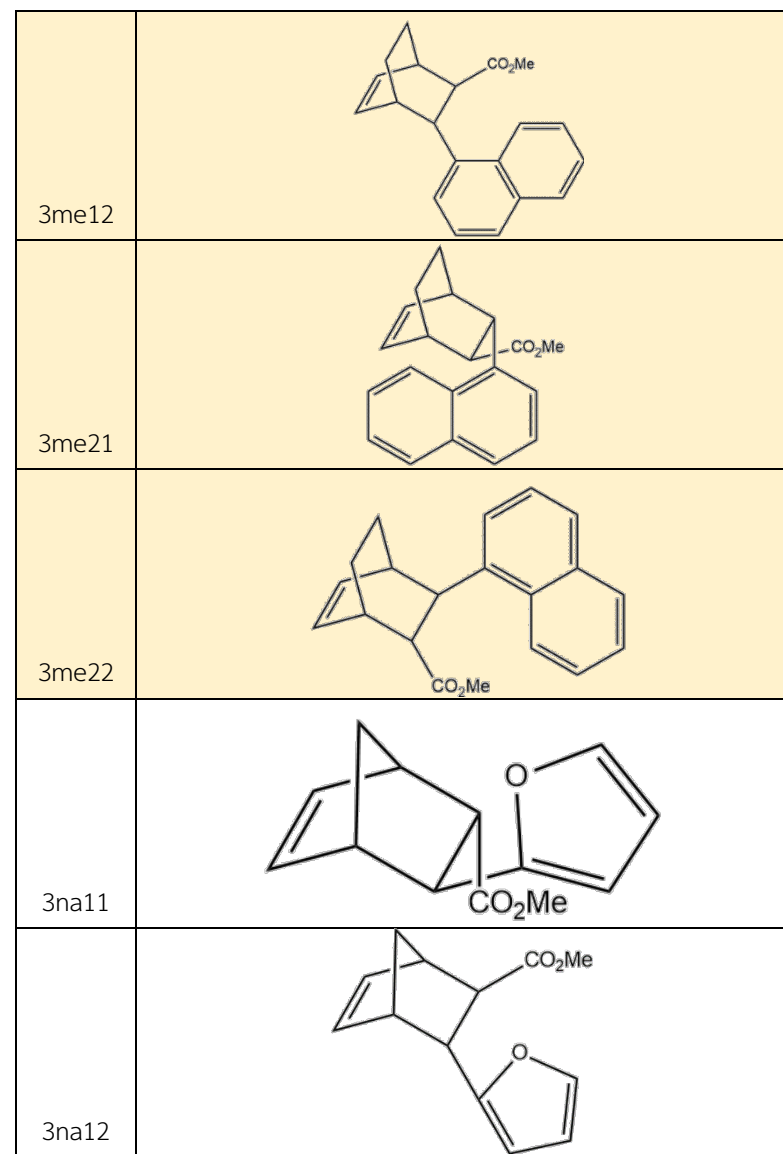
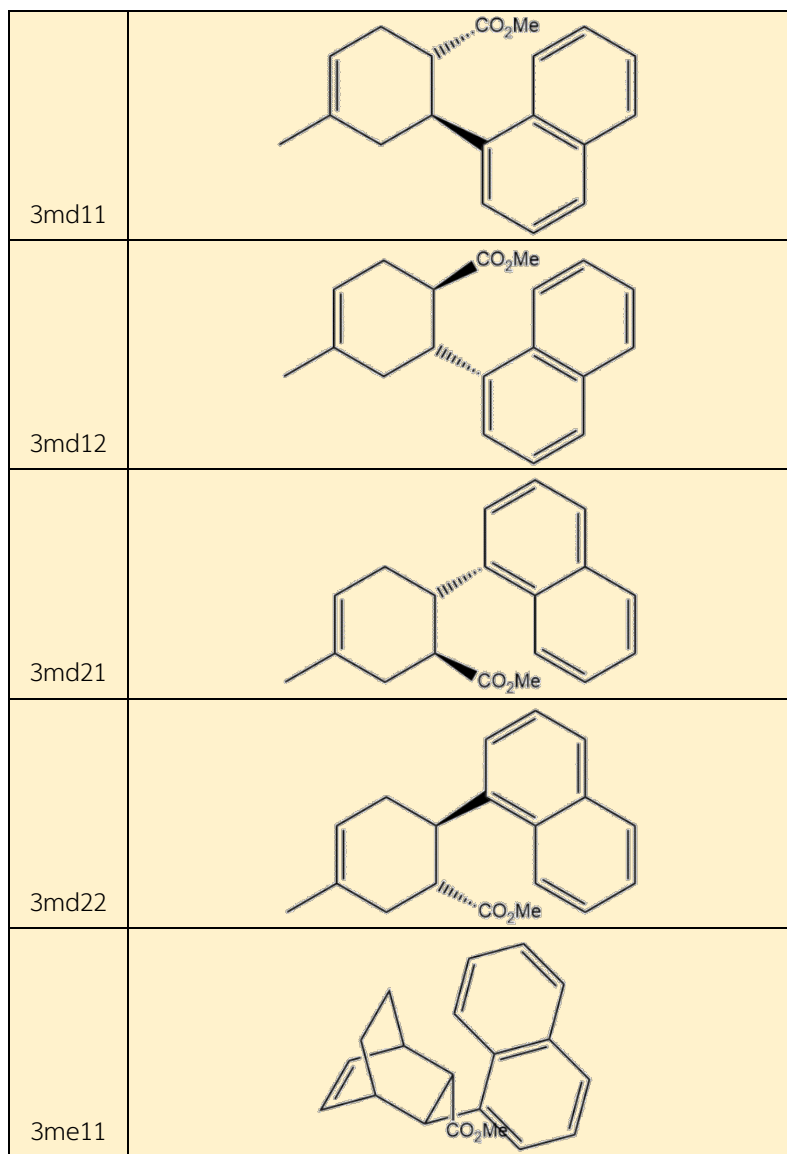
3ka12	
3ka21	
3ka22	
3kb1	
3kb2	

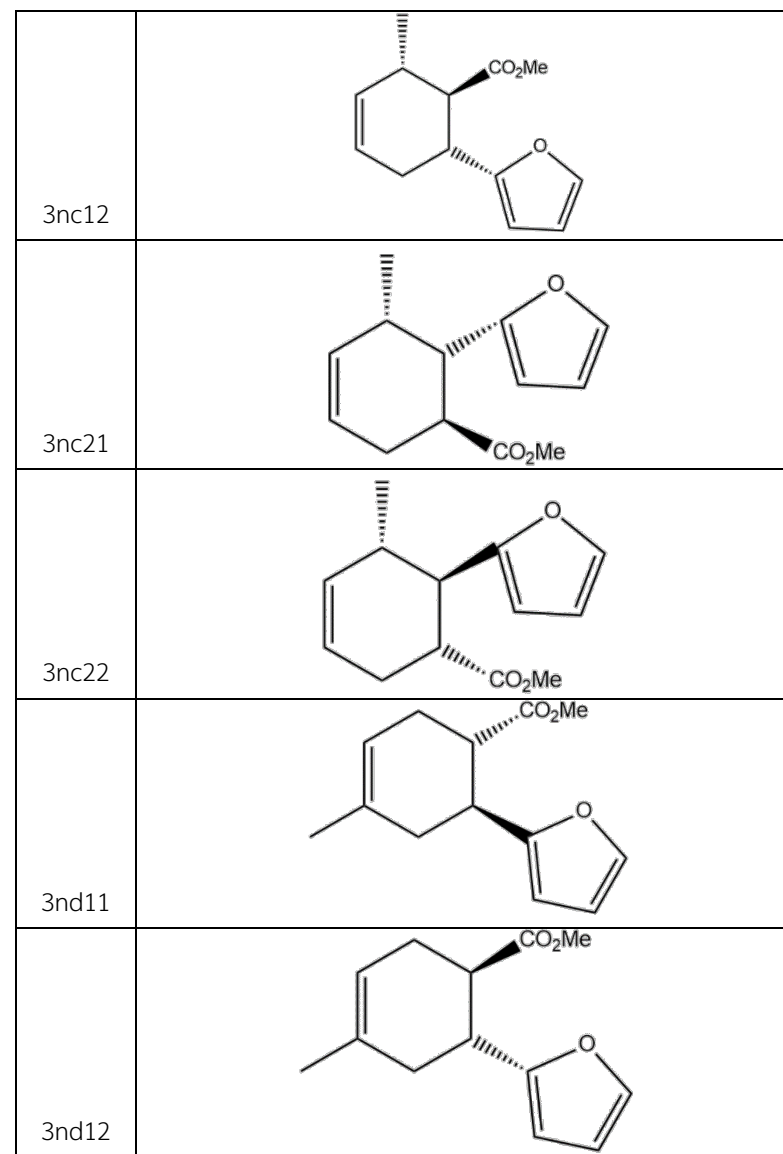
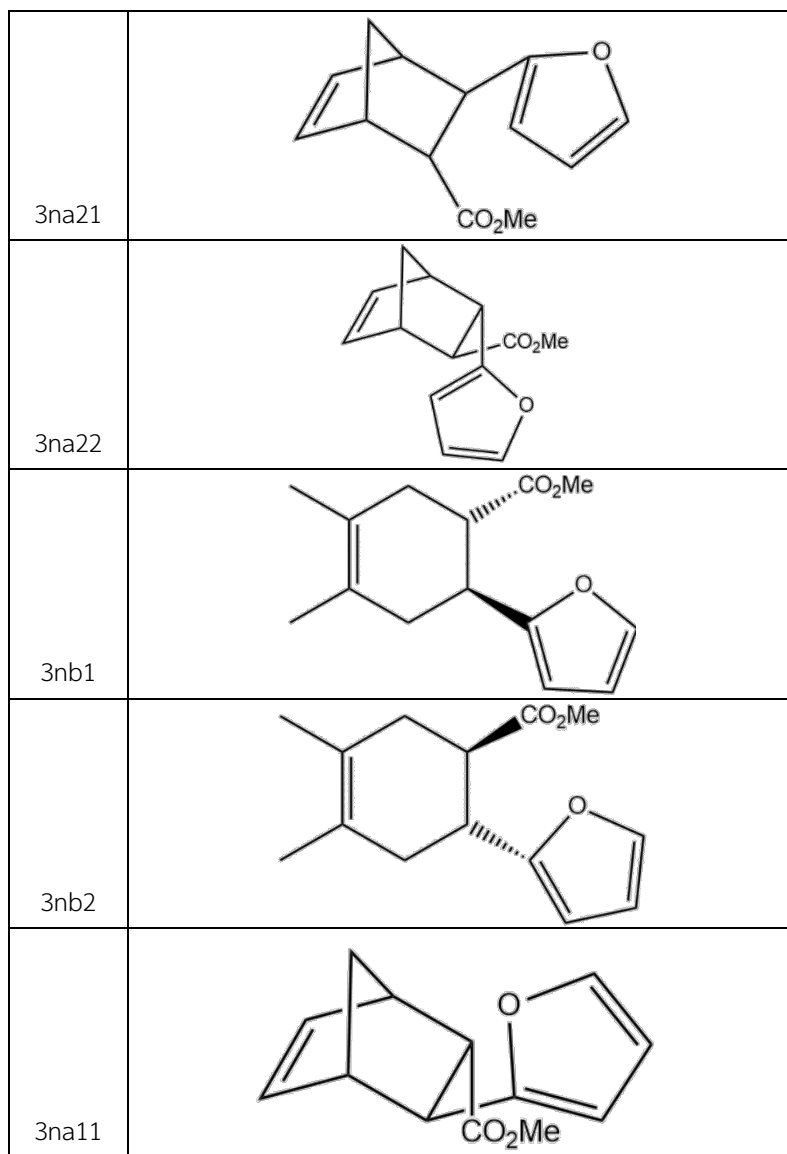


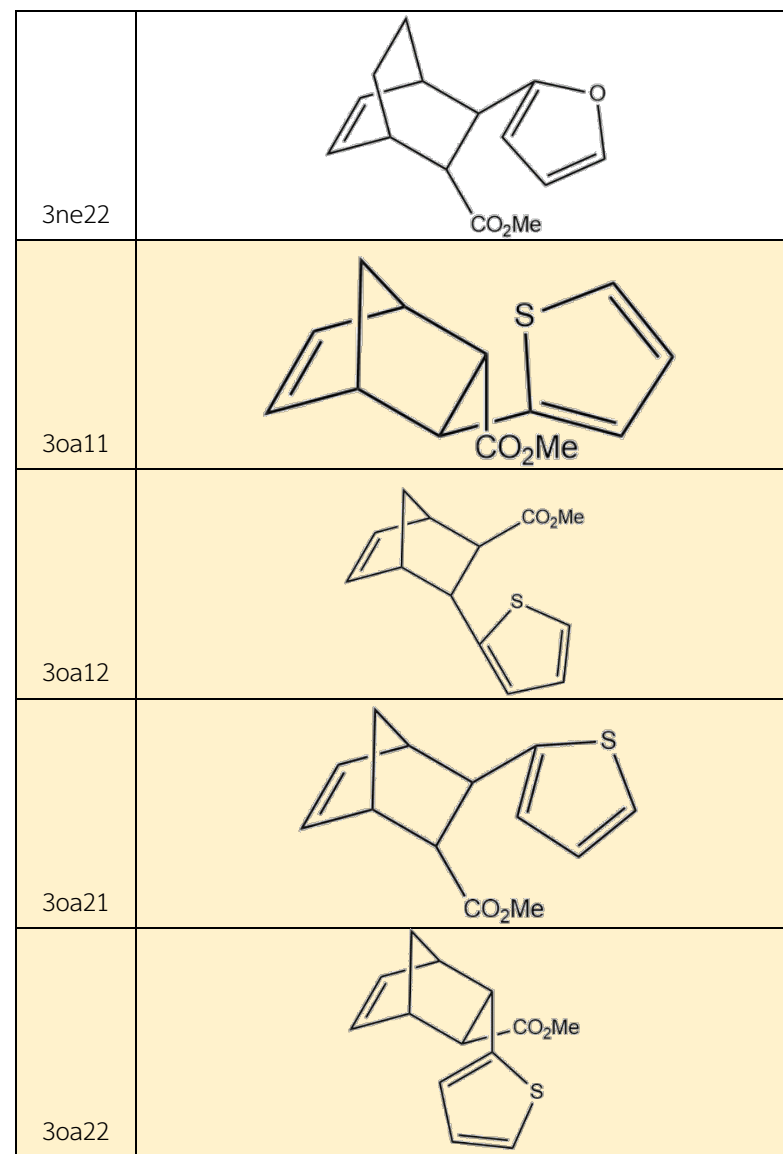
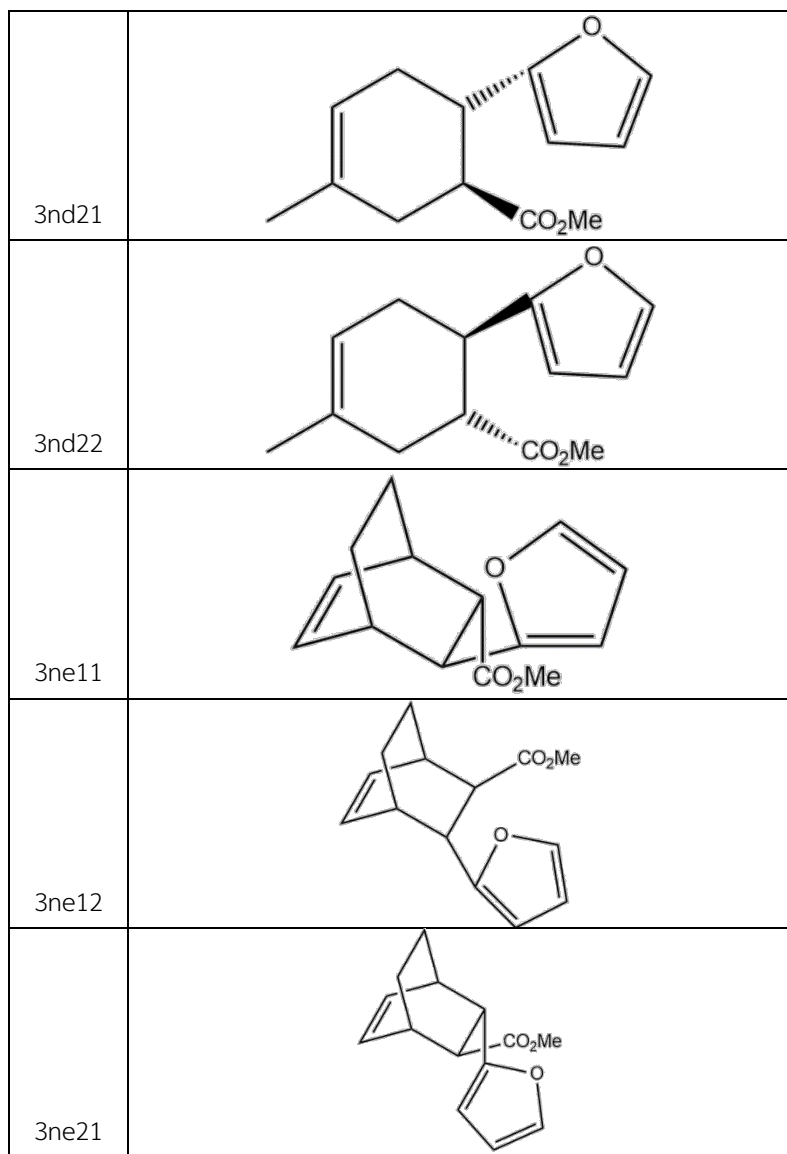


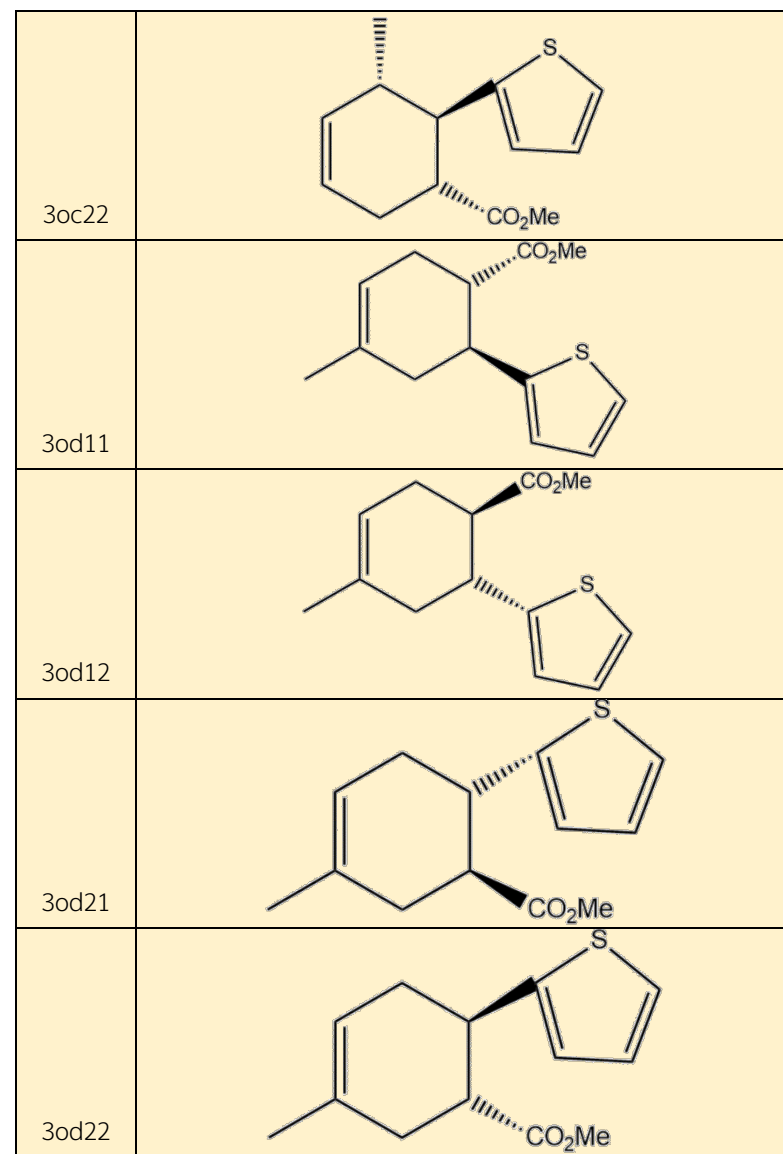
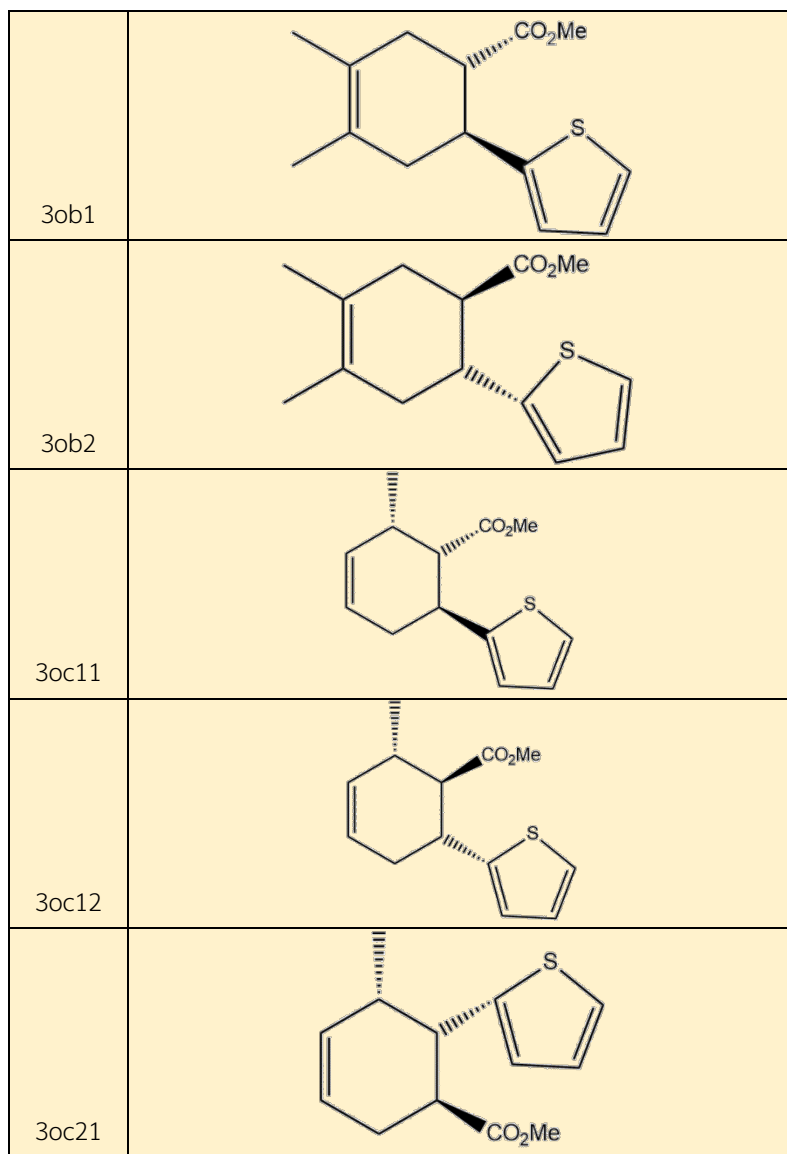


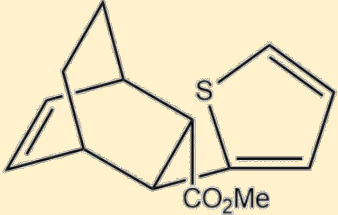
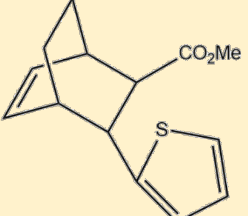
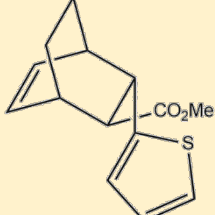
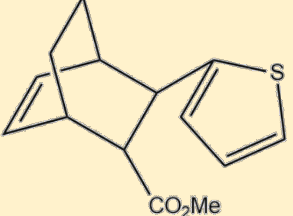
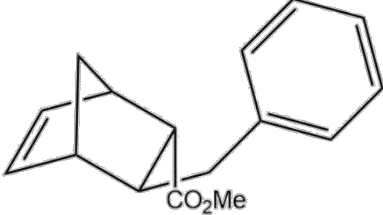


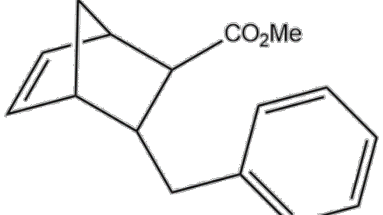
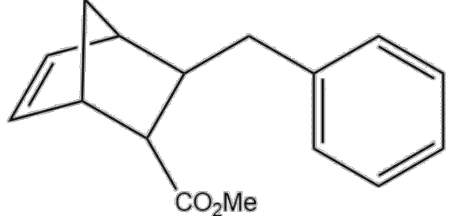
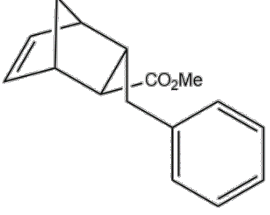
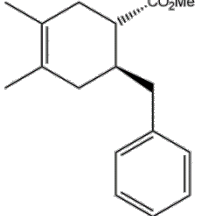
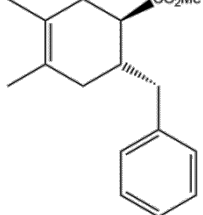


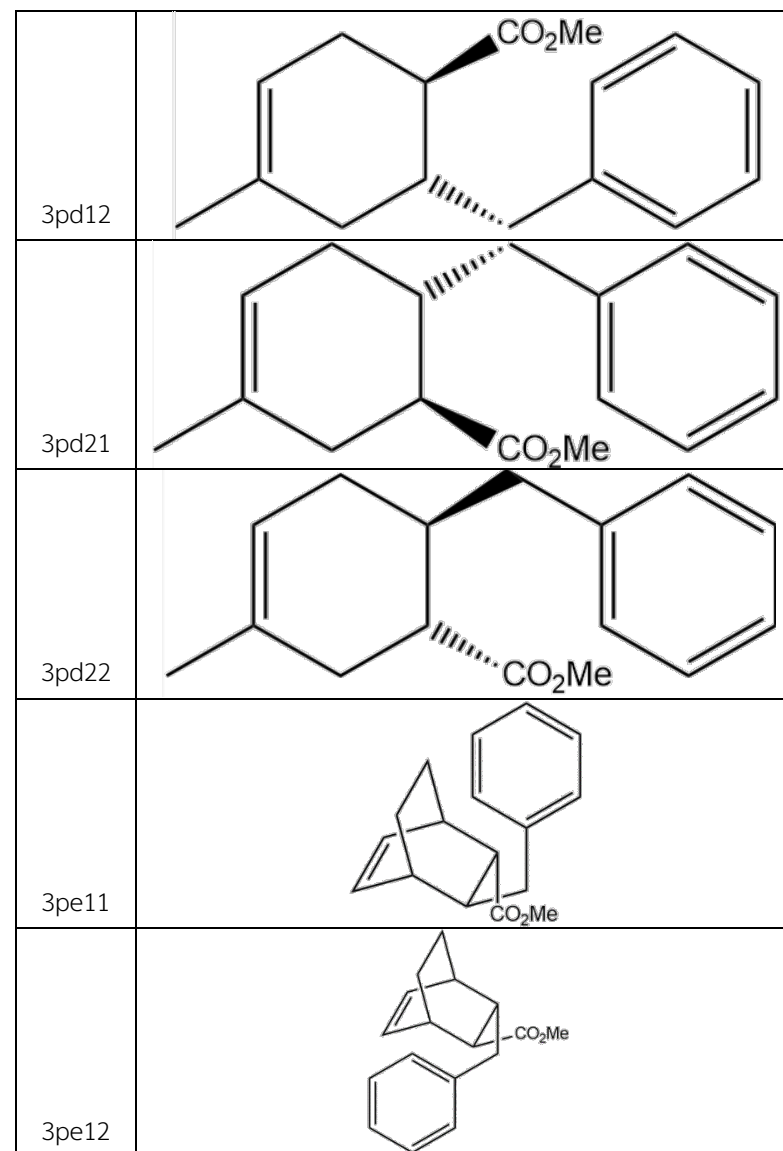
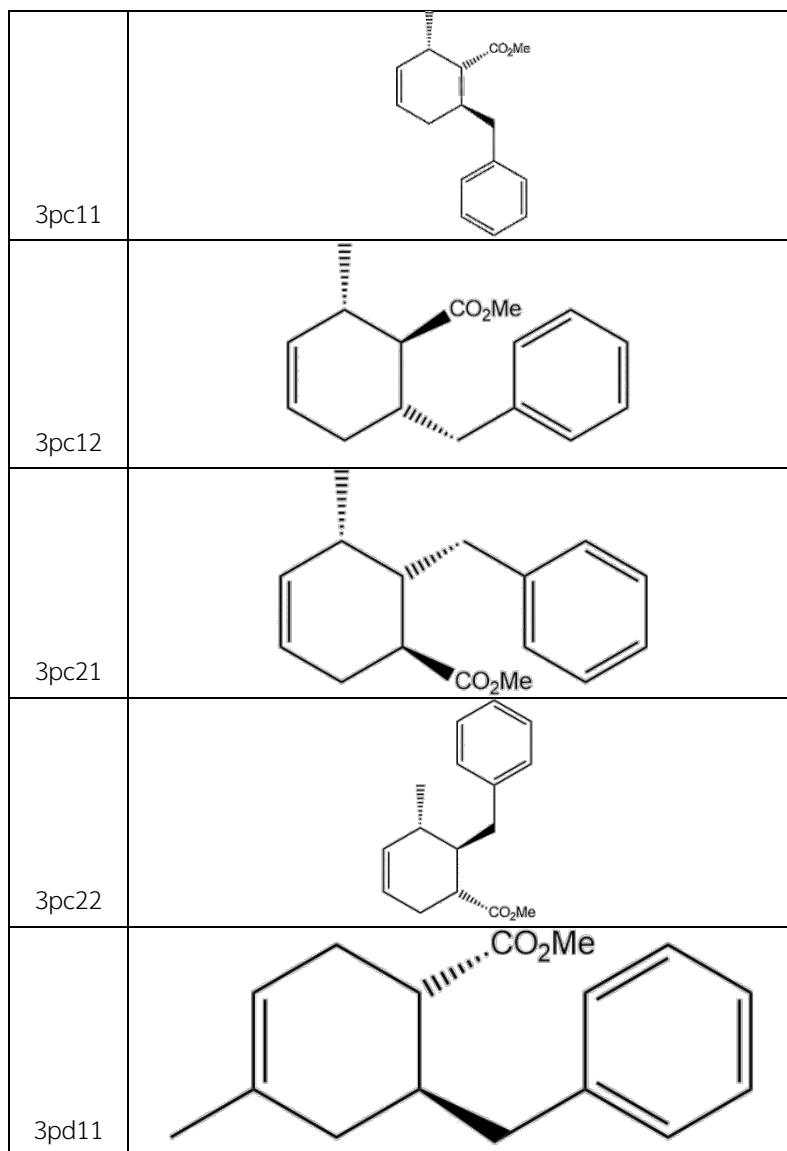


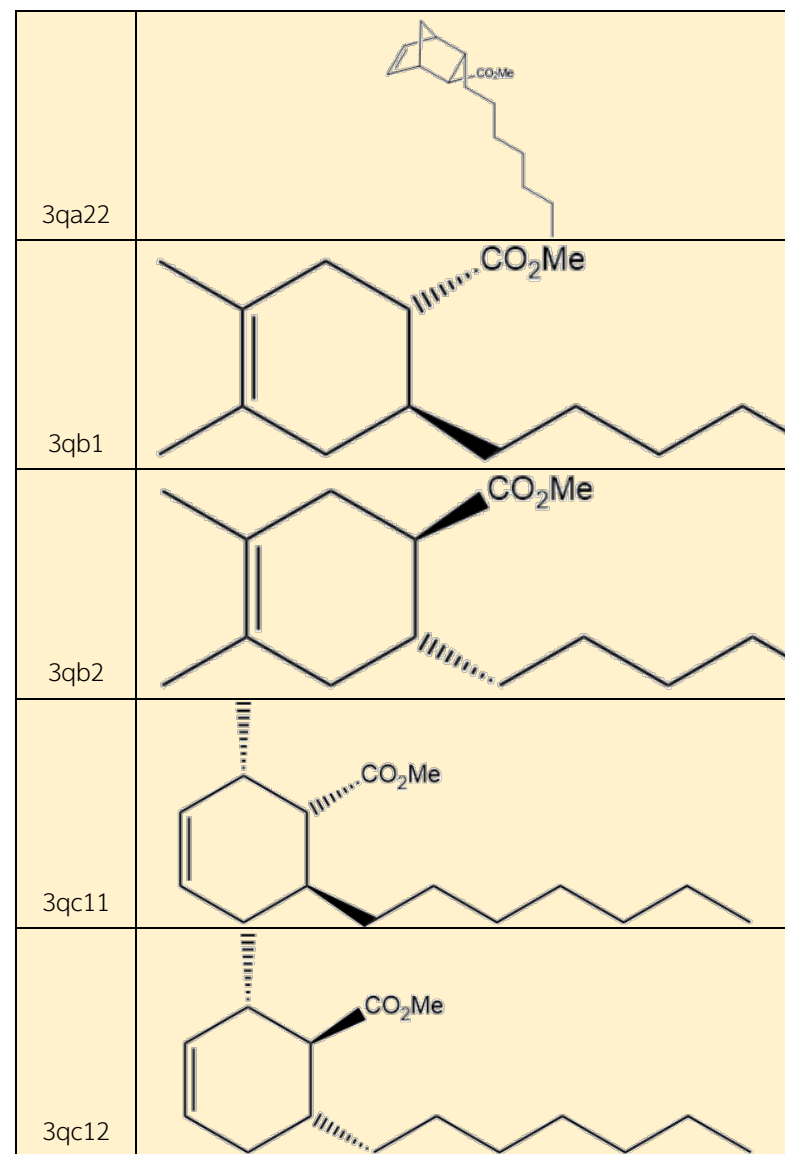
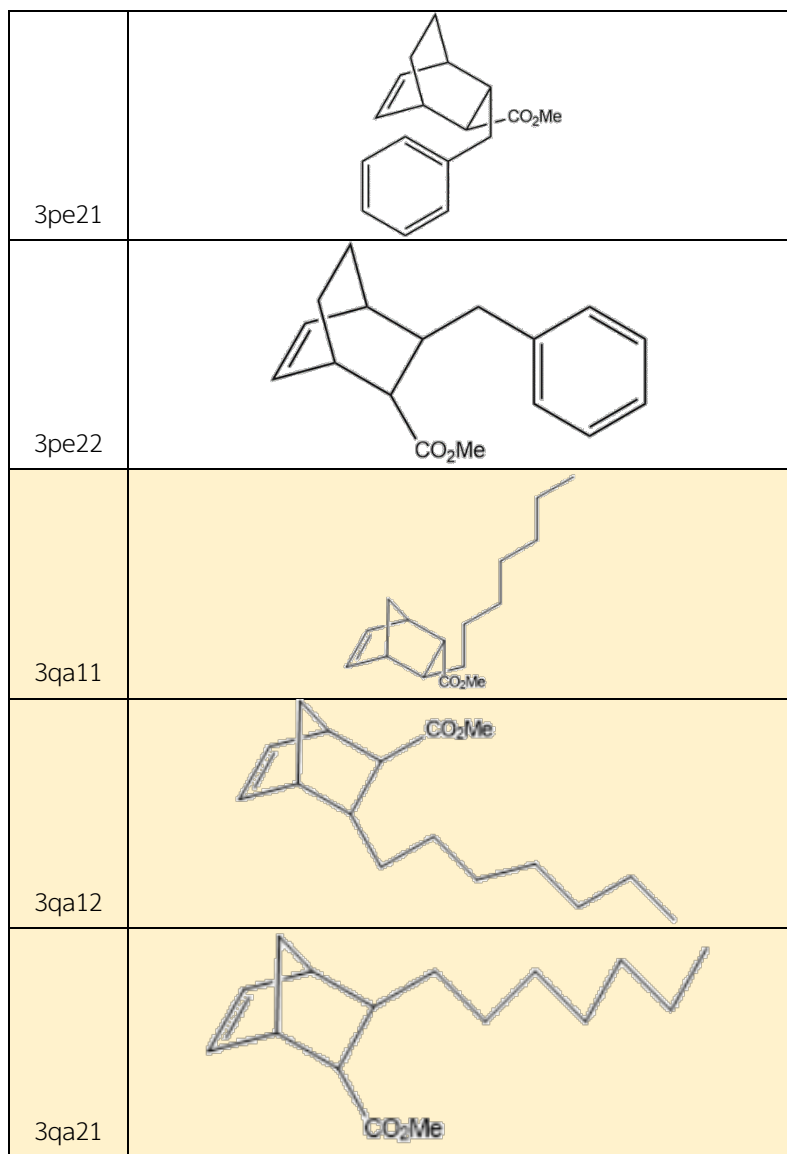


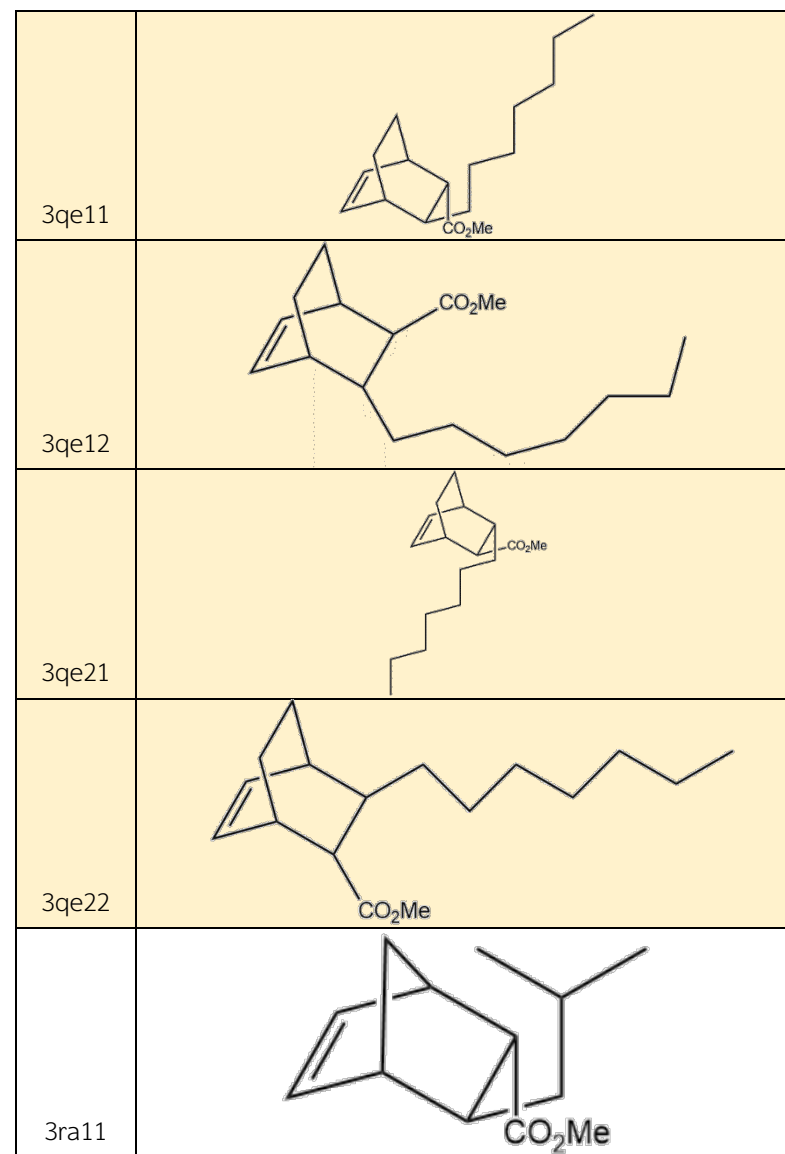
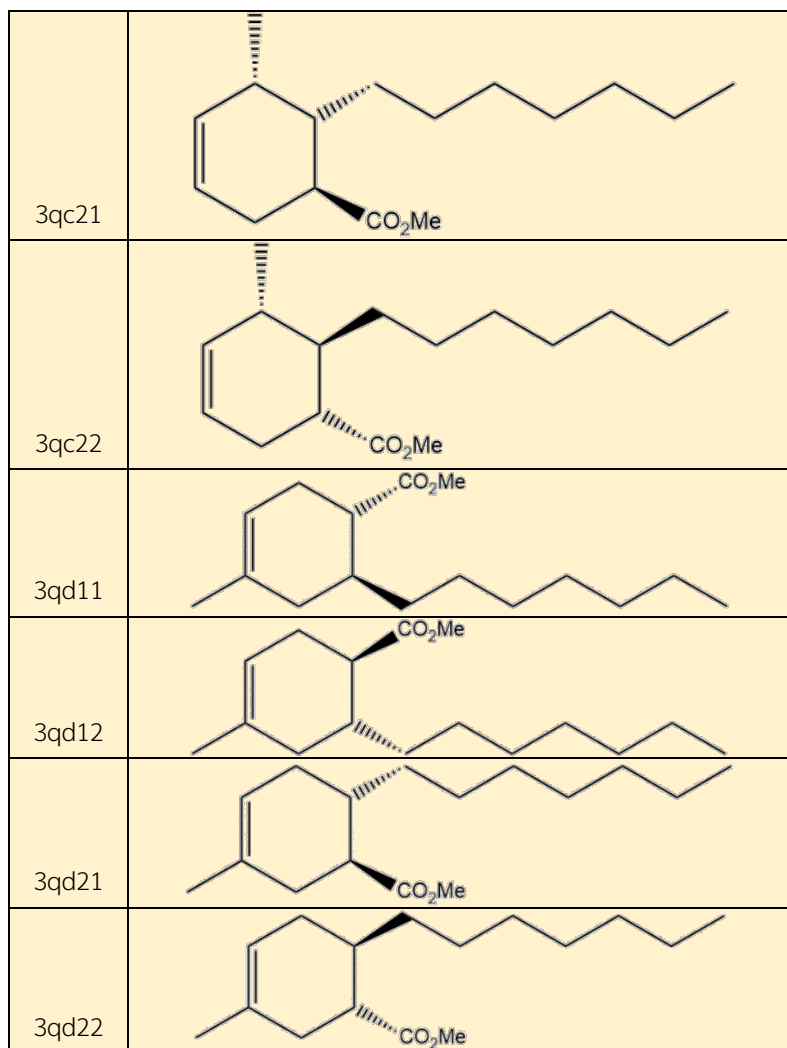


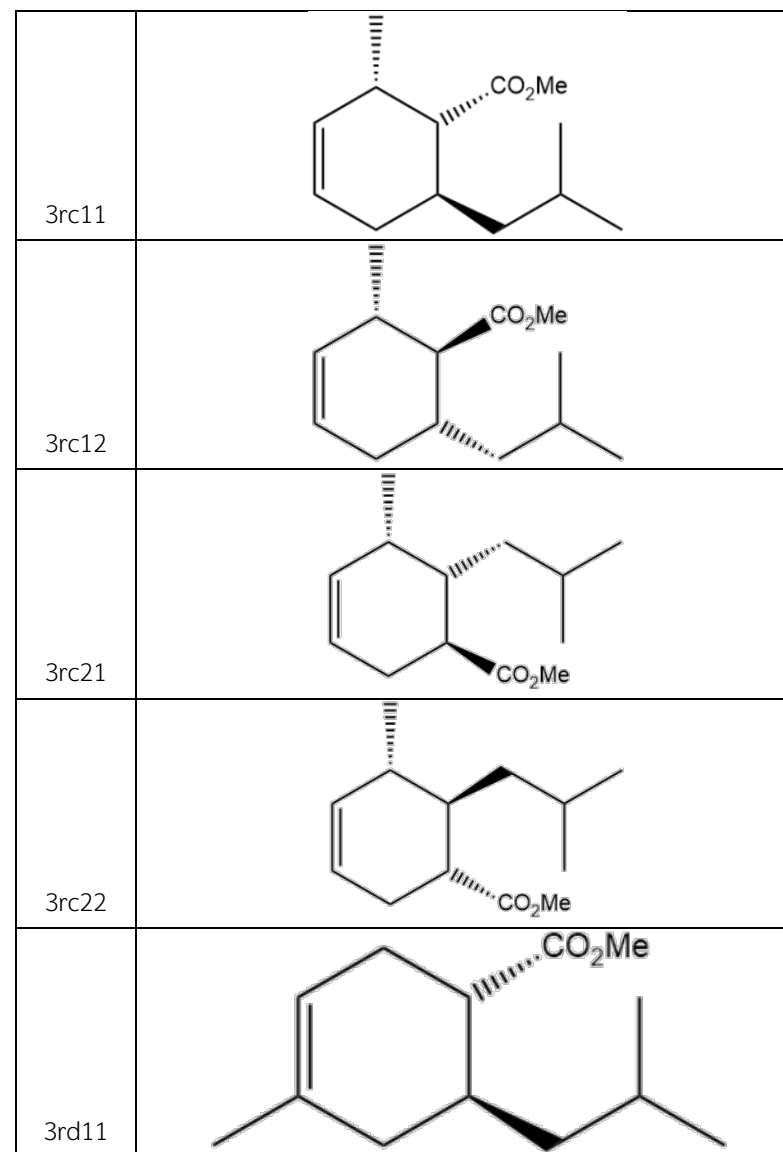
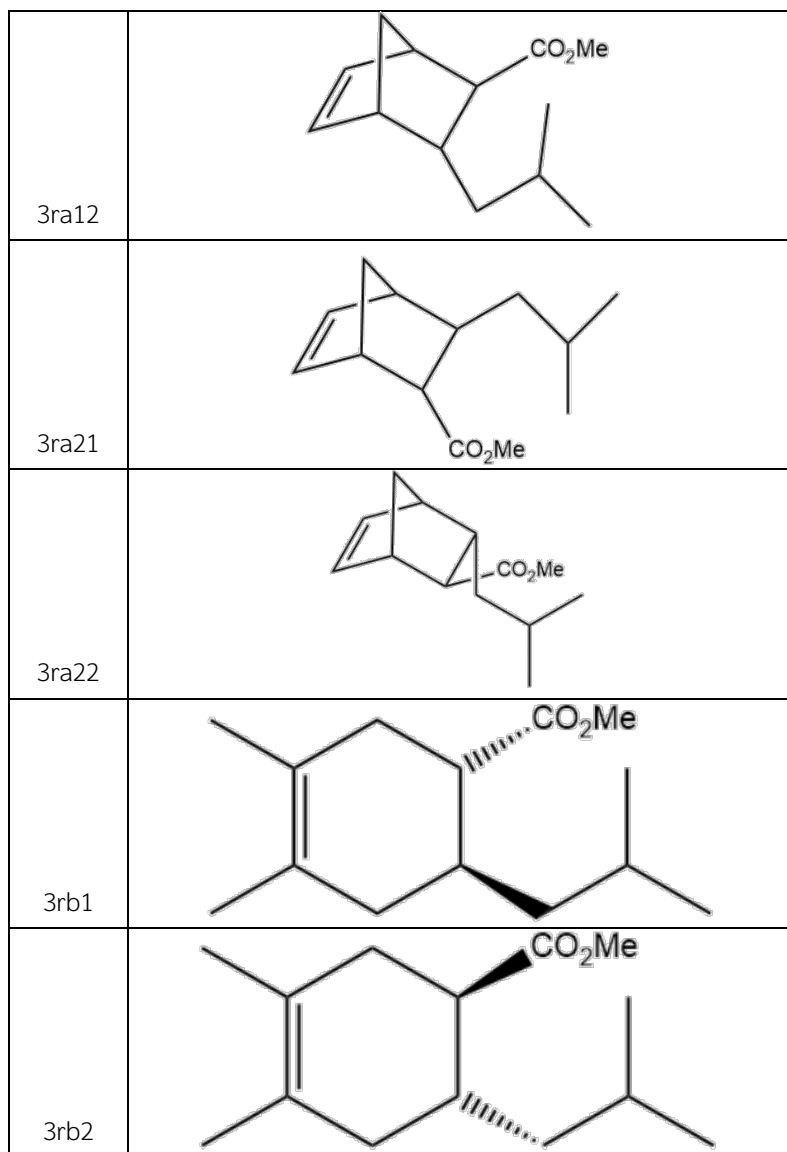
3oe11	
3oe12	
3oe21	
3oe22	
3pa11	

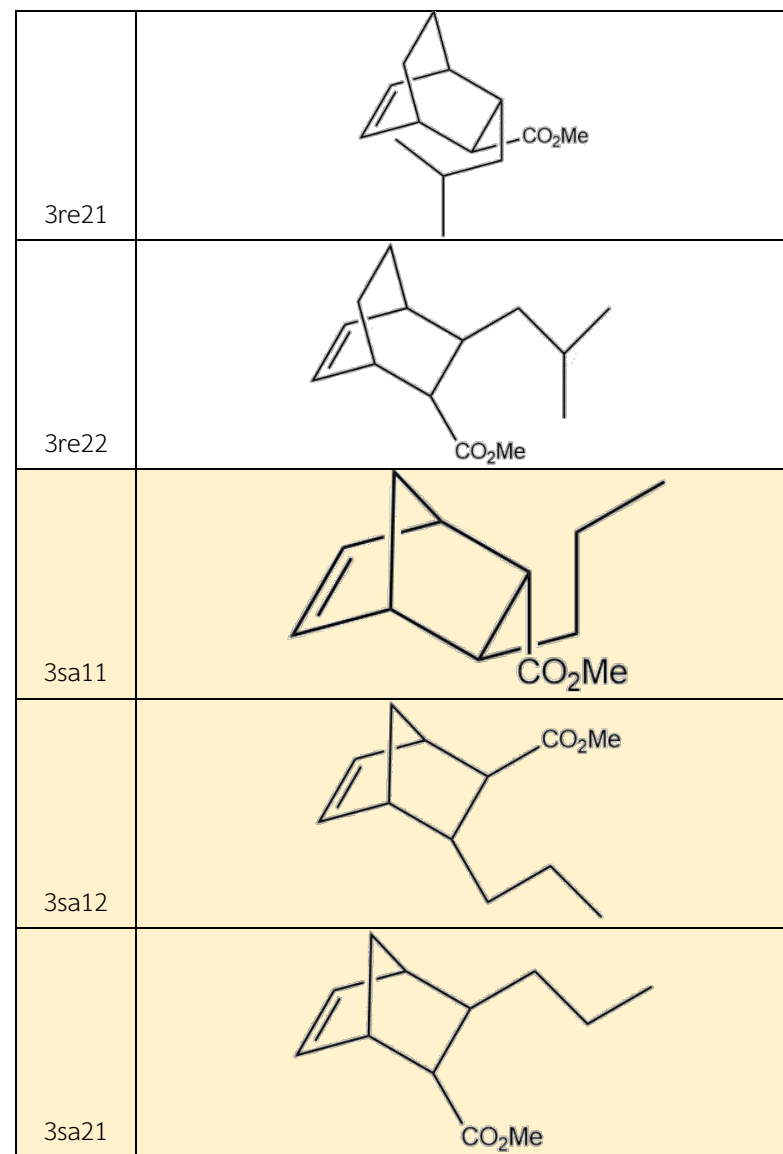
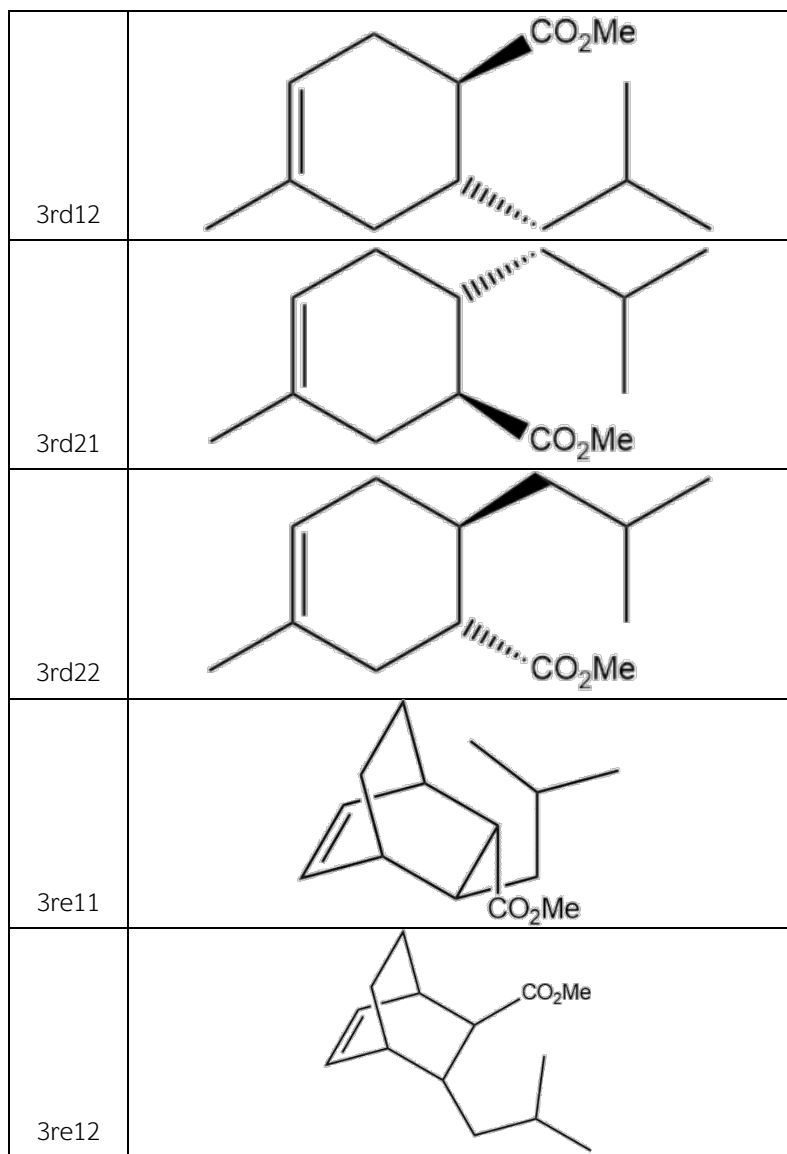
3pa12	
3pa21	
3pa22	
3pb1	
3pb2	

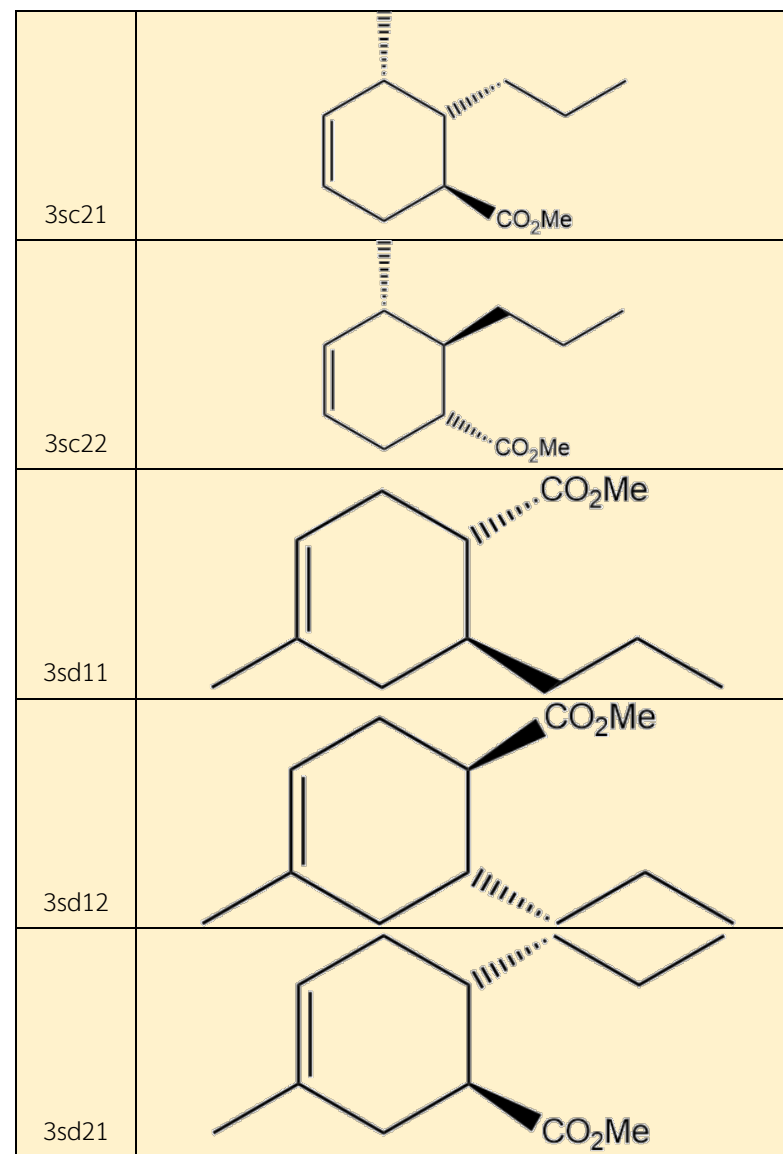
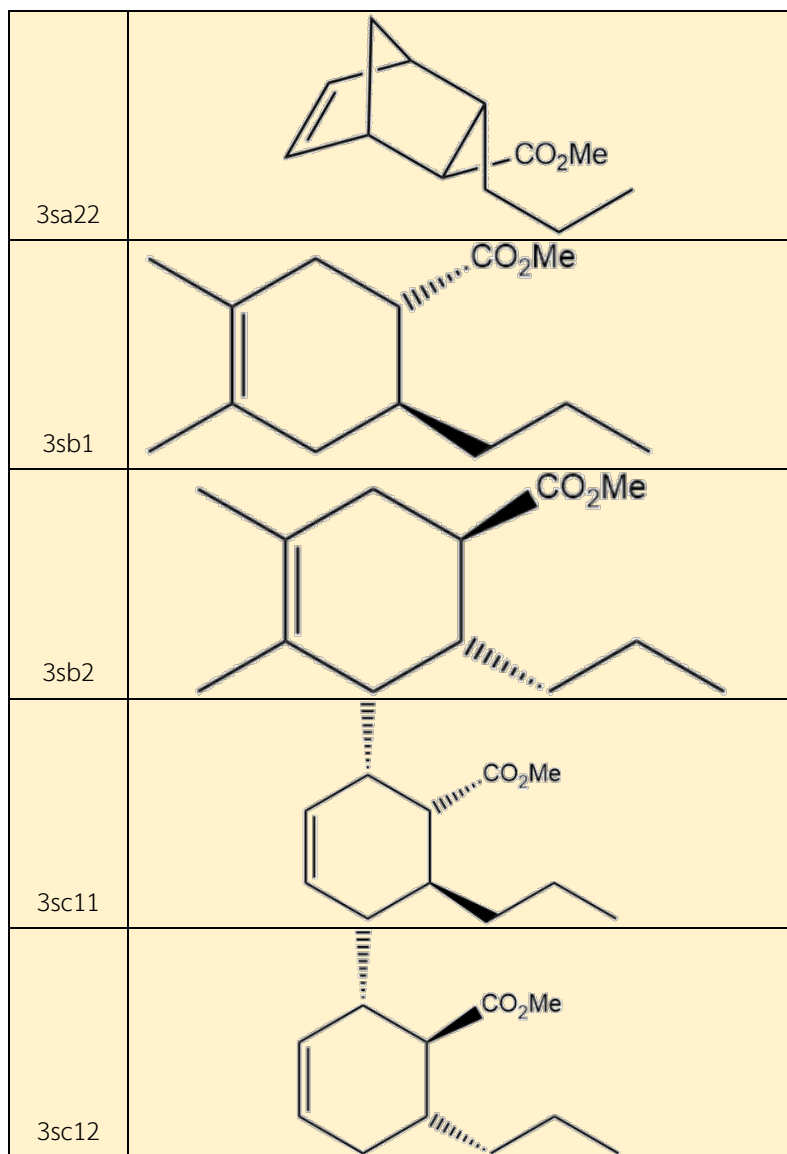


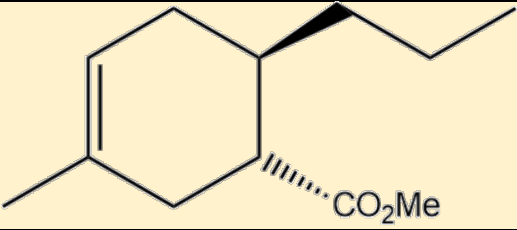
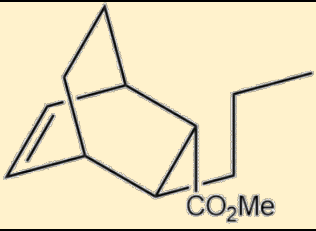
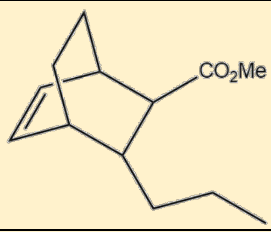
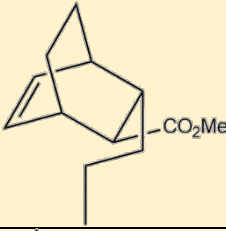
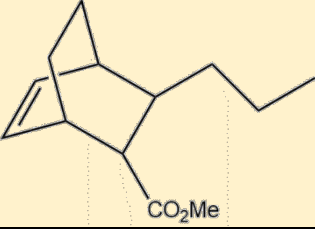


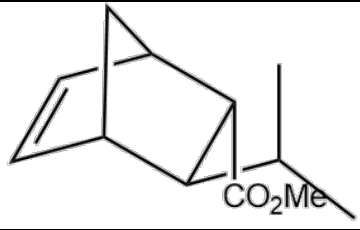
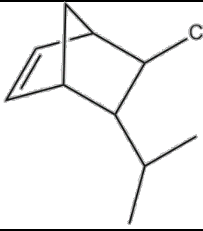
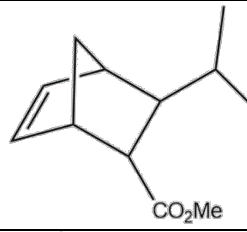
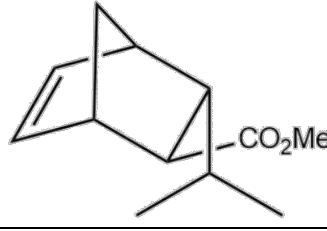
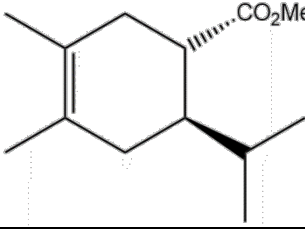


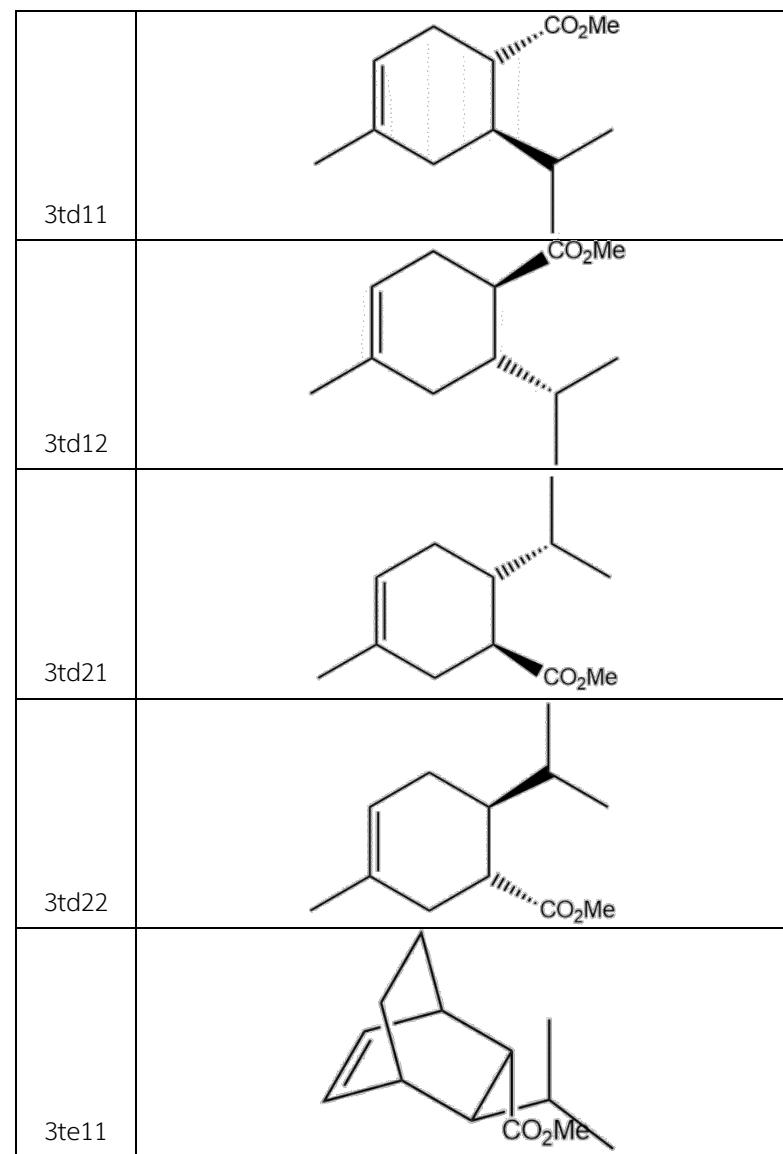
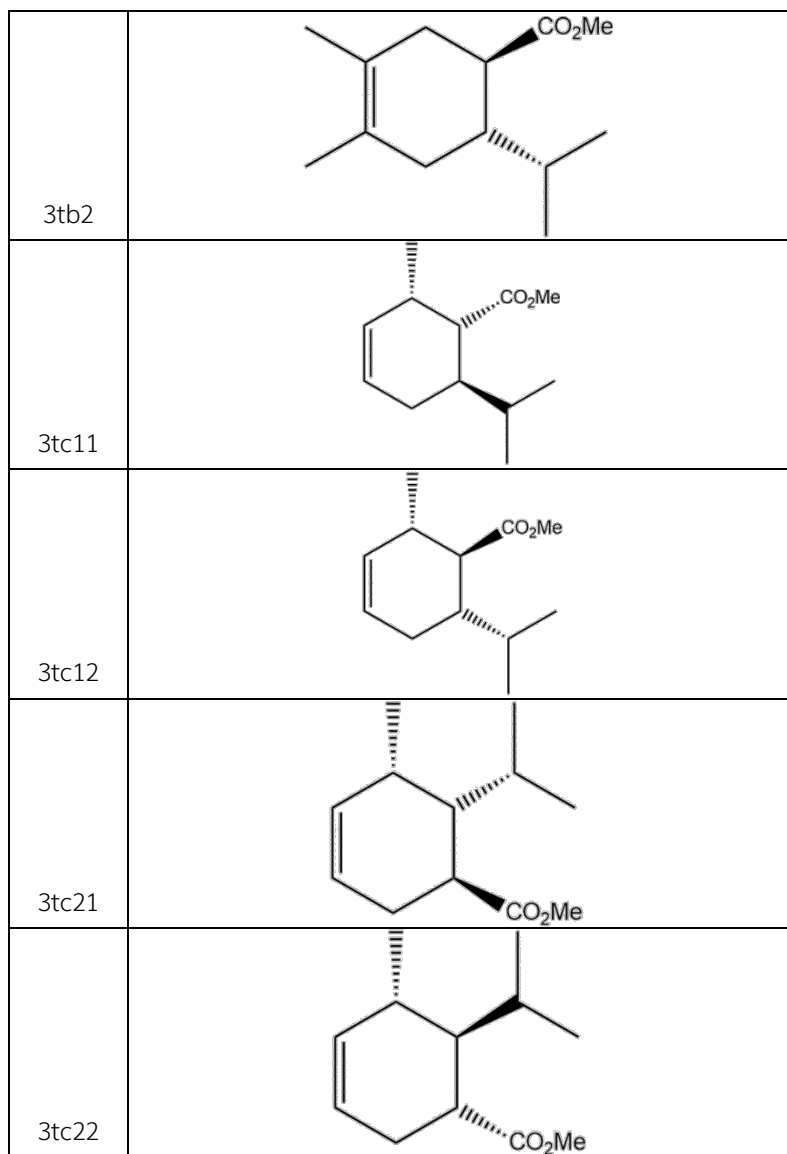


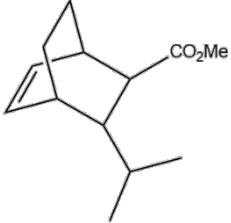
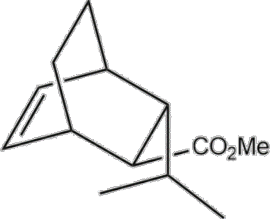
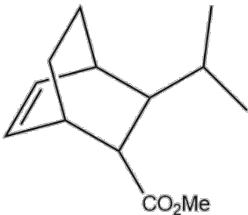
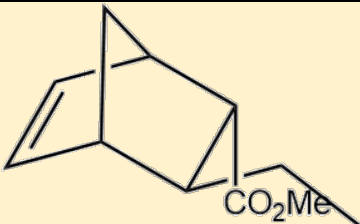
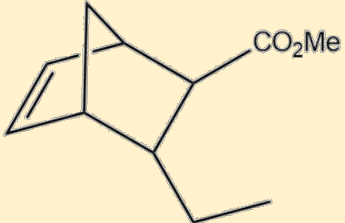


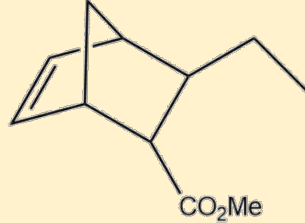
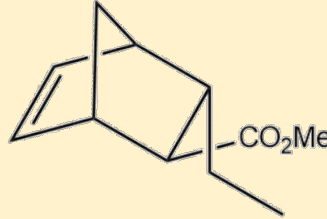
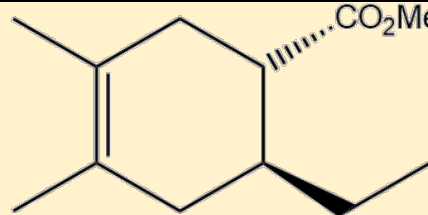
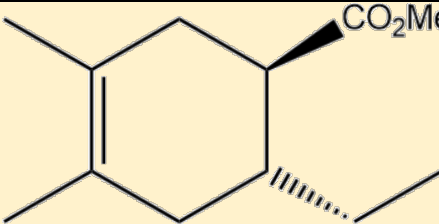
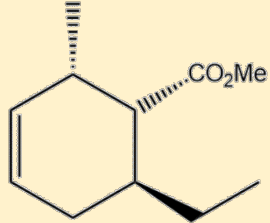


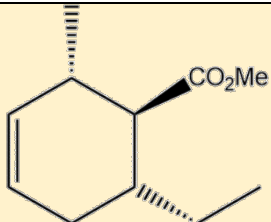
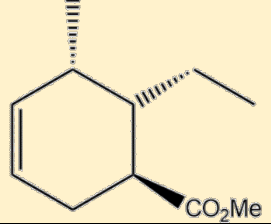
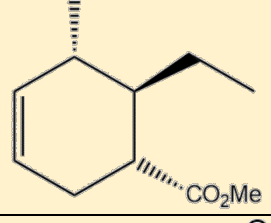
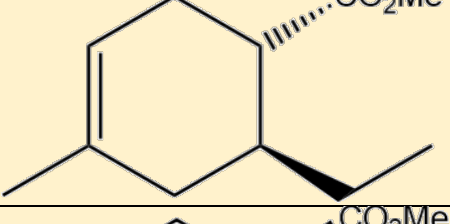
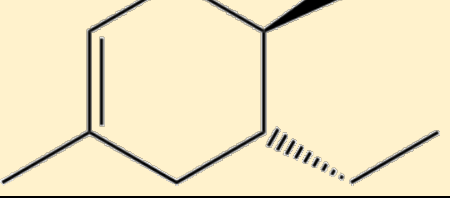
3sd22	
3se11	
3se12	
3se21	
3se22	

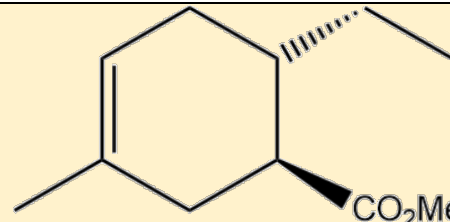
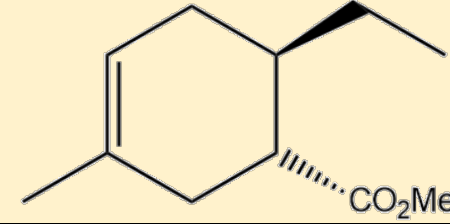
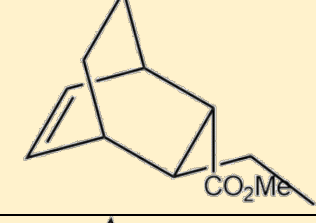
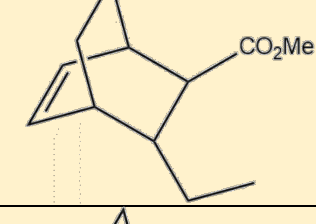
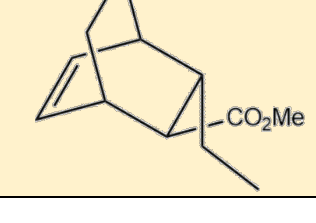
3ta11	
3ta12	
3ta21	
3ta22	
3tb1	

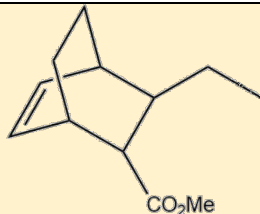
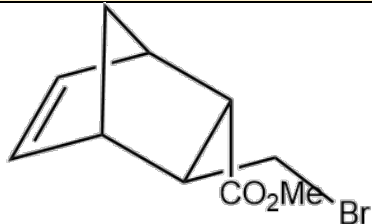
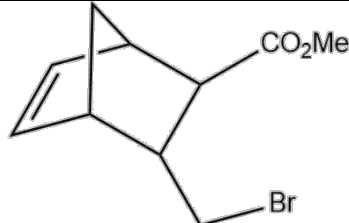
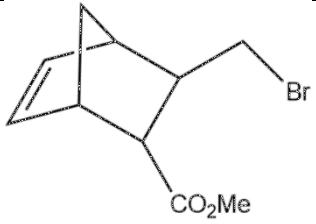
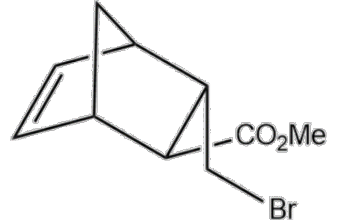


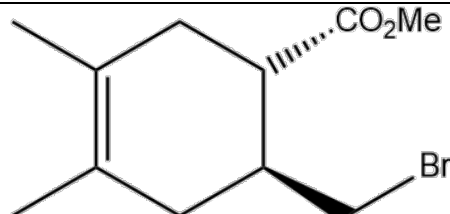
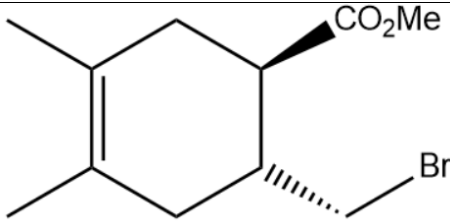
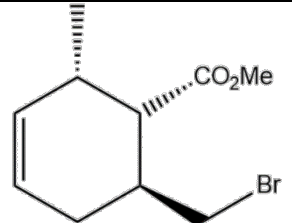
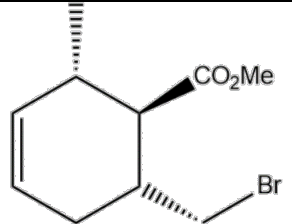
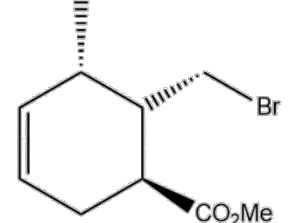
3te12	
3te21	
3te22	
3ua11	
3ua12	

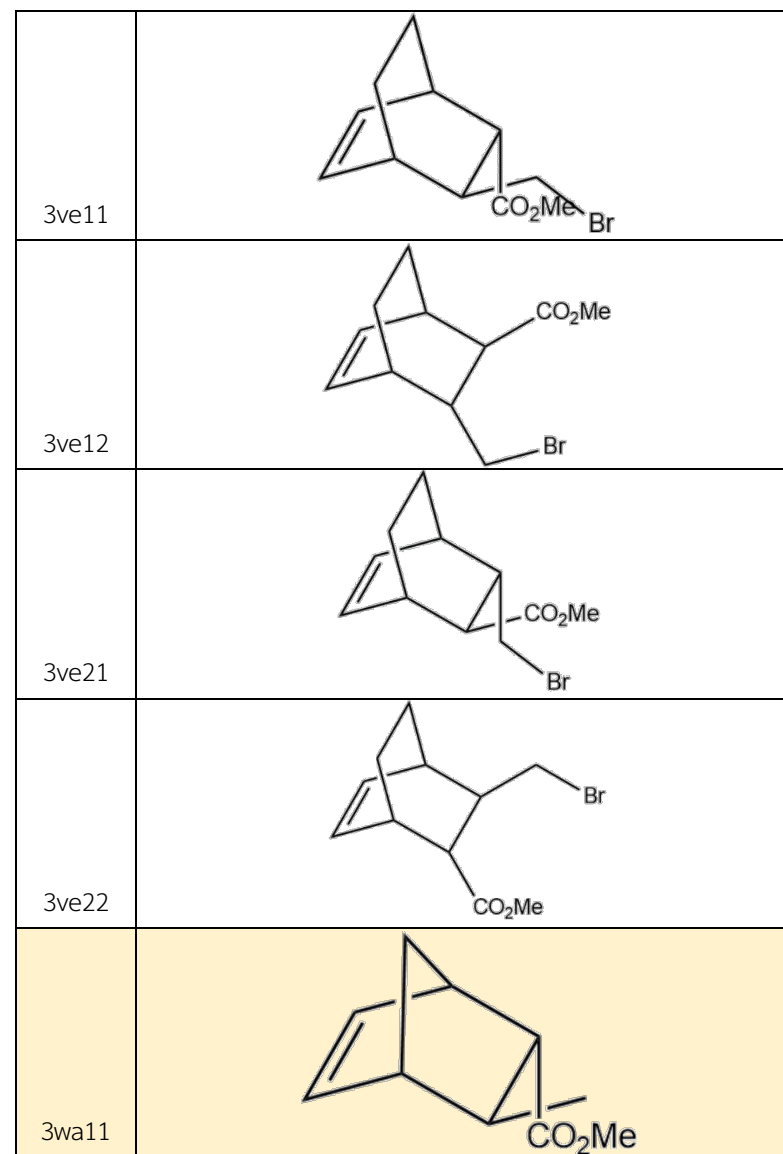
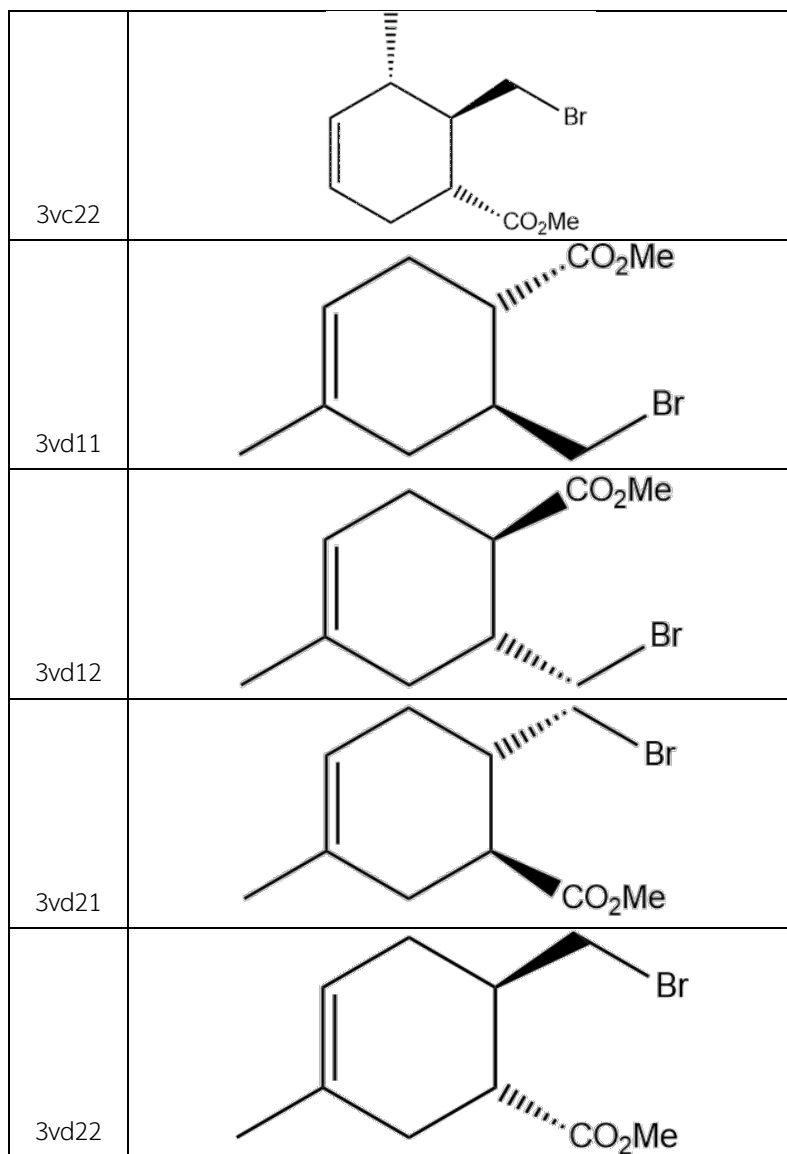
3ua21	
3ua22	
3ub1	
3ub2	
3uc11	

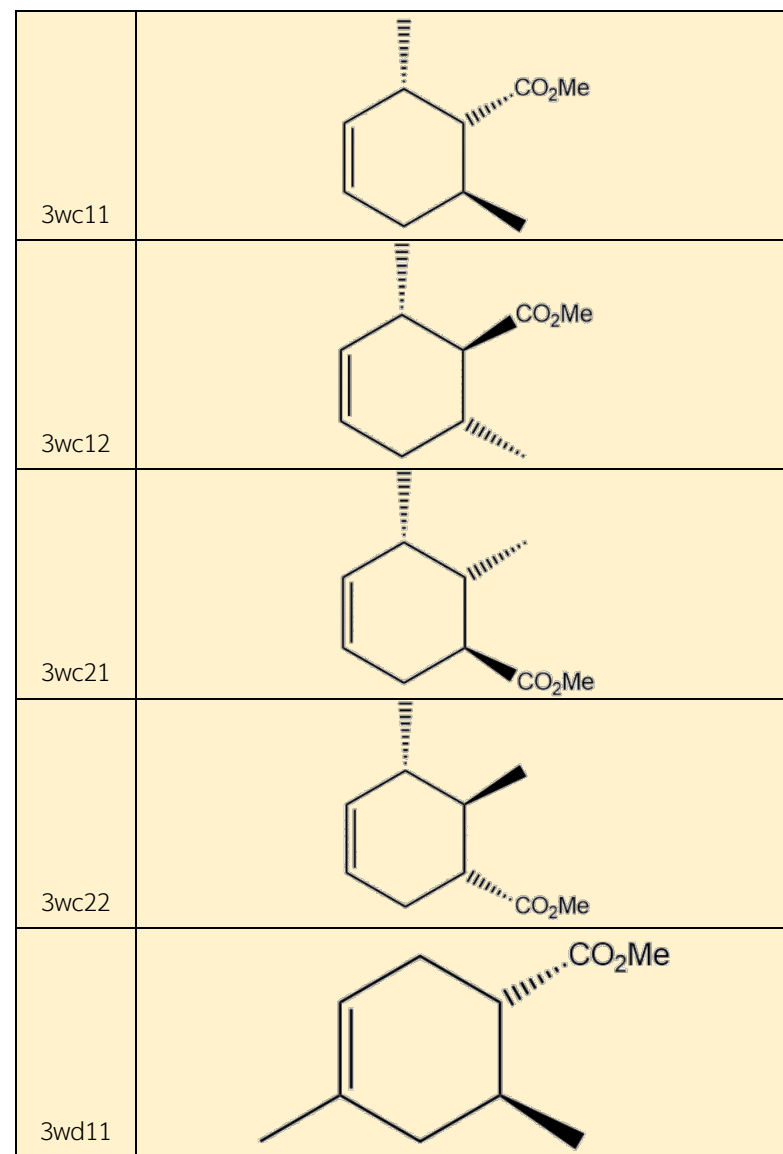
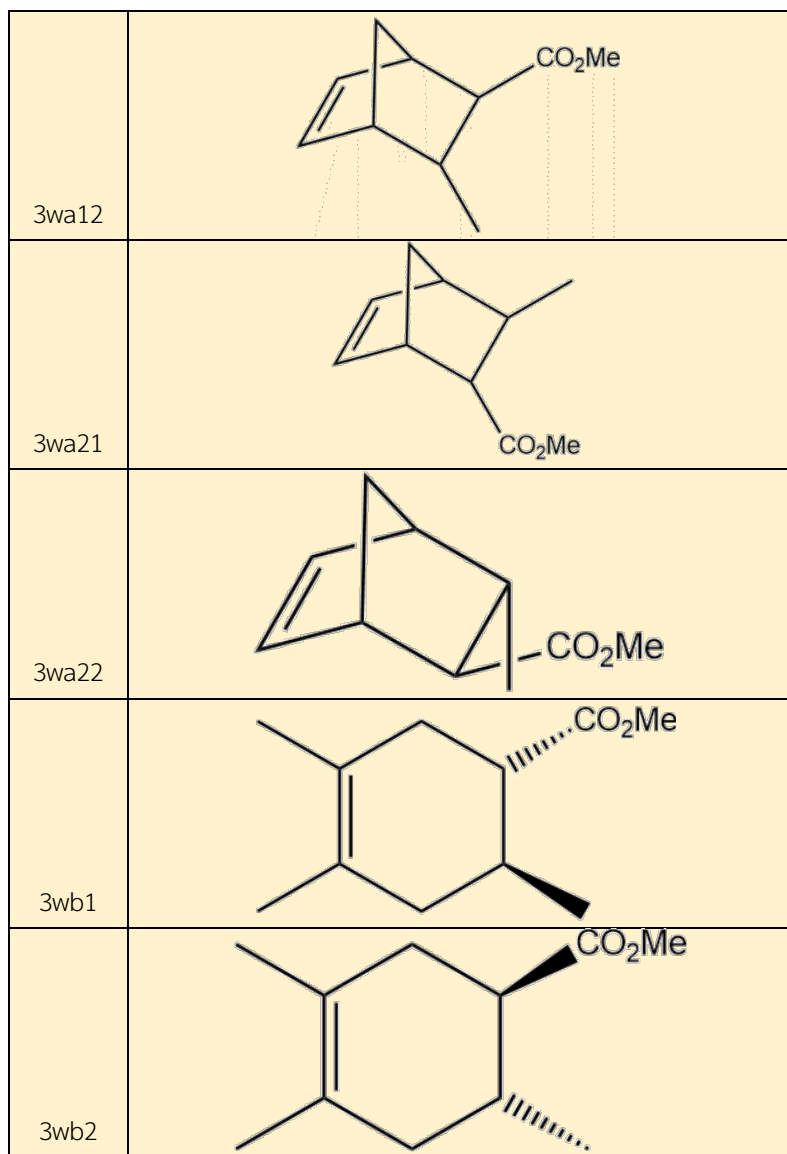
3uc12	
3uc21	
3uc22	
3ud11	
3ud12	

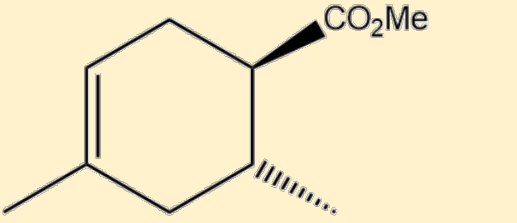
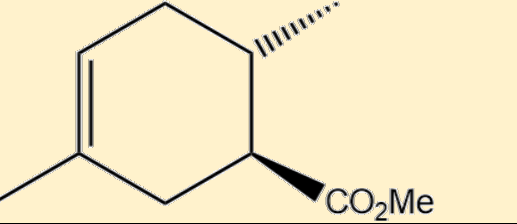
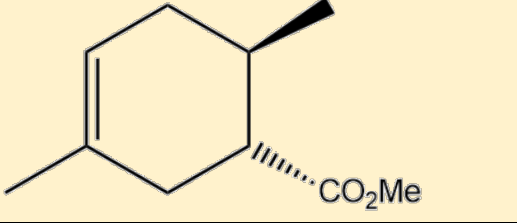
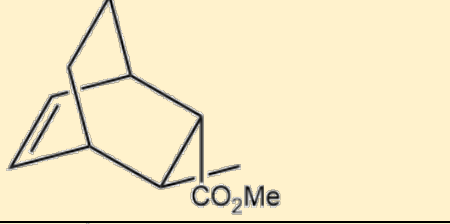
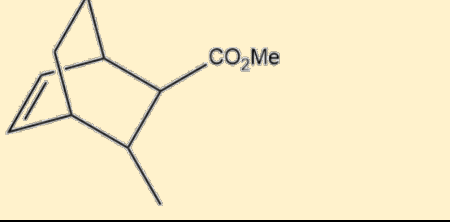
3ud21	
3ud22	
3ue11	
3ue12	
3ue21	

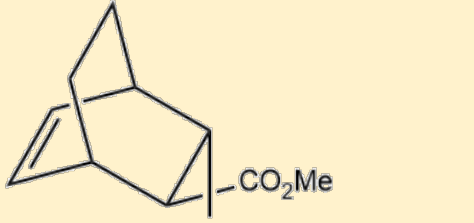
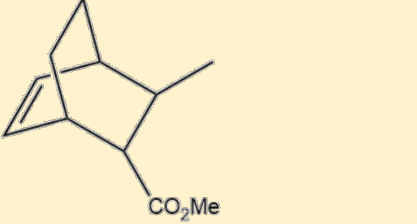
3ue22	 <p>Chemical structure of a bicyclic molecule (bicyclo[2.2.1]heptane derivative) with a CO_2Me group and an ethyl group.</p>
3va11	 <p>Chemical structure of a bicyclic molecule (bicyclo[2.2.1]heptane derivative) with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3va12	 <p>Chemical structure of a bicyclic molecule (bicyclo[2.2.1]heptane derivative) with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3va21	 <p>Chemical structure of a bicyclic molecule (bicyclo[2.2.1]heptane derivative) with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3va22	 <p>Chemical structure of a bicyclic molecule (bicyclo[2.2.1]heptane derivative) with a CO_2Me group and a Br atom.</p>

3vb1	 <p>Chemical structure of a cyclohexene derivative with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3vb2	 <p>Chemical structure of a cyclohexene derivative with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3vc11	 <p>Chemical structure of a cyclohexene derivative with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3vc12	 <p>Chemical structure of a cyclohexene derivative with a CO_2Me group and a Br atom.</p>
3vc21	 <p>Chemical structure of a cyclohexene derivative with a CO_2Me group and a Br atom.</p>





3wd12	
3wd21	
3wd22	
3we11	
3we12	

3we21	
3we22	

ตารางแสดงพลังงานความเคาะ

Compound	ΔE_{steric} (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3aa	119.2969	124.5359	119.3123	124.5167
3ab	-2.09564008		34.80045347	
3ac	0.626018	39.74228	48.91145	38.1756
3ad	-10.9403	26.67571	11.36446	26.94702
3ae	98.383	96.12555	98.38105	99.85214
3ba	118.8991	124.1395	118.8471	124.2862
3bb	-3.203483784		33.54907346	
3bc	-0.32116	38.3972	47.36306	36.9089
3bd	-12.0335	25.43516	10.26986	25.77867
3be	97.78104	95.7661	97.79105	99.46306
3ca	118.8069	123.9864	118.8204	124.2862
3cb	-3.3922826		33.59645308	
3cc	-0.18767	36.62791	46.35644	37.08441
3cd	-10.9403	25.48588	10.17389	25.5013

3ce	97.86957	95.43405	97.85815	99.14275
3da	146.6265	135.6338	146.6596	140.3234
3db	13.87340762		41.56672622	
3dc	18.4432	46.41473	85.20285	61.95113
3dd	4.717113	31.44355	13.77795	31.64947
3de	112.0307	98.3976	128.7171	106.1186
3ea	122.0411	126.5826	121.9869	127.3885
3eb	-0.40555512		36.21328149	
3ec	2.968305	40.96025	49.82459	39.49816
3ed	-9.27594	28.10592	11.7773	28.36509
3ee	101.0239	98.25617	100.9807	102.1205
3fa	121.6178	125.9061	121.6635	126.7339
3fb	-0.832800096		36.23450274	
3fc	2.630711	40.76608	49.96639	39.42615
3fd	-9.64982	28.00511	11.33492	28.4282
3fe	100.6714	97.77617	100.6235	101.7783
3ga	150.5015	140.9112	150.4811	145.766
3gb	17.4667356		45.67041434	

3gc	21.71128	51.23867	92.18138	65.58065
3gd	8.534481	37.4208	18.32213	54.77551
3ge	132.6629	103.034	132.5806	109.4981
3ha	119.2213	123.659	119.2682	124.5882
3hb	-2.35452508		34.33874907	
3hc	1.00662	39.18977	48.01717	37.52611
3hd	-11.2368	26.13777	10.44644	26.49844
3he	98.20276	95.47922	98.20169	99.46067
3ia	141.6812	145.8318	141.6813	146.4599
3ib	17.42306719		54.74903746	
3ic	19.76401	59.68135	68.10961	58.18287
3id	8.553255	46.77273	30.75747	47.00922
3ie	119.8158	117.158	120.1477	121.1257
3ja	122.4967	126.6646	122.5407	127.831
3jb	-0.950642456		36.63725039	
3jc	1.304441	41.82339	51.27606	40.38637
3jd	-9.91127	28.67681	12.85668	28.95507
3je	101.6246	98.38012	101.654	102.3538

3ka	137.3259	142.6473	137.3644	142.857
3kb	14.93660386		51.68156714	
3kc	17.72253	56.55122	64.99012	55.21836
3kd	6.11851	43.56856	27.61347	43.99091
3ke	116.2302	114.2829	116.0823	117.9092
3la	147.9799	153.515	148.1749	153.6482
3lb	39.48544982		76.12025675	
3lc	42.79631	81.09245	90.31075	79.84898
3ld	30.95403	52.16904	52.16904	68.64427
3le	127.1333	125.1037	127.1118	128.6351
3ma	142.0366	133.7598	118.1829	129.2446
3mb	-15.15374509		48.57232378	
3mc	-4.49316	24.81794	69.63194	23.47091
3md	-17.1153	11.87199	-1.19342	12.19995
3me	80.06452	82.35343	101.8299	82.5893
3na	151.4511	159.4027	151.4439	156.7129
3nb	42.97484306		77.85570046	
3nc	45.86151	82.87347	85.77345	81.52717

3nd	34.29983	70.0541	56.75296	69.98114
3ne	124.6027	128.7958	124.7225	131.393
3oa	152.6871	158.7347	152.6725	157.3955
3ob	41.30858598		77.63012846	
3oc	44.63237	83.19293	88.2147	81.85212
3od	32.65933	69.81816	55.31122	70.10085
3oe	127.1548	128.6994	127.2774	133.7076
3pa	100.0869	105.5009	100.0836	99.79107
3pb	0.222952808		28.84978039	
3pc	3.919048	37.57127	28.61318	31.89167
3pd	-5.86234	20.47769	14.59441	20.06741
3pe	73.21671	83.35171	73.22039	74.17266
3qa	134.3668	140.0698	132.733	133.169
3qb	30.92353815		60.56906095	
3qc	34.76207	67.35398	57.73084	63.58057
3qd	28.01181	52.1924	48.53405	52.22752
3qe	106.9452	114.805	106.7246	107.7906
3ra	133.6698	133.6432	128.2105	130.3404

3rb	25.16395672		66.32414877	
3rc	38.02083	60.31151	63.33693	57.47152
3rd	16.36914	56.17104	45.2102	57.5864
3re	110.5685	117.2172	102.5896	103.5792
3sa	131.5237	131.0141	122.6244	123.0557
3sb	30.2861727		50.25762642	
3sc	34.56818	61.51026	47.52589	63.72378
3sd	17.76472	41.73572	43.32047	41.61094
3se	96.97563	104.4715	96.51876	97.61051
3ta	128.3607	128.7569	128.36	137.748
3tb	35.88633954		64.69602885	
3tc	44.9071	78.87013	66.90555	62.5768
3td	24.47106	56.54452	45.87766	56.34002
3te	118.8374	106.1112	102.9897	110.1881
3ua	121.4472	124.14	128.7934	120.8428
3ub	23.90407901		46.81964199	
3uc	21.69528	54.00973	50.37057	50.61173
3ud	15.23161	38.42546	32.06196	38.08568

3ue	94.62052	94.29269	106.8479	95.22714
3va	127.7615	119.0992	118.112	117.823
3vb	22.74066342		44.3631612	
3vc	31.96696	52.04313	47.64005	48.30713
3vd	14.31446	36.22801	36.51368	36.23933
3ve	101.7553	90.86064	92.99102	97.35166
3wa	115.7922	119.9407	115.798	116.3631
3wb	11.37445504		40.70882213	
3wc	14.74432	47.56773	38.38103	43.07692
3wd	2.471916	32.0951	25.42362	31.83898
3we	88.13945	90.13546	88.08217	90.35532

ตารางแสดงพลังงานทางไฟฟ้าสถิต

Compound	$\Delta E_{\text{electrostatic}}$ (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3aa	5.756608044	5.7652656	36.6374138	36.7339467
3ab	6.161236973		39.47685664	
3ac	6.130485392	6.15190081	39.0273455	39.3170712
3ad	6.046698795	6.06516024	38.650735	38.7408205
3ae	4.521542334	4.5290211	28.8595934	28.8737923
3ba	4.439302781	4.44024342	38.0042273	38.2178114
3bb	4.750437651		40.75361395	
3bc	4.72632455	4.74358331	40.2956553	40.5955967
3bd	4.662003667	4.67673039	39.9104657	40.0042839
3be	3.486397681	3.48965241	29.8044144	29.8040286
3ca	4.736739561	4.73792605	37.5006088	37.4729267
3cb	5.067020011		40.21303303	
3cc	5.041828423	5.06127013	39.7445656	40.0573751
3cd	4.972562784	4.98967768	39.3981042	39.4661279
3ce	3.717950007	3.72455794	29.4094569	29.4176437
3da	4.975288316	4.95369504	36.7893708	36.688318
3db	5.316981498		39.42503138	
3dc	5.292164807	5.29410889	38.9955582	39.3553365
3dd	5.220730381	5.21604188	38.6598514	38.7339542
3de	3.886832841	3.89093134	28.8362703	28.8396265
3ea	5.803547686	5.8093672	36.0636931	36.0487696
3eb	6.208505228		38.4031249	
3ec	6.18014537	6.19861089	37.9775381	38.2610085
3ed	6.091691524	6.11121169	37.6027004	37.6920649
3ee	4.554983943	4.56322738	28.0876307	28.0849041
3fa	7.040561797	7.0471229	35.22733	35.204262
3fb	7.531674188		37.3881408	
3fc	7.494229205	7.52065719	37.3479578	37.6304024
3fd	7.394176062	7.41305968	36.985612	37.0703501
3fe	5.527511654	5.53511119	27.623816	27.6164882
3ga	8.674546437	8.62734512	34.2069411	34.1086277

3gb	9.267136552		36.65146203		3je	6.051704524	6.06222349	26.8597027	26.866483
3gc	9.220686982	9.23066418	36.2555908	36.5770314	3ka	3.144209071	3.14730042	39.335486	39.2829818
3gd	9.097710435	9.09890338	35.9295435	36.0345406	3kb	3.364732519		42.16126712	
3ge	6.799452907	6.78410644	26.8243935	26.8292519	3kc	3.349537959	3.35879721	41.7043958	42.0126961
3ha	6.43861601	6.44387145	36.2286053	36.1981333	3kd	3.303457068	3.31174326	41.2963181	41.3847012
3hb	6.887218196		38.83633203		3ke	2.469043363	2.47195712	30.8345422	30.8443225
3hc	6.854412043	6.87538387	38.4064227	38.6913409	3la	4.093588519	4.0978501	37.5451146	37.5193216
3hd	6.760909352	6.77942157	38.0238797	38.1149958	3lb	4.379890147		40.24584663	
3he	5.053132875	5.06093188	28.3980065	28.4029691	3lc	4.359284632	4.37368399	39.8042964	39.7007311
3ia	6.967594803	6.97337091	37.2151107	37.1890688	3ld	4.300353484	4.30184658	39.4222658	39.5006731
3ib	7.453717059		39.90436256		3le	3.214579176	3.21845608	29.4312545	29.4343017
3ic	7.418698407	7.44261901	39.4518207	39.7488544	3ma	5.742409438	5.69487546	37.4478913	37.4241485
3id	7.315342528	7.33628248	39.0672634	39.1552198	3mb	6.119941338		40.18696017	
3ie	5.469092787	5.47668156	29.1765172	29.1867156	3mc	6.086699524	6.11289966	39.7726411	40.1085013
3ja	7.711131263	7.71792115	34.2577618	34.2357676	3md	6.019520959	6.02520698	39.4235507	39.5190863
3jb	8.2465504		36.73692458		3me	4.481465036	4.51368798	29.4205822	29.4428635
3jc	8.209796871	8.23545754	36.3183828	36.5925568	3na	0.108798551	0.10901037	35.4199643	35.328866
3jd	8.097434009	8.11912599	35.9646104	36.0467683	3nb	0.116583928		37.89953179	

3nc	0.115899531	0.11624854	37.6495671	37.7962463	3ra	8.625245676	8.63194281	49.8676506	49.7666807
3nd	0.114355898	0.11459819	37.1768678	37.2364171	3rb	9.265376874		53.47502193	
3ne	0.085420177	0.08545666	27.7950585	27.7774112	3rc	9.215164976	9.21081512	53.1194448	53.2648887
3oa	1.203272213	1.20508972	36.3088295	36.2291819	3rd	9.09012238	9.09370288	52.4670149	52.4394954
3ob	1.286932084		38.88377109		3re	6.771252066	6.79114685	39.1146103	39.1211911
3oc	1.281079648	1.28538512	38.4969374	38.7548936	3sa	9.149210956	9.15613902	48.8135011	48.7605713
3od	1.263645204	1.26713672	38.1183137	38.2046919	3sb	9.825658496		52.34236035	
3oe	0.944532647	0.94567719	28.4845597	28.4672231	3sc	9.772606292	9.78473382	52.0177674	52.1072365
3pa	11.86121352	11.8485285	39.4853818	39.4593272	3sd	9.63987228	9.64620106	51.3129153	51.363432
3pb	12.7425328		42.38913671		3se	7.191943288	7.20365207	38.3320522	38.2916073
3pc	12.67888466	12.6997994	42.1556154	42.2455856	3ta	9.033428864	9.0452683	49.4332	49.3257434
3pd	12.45932583	12.5100467	41.5745832	41.6154993	3tb	9.688466846		52.94933048	
3pe	9.321941012	9.40417857	31.0011599	31.0029641	3tc	9.642360411	9.63055122	52.4441573	52.7623952
3qa	9.119457205	9.13799042	49.5197437	49.467636	3td	9.488674057	9.51226874	51.828201	51.9740857
3qb	9.783823037		53.09161219		3te	7.094077422	7.09986836	38.7487675	38.7119405
3qc	9.728957028	9.74358493	52.7821099	52.8624991	3ua	9.192356497	9.20512308	50.0401723	49.910552
3qd	9.592724852	9.60538257	52.0559816	52.0792015	3ub	9.848859686		53.57556909	
3qe	7.162815855	7.17182668	38.8788309	38.8443542	3uc	9.804821492	9.81073999	53.2528445	53.3794123

3ud	9.671332277	9.67818917	52.5522505	52.571551
3ue	7.218277068	7.2207092	39.2515726	39.2231147
3va	10.62763523	10.6116223	46.5806702	46.6003855
3vb	11.37076482		50.0475348	
3vc	11.30357591	11.3496645	49.6412082	49.8331889
3vd	11.18523042	11.1911795	49.0789938	49.092195
3ve	8.350632899	8.33140736	36.5735191	36.6263313
3wa	9.529566807	9.54347644	49.0388776	49.0067631
3wb	10.1194942		52.59295092	
3wc	10.16696181	10.1831914	52.2622947	52.3322806
3wd	10.03670934	10.0393464	51.5308165	51.5730798
3we	7.489084562	7.4908327	38.5460894	38.4901538

ตารางแสดงพลังงานทางออร์บิทัล

Compound	$\Delta E_{\text{orbital}}$ (kJ/mol)			
	A type		B type	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
3aa	197.9373	37.41897	-197.937	-37.419
3ab	85.27164	85.34506	-4.32105	-4.32477
3ac	4.023986	2.961796	-235.642	-173.441
3ad	72.42686	51.65214	-6.09762	-4.3486
3ae	-0.09642	3.36404	1.035081	-36.1118
3ba	3.134545	3.134503	-2.70174	-2.7017
3bb	3.389653	3.392188	-2.90161	-2.90378
3bc	6.986503	5.280275	-6.01504	-4.54606
3bd	3.033102	2.184513	-2.63517	-1.89791
3be	-0.00892	5.280333	0.007589	-4.4933
3ca	3.045485	3.045424	-2.60189	-2.60184
3cb	3.295801	3.298343	-2.79661	-2.79877
3cc	6.890014	5.044046	-5.87968	-4.3044

3cd	3.01441	2.0168	-2.59585	-1.73676
3ce	-0.27602	5.435775	0.232822	-4.58507
3da	2.761368	3.369208	-2.36974	-2.89137
3db	2.988597	3.648307	-2.54727	-3.10956
3dc	6.323397	5.632574	-5.42043	-4.82825
3dd	2.751802	2.30748	-2.38034	-1.996
3de	-0.43731	5.906702	0.370519	-5.00462
3ea	2.739719	2.73974	-2.21535	-2.21536
3eb	2.960522	2.963332	-2.37741	-2.37966
3ec	6.051202	4.664564	-4.88647	-3.76673
3ed	2.459282	2.067247	-2.0052	-1.68555
3ee	0.161171	4.498747	-0.1286	-3.58948
3fa	2.700136	2.700159	-2.1869	-2.18692
3fb	2.917665	2.920648	-2.347	-2.34939
3fc	6.015803	4.549565	-4.8659	-3.67993
3fd	2.422173	2.012366	-1.97796	-1.64331
3fe	0.042852	4.629955	-0.03425	-3.7008
3ga	2.644793	2.644856	-2.15818	-2.15823

3gb	2.863573	2.866814	-2.32072	-2.32334
3gc	5.846199	4.536723	-4.76435	-3.69719
3gd	2.252625	2.115453	-1.85335	-1.74049
3ge	0.256815	4.383768	-0.20682	-3.53031
3ha	3.054674	3.054691	-2.52181	-2.52183
3hb	3.300695	3.303661	-2.70622	-2.70865
3hc	6.726852	5.224249	-5.54637	-4.30745
3hd	2.784695	2.328835	-2.31783	-1.9384
3he	0.296348	4.992648	-0.24146	-4.06788
3ia	2.393387	2.393438	-1.83882	-1.83885
3ib	2.588722	2.592264	-1.97551	-1.97821
3ic	5.488195	3.918167	-4.21033	-3.00586
3id	2.093738	1.79335	-1.62215	-1.38942
3ie	-0.15024	4.779465	0.113892	-3.62315
3ja	2.575664	2.575755	-1.96517	-1.96524
3jb	2.797776	2.801367	-2.11988	-2.1226
3jc	5.740168	4.441431	-4.37289	-3.3835
3jd	2.16148	2.175116	-1.66349	-1.67398

3je	0.384864	4.497534	-0.28961	-3.38441
3ka	3.48073	3.480664	-3.09285	-3.09279
3kb	3.768371	3.770576	-3.32527	-3.32722
3kc	7.667641	5.968855	-6.8061	-5.29819
3kd	3.421891	2.450231	-3.06462	-2.19441
3ke	0.24777	5.497504	-0.21737	-4.8231
3la	2.511886	2.511878	-2.16065	-2.16064
3lb	2.714573	2.716406	-2.31868	-2.32025
3lc	5.434456	4.362159	-4.66915	-3.74786
3ld	2.271253	1.833238	-1.9696	-1.58976
3le	0.225131	3.561932	-0.19113	-3.02402
3ma	2.455198	2.455252	-2.1422	-2.14224
3mb	2.660462	2.662507	-2.30476	-2.30653
3mc	5.178728	4.452848	-4.5134	-3.88078
3md	2.081598	2.104001	-1.83119	-1.8509
3me	0.874061	3.175087	-0.7526	-2.73387
3na	3.753189	3.753115	-3.19037	-3.19031
3nb	4.062449	4.064995	-3.4295	-3.43165

3nc	8.320739	6.37552	-7.06466	-5.41308
3nd	3.676229	2.572176	-3.15023	-2.20415
3ne	0.035875	6.047929	-0.0301	-5.07475
3oa	3.397774	3.397804	-3.00873	-3.00876
3ob	3.67346	3.676817	-3.22985	-3.2328
3oc	7.466907	5.847859	-6.60484	-5.17272
3od	3.12085	2.692905	-2.7859	-2.40389
3oe	0.566516	5.635797	-0.49515	-4.92587
3pa	-0.25565	-0.25582	0.228983	0.229137
3pb	-0.17824	-0.17969	0.158615	0.159914
3pc	-0.01669	-0.48038	0.014933	0.429867
3pd	0.270932	-0.81217	-0.24445	0.732773
3pe	-1.06369	0.261094	0.94158	-0.23112
3qa	-1.90394	-1.90465	1.549576	1.550158
3qb	-1.67285	-1.67447	1.3531	1.354408
3qc	-0.46469	-4.86615	0.377755	3.955785
3qd	0.785198	-4.63798	-0.64382	3.802919
3qe	-7.51216	5.701691	6.041631	-4.58556

3ra	-1.74933	-1.75002	1.431677	1.43224
3rb	-1.5181	-1.5195	1.234762	1.235906
3rc	-0.23221	-4.55739	0.189823	3.725485
3rd	0.85474	-4.40225	-0.70473	3.629655
3re	-7.25924	5.735218	5.87093	-4.63837
3sa	-1.93655	-1.93727	1.581211	1.5818
3sb	-1.70098	-1.7026	1.380285	1.381606
3sc	-0.49027	-4.92921	0.399838	4.020026
3sd	0.785383	-4.68328	-0.64605	3.852433
3se	-7.59048	5.73605	6.124414	-4.62816
3ta	-2.03972	-2.04043	1.653846	1.654426
3tb	-1.8265	-1.82834	1.471867	1.473348
3tc	-0.81143	-5.08885	0.657141	4.121252
3td	0.621599	-4.7542	-0.50776	3.883495
3te	-7.42953	5.397859	5.952908	-4.32503
3ua	-1.98025	-1.98097	1.608159	1.608747
3ub	-1.74606	-1.74773	1.409218	1.410566
3uc	-0.56938	-5.00889	0.461844	4.062884

3ud	0.754127	-4.73177	-0.617	3.871369
3ue	-7.61683	5.709132	6.112318	-4.58144
3va	-1.64581	-1.64646	1.255825	1.25632
3vb	-1.48151	-1.48382	1.123412	1.12517
3vc	-0.67512	-4.19688	0.514436	3.197979
3vd	0.55928	-4.18653	-0.4301	3.219521
3ve	-6.73341	3.785272	5.074373	-2.85262
3wa	-1.96476	-1.96546	1.582058	1.582628
3wb	-1.75101	-1.75268	1.401257	1.402596
3wc	-0.65684	-4.97082	0.528262	3.997751
3wd	0.677164	-4.67336	-0.54935	3.791297
3we	-7.33809	5.608307	5.838523	-4.46223

ตารางแสดงพลังงานอันตรกิริยา

Compound	Interaction energy (kJ/mol)			
	11	12	21	22
3aa	-72.8837	-67.6361	118.5307	123.8316
3ab	-0.255448575		69.9525444	
3ac	-228.885	-189.747	-85.5017	-95.9478
3ad	-10.9912	26.64325	45.6666	61.33925
3ae	102.8081	100.5582	91.12884	92.61413
3ba	120.6366	125.8781	154.1496	159.8023
3bb	-1.354659814		71.39890367	
3bc	-1.60987	37.12574	83.11266	72.95844
3bd	-10.0067	27.47672	48.28241	63.88504
3be	101.2585	99.24684	123.1022	124.7738
3ca	120.9417	126.1224	153.7192	159.1573
3cb	-1.121877397		71.01071436	
3cc	-1.02553	35.80949	81.7966	72.83738
3cd	-8.56356	27.87971	47.83523	63.23066

3ce	101.3115	98.88259	122.6825	123.9753
3da	149.232	138.2177	180.5576	174.1203
3db	16.64312204		77.88220061	
3dc	18.31494	46.28841	119.3702	96.47822
3dd	7.557499	34.27925	50.4418	68.38742
3de	115.4803	101.8512	152.5488	129.9536
3ea	125.6293	130.1766	155.8352	161.2219
3eb	3.425542222		72.23674216	
3ec	4.261982	42.27239	84.03539	73.99243
3ed	-5.18946	32.21192	47.69445	64.3716
3ee	105.4503	102.6908	125.4788	126.6159
3fa	126.4715	130.7663	154.7039	159.7513
3fb	4.351879054		71.27324914	
3fc	5.259039	43.42083	83.63441	73.37663
3fd	-4.23361	33.4402	46.67722	63.85524
3fe	106.1646	103.277	124.5465	125.694
3ga	157.0179	147.3804	182.5299	177.7164
3gb	24.41315421		79.99853207	

3gc	26.16762	55.70498	124.7398	98.46049
3gd	15.77884	44.66636	52.51119	89.06956
3ge	139.2556	109.6113	155.8746	132.797
3ha	123.1381	127.581	152.975	158.2645
3hb	1.826472608		70.46642824	
3hc	2.314665	40.51879	82.11614	71.91
3hd	-6.79371	30.59936	46.53193	62.67504
3he	103.0144	100.2987	122.5318	123.7958
3ia	146.81	150.9664	177.0575	181.8101
3ib	22.90127346		92.67518636	
3ic	22.97238	62.91364	104.5556	94.92586
3id	14.24645	52.48686	68.43532	84.77503
3ie	125.1346	122.4845	145.701	146.6892
3ja	128.2426	132.4174	154.8332	160.1016
3jb	5.176030763		71.251577	
3jc	5.141351	45.68596	84.21094	73.59543
3jd	-3.47732	35.13245	47.14731	63.32786
3je	107.3867	104.1527	125.1293	125.8359

3ka	137.3773	142.7017	173.6071	179.0472
3kb	14.97606614		90.51561824	
3kc	14.26597	53.10391	101.3963	91.93286
3kd	6.357347	43.81568	66.71538	83.1812
3ke	118.4819	116.5375	142.0937	143.9305
3la	149.9128	155.4522	183.5594	189.0069
3lb	41.54665916		114.0458563	
3lc	42.48645	80.79698	126.3672	115.8019
3ld	33.28478	54.50128	90.00154	106.5552
3le	130.1568	128.131	153.5191	155.0454
3ma	145.6368	137.3124	153.4885	164.5265
3mb	-11.33856344		86.45275231	
3mc	-2.91986	26.41744	105.5238	59.69863
3md	-12.927	16.06601	36.37924	49.86814
3me	83.79338	86.11452	128.5167	109.2983
3na	148.3695	156.3213	183.6735	188.8515
3nb	39.66192259		112.3235787	
3nc	38.91275	75.92506	118.0099	113.9103

3nd	31.26396	67.01846	91.72568	105.0134
3ne	124.6581	128.8511	147.4428	154.0956
3oa	150.8816	156.9311	185.9726	190.616
3ob	39.36566807		113.2810975	
3oc	39.3086	77.87347	121.5389	115.4343
3od	31.13707	68.2994	91.02565	105.9017
3oe	127.6042	129.1499	150.8361	157.2489
3pa	111.6924	117.0938	139.3131	138.9946
3pb	12.78725051		71.05922232	
3pc	16.58125	50.25438	70.28841	73.65688
3pd	6.352544	32.74329	55.35682	60.87074
3pe	81.47496	91.6922	103.9904	104.9445
3qa	141.5823	147.3039	180.3481	180.732
3qb	39.03450655		111.9862018	
3qc	44.02634	76.63287	105.6468	111.5769
3qd	36.96071	61.15396	95.95205	99.66874
3qe	106.5959	114.4647	141.0179	142.0494
3ra	140.5457	140.5258	176.3282	178.357

3rb	32.91123627		118.2796667	
3rc	47.00378	69.29012	111.899	106.179
3rd	24.75453	64.56001	93.27496	105.6236
3re	110.0805	116.7491	137.0658	138.062
3sa	138.7364	138.2337	169.5006	169.879
3sb	38.41085518		100.8973821	
3sc	43.85052	70.80473	94.61445	110.9018
3sd	26.75855	50.73587	89.9501	88.29109
3se	96.57709	104.0846	130.2227	131.274
3ta	135.3544	135.7624	175.7528	185.0334
3tb	43.74830688		115.8170227	
3tc	53.73804	87.68925	114.2609	110.2503
3td	33.45198	65.54903	92.95166	103.5599
3te	118.5019	105.7816	137.4135	144.575
3ua	128.6593	131.3649	176.8526	168.7723
3ub	32.00688368		98.64748541	
3uc	30.93072	63.25109	98.61453	98.98225
3ud	24.28594	47.48665	79.88244	85.92546

3ue	94.22196	93.89657	141.518	129.8688
3va	136.7433	128.065	163.0462	162.777
3vb	32.62992258		92.92687177	
3vc	42.59542	62.71767	93.08438	93.94344
3vd	25.0696	46.9891	81.40613	81.14499
3ve	103.3725	92.45863	126.7119	131.1254
3wa	123.3571	127.5195	162.8714	163.4044
3wb	19.74293886		91.54908929	
3wc	24.25443	57.09408	85.67251	90.43839
3wd	11.95927	41.58509	72.28107	78.7387
3we	88.29044	90.2882	122.166	124.3832