

การศึกษาการเกิดไฮโดรไลซิสของเบสของไตรอะซิทีนโดยระเบียบวิธีเคมีเอ็มพีริคัล และเดนซิตีฟังก์ชันนัล

ไกรวัน ปญญาอินทร์^{a,*}, ทวีธรรม ลิ้มปานภาพ^b จงกล จารุกัทราก^b และ ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย^b

Semiempirical and DFT Investigations of the Alkaline Hydrolysis of Triacetin

Kraiwan Punyain^{a,*}, Taweetham Limpanuparb^b, Jonggol Jarupathakorn^b
and Yuthana Tantirungrotechai^b

^aภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร อ.เมือง จ.พิษณุโลก 65000

^bศูนย์วิจัยด้านพลังงานทางเลือก และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ราชเทวี กรุงเทพฯ 10400

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Muang, Phitsanulok 65000, Thailand.

^bCenter Alternative Energy and Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand.

*Corresponding author. Email address: kraiwanp@nu.ac.th (P. Kraiwan)

Received 30 April 2007; accepted 4 December 2007

The results of this paper were presented in part at The Third Naresuan University Research Conference, Phitsanulok, Thailand during 28–29 September 2007

บทคัดย่อ

ระเบียบวิธีเดนซิตีฟังก์ชันนัล (density functional theory, DFT) B3LYP/6-31++G(d,p) และแบบจำลองเคมีเอ็มพีริคัล (semiempirical model) ชนิด RM1 และ PM6 ถูกนำมาศึกษาปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิทีนโดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โมเลกุลไตรอะซิทีนเป็นโมเลกุลแบบจำลองของสารกลุ่มไตรเอซิลกลีเซอไรด์ที่พบในน้ำมันพืช โดยทำการศึกษาลำดับขั้นตอนของการเกิดไฮโดรไลซิสในแต่ละขั้นตอนของการไฮโดรไลซิสรวมถึงศึกษาแต่ละวิถีทางย่อยที่เป็นไปได้ เมื่อพิจารณาในทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่า การเกิดไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊สคายพลังงานประมาณ 40–43 kcal/mol สำหรับระเบียบวิธีเดนซิตีฟังก์ชันนัล โดยขั้นตอนย่อยจากไตรอะซิทีนเป็นไดอะซิทีนคายพลังงานมากกว่าขั้นตอนย่อยไดอะซิทีนเป็นโมนอะซิทีน และ ขั้นตอนย่อยโมนอะซิทีนเป็นกลีเซอไรด์ตามลำดับ โดยขั้นตอนการสลายไตรอะซิทีนเป็นไดอะซิทีน ควรเลือกเกิดที่ตำแหน่งกลางของหมู่กลีเซอรอล ขณะที่ขั้นตอนจากไดอะซิทีนเป็นโมนอะซิทีนควรเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกลางเช่นเดียวกัน พบว่า ระเบียบวิธีแบบจำลอง PM6 ให้ผลการทำนายแนวโน้มใกล้เคียงกับ B3LYP/6-31++G(d,p) ขณะที่การศึกษาระบบภายใต้แบบจำลองตัวทำละลาย CPCM มีการคายพลังงานประมาณ 26–29 kcal/mol และมีแนวโน้มการเลือกตำแหน่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันกับปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส

คำสำคัญ: ระเบียบวิธีเดนซิตีฟังก์ชันนัล; ระเบียบวิธีแบบจำลองเคมีเอ็มพีริคัล; ไตรอะซิทีน; ไฮโดรไลซิส; น้ำมัน

Abstract

The B3LYP/6-31++G(d,p) density functional theory and the recently developed RM1 and PM6 semiempirical models were used to investigate the alkaline hydrolysis of triacetin which is a model compound for triacylglycerols found in vegetable oil. The energies involved in each step of the hydrolysis including all possible pathways were calculated. From thermodynamics aspect, each step of the gas phase hydrolysis process releases the energy of about 40–43 kcal/mol when calculated with the B3LYP/6-31++G(d,p) method. The hydroxide anion prefers to hydrolyze triacetin at the middle position of the glycerol moiety. In the case of diacetin, the hydrolysis also occurs more favorably at the middle position. The results of PM6 semiempirical model qualitatively agrees well with those of B3LYP/6-31++G(d,p). When the solvent effect is included, the energies released in each step are reduced to 26–29 kcal/mol. The reaction pathways in the solution phase are similar to those in the gas phase.

Keywords: Density functional theory; Semiempirical model; Triacetin; Hydrolysis; Oil

บทนำ

ไตรเอซิลกลีเซอไรด์เป็นสารกลุ่มเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในไขมันและน้ำมัน มีการนำไตรเอซิลกลีเซอไรด์ไปแปรรูปเพื่อการใช้งาน เช่น ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl ester; FAME) เพื่อใช้เป็นน้ำมันไบโอดีเซล (Knothe et al., 2005) หรือ การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อเกิดเป็นกรดไขมันหรือเกลือของกรดไขมันเพื่อใช้เป็นสบู่ (Pinto et al., 2005)

ในทางปฏิบัติ พบว่า ทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและไฮโดรไลซิสที่เร่งโดยเบสของสารกลุ่มนี้เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วมาก และการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เมทานอลของน้ำมันจากดอกทานตะวัน (Vicente et al., 2005) ซึ่งพิจารณาพบว่ากลไกเกิดขึ้นผ่านสามขั้นตอนย่อย คือ การเปลี่ยนจากไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride, TG) เป็นไดกลีเซอไรด์ (diglyceride, DG) เป็นโมโนกลีเซอไรด์ (monoglyceride, MG) และเป็นกลีเซอรอล (glycerol, G) ตามลำดับ ในแต่ละขั้นตอนย่อยมีเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเกิดขึ้นหนึ่งโมเลกุล จากผลการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดังกล่าว Vincente และคณะ (2005) ได้ทำการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอน ซึ่งแนวโน้มที่พบ คือ ค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ ปฏิกิริยา $TG \rightarrow DG < \text{ปฏิกิริยา } DG \rightarrow MG < \text{ปฏิกิริยา } MG \rightarrow G$

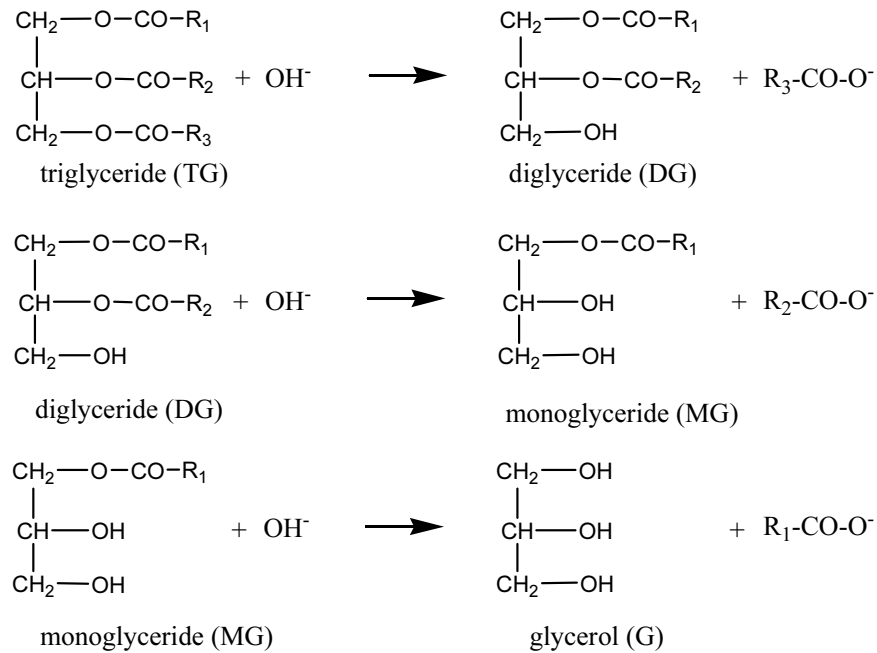
สังเกตว่ากลไกปฏิกิริยาย่อยที่เกิดขึ้นนั้นควรมีความซับซ้อนกว่าที่แสดงข้างต้น เนื่องจากแต่ละขั้นตอนย่อยมีโอกาสดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ต่างกัน เช่น ขั้นตอนปฏิกิริยา $TG \rightarrow DG$ อาจเกิดผลิตภัณฑ์ได้สามชนิด คือ CH_3OCOR_1 , CH_3OCOR_2 และ CH_3OCOR_3 ซึ่งผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดเกิดจากกลไกเส้นทางปฏิกิริยา (reaction pathway) ที่ต่างกัน ซึ่งอาจมีค่าพลังงานกระตุ้นตลอดจนความเสถียรที่แตกต่างกัน ทางผู้วิจัยมีความสนใจศึกษาว่า การเกิดปฏิกิริยาในระดับโมเลกุล แต่ละขั้นตอนย่อยที่มีเส้นทางปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์แตกต่างกันมีความแตกต่างกันอย่างไร โดยมีขอบเขตการศึกษาไม่พิจารณาปัจจัยจากการแพร่ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

ผู้วิจัยพิจารณาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้เบส (alkaline hydrolysis) ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือของกรดไขมันเนื่องจากปฏิกิริยามีความซับซ้อนน้อยกว่ากรณีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในเบื้องต้นนี้ ได้พิจารณาโมเลกุลไตรอะซิทีน (triacetin) ที่มีหมู่ $R_1=R_2=R_3=$ หมู่ CH_3 เป็นโมเลกุลต้นแบบ เพื่อความสะดวกในการคำนวณ และเพื่อลดจำนวนกลไกย่อยที่ต้องพิจารณา ทางผู้วิจัยทำการคำนวณพลังงานของสารเสถียรที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยระเบียบวิธีเดนซิตีฟังก์ชันนัล (density functional theory) โดยวิธี B3LYP/6-31++G (d, p) และ ระเบียบวิธีแบบจำลองเคมีเอ็มพีริคัล (semiempirical model) RM1 (Rocha et al., 2006) และ PM6 (Stewart, 2007a) ซึ่งได้รับการพัฒนาขึ้นใหม่ในโปรแกรม mopac2007 (Stewart, 2007b) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้พิจารณาผลของตัวทำละลายต่อปฏิกิริยาเพื่อเลียนแบบปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรูปสารละลาย โดยการศึกษาโดยวิธี B3LYP/6-31++G (d, p) และ ใช้แบบจำลอง CPCM

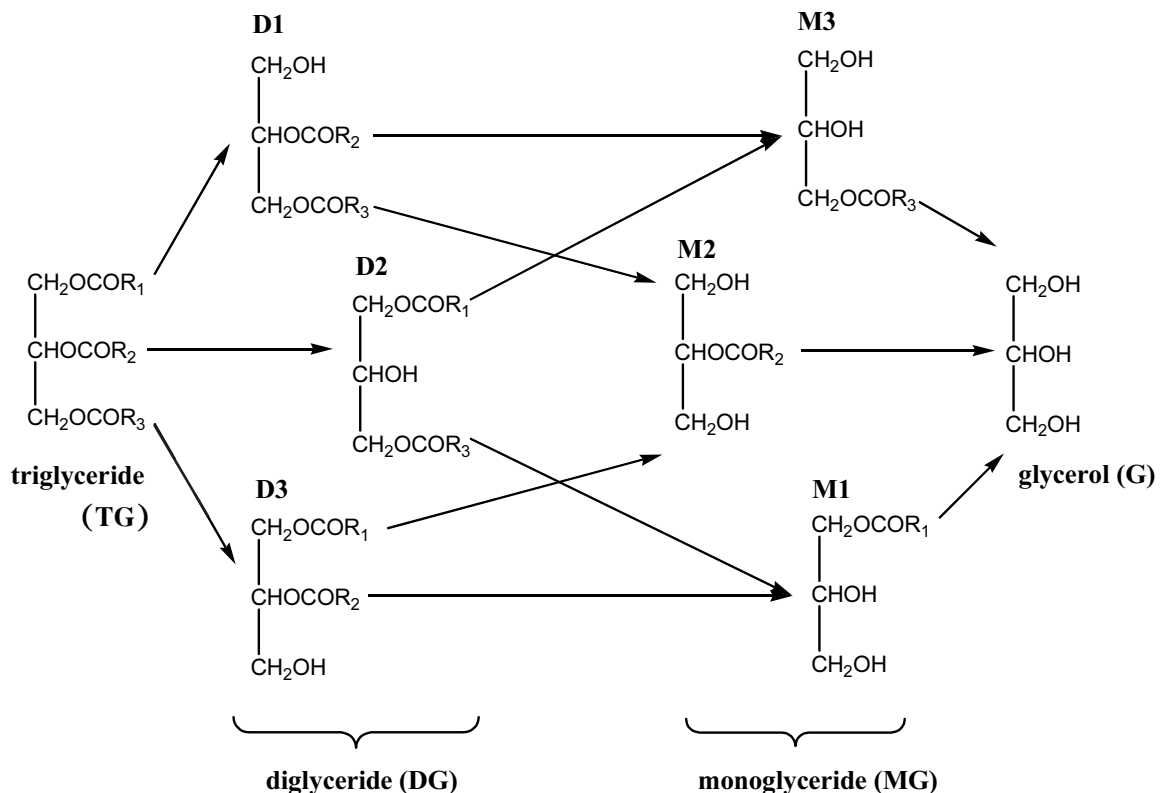
กลุ่มแรกที่ศึกษากระบวนการไฮโดรไลซิสในโมเลกุลเอทิลอะซิเตตโดยไฮดรอกไซด์ไอออนอย่างเป็นระบบได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาในเชิงจลนศาสตร์ โดยพิจารณาขั้นตอนย่อยของกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสถานะแก๊ส (Zhan et al., 2000a) และ ในสถานะสารละลายโดยใช้แบบจำลองตัวทำละลาย (Zhan et al., 2000b) การศึกษากลไกการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง อะซิเตต อินอลเลต (acetate enolate) กับแอลกอฮอล์เพื่ออธิบายผลการทดลองเชิงจลนศาสตร์ในสถานะแก๊ส (Chen & Braumann, 2005) โดยศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง รวมถึง ศึกษากลไกที่แข่งกันกับการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น การถ่ายเทโปรตอน เป็นต้น

วัตถุประสงค์และวิธีการ

เนื่องจากโมเลกุลกลุ่มไตรเอซิลกลีเซอไรด์มีหมู่คาร์บอกซิเลตที่เกิดการไฮโดรไลซิสได้ 3 หมู่ ทำให้การเกิดไฮโดรไลซิสด้วยไฮดรอกไซด์จากไตรกลีเซอไรด์ จนถึงที่สุดเป็นกลีเซอรอลและเกลือของกรดไขมันมีปฏิกิริยาขั้นตอนย่อยเป็นดังนี้ $TG \rightarrow DG$, $DG \rightarrow MG$ และ $MG \rightarrow G$ ตามรูปที่ 1-2



รูปที่ 1 การเกิดไฮโดรไลซิสของไตรเอซิลกลีเซอรอลโดยไอออนไฮดรอกไซด์ แสดงตามขั้นตอนย่อยของการเปลี่ยนแปลงจากไตรกลีเซอไรด์ เป็นไดกลีเซอไรด์ เป็นโมโนกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล ตามลำดับ กรณีของไตรอะซิทีนที่ศึกษา หมู่ $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 =$ หมู่ CH_3 โดยตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนย่อยที่แสดงในรูปเป็นเพียงการยกตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรไลซิส



รูปที่ 2 การจำแนกขั้นตอนย่อยและเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่เป็นไปได้และสารที่เกี่ยวข้องทั้งหมดของการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิทีน โดยไอออนไฮดรอกไซด์ โดยกรณีไตรอะซิทีนหมู่ $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 =$ หมู่ CH_3

โดย D1, D2, D3 แทนไดกลีเซอไรด์ที่มีหมู่ R_1 , R_2 , R_3 ถูกไฮโดรไลซ์ตามลำดับ ส่วน M1, M2, M3 แทนโมโนกลีเซอไรด์ที่ยังคงมีหมู่ R_1 , R_2 , R_3 ตามลำดับ เราเขียนแทนเส้นทางปฏิกิริยาย่อยด้วยสัญลักษณ์สารตั้งต้น→ผลิตภัณฑ์ เช่น $D1 \rightarrow M2$ ซึ่งหมายถึง ไดกลีเซอไรด์ที่มีหมู่ R_1 ถูกไฮโดรไลซ์ทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ให้ผลิตภัณฑ์ คือ R_3-COO^- และ โมโนกลีเซอไรด์ที่มีหมู่ R_2 เป็นต้น และในกรณีของโมเลกุลไตรอะซิดินที่ศึกษานั้น หมู่ $R_1 = R_2 = R_3 =$ หมู่ CH_3

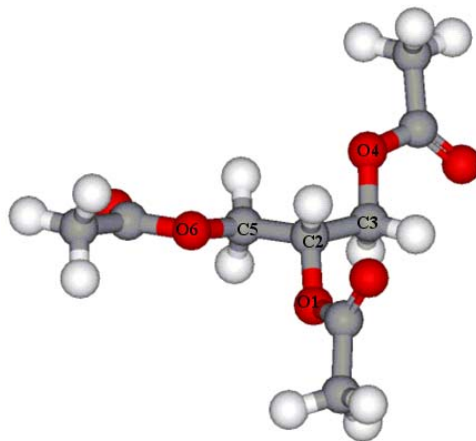
ผู้วิจัยคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของสปีชีส์ที่เกี่ยวข้อง ด้วยระเบียบวิธีเดนซิติฟังก์ชันัล ที่ใช้ ฟังก์ชันัลอิเล็กซ์เชนจ์-คอร์เรลชัน (exchange-correlation functional) ชนิด B3LYP ร่วมกับเบสิตเซต (basis set) 6-31++G(d,p) และระเบียบวิธีแบบจำลองเคมีเอ็มพีริคัล RM1 และ PM6 หลังจากได้โครงสร้างเสถียรที่สุดแล้ว ผู้วิจัยทำการคำนวณความถี่ของการสั่น เพื่อทดสอบการเป็นโครงสร้างเสถียรซึ่งควรมีความถี่ของการสั่นทั้งหมดเป็นบวก จากนั้นทำการคำนวณพลังงานของสปีชีส์และพลังงานที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาตามเส้นทางต่างๆ โดยในระเบียบวิธีเดนซิติฟังก์ชันัล พลังงานที่รายงานเป็นผลรวมของพลังงานอิเล็กโทรนิคส์และพลังงานการสั่นซีโรพอยท์ (zero-point vibrational energy) ที่อุณหภูมิ 0 เคลวิน ขณะที่แบบจำลอง RM1 และ PM6 รายงานค่าพลังงานในรูปค่าความร้อนการเกิดสาร (heat of formation) ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

นอกจากการคำนวณในสถานะแก๊ส ทางผู้วิจัยใช้แบบจำลองตัวทำละลาย CPCM ที่ปรับปรุงโดย Barone และคณะ (1997) เพื่อพิจารณาผลของปฏิกิริยาในตัวทำละลายน้ำ โดยพิจารณาเฉพาะกรณีของระเบียบวิธีเดนซิติฟังก์ชันัล เท่านั้น ในกรณีแบบจำลอง CPCM พลังงานที่รายงานเป็นผลรวมของ พลังงานอิเล็กโทรนิคส์ พลังงานการสั่นซีโรพอยท์ และ พลังงานโพลาริเซชันของตัวทำละลาย

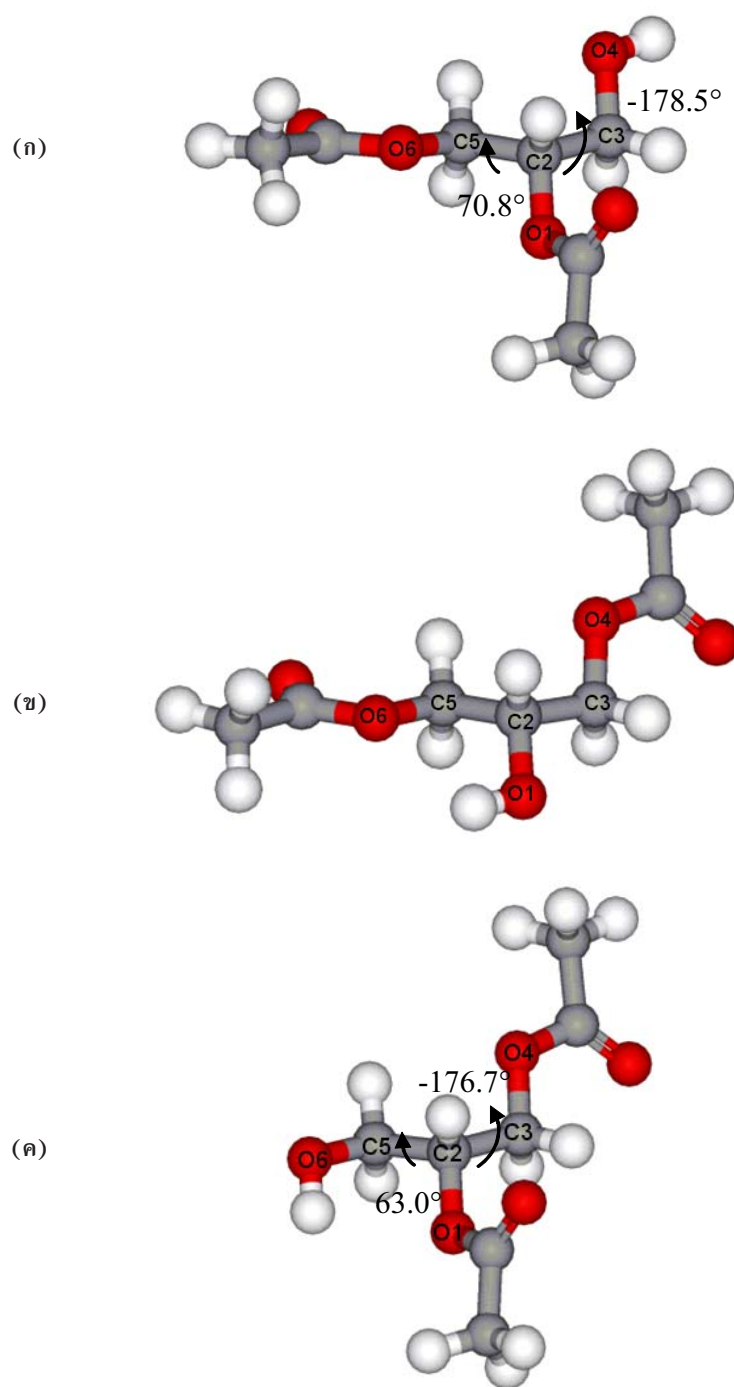
ทางผู้วิจัยใช้โปรแกรม Gaussian 03 (Frisch et al., 2004) สำหรับการคำนวณระเบียบวิธีเดนซิติ ฟังก์ชันัล และโปรแกรม Mopac2007 (Stewart, 2007b) สำหรับการคำนวณระเบียบวิธี RM1 และ PM6

ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

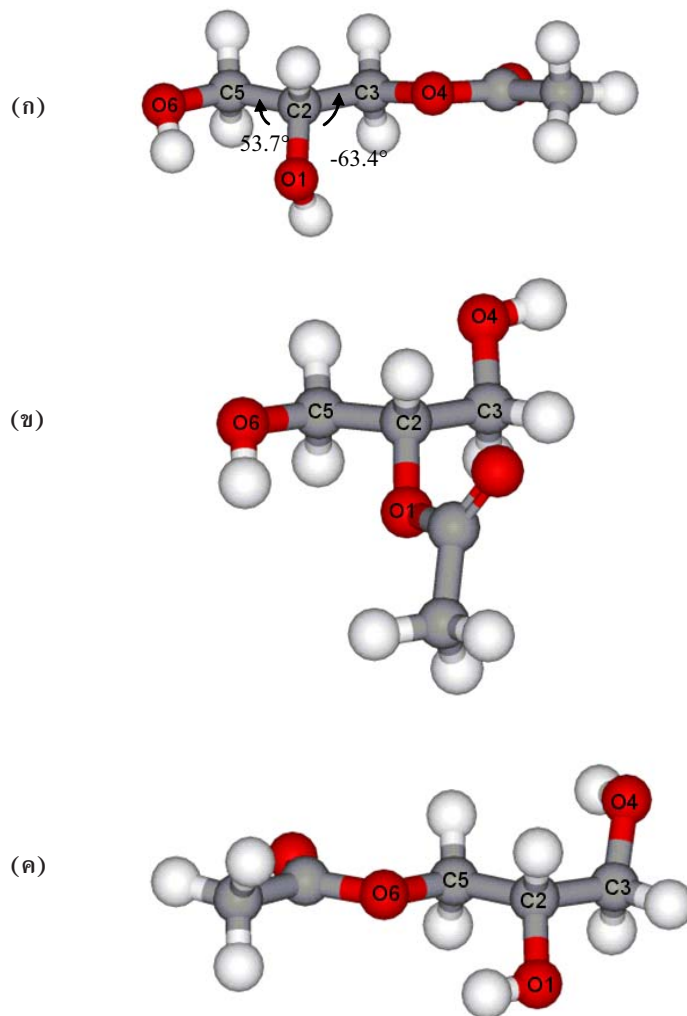
รูปที่ 3-5 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการหาโครงสร้างเสถียรที่สุดของโมเลกุลไตรอะซิดิน ไดอะซิดิน และโมโนอะซิดิน ตามลำดับ หากพิจารณามุมไดฮีดรัล (dihedral angle) แสดงการบิดตัวของกลุ่มอะตอมที่ยึดกับคาร์บอนของส่วนกลีเซอรอล โดยนิยามผ่านการทำมุมไดฮีดรัลของอะตอม O ตำแหน่งด้านข้างเทียบกับอะตอม O ตำแหน่งกลางของส่วนกลีเซอรอลในโมเลกุลไตรอะซิดิน พบว่า หมู่ $O-COCH_3$ ทั้งสองข้างทำมุมไดฮีดรัลกับอะตอม O ของหมู่กลางแตกต่างกัน โดยมีค่ามุมไดฮีดรัล $O1-C2-C3-O4$ เท่ากับ 175.5 และ $O1-C2-C5-O6$ เท่ากับ -70.5 องศา ตามลำดับ อาจกล่าวได้ว่าโมเลกุลมีโครงสร้างเป็นแบบทรานส์ (trans) และก๊อช (gauche) ที่ตำแหน่งทั้งสองนี้ตามลำดับ



รูปที่ 3 โครงสร้างของไตรอะซิดิน (TG) ที่ได้จากการคำนวณ B3LYP/6-31++G(d,p)



รูปที่ 4 โครงสร้างของไดอะซีนิน (DG) ชนิด (ก) D1 (ข) D2 (ค) D3 ที่ได้จากการคำนวณ B3LYP/6-31++G(d,p)



รูปที่ 5 โครงสร้างของโมโนอะซิโตน (MG) ชนิด (ก) M1 (ข) M2 (ค) M3 ที่ได้จากการคำนวณ B3LYP/6-31++G(d,p)

เมื่อเกิดไฮโดรไลซิส พบว่า ไดอะซิโตนและโมโนอะซิโตนมีโครงสร้างที่มุมไดฮีดรัลไม่ต่างจากเดิมมากนัก ยกเว้นกรณี M1 ที่มีค่ามุมไดฮีดรัลแสดงการเป็นโครงสร้างแบบก๊อช (gauche conformer)

ตารางที่ 1 แสดงพลังงานของปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรไลซิส สำหรับแต่ละขั้นตอนย่อย โดยพิจารณาแต่ละเส้นทางปฏิกิริยาย่อยต่างๆ ดังรูปที่ 2 ผลคำนวณในสถานะแก๊สที่ระดับ RM1, PM6 และ B3LYP/6-31++G (d, p) ให้ค่าพลังงานของปฏิกิริยาเป็นลบ ประมาณ 60-63, 48-50 และ 40-43 kcal/mol ตามลำดับ ค่าพลังงานจากระเบียบวิธี RM1 แตกต่างอย่างมากจากค่าที่ได้จากระเบียบวิธี PM6 และ B3LYP/6-31++G (d, p) นอกจากนี้ค่าพลังงานของปฏิกิริยาต่ำสุดในแต่ละขั้นตอนย่อยที่คำนวณจากระเบียบวิธี RM1 มีแนวโน้มแตกต่างอย่างมากจากกรณีที่คำนวณด้วยระเบียบวิธี PM6 และ B3LYP/6-31++G (d, p) ซึ่งค่าพลังงานจากระเบียบวิธี B3LYP/6-31++G (d, p) ควรเป็นค่ามาตรฐานที่ใช้เพื่อเปรียบเทียบคุณภาพของแบบจำลองเคมีเอ็มพีรีคัลได้ เพราะไม่มีการประมาณอินทิกรัล ดังนั้น ระเบียบวิธีแบบจำลอง PM6 จึงควรมีความถูกต้องมากกว่าระเบียบวิธี RM1

เมื่อเกิดการไฮโดรไลซิสของไตรอะซิโตนด้วยไฮดรอกไซด์ ผลทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา ซึ่งพิจารณาจากค่าพลังงานของปฏิกิริยาในตารางที่ 1 และ ตารางที่ 2 เสนอว่า ปฏิกิริยามีแนวโน้มเลือกเกิดที่หมู่ O-CO-CH₃ ณ ตำแหน่งกลางของกลีเซอรอลมากกว่าด้านข้าง ซึ่งควรดำเนินไปเพื่อลดผลทางสเตอริก (steric effect) ของหมู่ที่อยู่ใกล้เคียงกัน ส่วนพลังงานของการไฮโดรไลซิสที่ตำแหน่งด้านข้างของเส้นทางปฏิกิริยาย่อย TG→D1

และ $TG \rightarrow D3$ มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย โดยเส้นทางปฏิกิริยาย่อย $TG \rightarrow D3$ มีพลังงานต่ำกว่าเล็กน้อย เนื่องจากเป็นการเกิดไฮโดรไลซิสกำจัดกลุ่ม $CO-CH_3$ ที่ก่อกับหมู่เดียวกันที่ตำแหน่งกลาง

ตารางที่ 1 พลังงานของปฏิกิริยาในแต่ละเส้นทางปฏิกิริยาย่อยทั้งหมด จำแนกกลุ่มตามขั้นตอนย่อยของการเกิดไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊ส คำนวณโดยระเบียบวิธี RM1, PM6 และ B3LYP/6-31++G (d,p) เส้นทางปฏิกิริยาย่อยนิยามดังแสดงในรูปที่ 2

เส้นทางปฏิกิริยาย่อย	พลังงานของปฏิกิริยา (kcal/mol)		
	RM1	PM6	B3LYP/6-31++G (d,p)
ขั้นตอนย่อย $TG \rightarrow DG$			
$TG \rightarrow D1$	-63.11	-48.98	-41.38
$TG \rightarrow D2$	-63.41	-50.46	-43.38
$TG \rightarrow D3$	-63.69	-49.59	-41.99
ขั้นตอนย่อย $DG \rightarrow MG$			
$D1 \rightarrow M2$	-63.79	-49.11	-41.77
$D1 \rightarrow M3$	-62.54	-50.51	-42.58
$D2 \rightarrow M1$	-63.32	-48.00	-40.35
$D2 \rightarrow M3$	-62.24	-49.03	-40.58
$D3 \rightarrow M1$	-63.04	-48.87	-41.74
$D3 \rightarrow M2$	-63.20	-48.51	-41.17
ขั้นตอนย่อย $MG \rightarrow G$			
$M1 \rightarrow G$	-61.99	-47.76	-40.96
$M2 \rightarrow G$	-61.83	-48.12	-41.53
$M3 \rightarrow G$	-63.07	-46.73	-40.72

ตารางที่ 2 พลังงานของปฏิกิริยาในแต่ละเส้นทางปฏิกิริยาย่อยทั้งหมด จำแนกกลุ่มตามขั้นตอนย่อยของการเกิดไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊ส และสถานะสารละลายน้ำจำลองแบบด้วย CPCM คำนวณโดยระเบียบวิธี B3LYP/6-31++G (d,p)

ขั้นตอนของปฏิกิริยา	พลังงานของปฏิกิริยา (kcal/mol)	
	สถานะแก๊ส	สถานะสารละลายน้ำ
ขั้นตอนย่อย $TG \rightarrow DG$		
$TG \rightarrow D1$	-41.38	-27.45
$TG \rightarrow D2$	-43.38	-28.97
$TG \rightarrow D3$	-41.99	-27.21
ขั้นตอนย่อย $DG \rightarrow MG$		
$D1 \rightarrow M2$	-41.77	-26.93
$D1 \rightarrow M3$	-42.58	-27.94
$D2 \rightarrow M1$	-40.35	-26.61
$D2 \rightarrow M3$	-40.58	-26.42
$D3 \rightarrow M1$	-41.74	-28.37
$D3 \rightarrow M2$	-41.17	-27.17
ขั้นตอนย่อย $MG \rightarrow G$		
$M1 \rightarrow G$	-40.96	-26.23
$M2 \rightarrow G$	-41.53	-27.43
$M3 \rightarrow G$	-40.72	-26.41

ขั้นตอนการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิติกเป็นโมโนอะซิติกมีหกเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่เป็นไปได้สำหรับเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่เริ่มต้นด้วยไตรอะซิติกตัวเดียวกัน ระเบียบวิธี PM6 ทำนายเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่มีพลังงานต่ำกว่าสอดคล้องกับระเบียบวิธี B3LYP มากกว่าระเบียบวิธี RM1 เมื่อพิจารณาเส้นทางปฏิกิริยาย่อยทั้งหกเส้นทางปฏิกิริยาย่อย $D1 \rightarrow M3$ มีค่าต่ำสุดที่ -42.58 kcal/mol ซึ่งเป็นกระบวนการสูญเสียหมู่ $O-CO-CH_3$ จากตำแหน่งกลางเช่นเดียวกับปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิติกเป็นไตรอะซิติก ขณะที่การไฮโดรไลซิสของโมโนอะซิติกเป็นกลีเซอรอลให้ผลิตภัณฑ์ที่เหมือนกัน แต่เนื่องจากสารตั้งต้นมีพลังงานแตกต่างกัน ค่าพลังงานของปฏิกิริยาจึงมีค่าแตกต่างกัน จากข้อมูลของขั้นตอนนี้ทำให้ทราบว่า M2 เสถียรน้อยกว่า M1 และ M3 เนื่องจากมีพลังงานของปฏิกิริยา $M2 \rightarrow G$ ต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับแนวโน้มของปฏิกิริยาที่เลือกกำจัดหมู่ $O-CO-CH_3$ จากตำแหน่งกลาง หากพิจารณาพลังงานของปฏิกิริยาในขั้นตอนย่อย $TG \rightarrow DG$, $DG \rightarrow MG$ และ $MG \rightarrow G$ เมื่อเรียงลำดับขั้นตอนการเกิดไฮโดรไลซิสที่คายพลังงานมากที่สุดจนถึงต่ำสุดได้แก่ $TG \rightarrow DG > DG \rightarrow MG > MG \rightarrow G$ ตามลำดับ โดยเส้นทางปฏิกิริยาย่อยของการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิติกเป็นกลีเซอรอลซึ่งคายพลังงานมากที่สุด เป็นดังนี้ $TG \rightarrow D2$, $D1 \rightarrow M3$ และ $M2 \rightarrow G$

เมื่อพิจารณาเติมผลของตัวทำละลายน้ำโดยใช้แบบจำลอง CPCM พลังงานของปฏิกิริยามีค่าลดลงมาจากช่วง $40-43$ kcal/mol เหลือเพียง $26-28$ kcal/mol (ดังตารางที่ 2) ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ปฏิกิริยามีไอออนเกี่ยวข้อง ทำให้ไอออนเสถียรเพิ่มขึ้นจากการล้อมรอบของตัวทำละลาย โดยพบว่าผลที่ได้จากการพิจารณาตัวทำละลาย มีแนวโน้มเชิงคุณภาพเหมือนกับผลคำนวณในสถานะแก๊ส

สรุปผลการศึกษา

แต่ละขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊สมีการคายพลังงานอยู่ในช่วง $40-43$ kcal/mol เมื่อคำนวณด้วยระเบียบวิธีเดนซิติฟังก์ชันัล โดยแต่ละขั้นตอนมีเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่ต่างกัน เมื่อพิจารณาจากปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์โดยเปรียบเทียบค่าพลังงานของปฏิกิริยา พบว่า ไฮดรอกไซด์ไอออนมีแนวโน้มเลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับหมู่ $-CO-CH_3$ ของไตรอะซิติกที่ตำแหน่งกลางของส่วนกลีเซอรอล โดยคาดว่าเพื่อเป็นการลดผลทางสเตอริก ซึ่งการเกิดไฮโดรไลซิสของไตรอะซิติกเกิดขึ้นที่ตำแหน่งกลางเช่นเดียวกัน ผลการคำนวณบ่งชี้ว่า ตำแหน่งด้านข้างของไตรอะซิติกไม่ได้เท่าเทียมกันอย่างแท้จริง เนื่องจาก มันทำมุมไดฮีดรัลกับตำแหน่งกลางแตกต่างกัน เมื่อศึกษาผลทำนายที่ได้จากแบบจำลองเคมีเอ็มพีรีคัล แบบจำลอง RM1 และ PM6 ให้ผลที่แตกต่างกันทั้งในแง่พลังงาน ค่าความร้อนการเกิดสาร และ แนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาในเส้นทางปฏิกิริยาย่อยแบบจำลอง PM6 ให้แนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาในเชิงคุณภาพใกล้เคียงกับผลการคำนวณโดยระเบียบวิธี B3LYP/6-31++G (d, p) ขณะที่ แบบจำลอง RM1 ให้แนวโน้มที่แตกต่างไป ผลของแบบจำลองตัวทำละลาย CPCM ทำให้พลังงานของปฏิกิริยามีขนาดลดลงจากช่วง $40-43$ kcal/mol เป็น $26-28$ kcal/mol โดยมีแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาในเส้นทางย่อยที่เหมือนกัน ทำให้เราอาจศึกษาปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊สได้ ค่าพลังงานของปฏิกิริยาที่รายงานเป็นปัจจัยเชิงเทอร์โมไดนามิกส์ด้านพลังงาน ซึ่งการมีค่าลบมากแสดงถึงแนวโน้มการเกิดได้เองของปฏิกิริยา และหากพิจารณาปัจจัยเชิงเอนโทรปี สังเกตว่าการเกิดไฮโดรไลซิสทำให้เกิดการแยกตัวของโมเลกุลใหญ่ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของปฏิกิริยาควรเป็นค่าบวก ทำให้สรุปได้ว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรอะซิติกควรเกิดได้เองเมื่อพิจารณาปัจจัยทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยไฮดรอกไซด์มีแนวโน้มในการเลือกเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งกลางของสารกลุ่มอะซิติกในทุกขั้นตอน แม้ว่าพลังงานของปฏิกิริยาของเส้นทางปฏิกิริยาย่อยที่มีสารตั้งต้นชนิดเดียวกันจะมีขนาดใกล้เคียงกันก็ตาม และ ผลการคำนวณโดยระเบียบวิธีเคมีเอ็มพีรีคัล PM6 ให้การทำนายที่สอดคล้องกับระเบียบวิธี B3LYP/6-31++G (d, p) และ การคำนวณปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในสถานะแก๊สให้ผลทำนายเชิงคุณภาพ เช่นเดียวกับการคำนวณในตัวทำละลาย CPCM

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยโครงการพลวัตทางวิชาการจากสภามหาวิทยาลัยแห่งชาติ (หัวหน้าโครงการ รศ.ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร และ ศูนย์นวัตกรรมทางเคมี: โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและการวิจัยทางเคมี (PERCH-CIC) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ นายทวีธรรม ลิ้มปานภาพ ขอขอบคุณทุนสนับสนุนจากโครงการพัฒนาอัจฉริยภาพทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสำหรับเด็กและเยาวชน (JSTP) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และโครงการพัฒนาส่งเสริมผู้มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (โครงการ พสวท)

เอกสารอ้างอิง

- Barone, V., Cossi, M., & Tomasi, J. (1997). A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model. *The Journal of Chemical Physics*, 107, 3210-3221.
- Chen, X., & Brauman, J. I. (2005). Proton exchange and transesterification reactions of acetate enolates with alcohols in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 8553-8559.
- Frisch, M. J. G., Trucks, W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al. (2004). *Gaussian 03, revision b.7*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc.
- Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. Illinois, USA: AOCS, Press.
- Pinto, A. C., Guarieliro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., et al. (2005). Biodiesel: An overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330.
- Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M., & Stewart, J. J. P. (2006). RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *Journal of Computational Chemistry*, 27, 1101-1110.
- Stewart, J. J. P. (2007a). Feature of pm6 in mopac2007. Retrieved Jan 15, 2007, from <http://openmopac.net>
- Stewart, J. J. P. (2007b). Feature in mopac2007. Retrieved Jan 15, 2007, from <http://openmopac.net>
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., & Esteban, A. (2005). Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 5447-5454.
- Zhan, C.-G., Landry, D. W., & Ornstein, R. L. (2000a). Theoretical studies of fundamental pathways for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 1522-1530.
- Zhan, C.-G., Landry, D. W., & Ornstein, R. L. (2000b). Reaction pathways and energy barriers for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in water studied by a hybrid supermolecule polarizable continuum approach. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 2621-2627.