



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเรื่อง

การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรัลโดยใช้เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

Synthesis of hydroxymethylfurfural using resin as catalyst in biofuel process

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกรัฐ ศรีสุข

หัวหน้าโครงการวิจัย

ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจาก

งบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ปีงบประมาณ 2557

มหาวิทยาลัยบูรพา

คำนำ

งานวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูราลโดยใช้เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ นี้ เป็นงานวิจัยที่มุ่งหวังที่จะพัฒนากระบวนการสังเคราะห์ สารไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูราล ที่เป็นสารตั้งต้นในการการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ที่เป็นพลังงานทางเลือกทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยอาศัยความอุดมสมบูรณ์ของประเทศไทยที่มีชีวมวล (biomass) ปริมาณมาก การใช้เชื้อเพลิงชีวภาพนี้จะทำให้เกิดการหมุนเวียนทดแทนของคาร์บอน ลดปริมาณแก๊สเรือนกระจกในบรรยากาศของโลก รวมทั้งเป็นแนวทางในการผลิตสารอินทรีย์อื่น ทดแทนสารจากกระบวนการปิโตรเลียมอีกด้วย

ในการทำวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วง ต้องขอขอบคุณ คุณสิริพร คณินาย คุณโสภา เกิดแก้ว ที่ช่วยศึกษาวิจัยในขั้นต้นในการสังเคราะห์เรซิน ขอขอบคุณภาควิชาเคมี และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้การสนับสนุนสถานที่ และเครื่องมือวิทยาศาสตร์ และขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยบูรพาที่ให้การสนับสนุนงบประมาณวิจัย ผ่านงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ปีงบประมาณ 2557

สารบัญ

| | |
|--|----|
| คำนำ | ก |
| บทคัดย่อ | จ |
| บทนำ | 1 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย | 3 |
| งานวิจัยและเอกสารที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ | 4 |
| 2.2 การสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural | 7 |
| 2.3 การใช้เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 10 |
| วิธีการวิจัยและผลการวิจัย | 13 |
| 3.1 สารเคมี | 13 |
| 3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ | 14 |
| 3.3 วิธีการวิจัย | 15 |
| 3.4 ผลการวิจัย | 21 |
| อภิปรายและสรุปผลการวิจัย | 29 |
| 4.1 อภิปรายผลการวิจัย | 29 |
| 4.2 สรุปผลการวิจัย | 35 |
| เอกสารอ้างอิง | 36 |
| ประวัติผู้วิจัย | 38 |

สารบัญรูปภาพ

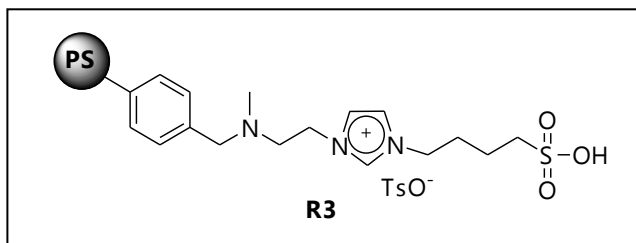
| | | หน้า |
|-------------|---|------|
| รูปที่ 2.1 | แผนภาพในการผลิตอัลเคนเหลวที่ได้จากชีวมวลใน biorefinery | 8 |
| รูปที่ 2.2 | ปฏิกิริยา dehydration ของ fructose | 9 |
| รูปที่ 2.3 | การสังเคราะห์ [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | 9 |
| รูปที่ 2.4 | กลไกการเกิดปฏิกิริยา dehydration ในการสังเคราะห์ HMF จาก fructose | 9 |
| รูปที่ 2.5 | การเตรียม supported ionic liquid | 10 |
| รูปที่ 2.6 | ปฏิกิริยา hydrolysis ของ propylene carbonate | 11 |
| รูปที่ 2.7 | การใช้ polystyrene supported ionic liquid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Aldol-type coupling | 11 |
| รูปที่ 2.8 | การสังเคราะห์ PS-CH ₂ Cl และ PS-CH ₂ -[SO ₃ H-pIM][HSO ₄] | 12 |
| รูปที่ 2.9 | ปฏิกิริยา esterification ระหว่างกรดและแอลกอฮอล์ | 12 |
| รูปที่ 3.1 | การสังเคราะห์ [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | 15 |
| รูปที่ 3.2 | การสังเคราะห์เรซิน R1 | 16 |
| รูปที่ 3.3 | การสังเคราะห์เรซิน R2 | 17 |
| รูปที่ 3.4 | การสังเคราะห์เรซิน R3 | 17 |
| รูปที่ 3.5 | การสังเคราะห์เรซิน R4 | 18 |
| รูปที่ 3.6 | สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural โดยใช้ [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| รูปที่ 3.7 | สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural โดยใช้ ionic resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 19 |
| รูปที่ 3.8 | สเปกตรัม ¹ H-NMR ใน DMSO ของ [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | 21 |
| รูปที่ 3.9 | สเปกตรัม ¹ H-NMR ใน CDCl ₃ ของ 2-furaldehyde | 25 |
| รูปที่ 3.10 | สเปกตรัม ¹ H-NMR ใน CDCl ₃ ของ Crude ที่มีสาร reference | 26 |
| รูปที่ 3.11 | สเปกตรัม ¹ H-NMR ใน D ₂ O ของ 5-hydroxymethylfurfural | 27 |
| รูปที่ 3.12 | สเปกตรัม ¹³ C-NMR ใน CDCl ₃ ของ 5-hydroxymethylfurfural | 28 |
| รูปที่ 4.1 | ionic resin 4 ชนิด ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา | 29 |
| รูปที่ 4.4 | การสังเคราะห์เรซิน R3 | 30 |
| รูปที่ 4.3 | การสังเคราะห์เรซิน R2 | 31 |
| รูปที่ 4.2 | การสังเคราะห์เรซิน R1 | 31 |
| รูปที่ 4.5 | การสังเคราะห์เรซิน R4 | 32 |

สารบัญตาราง

| | | หน้า |
|--------------|--|------|
| ตารางที่ 2.1 | ผลของปฏิกิริยา dehydration ของ fructose ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ | 10 |
| ตารางที่ 3.1 | ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จาก D(-)-fructose | 20 |
| ตารางที่ 3.2 | ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ 5-hydroxymethyl-furfural | 24 |
| ตารางที่ 3.3 | ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin และความเข้มข้นของ D(-)-fructose ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural | 27 |
| ตารางที่ 4.1 | ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural | 33 |
| ตารางที่ 4.2 | ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin และความเข้มข้นของ D(-)-fructose ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural | 34 |

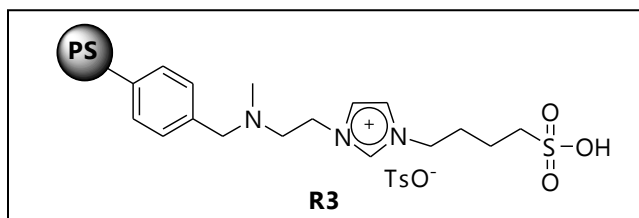
บทคัดย่อ

การศึกษาการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ซึ่งสามารถนำไปเกิดปฏิกิริยาเป็นอัลเคนเทลวเพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิง ในการสังเคราะห์ HMF โดยปฏิกิริยา dehydration ของ D-(-)-fructose โดยใช้ ionic resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถสังเคราะห์ HMF โดยใช้อัตราส่วนของ D-(-)-fructose ต่อ ionic resin ที่เหมาะสมคือ 1:4 (w/w) และ ionic resin ที่เหมาะสมคือ R3 ในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 51% และเรซินสามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้อย่างง่ายหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุด โดยการกรอง



ABSTRACT

Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a precursor for biofuel production process, was performed via dehydration reaction of D-(-)-fructose using ionic resin as a catalyst. As a result, 51% yield of HMF was obtained from D-(-)-fructose, at 100 °C for 24 h under nitrogen atmosphere when **R3** is used as the catalyst in DMF (D-(-)-fructose: ionic resin, 1:4 (w/w)). Resin can be easily separated from the reaction after the reaction terminated by simple filtration.



บทนำ

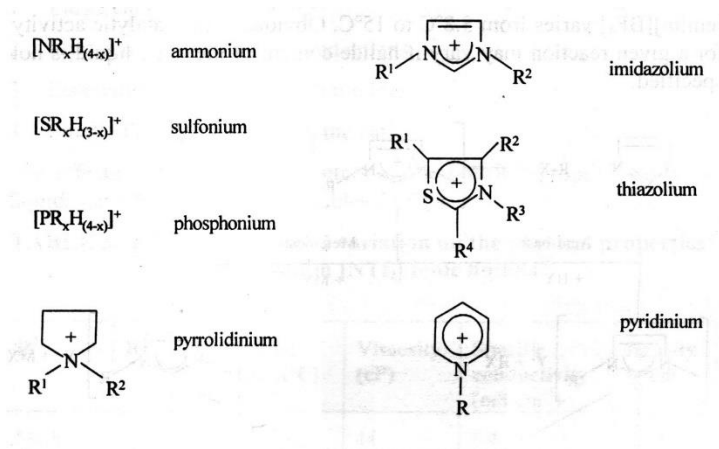
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

จากแนวโน้มการลดลงของแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลหรือน้ำมันปิโตรเลียมรวมทั้งก๊าซธรรมชาติ ส่งผลทำให้เกิดความขาดแคลนน้ำมันและราคาน้ำมันที่สูงขึ้นเป็นอย่างมาก นอกจากนี้เชื้อเพลิงนี้ยังเป็นการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซพิษอื่นๆสู่บรรยากาศของโลกส่งผลให้เกิดสภาวะโลกร้อน จึงมีความสำคัญที่จะต้องหาแหล่งพลังงานหรือเชื้อเพลิงทางเลือกอื่นที่จะมาทดแทน ที่เป็นทั้งแหล่งเชื้อเพลิงและแหล่งสารเคมีตั้งต้นที่มีความยั่งยืนส่งผลทำให้เศรษฐกิจและการดำเนินชีวิตของมนุษย์มีความมั่นคงต่อไป ในการนี้ชีวมวล (biomass) เป็นแหล่งผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) เชื้อเพลิงทางเลือกใหม่ที่ดี มีความเป็นไปได้ในประเทศไทย ซึ่งเป็นแหล่งการเพาะปลูกที่สำคัญของโลกอยู่ในเขตร้อนชื้น พืชในเขตนีเติบโตเร็ว ในแต่ละปีผลพลอยได้จากผลผลิตทางการเกษตร หรือวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรกรรม เช่น ฟางข้าว แกลบ กากอ้อย กากใยมะพร้าว เป็นต้น รวมทั้งหญ้าหรือวัชพืชต่างๆ เช่น ผักตบชวา มีจำนวนมาก ซึ่งบางชนิดเป็นภาระที่ถูกเผาทิ้งทำลายอย่างไร้คุณค่าและก่อให้เกิดมลภาวะ เช่นการเผาตอซังข้าว เป็นต้น นอกจากนี้การใช้ชีวมวลเหล่านี้จะไม่กระทบต่อการผลิตทางการเกษตรกรรมเพื่อเป็นอาหาร ตัวอย่างเช่น การผลิตเอทานอลที่ใช้น้ำตาลหรือแป้งมันสำปะหลัง และการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม เป็นต้น รวมทั้งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการใช้น้ำมันชีวภาพเป็นก๊าซที่มีการหมุนเวียนมาจากบรรยากาศเมื่อมีการปลูกพืชที่ทำให้ได้ชีวมวล

ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการพัฒนากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากชีวมวลที่เหลือใช้เหล่านี้ ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหลายขั้นตอน แต่ยังมีบางขั้นตอนยังไม่มีประสิทธิภาพหรือต้นทุนยังมีราคาสูง เพื่อเป็นพลังงานทางเลือกในรูปน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ที่จะทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดลงและราคาสูงขึ้นได้เป็นอย่างดี และทำให้ลดการขาดดุลทางเศรษฐกิจลดการนำเข้าน้ำมันในอนาคตอีกด้วย

ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) (Sanghi and Srivastava, 2003). เป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบเป็นไอออน (ion) โดยทั่วไปเกลือของโลหะ เช่น sodium chloride (NaCl) จะอยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้อง และสามารถเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิสูงมากที่ องศาเซลเซียส แต่ต่อมาในปี 1914 พบว่า ethylammonium nitrate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$) ซึ่งเป็นเกลือมีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง มีจุดเดือดที่ 12 องศาเซลเซียส นับว่าเป็นของเหลวไอออนิกที่อุณหภูมิต่ำเป็นครั้งแรก หลังจากนั้นคำว่า ของเหลวไอออนิกจะใช้สำหรับ ของเหลวไอออนิกที่มีจุดเดือดต่ำใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง

ในปัจจุบันมีของเหลวไอออนิกเป็นจำนวนมาก เกิดจากการจับคู่ระหว่างแคตไอออน (cation) และ แอนไอออน (anion) ที่แตกต่างกัน ตัวอย่างแอนไอออนได้แก่ Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , chloroaluminate $[\text{AlCl}_4]^-$, acetate $[\text{AcO}]^-$, trifluoroacetate $[\text{TA}]^-$, trifluoromethanesulfonate or triflate $[\text{OTf}]^-$, bis[(trifluoromethyl)sulphonyl]amide or bis(triflyl)amide $[\text{NTf}_2]^-$ เป็นต้น ส่วนแคตไอออนมีตัวอย่างดังรูป



ของเหลวไอออนิกนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์สารหลายปฏิกิริยา เช่น Diels-Alder reaction, alkylation, dealkylation, nucleophilic substitution, transition-metal-mediated catalytic reaction, hydroxylation เป็นต้น (Wasserscheid, 2000). และตัวอย่างนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ให้น้ำมันดีเซล เช่น acidic chloroaluminate ionic liquids (Deng, 2001) SO₃H-functionalized ionic liquids (Davis, 2004; Xing, 2005) นอกจากนี้ยังนำมาใช้ในการสังเคราะห์ HMF (Lansalot-Matras & Moreau, 2003; Tong, 2010) อีกด้วย ด้วยคุณสมบัติที่ดีของของเหลวไอออนิกนี้ได้มีผู้นำของเหลวไอออนิกไปยึดเกาะบนเม็ดพอลิเมอร์ที่เรียกว่า polymer-supported ionic liquid (PSIL) ในการประยุกต์ใช้เร่งปฏิกิริยา nucleophilic fluorination (Kim, 2004) ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์มากกว่า 98 และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ไม่น้อยกว่า 10 ครั้ง

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ HMF ได้มีการศึกษามาอย่างต่อเนื่อง เนื่องจาก HMF ยังสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารพอลิเมอร์ชนิดต่างๆได้อีกด้วย แต่ในขั้นตอนนี้ยังต้องใช้ตัวทำละลายร่วม เช่น DMSO หรือ DMF หรือ ionic liquid และยังต้องการขั้นตอนในสกัดแยกเฟอร์ฟูรอลด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น dichloromethane (Chheda & Dumesic, 2007; Tong, 2010) ทำให้เกิดการสิ้นเปลืองและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ polymer-supported ionic liquid ที่นำส่วนหมู่ฟังก์ชันของของเหลวไอออนิกมายึดเกาะบนเรซินซึ่งเป็นพอลิเมอร์ ด้วยพันธะเคมีให้ได้เรซินชนิดใหม่ ที่มีคุณสมบัติทั้งในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีของของเหลวไอออนิก กับการเป็นวัฏภาคของแข็งของเรซิน ให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในการสังเคราะห์ HMF แบบต่อเนื่องที่มีประสิทธิภาพและลดการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. เพื่อศึกษาการใช้เรซินในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรอล
3. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟอร์ฟูรอล

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

สังเคราะห์เรซินที่มีต้นแบบจากของเหลวไอออนิกที่มีความสามารถในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟออร์ฟูรัลประมาณ 5 ชนิด นำมาศึกษาในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีเมทิลเฟออร์ฟูรัลจากฟรักโทส และหาสภาวะที่เหมาะสมที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงสุด

งานวิจัยและเอกสารที่เกี่ยวข้อง

2.1 เชื้อเพลิงชีวภาพ

เชื้อเพลิงชีวภาพ หรือ Biofuel คือ เชื้อเพลิงที่ได้จากชีวมวล (Biomass) (ธราพงษ์, 2553) หรือ สารที่ได้จากพืชและสัตว์โดยมีพื้นฐานจากการสังเคราะห์แสง แล้วเก็บรวบรวมพลังงานจากดวงอาทิตย์เอาไว้ในรูปของพลังงานเคมี พืชเป็นพลังงานชีวภาพรูปแบบหนึ่งเพราะเป็นพลังงานที่เกิดขึ้นเองโดยกลไกของธรรมชาติที่เรียกว่ากระบวนการสังเคราะห์แสง (Photosynthetic Process) ซึ่งพืชจะเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ให้เป็นพลังงานสะสมในรูปของสารอินทรีย์ ที่เป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของพืช เมื่อคนหรือสัตว์กินพืชเป็นอาหาร ก็จะได้สารอินทรีย์จากสิ่งมีชีวิตทั้งหลายว่าชีวมวล (Biomass) และเมื่อนำสารอินทรีย์เหล่านั้นมาผ่านกระบวนการที่เหมาะสมสามารถเปลี่ยนชีวมวลเหล่านั้นให้เป็นพลังงานที่เป็นประโยชน์ได้ เชื้อเพลิงชีวภาพแตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (ถ่านหินและปิโตรเลียม) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงสิ้นเปลือง ตรงที่เชื้อเพลิงชีวภาพจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนที่สามารถฟื้นฟูหรือสร้างขึ้นใหม่ได้ ข้อดีอีกประการของเชื้อเพลิงชีวภาพคือสถานะที่หลากหลายของเชื้อเพลิงทั้งในสถานะที่หลากหลายของเชื้อเพลิง จึงสะดวกและสามารถใช้งานได้ตามวัตถุประสงค์ต่างๆ ที่สำคัญ คือ การเผาเชื้อเพลิงชีวภาพไม่ก่อให้เกิดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและยังก่อให้เกิดปริมาณก๊าซพิษน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่นเมื่อเทียบกันในอัตราต่อหน่วยรักษาสภาพแวดล้อมได้อย่างมาก ซึ่งสามารถแบ่งประเภทของพลังงานชีวภาพออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. ของแข็ง ได้แก่ ไม้ ชี้เลื่อย ฟางข้าว ชังข้าวโพด ขานอ้อย มูลสัตว์ ถ่าน เขา ชากสัตว์หรือเปลือกพืช เช่น แกลบข้าว ฝ้าย ถั่วลิสง

2. ของเหลว แบ่งได้เป็น 3 ประเภทหลัก ได้แก่

- แอลกอฮอล์ ทั้งประเภท เอทานอล และเมทานอล
- น้ำมันจากพืชและสัตว์ ได้แก่ น้ำมันพืชบริสุทธิ์ น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว และไขสัตว์
- น้ำมันที่สกัดจากขยะ

3. ก๊าซชีวภาพ (Biogas)

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีศักยภาพชีวมวลสูงและหลากหลาย มีปริมาณชีวมวลจากวัสดุที่เหลือทิ้งจากการเกษตรกรรมเป็นจำนวนมาก ในปี 2549 มีปริมาณสรุปได้ดังต่อไปนี้ (ธราพงษ์, 2553)

ข้าว เป็นพืชที่มีความสำคัญมากในประเทศไทย ในแต่ละปีจะมีผลผลิตประมาณ 25 ล้านตัน โดยการผลิตรข้าวของประเทศไทยจะมีวัสดุเหลือทิ้งที่สำคัญ คือแกลบและฟางข้าว โดยแกลบส่วนใหญ่จะใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าหรือเป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้โดยตรง เหลือเพียง 250,000 ตันต่อปี แต่ฟางข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่มีปริมาณสูง 12.25 ล้านตันต่อปีและยังไม่ค่อยนำไปใช้ประโยชน์

อ้อย มีผลผลิตปีละ 80 ล้านตันต่อไป มีวัสดุเหลือทิ้งที่สำคัญคือ กากอ้อย ยอดและใบอ้อย กากอ้อยทั้งหมดจะนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในโรงงาน แต่ยอดและใบอ้อยมี 8.5 ล้านตันยังไม่มีนำไปใช้

ไม้ยางพารา เป็นพืชที่ประเทศไทยเพาะปลูกมากที่สุดในโลก มีวัสดุเหลือทิ้ง ได้แก่ ชี้เลื่อย 690,000 ตันต่อปี ปีกไม้ 2.2 ล้านตัน ปลายไม้ 2.7 ล้านตันต่อปี และรากไม้เหลือ 1.15 ล้านตันต่อปี

ปาล์มน้ำมัน อุตสาหกรรมปาล์มน้ำมันมีอัตราเติบโตสูงขึ้นเพราะนำไปใช้เป็นไบโอดีเซล ปัจจุบันประเทศไทยมีกำลังผลิตที่ 5 ล้านตันต่อปี มีวัสดุเหลือใช้ ได้แก่ กากใยปาล์ม กะลาปาล์ม และทะลายเปลาารวมกันประมาณ 550,000 ตันต่อปี แต่มีทางปาล์มเหลือทิ้งปริมาณมากประมาณ 67 ล้านตันต่อปี

มันสำปะหลัง เป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความต้องการสูงขึ้นในหลายปีที่ผ่านมา มีกำลังผลิตที่ 17 ล้านตันต่อปี มีวัสดุเหลือทิ้งที่มากที่สุดคือเหง้า ประมาณ 3.35 ล้านตันต่อปี

ข้าวโพด เป็นพืชสำคัญอันดับ 4 ของประเทศไทยมีกำลังผลิต 5 ล้านตัน และมีวัสดุเหลือทิ้งคือซังข้าวโพด ประมาณ 3.8 ล้านตันต่อปี

ไม้ยูคาลิปตัส เป็นพืชที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมกระดาษมีผลผลิตประมาณ 600,000 ตันต่อปี และหรือเศษเปลือกไม้ที่เหลือจากการนำไปใช้ประดยชนแล้วอีก 1.3 ล้านตันต่อปี

จากข้อมูลดังกล่าวสามารถนำมาวิเคราะห์ได้ว่าวัสดุชีวมวลที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรของประเทศไทยมีจำนวนมากพอที่จะนำมาใช้ผลิตเป็นพลังงานและเชื้อเพลิงชีวมวลทดแทนการใช้พลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม โดยเมื่อคำนวณเป็นพลังงานความร้อนจากวัสดุชีวมวลปริมาณ 43.29 ล้านตันต่อปี จะได้พลังงานที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้สูงถึง 414,600 TJ หรือ 9,817 ktoe ซึ่งแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการใช้วัสดุชีวมวลเป็นวัตถุดิบในการผลิตพลังงานและเชื้อเพลิงชีวมวล

เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่มีศักยภาพสูงสุด และการใช้เอทานอลจะสามารถลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ และยังเป็นการสนับสนุนภาคการเกษตร โดยมีวัตถุดิบ คือ อ้อย มันสำปะหลัง และเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรบางชนิด เทคโนโลยีการผลิตสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ การผลิตเอทานอลจากน้ำตาล (อ้อย) จากแป้ง และจากเซลลูโลส (เศษชีวมวล) สำหรับการนำเซลลูโลสมาใช้เป็นวัตถุดิบนั้น ยังอยู่ระหว่างการพัฒนาเพื่อไปสู่ในระดับอุตสาหกรรม จึงทำให้การวิจัยการผลิตเอทานอลจากเซลลูโลสมีความสำคัญมากที่สุด ในขณะนี้

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่มีความสำคัญและมีศักยภาพสูงรองจากเอทานอล เนื่องจากวัตถุดิบ (ปาล์มน้ำมัน) มีอยู่อย่างจำกัด สำหรับกระบวนการผลิตที่กำลังเป็นที่สนใจในการวิจัยและพัฒนา คือ กระบวนการไพโรไลซิส

ก๊าซชีวภาพเป็นทางเลือกหนึ่งของพลังงานหมุนเวียนในประเทศไทยที่มีศักยภาพสูง เนื่องจากมีแหล่งวัตถุดิบที่เป็นทั้งน้ำเสียและของเหลือใช้จากกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมอาหาร เกษตรแปรรูป และปศุสัตว์เป็นจำนวนมาก ซึ่งก๊าซชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่สามารถนำไปผลิตกระแสไฟฟ้า และให้ความร้อน อีกทั้งการผลิตก๊าซชีวภาพยังช่วยลดปัญหามลพิษจากขยะในเวลาเดียวกัน

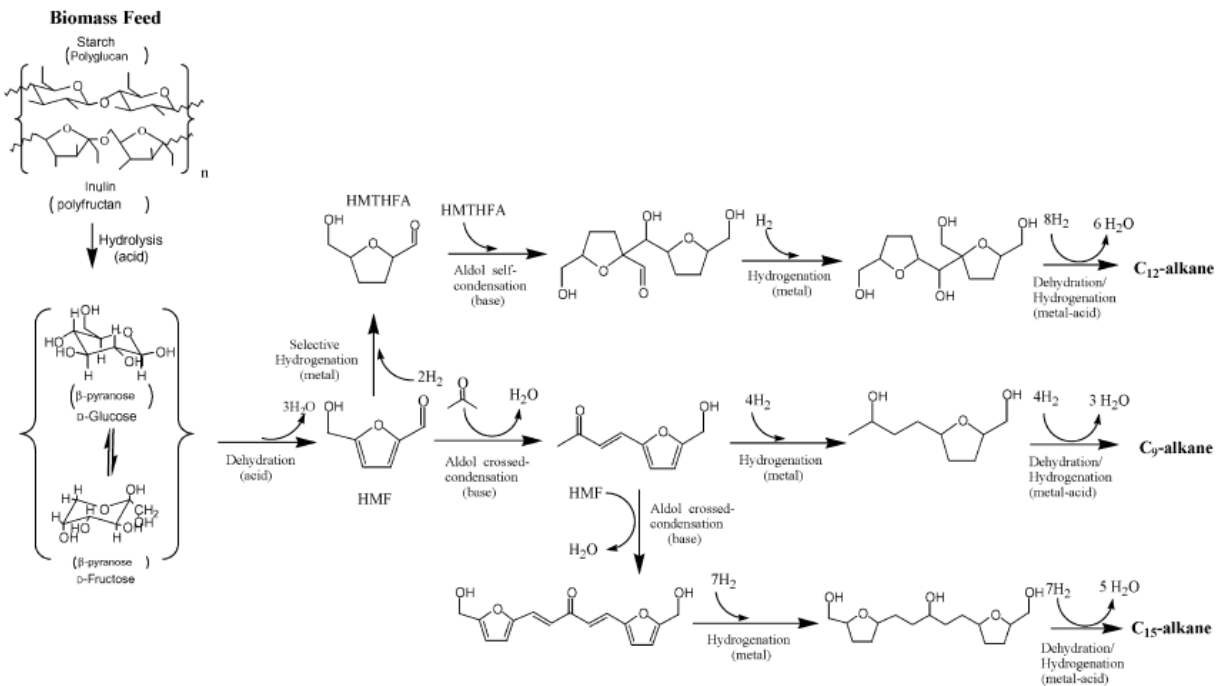
น้ำมันชีวภาพสามารถนำมาใช้ในการให้ความร้อนได้โดยตรง และเมื่อผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติแล้วสามารถนำมาใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงได้ อีกทั้งการผลิตน้ำมันชีวภาพในประเทศไทยมีศักยภาพสูง เนื่องจากวัตถุดิบที่มีอยู่อย่างมากมาย อาทิ ยูคาลิปตัส ไม้ยางพารา หรือเศษวัสดุทางการเกษตร เช่น ฟางข้าว เป็นต้น

กระบวนการเปลี่ยนชีวมวลจากเกษตรกรรมให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่สามารถนำไปใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมได้มีหลายกระบวนการ (Chheda & Dumesic, 2007) ได้แก่

1. แก๊สซิฟิเคชันโดยใช้ความร้อนและเคมี (thermochemical gasification) เป็นการเปลี่ยนชีวมวลเป็นก๊าซที่เผาไหม้ได้ เช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ก๊าซไฮโดรเจน (H₂) และ ก๊าซมีเทน (CH₄) โดยให้น้ำและอากาศ เป็นการเผาไหม้แบบจำกัดปริมาณออกซิเจน

2. ไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนชีวมวลโดยใช้ความร้อนโดยปราศจากการใช้ออกซิเจนหรือ ออกซิเจน แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ ไพโรไลซิสแบบช้า และ ไพโรไลซิสแบบเร็ว ซึ่งแบบหลังจะให้ป็นน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) ที่เป็นของหลวมมากกว่า
3. การหมักน้ำตาลให้เป็นเอทานอล โดยใช้จุลินทรีย์ ผ่าน glycolysis pathway ซึ่งเป็นน้ำตาลที่ได้จากกระบวนการ liquefaction โดยใช้กรดกับชีวมวลที่ได้มาก่อน
4. ทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (transesterification) ของน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ให้ได้เป็นไบโอดีเซล (biodiesel)
5. การสังเคราะห์ของเหลวอัลเคน (liquid alkane) จากคาร์โบไฮเดรตที่มาจากชีวมวล โดยเกิดผ่านเฟอร์ฟูรัล

วิธีล่าสุดนี้ Huber และคณะ (2005) ศึกษาและพบว่าสามารถผลิตของเหลวอัลเคนที่ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงจากคาร์โบไฮเดรตจากชีวมวลอย่างมีประสิทธิภาพ ของเหลวอัลเคนนี้เป็นวิธีที่ใหม่ที่ได้น้ำมันเชื้อเพลิงรูปแบบเดียวกับน้ำมันปิโตรเลียม ไม่ต้องมีกระบวนการกลั่นที่มีราคาแพงเช่นของเอทานอล หรือ การกักเก็บที่พิเศษเช่นการผลิตก๊าซไฮโดรเจนชีวภาพ และเมื่อเร็ว ๆ นี้ Chheda และ Dumesic (2007) ได้ค้นพบวิธีการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นน้ำมันชีวภาพที่มีจำนวนคาร์บอน 5-12 อะตอม ซึ่งตรงกับน้ำมันเบนซิน ซึ่งเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่นิยมใช้กันมาก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายขั้นตอน ดังแผนผังการสังเคราะห์ต่อไปนี้



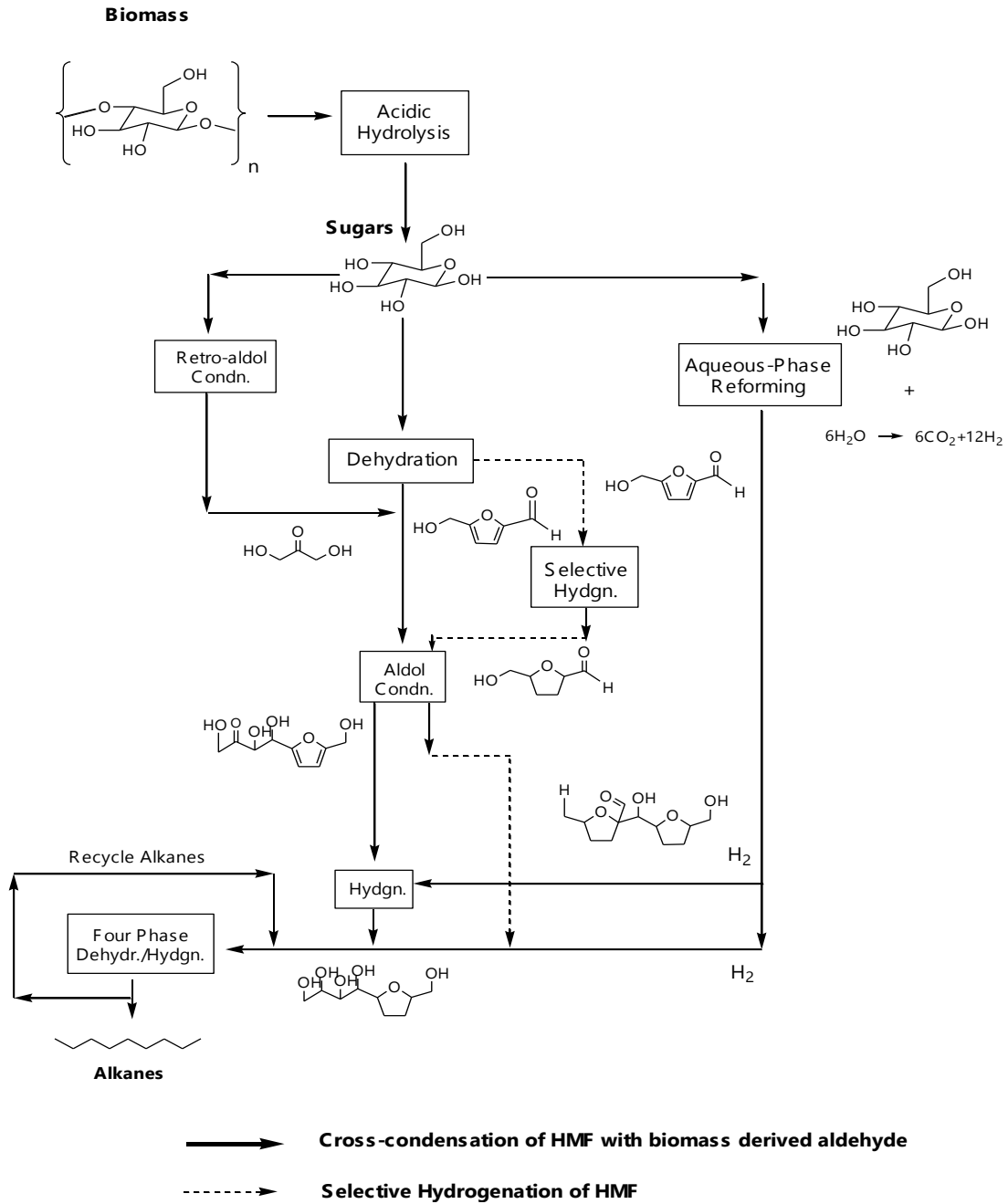
ในกระบวนการนี้จะเริ่มย่อยสลายชีวมวลด้วยกรดให้กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลขนาดเล็ก และทำปฏิกิริยาต่อโดยผ่านสารตัวกลางที่สำคัญคือ 5-hydroxymethyl furfural (HMF) เริ่มต้นด้วยการนำเอาชีวมวลมาทำไฮโดรไลซิสหรือดีพอลิเมอร์เซชันด้วยกรดทำให้ได้น้ำตาลเชิงเดี่ยว (monosaccharide) ได้แก่ กลูโคสและ ฟรัก

โตส สามารถนำไปทำปฏิกิริยาขจัดน้ำได้ HMF ซึ่งนำไปสู่กระบวนการ aldol condensation/hydrogenation/dehydration โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจนได้ของเหลวอัลเคน ที่มีขนาดต่างๆ

2.2 การสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural

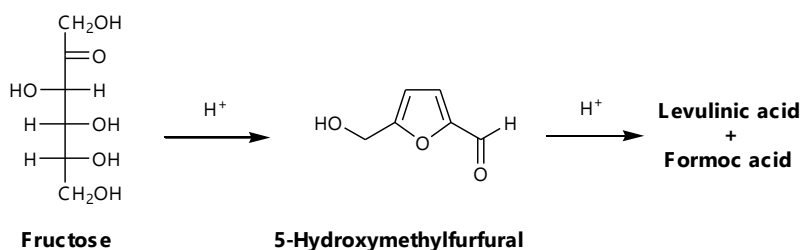
Chheda และ Dumesic (2007) ได้ศึกษาการสังเคราะห์อัลเคนเหลวจากคาร์โบไฮเดรตที่ได้จากชีวมวล โดยผ่านปฏิกิริยา acetic hydrolysis และ dehydration ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-hydroxymethylfurfural จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยา aldol-condensation และ hydrogenation ตามลำดับ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลเคนเหลว ดังรูปที่

2.1 ในปฏิกิริยา dehydration ได้ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม (ตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลา และอุณหภูมิ) หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุด ชั้นของ aqueous phases และ organic phases ถูกวิเคราะห์หาปริมาณ 5-hydroxymethylfurfural ด้วยเทคนิค HPLC



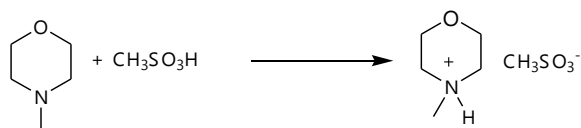
รูปที่ 2.1 แผนภาพในการผลิตอัลเคนเหลวที่ได้จากชีวมวลใน biorefinery

Moreau และคณะ (1996) ได้ศึกษาปฏิกิริยา dehydration โดยใช้สารตั้งต้นเป็น fructose ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ดังรูปที่ 2.2 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น dealuminated H-mordenit ที่อุณหภูมิ 165 °C ในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและ methyl isobutyl ketone (1:5 โดยปริมาตร) พบว่ามีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์สูง (>90%) และได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 76%

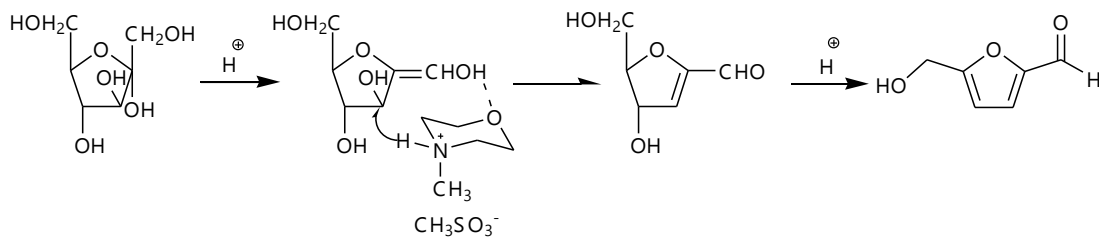


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยา dehydration ของ fructose

Tong และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จาก fructose และ sucrose ผ่านปฏิกิริยา dehydration โดยใช้ ionic liquids เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ ดังรูปที่ 2.3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดโดยให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 74% หลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในตัวทำละลายผสมระหว่าง DMF-LiBr ที่อุณหภูมิ 90°C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน กลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์ $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา dehydration ในการสังเคราะห์ HMF จาก fructose

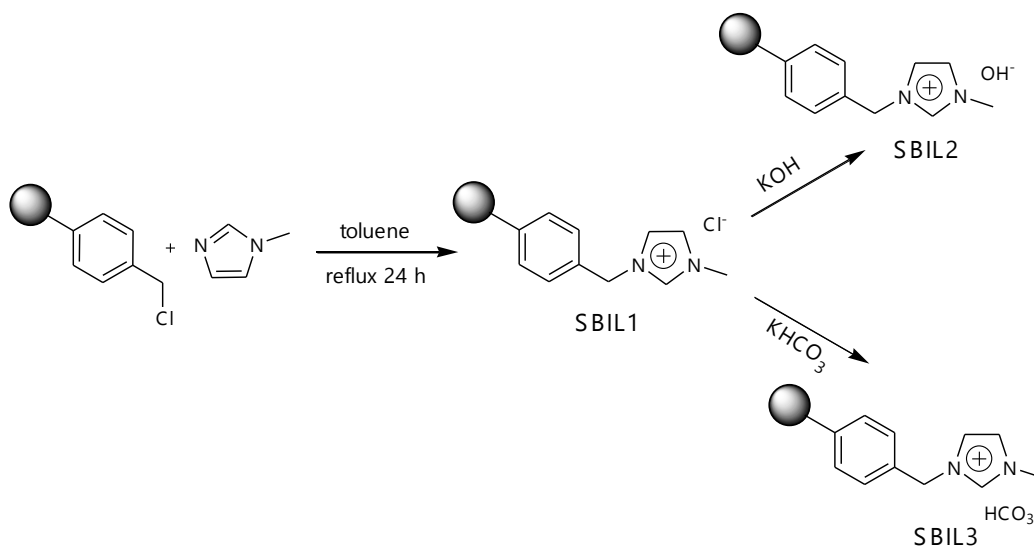
Li และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ fructose ที่มีต่อการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ผ่านปฏิกิริยา dehydration โดยใช้ตัวทำละลายเป็น ionic liquids คือ $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 4 g และใช้ 9 mol % HCl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 80°C พิสูจน์โครงสร้างผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NMR แสดงร้อยละผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ผลของปฏิกิริยา dehydration ของ fructose ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

| solvent | catalyst | %wt fructose | temperature (°C) | time (minute) | % yield |
|------------------------|----------|--------------|---------------------|------------------|---------|
| [C ₄ mim]Cl | HCl | 33 | 80 | 35 | 82 |
| [C ₄ mim]Cl | HCl | 43 | 80 | 46 | 76 |
| [C ₄ mim]Cl | HCl | 50 | 80 | 55 | 67 |
| [C ₄ mim]Cl | HCl | 67 | 80 | 120 | 51 |

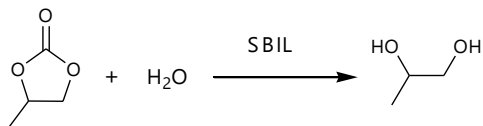
2.3 การใช้เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปัจจุบัน เรซินได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญ เช่น ใช้ในการจับกับตัวเร่งปฏิกิริยา (polymer-supported catalyst) นอกจากนี้ยังช่วยลดขั้นตอนในการทำให้สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ ทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง และมีความจำเพาะเจาะจงต่อการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์นั้น ๆ



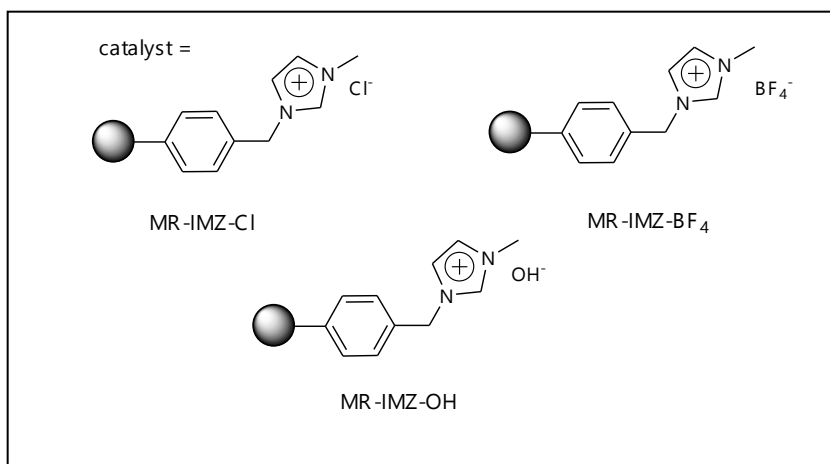
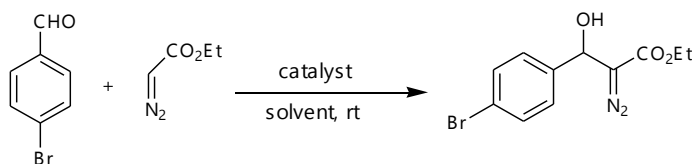
รูปที่ 2.5 การเตรียม supported ionic liquid

Xiao และคณะ (2008) ได้ศึกษาปฏิกิริยา hydrolysis ของ propylene carbonate เพื่อสังเคราะห์ 1, 2-propylene glycol ดังรูปที่ 2.6 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น supported basic ionic liquid (SBIL) ดังรูปที่ 2.5 พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 99% และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 5 ครั้ง โดยได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ลดลงเล็กน้อย

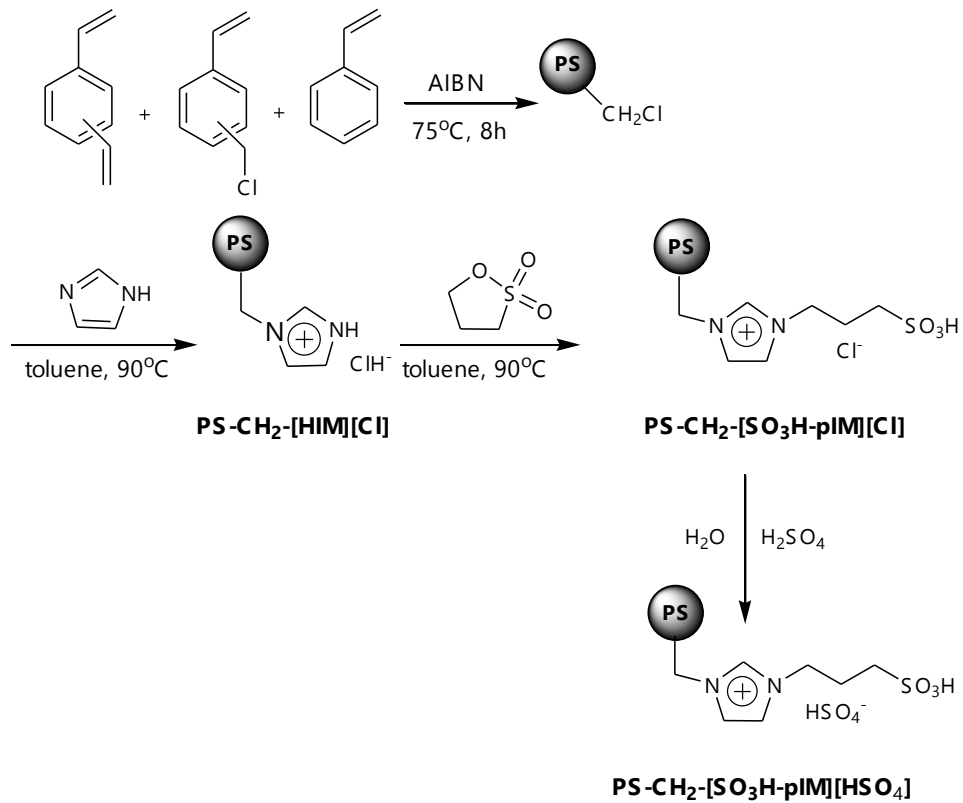


รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยา hydrolysis ของ propylene carbonate

Likhar และคณะ (2009) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา Aldol-type coupling ระหว่างอัลดีไฮด์กับ ethyl diazoacetate ในน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น polystyrene supported ionic liquid ดังรูปที่ 2.7 และให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแยกออกได้ง่ายโดยการกรองและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

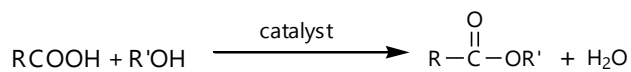


รูปที่ 2.7 การใช้ polystyrene supported ionic liquid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Aldol-type coupling



รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์ PS-CH₂Cl และ PS-CH₂-[SO₃H-pIM][HSO₄]

Xu และคณะ (2010) ได้สังเคราะห์ imidazolium hydrosulfate acidic ionic liquid PS-CH₂-[SO₃H-pIM][HSO₄] โดยต่อ ionic liquid ลงบน highly cross-linked chloromethylated polystyrene (PS-CH₂Cl) ดังรูปที่ 2.8 เพื่อทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำกลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยา esterifications ระหว่างอนุพันธ์ของ acetic acid กับแอลกอฮอล์ ดังรูปที่ 2.9 พบว่าสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถึง 13 ครั้ง โดยร้อยละผลผลิตภัณฑ์ลดลงเพียง 7%



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยา esterification ระหว่างกรดและแอลกอฮอล์

วิธีการวิจัยและผลการวิจัย

3.1 สารเคมี

1. Acetone (C_7H_6O) (reagent grade) ของบริษัท Carlo Erba
2. Acetonitrile (C_2H_3N) (reagent grade) ของบริษัท Carlo Erba
3. Anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4) ของบริษัท Merck
4. *n*-Butanal (C_4H_8O) (reagent grade) ของบริษัท M&D
5. 1,4-Butanesultone ของบริษัท Merck
6. 1-Chlorobutane (C_4H_9Cl) ของบริษัท Merck
7. Dichloromethane (CH_2Cl_2) (commercial grade)
8. *N,N*-Dimethylformamide (C_3H_7NO) ของบริษัท Merck
9. Ethyl acetate ($C_4H_8O_2$) (commercial grade)
10. D-(-)-Fructose ของบริษัท Tokyo Chemical Industry
11. Imidazole ($C_3H_4N_2$) (reagent grade) ของบริษัท Fisher Scientific
12. Merrifield's peptide resin, 1% cross-linked ($C_{25}H_{25}Cl$), loading Cl 0.75 mmol/g ของบริษัท Sigma Aldrich
13. Methanesulfonic acid (CH_4O_3S) ของบริษัท Merck
14. Methanol (CH_4O) ของบริษัท Merck
15. Methanesulfonyl Chloride (CH_3ClO_2S) ของบริษัท Kanto Chemical
16. 2-(Methylamino) ethanol, 98+% (C_3H_9NO) ของบริษัท Sigma Aldrich
17. 1-Methylimidazole ($C_4H_6N_2$) ของบริษัท Merck
18. *N*-Methylmorpholine ($C_5H_{11}NO$) ของบริษัท Merck
19. Sigmacote ของบริษัท Sigma Aldrich
20. Sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$) (reagent grade) ของบริษัท Merck
21. Toluene (C_7H_8) (reagent grade) ของบริษัท Fluka
22. *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate ($C_7H_8O_3S \cdot H_2O$) ของบริษัท Fluka
23. Triethylamine ($C_6H_{15}N$) (reagent grade) ของบริษัท Ajax Finechem

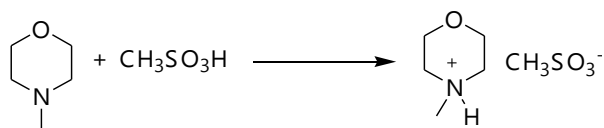
3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์

1. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ของบริษัท BRUKER รุ่น AVANC 400
2. Infrared Spectroscopy ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น System 2000 FT-IR
3. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบให้ความร้อน (Hotplate magnetic stirrer)
4. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) ของบริษัท Buchi
5. เครื่องดูดสุญญากาศ (Vacuum pump) ของบริษัท Edwards รุ่น II 3 GD T4X
6. เครื่องชั่ง Mettler Toledo รุ่น AG 204
7. เครื่องแก้วพื้นฐาน
8. Sealed tube
9. ชุด micro scale laboratory kit
10. เครื่อง Shaker ของบริษัท Biosan รุ่น mini rocker MR-1

3.3 วิธีการวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ *N*-methylmorpholinium methyl sulfonate ([NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻)

นำ *N*-methylmorpholine (10.1 g, 100 mmol) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 mL นำขวดก้นกลมไปแช่ในอ่างน้ำแข็ง ค่อย ๆ หยด methanesulfonic acid (9.6 g, 100 mmol) หลังจากนั้น นำมาตั้งทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ล้างของแข็งที่ได้ด้วย EtOAc 3 ครั้ง ครั้งละ 10 mL ทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง **ดังรูปที่ 3.1**



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ [NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻

3.3.2 การสังเคราะห์ ionic resin

การสังเคราะห์เรซิน A2

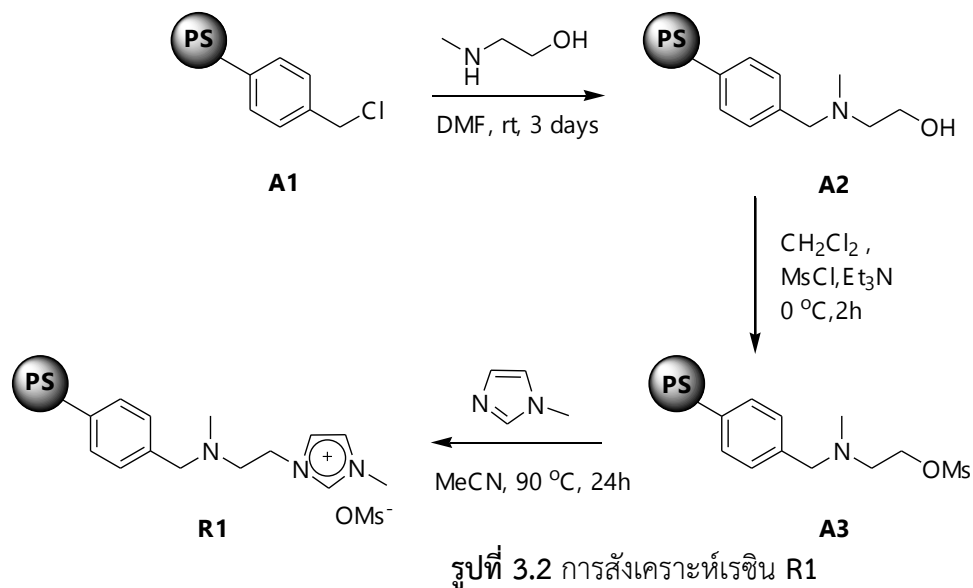
นำ Merrifield's peptide resin, 1% cross-linked (C₂₅H₂₅Cl, FW=360.9) (2 g, 1.50 mmol) ใส่ sealed tube * เติม DMF (10.0 mL) เติม 2-(Methylamino) ethanol (0.5 mL, 7.50 mmol) ปิดฝา ตั้งบน เครื่อง shaker ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 3 วัน **ดังรูปที่ 3.2** จากนั้นกรองเรซินที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย DMF, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone อีก 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ

การสังเคราะห์เรซิน A3

นำเรซิน A2 (1.4 g, 1 mmol) ใส่ใน sealed tube* เติม CH₂Cl₂ (10.0 mL) เติม Et₃N (0.15mL, 2 mmol) และเติม MsCl (0.34 mL, 2 mmol) คนเบา ๆ ด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง **ดังรูปที่ 3.2** หลังจากนั้นกรองเรซินที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้าง เรซินด้วย CH₂Cl₂, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วย เครื่องดูดสุญญากาศ

การสังเคราะห์เรซิน R1

นำเรซิน A3 (1 g, 0.65 mmol) ใส่ใน sealed tube* เติม 1-methylimidazole (0.28 g, 3.26 mmol) เติม MeCN 5 mL ปิดฝา คนเบา ๆ magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง **ดังรูปที่ 3.2** หลังจากนั้นกรองเรซินด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย MeCN, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตาม ด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ ได้เรซิน R1

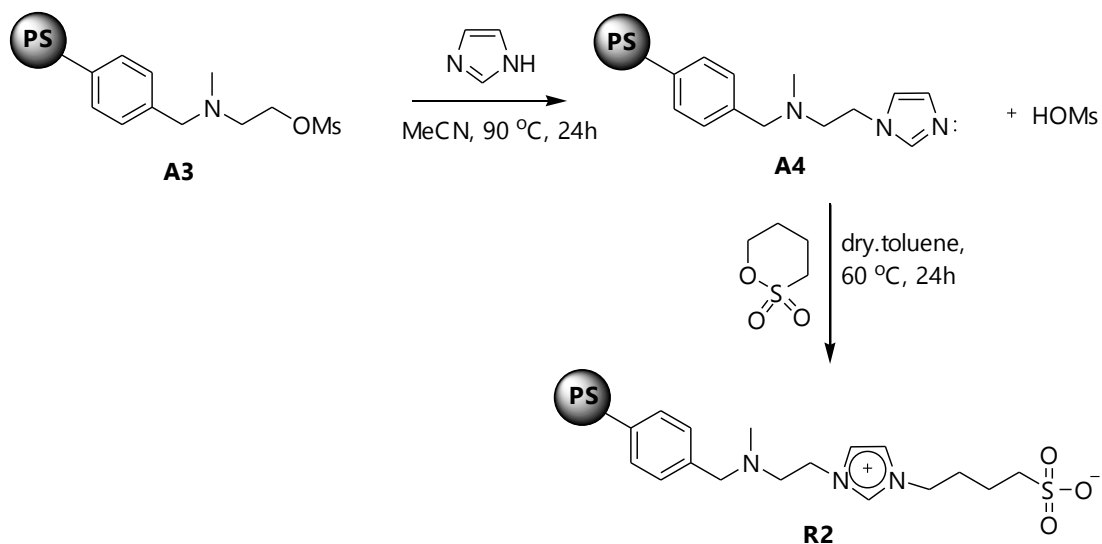


การสังเคราะห์เรซิน A4

นำเรซิน A3 (1 g, 0.65 mmol) ใส่ใน sealed tube* หยด imidazole (3.25 mmol) เติม MeCN 5 mL ปิดฝา คนเบา ๆ ด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3 หลังจากนั้นกรองเรซินที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย MeCN, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ

การสังเคราะห์เรซิน R2

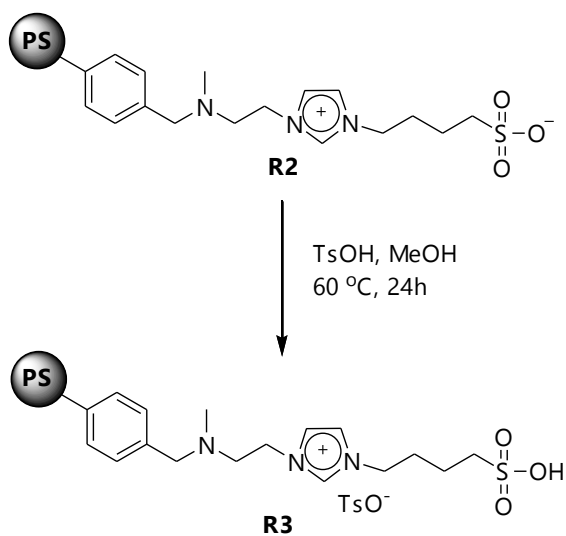
นำเรซิน A4 (1 g, 0.60 mmol) ใส่ใน sealed tube* หยด 1,4-butasultone (0.55 mL, 3 mmol) เติม dry.toluene 5 mL ปิดฝา คนเบา ๆ ด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.3 หลังจากนั้นกรองสารละลายด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย dry.toluene, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ



รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์เรซิน R2

การสังเคราะห์เรซิน R3

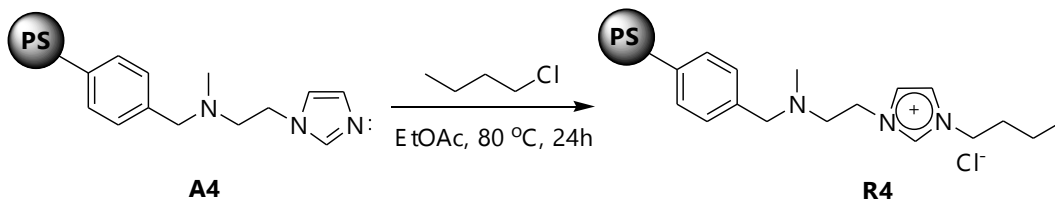
นำเรซิน R2 (1 g, 0.60 mmol) ใส่ใน sealed tube* หยด *p*-TsOH.H₂O (0.57 mL, 3 mmol) เติม MeOH 5 mL ปิดฝา คนเบา ๆ ด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.4 หลังจากนั้นกรองเรซินที่ได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย MeOH, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ



รูปที่ 3.4 การสังเคราะห์เรซิน R3

การสังเคราะห์เรซิน R4

นำเรซิน A4 (1 g, 0.60 mmol) ใส่ใน sealed tube* หยอด 1-chlorobutane (0.25 mL, 3 mmol) เติม EtOAc 5 mL ปิดฝา คนเบา ๆ ด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.5 หลังจากนั้นกรองเรซินที่ได้เครื่องกรองสุญญากาศ ล้างเรซินด้วย EtOAc, H₂O อย่างละ 5 mL ตามลำดับ และตามด้วย acetone 10 mL นำเรซินที่ได้ไปทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ

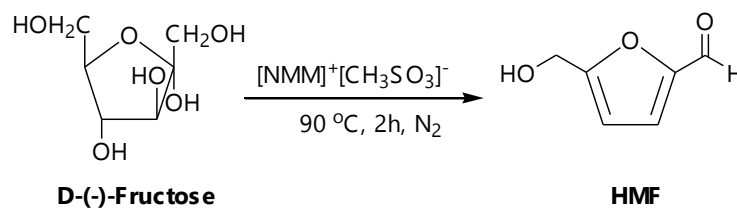


รูปที่ 3.5 การสังเคราะห์เรซิน R4

*ทำการเคลือบภาชนะด้วยสารละลาย Sigmacote

3.3.3 ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ HMF จาก D-(-)-fructose

3.3.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จาก D-(-)-fructose โดยใช้ [NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

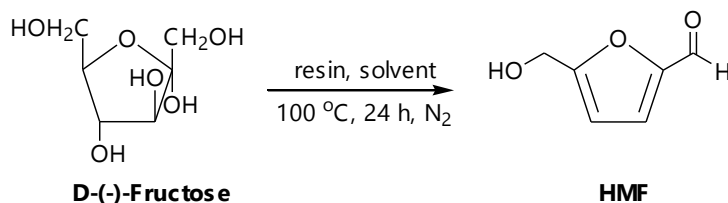


รูปที่ 3.6 สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural โดยใช้ [NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นำ D-(-)-fructose (0.58 mmol) และ [NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻ (5.6 mmol) ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 mL เติมสารละลายผสมระหว่าง DMF:KBr (70:1) 10 mL นำไปให้ความร้อน ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน คนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาเติมสารละลายอิ่มตัวของ NaHCO₃ คนด้วย magnetic stirrer ประมาณ 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้มาสกัดด้วย

EtOAc 5 ครั้ง ครั้งละ 15 mL รวมขึ้น EtOAc และกำจัดน้ำด้วย anhydrous sodium sulfate กรอง นำไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง rotary evaporator แล้วทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ

3.3.3.2 ศึกษาการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จาก D-(-)-fructose ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ โดยใช้ ionic resin ชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.7 สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural โดยใช้ ionic resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นำ D-(-)-fructose (50 mg) และ ionic resin (200 mg) ใส่ลงใน conical vial ขนาด 5 mL เติมตัวทำละลาย 1 mL นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.1 คนด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน จากนั้นนำสารผสมมากรอง และล้างเรซินด้วย EtOAc 3 ครั้ง ครั้งละ 5 mL นำสารละลายที่ได้มากำจัดน้ำด้วย anhydrous sodium sulfate กรองและระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง rotary evaporator แล้วทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ จากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR คำนวณหาร้อยละผลิตภัณฑ์

*ในกรณีที่ใช้ตัวทำละลายเป็น DMF เมื่อกรองสารละลายแล้ว นำสารละลายมาเติม สารละลายอิ่มตัวของ NaHCO_3 คนด้วย magnetic stirrer ประมาณ 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำสารละลายมาสกัดด้วย EtOAc 5 ครั้ง ครั้งละ 15 mL รวมขึ้น EtOAc กำจัดน้ำด้วย anhydrous sodium sulfate กรอง นำไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง rotary evaporator แล้วทำให้แห้งด้วยเครื่องดูดสุญญากาศ

ตารางที่ 3.1 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จาก D-(-)-fructose

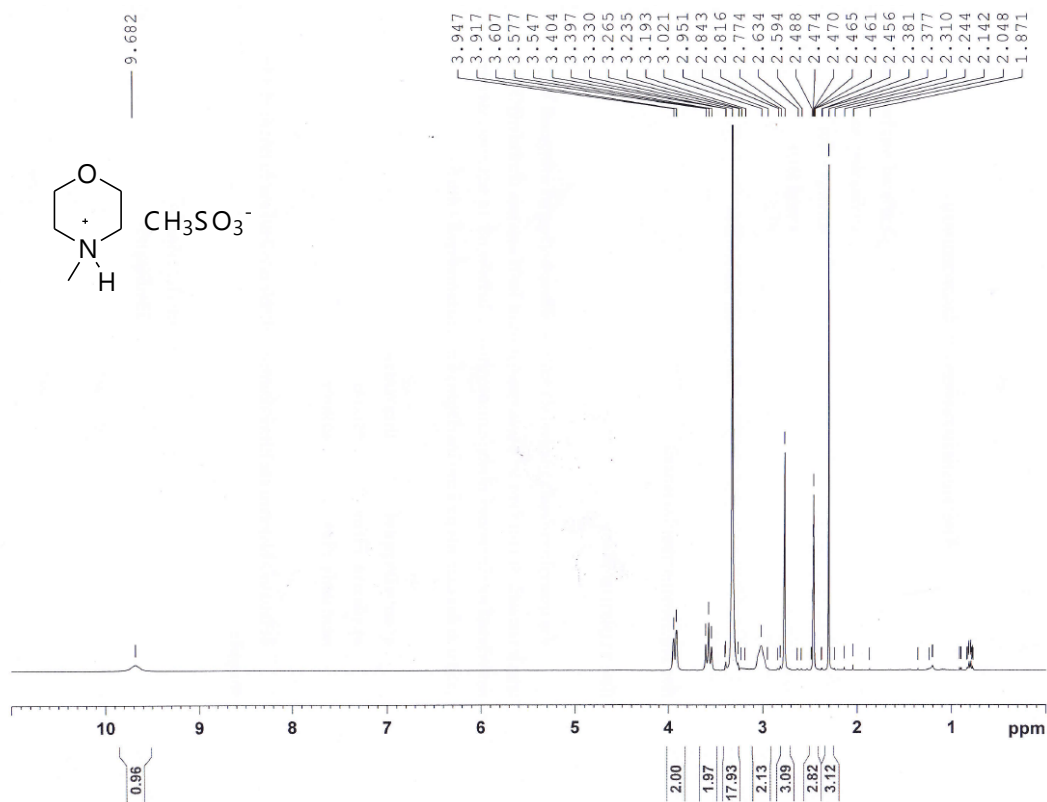
| entry | catalyst | solvent | temperature (°C) |
|-------|--|------------------|------------------|
| 1 | R1 | DMF | 100 |
| 2 | R2 | DMF | 100 |
| 3 | R3 | DMF | 100 |
| 4 | R4 | DMF | 100 |
| 5 | R1 | H ₂ O | 70 |
| 6 | R2 | H ₂ O | 70 |
| 7 | R3 | H ₂ O | 70 |
| 8 | R4 | H ₂ O | 70 |
| 9 | R1 | BuOH | 100 |
| 10 | R2 | BuOH | 100 |
| 11 | R3 | BuOH | 100 |
| 12 | R4 | BuOH | 100 |
| 13 | R1 | MeOH | 50 |
| 14 | R2 | MeOH | 50 |
| 15 | R3 | MeOH | 50 |
| 16 | R4 | MeOH | 50 |
| 17 | [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | DMF:KBr | 90 |

3.4 ผลการวิจัย

3.4.1 การสังเคราะห์ *N*-methylmorpholinium methyl sulfonate $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$

จากขั้นตอนการสังเคราะห์ $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่าง *N*-methylmorpholine กับ methanesulfonic acid ในอัตราส่วน 1:1 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ นำผลิตภัณฑ์ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 3.8

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR-Spectroscopy

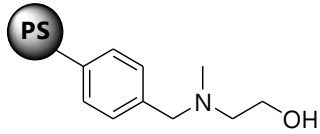


รูปที่ 3.8 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ใน DMSO ของ $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$

$[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ 2.47 (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 3.02 (s, 2H, $J = 12$ Hz), 3.23-3.40 (s, 2H), 3.54-3.61 (t, 2H, $J = 12$), 3.94-3.95 (d, 2H, $J = 12$ Hz), 9.68 (s, 1H)

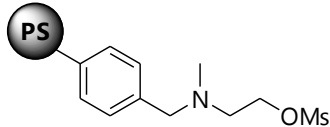
3.4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ ionic resin ด้วยเทคนิค IR spectroscopy

นำ ionic resin ที่ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค IR spectroscopy ได้ข้อมูลทาง IR เป็นดังนี้



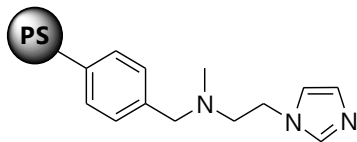
A2

A2 IR (KBr): 3060 (OH), 2923.71 (CH₃), 1638.51 (C=C), 1550, 1493.08, 1452.44, 1418.90 (CH₂), 1067.54 (C-O), 1027 (C-N), 754.44 (*sp*²C-H)



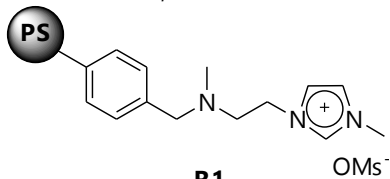
A3

A3 IR (KBr): 1493.08, 1420.75 (CH₂), 1025.17 (C-N), 755.29 (*sp*²C-H)



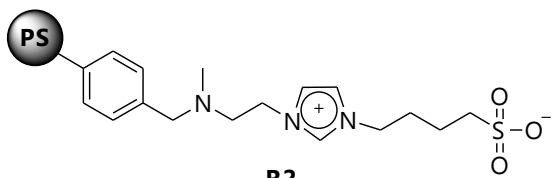
A4

A4 IR (KBr): 2922.91 (CH₃), 1637.04, 1553.91 (C=C, C=N), 1417.84 (CH₂), 1029.30 (C-N), 755.13 (*sp*²C-H)



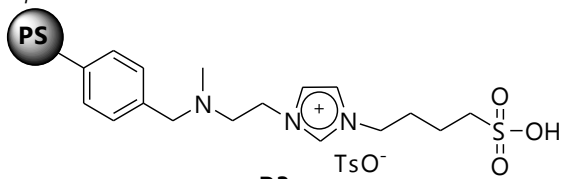
R1

R1 IR (KBr): 2915 (CH₃), 1637.41 (C=C, C=N), 1493.43, 1452.89 (CH₂), 1028.56 (C-N), 755.81 (*sp*²C-H)



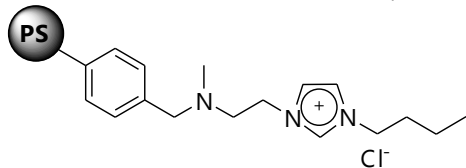
R2

R2 IR (KBr): 1641.90 (C=C, C=N), 1452.09 (S=O), 1417.84 (CH₂), 1029.30 (C-N), 755.13 (*sp*²C-H)



R3

R3 IR (KBr):3026.14 (OH), 1641.62, 1601.03 (C=C, C=N), 1493.24 (CH₂), 1452.18 (S=O), 1028.27 (C-N), 754.33 (*sp*²C-H)



R4

R4 IR (KBr):2929.88 (CH₂), 1643.51, 1605.52 (C=C, C=N), 1493.08, 1420.75 (CH₂,CH₃)

3.4.3 การสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural จากD-(-)-fructose ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ โดยใช้ ionic resin และ [NMM]⁺[CH₃SO₃]⁻เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ชั้นแรกเป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวทำละลายที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 โดยใช้ D-(-)-fructose และ ionic resin (1:4 w/w) ในตัวทำละลาย 1 mL

ตารางที่ 3.2 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ 5-hydroxymethyl-furfural

| entry | catalyst | solvent | temperature (°C) | % yield |
|-------|--|------------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | R1 | DMF | 100 | 20 |
| 2 | R2 | DMF | 100 | 25 |
| 3 | R3 | DMF | 100 | 51 |
| 4 | R4 | DMF | 100 | 26 |
| 5 | R1 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 6 | R2 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 7 | R3 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 8 | R4 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 9 | R1 | BuOH | 100 | น้อยกว่า 1 ^a |
| 10 | R2 | BuOH | 100 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 11 | R3 | BuOH | 100 | 3 ^a |
| 12 | R4 | BuOH | 100 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 13 | R1 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 14 | R2 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 15 | R3 | MeOH | 50 | น้อยกว่า 1 ^a |
| 16 | R4 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 17 | R3 | DMF | 100 | 8 ^b |
| 18 | [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | DMF:KBr | 90 | 71 |

หมายเหตุ * ^a ทำการหาละเอียดผลผลิตจาก ¹H-NMR

^b ทำให้บริสุทธิ์โดยการให้ความร้อน 100 °C โดยไม่ผ่านขั้นตอนการเติมสารละลายอิมตัวของ NaHCO₃

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละผลผลิตจาก NMR

การคำนวณหา % yield จาก NMR โดยใช้สาร reference เป็นมาตรฐาน ซึ่งสาร reference คือ 2-furaldehyde ¹HMR ดังรูปที่ 3.9 โดยทำการคำนวณร้อยละผลผลิตจากรูปการพิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค ¹H-NMR ดังรูปที่ 3.10 ดังนี้

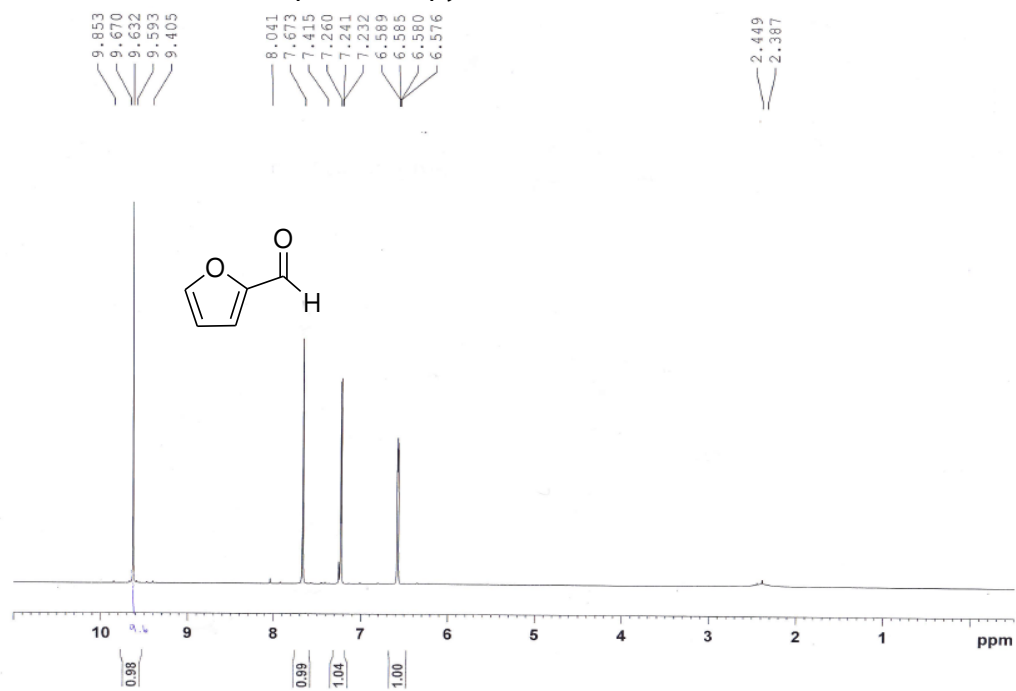
วิธีทำ

ใน NMR มี reference อยู่ 0.0172 g

สาร Reference ใน NMR 1 H มีสาร 0.18 mmol

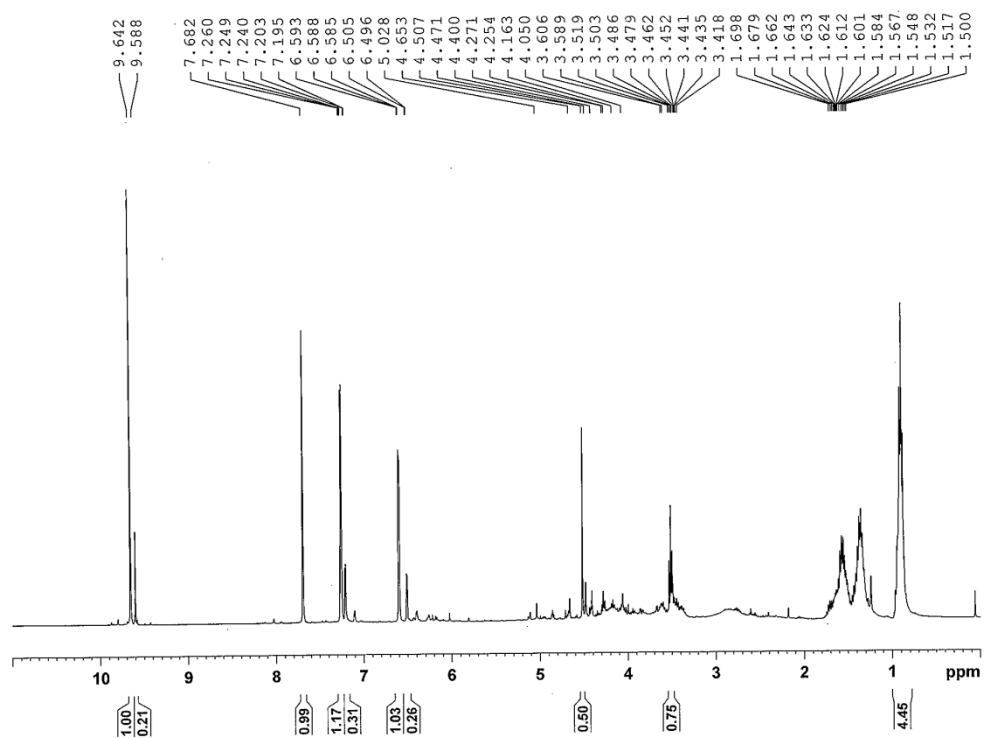
สารผลิตภัณฑ์ ใน NMR 0.21 H มีสาร 0.0396 mmol

พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR-Spectroscopy



รูปที่ 3.9 สเปกตรัม ¹H-NMR ใน CDCl₃ ของ 2-furaldehyde

2-furaldehyde: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.58-6.59 (q, 1H, *J* = 1.6, 3.6 Hz), 7.23-7.24 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.67 (s, 1H), 9.63 (s, 1H)



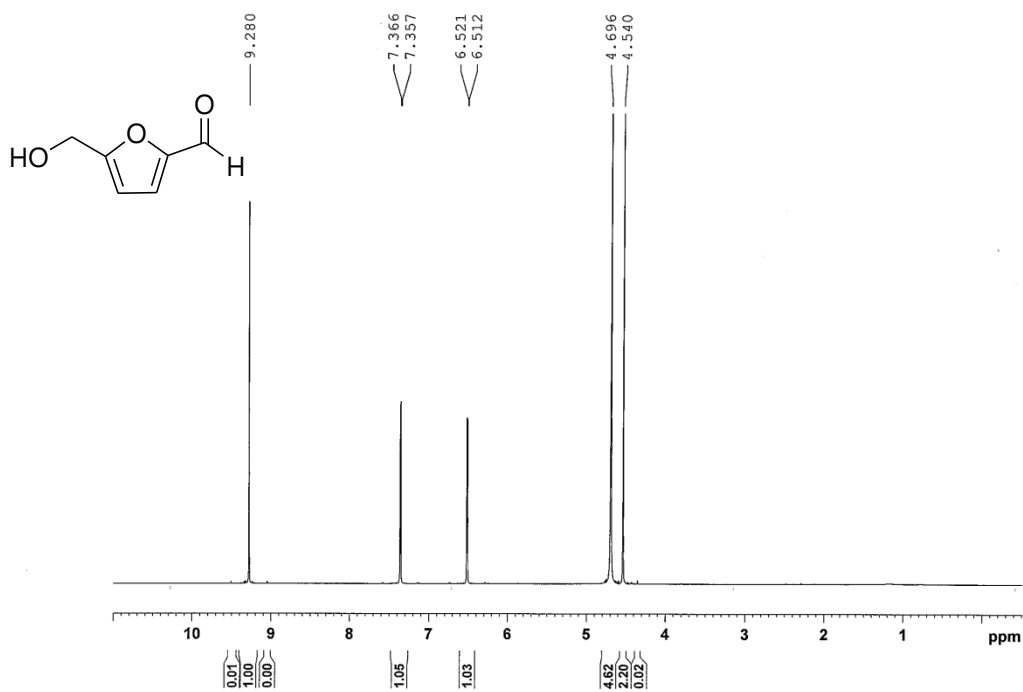
รูปที่ 3.10 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ใน CDCl_3 ของ Crude ที่มีสาร reference

ขั้นที่สอง เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของ D-(-)-fructose และอัตราส่วนระหว่าง D-(-)-fructose:ionic resin โดยเลือกใช้ ionic resin R3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวทำละลาย DMF ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^\circ\text{C}$ ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin และความเข้มข้นของ D(-)-fructose ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural

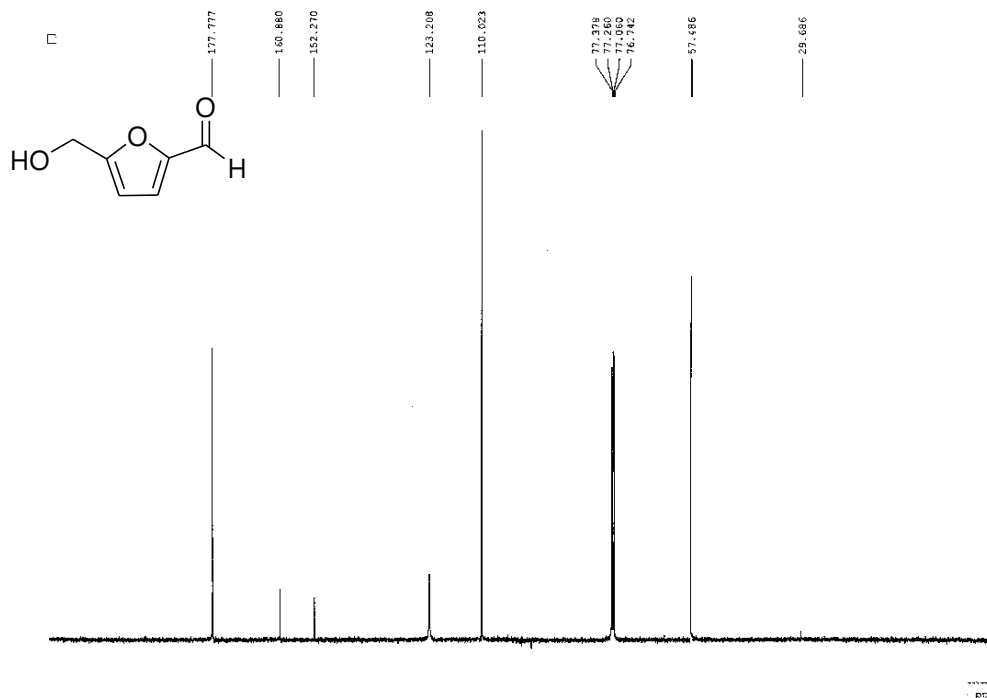
| Entry | D(-)-fructose (mg.) | R3 (mg.) | D(-)-fructose:R3 | %w/v D(-)-fructose | % yield |
|-------|---------------------|----------|------------------|--------------------|---------|
| 1 | 100 | 100 | 1:1 | 10 | 23 |
| 2 | 200 | 200 | 1:1 | 20 | 24 |
| 3 | 50 | 150 | 1:3 | 5 | 33 |
| 4 | 50 | 200 | 1:4 | 5 | 51 |
| 5 | 30 | 150 | 1:5 | 3 | 36 |

จากการศึกษาการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวสีเหลือง และนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 3.11 และ $^{13}\text{C-NMR}$ ดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ใน D_2O ของ 5-hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethylfurfural: ^1H NMR (400 MHz, D_2O): δ 4.54 (s, 2H), 6.52 (d, 1H, $J = 3.6$), 7.36 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz), 9.28 (s, 1H)



รูปที่ 3.12 สเปกตรัม ^{13}C -NMR ใน CDCl_3 ของ 5-hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethylfurfural: ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 57.5 (CH_2), 110.0 (CH), 123.209 (CH), 152.270 (C), 160.9 (C), 177.8 (CH)

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

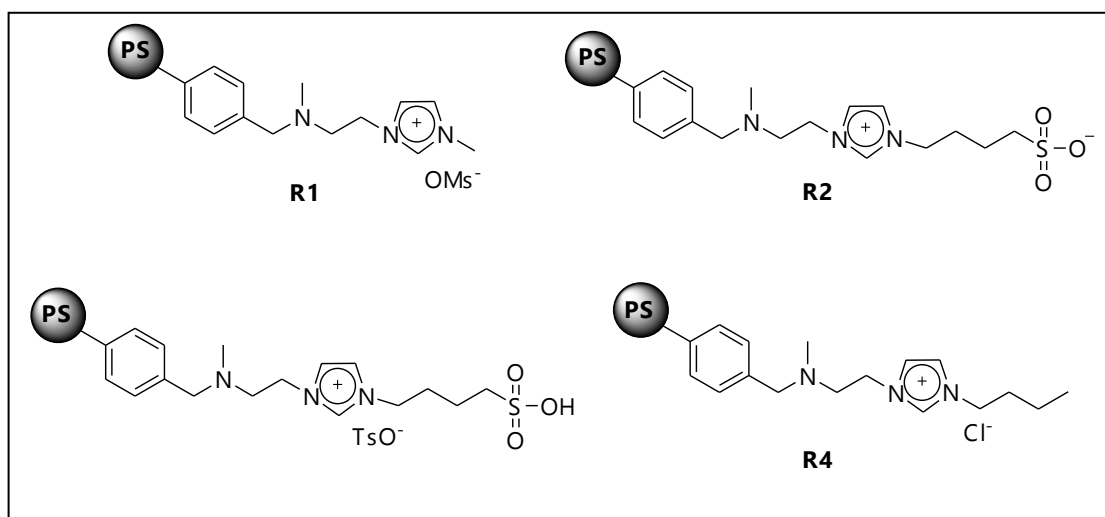
4.1 อภิปรายผลการวิจัย

4.1.1 การสังเคราะห์ของเหลวไอออนิก $[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$

จากผลการทดลอง พบว่าสามารถสังเคราะห์ *N*-methylmorpholinium methyl sulfonate ($[\text{NMM}]^+[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$) โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิค NMR-spectroscopy และนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 71% ดังตารางที่ 4.1 (Entry 18)

4.1.2 การสังเคราะห์ ionic resin

จากผลการทดลอง สามารถสังเคราะห์ ionic resin 4 ชนิด ดังรูปที่ 4.1 โดยทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค IR spectroscopy ได้ข้อมูลดังนี้



รูปที่ 4.1 ionic resin 4 ชนิด ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์เรซิน A2

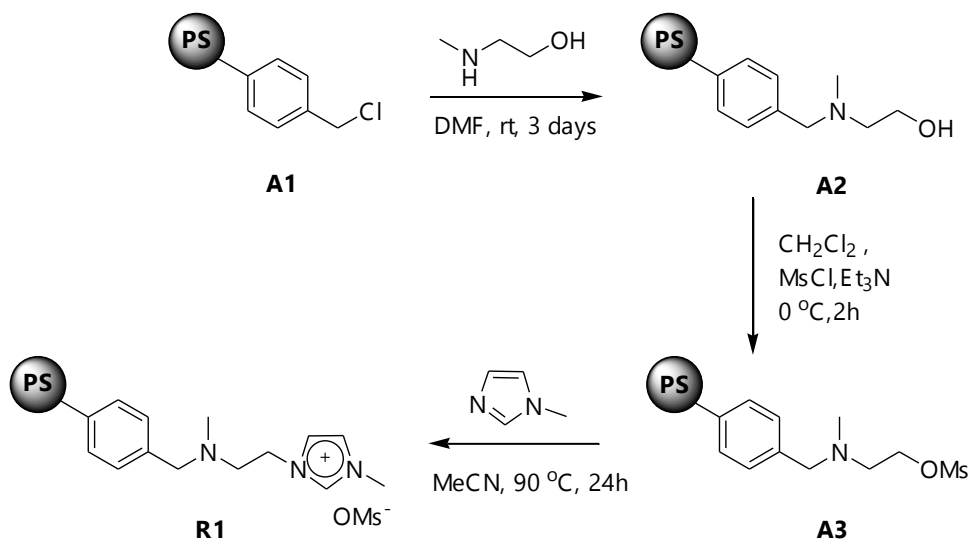
โดยนำเรซิน A1 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน A2 ดังรูปที่ 4.2 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-Cl ของเรซิน A1 ที่เลขคลื่น 2127 cm^{-1} และเรซิน A2 พบว่ามีการดูดกลืนคลื่นรังสีของพันธะ C-N ที่เลขคลื่น 1027 cm^{-1} และ C-OH ที่เลขคลื่น 3060 cm^{-1} แต่ไม่พบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-Cl แสดงว่าเกิดเรซิน A2

การสังเคราะห์เรซิน A3

โดยนำเรซิน A2 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน A3 ดังรูปที่ 4.2 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-CH₂ ที่เลขคลื่น 1493.08, 1420.75 cm⁻¹ และ C-N ที่เลขคลื่น 1025.17 cm⁻¹ ซึ่งไม่พบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-OH ของเรซิน A2 แสดงว่าเกิดเรซิน A3

การสังเคราะห์เรซิน R1

โดยนำเรซิน A3 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน R1 ดังรูปที่ 4.2 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C=C, C=N ที่เลขคลื่น 1637.41 cm⁻¹ ของวง methylimidazole แสดงว่าเกิดเรซิน R1



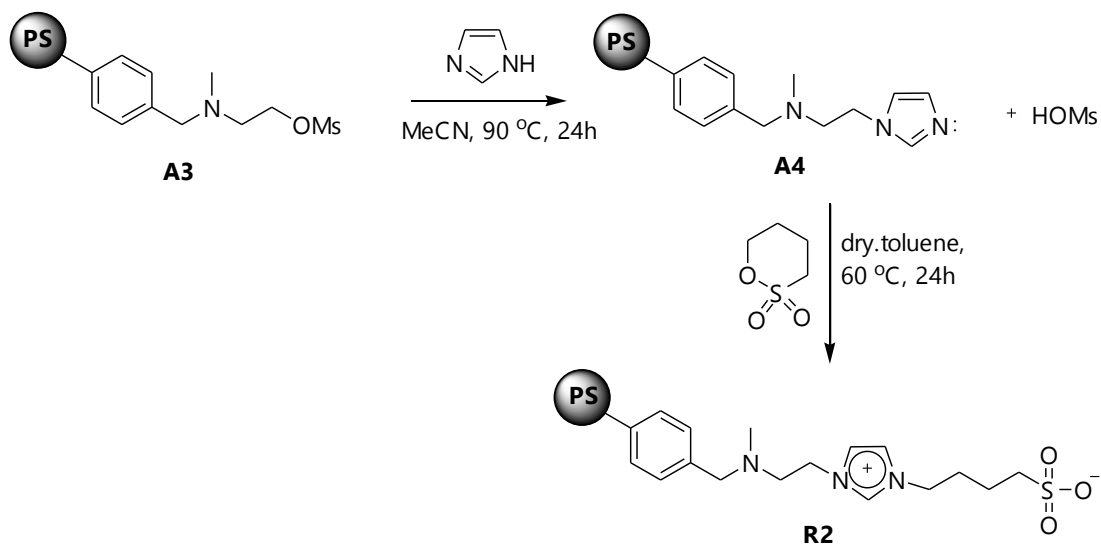
รูปที่ 4.2 การสังเคราะห์เรซิน R1

การสังเคราะห์เรซิน A4

โดยนำเรซิน A3 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน A4 ดังรูปที่ 4.3 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C=C, C=N ที่เลขคลื่น 1637.04, 1553.91 cm⁻¹ ของวง imidazole แสดงว่าเกิดเรซิน A4

การสังเคราะห์เรซิน R2

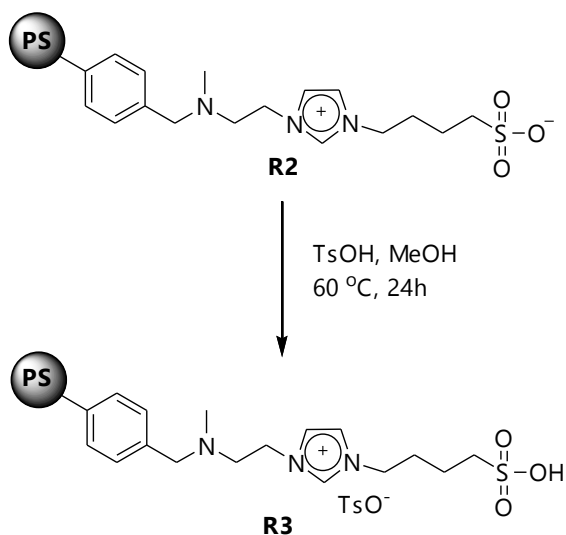
โดยนำเรซิน A4 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน R2 ดังรูปที่ 4.3 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C=C, C=N ที่เลขคลื่น 1641.90 cm⁻¹ และ S=O ที่เลขคลื่น 1452.09 cm⁻¹ แสดงว่าเกิดเรซิน R2



รูปที่ 4.3 การสังเคราะห์เรซิน R2

การสังเคราะห์เรซิน R3

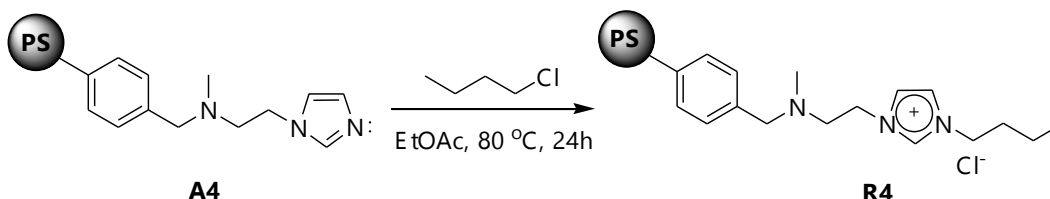
โดยนำเรซิน R2 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน R3 ดังรูปที่ 4.4 พบว่ามีการดูดกลืนรังสีของพันธะ C=C, C=N ที่เลขคลื่น $1641.62, 1601.03 \text{ cm}^{-1}$, S=O ที่เลขคลื่น 1452.18 cm^{-1} และ C-OH ที่เลขคลื่น 3026.14 cm^{-1} แสดงว่าเกิดเรซิน R3



รูปที่ 4.4 การสังเคราะห์เรซิน R3

การสังเคราะห์เรซิน R4

โดยนำเรซิน A4 มาทำการสังเคราะห์เป็นเรซิน R4 ดังรูปที่ 4.5 พบว่าการดูดกลืนรังสีไม่แตกต่างกันมาก จึงทำการเปรียบเทียบจากน้ำหนักของเรซิน พบว่าน้ำหนักของเรซินเพิ่มขึ้น 0.04 g ซึ่งเป็นน้ำหนักของ butane ที่ต่อกับ midazole และสังเกตจากสีของเรซินที่เข้มขึ้น แสดงว่าเกิดเรซิน R4



รูปที่ 4.5 การสังเคราะห์เรซิน R4

4.1.3 การหาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural โดยใช้ ionic resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวทำละลายต่าง ๆ

การศึกษาการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural เริ่มโดยการทดลองหาสถานะที่เหมาะสม โดยใช้ ionic resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายต่าง ๆ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิดังตารางที่ 4.1 ภายใต้สถานะแก๊สไนโตรเจน พบว่า ionic resin สามารถกระจายตัวได้ดี ตัวทำละลาย DMF เมื่อเปรียบเทียบกับตัวทำละลาย MeOH และ BuOH ในกรณีที่ใช้ตัวทำละลายเป็น H₂O พบว่านอกจาก ionic resin ไม่กระจายตัวแล้วยังลอยอยู่ที่ผิวของตัวทำละลาย ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.1 ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural

| Entry | ตัวเร่ง | ตัวทำละลาย | อุณหภูมิ (°C) | ร้อยละผลิตภัณฑ์ |
|-------|--|------------------|---------------|------------------|
| 1 | R1 | DMF | 100 | 20 |
| 2 | R2 | DMF | 100 | 25 |
| 3 | R3 | DMF | 100 | 51 |
| 4 | R4 | DMF | 100 | 26 |
| 5 | R1 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 6 | R2 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 7 | R3 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 8 | R4 | H ₂ O | 70 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 9 | R1 | BuOH | 100 | น้อยกว่า 1 |
| 10 | R2 | BuOH | 100 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 11 | R3 | BuOH | 100 | 3 |
| 12 | R4 | BuOH | 100 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 13 | R1 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 14 | R2 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 15 | R3 | MeOH | 50 | น้อยกว่า 1 |
| 16 | R4 | MeOH | 50 | ไม่เกิดปฏิกิริยา |
| 17 | R3 | DMF | 100 | 8 |
| 18 | [NMM] ⁺ [CH ₃ SO ₃] ⁻ | DMF:KBr | 90 | 70 |

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ionic resin R3 มีประสิทธิภาพสูงสุดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ในตัวทำละลาย DMF โดยให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 51% (Entry 3) เนื่องจาก ionic resin R3 มีหมู่ฟังก์ชัน SO₃H ทำให้ ionic resin มีความเป็นกรดมากขึ้น ซึ่งสามารถให้โปรตอนได้ง่าย ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปข้างหน้า เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าการใช้ ionic resin ชนิดอื่นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ได้สภาวะที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการศึกษาอัตราส่วนของ D(-)-fructose และ ionic resin R3 และความเข้มข้นของ D(-)-fructose โดยใช้เป็นตัวทำละลายเป็น DMF ปริมาตร 1 mL ได้ผลดังตารางที่ 4.2 ที่ความเข้มข้น 10%w/v และ 20%w/v D(-)-fructose (Entry 1, 2) พบว่า ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ไม่แตกต่างกัน ดังนั้นความเข้มข้นไม่มีผลต่อร้อยละผลิตภัณฑ์

เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin โดยทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin พบว่าให้ร้อยละผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนที่ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงสุด คือ 1:4 โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้น 5%w/v D(-)-fructose ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 51% แต่เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose : ionic resin เป็น 1:5 ที่พบว่าร้อยละผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากปริมาณ ionic resin ที่เพิ่มขึ้น เกิดการบวมตัวในตัวทำละลายมากขึ้น ทำให้ไม่สามารถกระจายตัวได้ดี ส่งผลให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ลดลง

ตารางที่ 4.2 ผลการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin และความเข้มข้นของ D(-)-fructose ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural

| Entry | D(-)-fructose (mg.) | R3 (mg.) | D(-)-fructose:R3 | %w/v D(-)-fructose | ร้อยละผลิตภัณฑ์ |
|-------|---------------------|----------|------------------|--------------------|-----------------|
| 1 | 100 | 100 | 1:1 | 10 | 24 |
| 2 | 200 | 200 | 1:1 | 20 | 24 |
| 3 | 50 | 150 | 1:3 | 5 | 33 |
| 3 | 50 | 200 | 1:4 | 5 | 51 |
| 4 | 30 | 150 | 1:5 | 3 | 36 |

4.2 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองสามารถสังเคราะห์ ionic resin ได้ 4 ชนิด ดังรูปที่ 4.1 โดยทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิค IR spectroscopy และนำเรซินที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา dehydration ในการสังเคราะห์ 5-hydroxymethylfurfural ในตัวทำละลายต่างๆ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือการใช้ ionic resin R3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนระหว่าง D(-)-fructose:ionic resin ที่เหมาะสมคือ 1:4(w/w) ใช้ตัวทำละลาย DMF ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ 51%

เอกสารอ้างอิง

- ธราพงษ์ วิจิตรศานต์ นวดล เหล่าศิริพจน์ ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ (2553) รายงานสถานภาพของการวิจัยและการผลิตเอทานอล ไบโอดีเซล ไบโอดีแก๊ส และน้ำมันชีวภาพในประเทศไทย (Position Paper on Biodiesel Development in Thailand) สำนักพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา, กรุงเทพฯ
- Chheda, J.N., Dumesic, J. A. (2007) An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*. 123, 59-70.
- Davis Jr., J.H. (2004) Task-specific ionic liquids. *Chem Lett*. 33, 1072-1077.
- Deng, Y.Q., Shi, F., Peng, J., Qiao, K. (2001) Ionic liquid as green catalytic reaction medium for esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 17, 1560-1565.
- Huber, G.W., Chheda, J.N., Barrett C.J., Dumesic, J.A. (2005) Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates *Science* 308(5727), 1446-1450.
- Kim, D. W.; Chi, D. Y. (2004) Polymer-Supported Ionic Liquids: Imidazolium Salts as Catalysts for Nucleophilic Substitution Reactions Including Fluorinations. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 43, 483-485.
- Lansalot-Matras, C., Moreau, C. (2003) Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids. *Catalysis Communications* 4, 517-520.
- Li, C., Zhao, Z, K., Wang, A., Zheng, M., Zhang, T. (2010) Production of 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids under high fructose concentration conditions. *Carbohydrate Research*. 345, 1846-1850.
- Likhar, P.R., Roy, S., Roy, M., Subhas, M.S., Kantam, M.L. (2009) Aldol-type coupling of aldehydes with ethyl diazoacetate catalyzed by supported ionic liquid. *Catalysis Communications*. 10, 728-731.
- Liu, Y., Wang, L. (2009) Biodiesel production from rapeseed deodorizer distillate in a packed column reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 48, 1152-1156.
- Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., Avignon, G. (1996) Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. *Applied Catalysis A: General*. 145, 211-224.

- Ohara, M., Takagaki, A., Nishimura, S., Ebitani, K. (2009) Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts. *Applied. Catalysis A: General* 383, 149–155.
- Rostrup-Nielsen, J.R. (2005) Making Fuels from Biomass. *Science* 308(5727), 1421-1422.
- Sanghi, R. and Srivastava, M.M. (2003). Green chemistry: environment friendly alternatives. Alpha Science International, Pangbourne, UK.
- Tong, X., Ma, Y., Li, Y. (2010) An efficient catalytic dehydration of fructose and sucrose to 5-hydroxymethylfurfural with protic ionic liquids. *Carbohydrate Research*. 345, 1689-1701.
- Wasserscheid, P. and Keim, W. (2000). Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* 39: 3772-3780.
- Xiao, L.F., Yue, O.F., Xia, C.G., Xu, L.W. (2008) Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279, 230–234.
- Xing, H.B., Wang, T., Zhou, X.H., Dai, Y.Y. (2005) Novel Bronsted-acidic ionic liquids for esterifications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 4147-4150.
- Xu, Z., Wan, H., Miao, J., Han, M., Yang, C., Guan, G. (2010) Reusable and efficient polystyrene-supported acidic ionic liquid catalyst for esterifications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 332, 152-157.

ประวัตินักวิจัย

หัวหน้าโครงการวิจัย :

1. ชื่อ นายเอกรัฐ ศรีสุข
Mr. Ekaruth Srisook
2. ตำแหน่ง คณบดีคณะวิทยาศาสตร์/ผู้ช่วยศาสตราจารย์
3. หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา อ. เมือง ชลบุรี 20131
โทรศัพท์ 038-745900 ต่อ 3009 E: mail ekaruth@buu.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

| ปี พ.ศ. | คุณวุฒิ | สาขาวิชา | สถานศึกษา |
|---------|---------|--------------|------------------------|
| 2548 | Ph.D. | Chemistry | Inha University, Korea |
| 2539 | วท.ม. | อินทรีย์เคมี | มหาวิทยาลัยมหิดล |
| 2534 | วท.บ. | เคมี | มหาวิทยาลัยมหิดล |

5. สาขาที่ชำนาญพิเศษ

Organic synthesis, Medicinal chemistry, Natural products

6. ผลงานทางวิชาการ

Journals

กล่าวขวัญ ศรีสุข, สาวินีย์ สีมาพันธ์, ปริญญา เกตุกุล, พรสุดา กันแก้ว, **เอกรัฐ ศรีสุข**, กาญจนา ทริมเพ็ง และคณะ. (2557). ฤทธิ์ต้านการอักเสบของพืชสมุนไพรบางชนิดในโครงการพัฒนาป่าชุมชนบ้านอ่างเอ็ด จังหวัดจันทบุรี. *วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา*, 19, 304-311

กล่าวขวัญ ศรีสุข, ปรีดาวรรณ สาลี, เขียวลักษณ์ เจริญสุข และ **เอกรัฐ ศรีสุข**. ฤทธิ์ในการต้านอนุมูลอิสระและยับยั้งเอนไซม์ไทโรซิเนสของส่วนสกัดจากเหง้าของว่านสาวหลง. *วารสารพฤกษศาสตร์ไทย*, 2553, 2 :143-150

Keun Sam Jang, Dong Seok Shin, **Ekaruth Srisook**, Ho-Chun Song, Dae Yoon Chi. (2016). Versatile functionalization of electron rich-fused heterocyclic arenes via electrophilic aromatic addition reaction and their applications. *Tetrahedron*. (In press). doi: 10.1016/j.tet.2016.07.010.

Klaiwattana, P., Srisook, K., **Srisook, E.**, Vuthiphandchai, V., & Neamvonk, J. (2016). Effect of cryopreservation on lipid composition and antioxidant enzyme activity of seabass (*Lates calcarifer*) sperm. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 15, 157-169.

- Klaokwan Srisook*, **Ekaruth Srisook***, Wenuka Nachaiyo, Mingkwan Chan-In, Jitra Thongbai, Karnjanapa Wongyoo, Sasithorn Chawsuanthong, Kanita Wannasri, Sudarat Intasuwan and Kingkan Watcharanawee. (2015). Bioassay-guided fractionation of anti-inflammatory agents from *Clerodendrum inerme* (L.) Gaertn. leaves and its mechanistic action through the suppression of iNOS and COX-2 pathways in LPS-induced RAW 264.7 macrophages. *Journal of Ethnopharmacology*. 165, 94-102.
- Prasopthum A, Pouyfung P, Sarapusit S, **Srisook E**, Rongnoparut P. (2015). Inhibition effects of *Vernonia cinerea* active compounds against cytochrome P450 2A6 and human monoamine oxidases, possible targets for reduction of tobacco dependence. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*. 30, 174-181.
- Rattanawadee Kotewong, Panida Duangkaew, **Ekaruth Srisook**, Songklod Sarapusit, Pornpimol Rongnoparut. Structure-function relationships of inhibition of mosquito cytochrome P450 enzymes by flavonoids of *Andrographis paniculata*. *Parasitology research*. 2014; 113(9): 3381-3392.
- Phisit Pouyfung, Aruna Prasopthum, Songklod Sarapusit, **Ekaruth Srisook**, Pornpimol Rongnoparut. Mechanism-based Inactivation of Cytochrome P450 2A6 and 2A13 by *Rhinacanthus nasutus* Constituents. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*. 2014; 29:75-83.
- Klaokwan Srisook, Doungnapa Buapool, Rattiya Boonbai, Panadda Simmasut, Yaowaluck Charoensuk, **Ekaruth Srisook**. (2012). Antioxidant and anti-inflammatory activities of hot water extract from *Pluchea indica* Less herbal tea. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6; 4077-4081.
- Sirikun Pethuan, Panida Duangkaew, Songklod Sarapusit, **Ekaruth Srisook**, Pornpimol Rongnoparut. Inhibition against mosquito cytochrome P450 enzymes by rhinacanthin-A, -B, and -C elicits synergism on cypermethrin cytotoxicity in *Spodoptera frugiperda* cells. *Journal of Medical Entomology*. 2012 49(5):993-1000
- Seo JW, **Srisook E**, Son HJ, Hwang O, Cha YN, Chi DY. Syntheses of tetrahydroisoquinoline derivatives that inhibit NO production in activated BV-2 microglial cells *Eur J Med Chem*. 2008 Jun;43(6):1160-70
- Ekaruth Srisook***, Areerat Makbodee and Supatra Karngla “Synthesis of 3-Substituted-*p*-cresol via 2,5-Cyclohexadienone Intermediate” *Burapha Science Journal*. 2006, 11 (2).

- JaeWoong Seo, **Ekaruth Srisook**, Hyo Jin Son, Oon Yoo Hwang, Young Nam Cha, Dae Yoon Chi. Syntheses of NAMDA derivatives inhibiting NO production in BV-2 cells stimulated with lipopolysaccharide. *Bioorg Med Chem Lett*. 2005,15:3369-3373.
- Han Young Choi, **Ekaruth Srisook**, Kun Sam Jung, Dae Yoon Chi. Electrophilic Aromatic Addition : Eletrophilic Attack at H Position. *J. Org. Chem*. 2005, 70, 1222-1226.
- Ekaruth Srisook** and Dae Yoon Chi, The Syntheses of 3-Substituted 4-(Pyridin-2-ylthio)indoles via Leimgruber-Batcho Indole Synthesis. *Bull. Korean Chem. Soc*. 2004, 25, 895-899.
- Gloria L. Silva, Roberto R. Gil, Baoliang Cui, Heebyung Chai, Thawatchai Santisuk, **Ekarath Srisook**, Vichai Reutrakul, Patoomratana Tuchinda, Smaisukh Sophasan, Suparp Sujarit *et al*. Novel cytotoxic ring-a *seco*-cycloartane triterpenes from *Gardenia coronaria* and *G. sootepensis*. *Tetrahedron*, 1997, 53, 529-538.

Proceedings

- Srisook, K.**, Thongyen, T., Sawai, P., & Srisook, K. (2016). Role of herbal mixture on in vitro antioxidant activity and eNOS activation in human endothelial cells. *Proceeding of the 6th International Conference on Natural Products for Health and Beauty*. (pp. 245-248). KhonKaen: KhonKaen University.
- Wohankla, M., **Srisook, K.**, & Sootanan, P. (2015). Identification of low differentially expressed responsive genes in microarray data of LPS-stimulated macrophage RAW264.7. *Proceeding of the 27th Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology and International Conference* (pp.752-757). Bangkok: the Thai Society for Biotechnology.
- Seemakhan, S., & **Srisook, K.** (2014). *Ageratum conyzoides* leaf extract inhibit inflammatory response via suppression of NF- κ B and MAPKs pathway in LPS-induced macrophages. *Proceeding of the 5th international Conference on Natural Products for Health and Beauty* (pp. 158-163). Phuket: Natural Product Research Center of Excellence, Prince of Songkla University.
- Buranakit, P., **Srisook, K.**, Srisook, E., & Hrimpeng, K. (2014). Bioassay-guided isolation, characterized and antibacterial activity of isolated compound from *Zingiber mekongense* rhizome. *Proceeding of the 1st Joint ACS AGFD – ACS ICSC Symposium on Agricultural and Food Chemistry*(pp. 185-190). Bangkok:The American Chemical Society International

- Chemical Sciences Chapter in Thailand (ACS-ICSCT) and ACS Agricultural and Food Chemistry Division (ACS-AGFD).
- Udompong, S., Tuengpanya, S., Jaratjaroonpong, J., & **Srisook, K.** (2013). Anti-inflammatory effect of bis(heteroaryl)alkanes in LPS-stimulated RAW264.7 macrophages. In *Proceedings of the 5th Science Research Conference*.(pp. 273-279). Phayao: University of Phayao.
- Srisook, K.**, Nounnang, N., Thabthim, Y., & Srisook, E. (2012). .A comparative study of antioxidant and anti-tyrosinase activities of rhizomes and leaves of *Etlingera pavieana*. *Proceedings of the 4th International Natural Products for Health and Beauty* (pp. 551.332-551.335) Chiangmai: ChaingMai University.
- Srisook, E., Palachot, M., & **Srisook, K.** (2012). .*In vitro* anti-inflammatory effect of *Etlingera pavieana* rhizomes and its compounds in lipopolysaccharide-induced macrophages. *Proceedings of the 4th International Natural Products for Health and Beauty* (pp. 551.329-551.331). Chiangmai: ChaingMai University.
- Jirapa Chantiman, Ekaruth Srisook, Narumon Phaonakrop, Janthima Jaresitthikunchai, Sittiruk Roytrakul, **Klaokwan Srisook***. (2011). Proteome Analysis of Murine Macrophage Cell in Response to Ethyl 2-acetyl-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) acrylate (EAMA). Proceeding of the 3rd International Conference on Biochemistry and Molecular Biology. 6-8 April, 2011. p62-66. (Fulltext, CD version).
- Klaokwan Srisook***, Ekaruth Srisook. Evaluation of Antioxidant Capacity of Fractions from *Etlingera pavieana* (Pierre ex Gagnep.) R.M.Sm. Rhizome. Proceeding of the 3rd International Natural Products for Health and Beauty. 16-18 March, 2011. (Fulltext, CD version).
- Yaowalak Charoensuk, **Klaokwan Srisook***, Ekaruth Srisook and Siriporn Kongniyai. Anti-tyrosinase activity of extracts and compound from *Amomum biflorum* Jack. Leaves. Proceeding of the 3rd International Conference on Biochemistry and Molecular Biology. 6-8 April, 2011. P201-204. (Fulltext, CD version).
- Jirapa Chantiman, Ekaruth Srisook, Narumon Phaonakrop, Janthima Jaresitthikunchai, Sittiruk Roytrakul, **Klaokwan Srisook***. Proteomic analysis of murine macrophage cell line in response to lipopolysaccharide. the 6th International Symposium of the Protein Society of Thailand. 31 Aug-2 Sep 2011. P167-173.

- Yaowalak Charoensuk, Ekaruth Srisook and **Klaokwan Srisook***. Inhibitory effect of (E)-but-1-enyl-4-methoxybenzene isolated from leaves of *Amomum bijflorum* Jack. On nitric oxide production in lipopolysaccharide-stimulated macrophages. Proceeding of the 1st International Congress on Natural Products. Pang-nga, Thailand, 17-18 October, 2011. P133-136.
- Nadtaya Mongkol, **Klaokwan Srisook***. Ekaruth Srisook and Supatra Karnkla. Suppressive effects of nitric oxide (NO) production and inducible nitric oxide synthase by NAMDA derivatives in LPS-stimulated macrophages. *The 9th National Symposium on Graduate Research*, Chonburi, Thailand, 2008.
- Phrommanich, S., Techasauvapak, P., **Srisook, E.**, Mujchacheep, S., Hrimpeng, K. *Screening for anti-Staphylococcus aureus activity of plant extracts*. The 18th Biennial Conference of the Asian Association for Biology Education, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, 2000.8.
- Ekaruth Srisook**, Supatra Karnkla and Klaokwan Srisook. Syntheses and biological activity of NAMDA derivatives. The 1st Congress on Chemistry and Applied Chemistry, Chonburi, Thailand, Mar 2007.
- Ekaruth Srisook***, Supatra Karnkla and Klaokwan Srisook. "Syntheses of NAMDA derivatives as nitric oxide reducing agents." *The 6th National Symposium on Graduate Research*, Bangkok, Thailand, 2006.