



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซไทโอฟิน  
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
โดย

546.723  
จ671ก

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ

กรกฎาคม ๒๕๔๗

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซไทโอฟีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Desulfurization of Benzothiophene Using Catalysts

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
เดือนกรกฎาคม ปี พ. ศ. 2547

ชื่อโครงการวิจัย                      การกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซไทโอเฟนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
ชื่อผู้วิจัย                                วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์  
เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ            กรกฎาคม 2547

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะรูทีเนียมและโมลิบดีนัม และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี และการวิเคราะห์ธาตุ ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น ทำปฏิกิริยากับเบนโซไทโอเฟนเป็นโมเดลคั่นแบบ (model) ที่พบในน้ำมันหรือถ่านหิน ซึ่งโดยปกติ ถูกกำจัดออกได้ยาก จากผลการทดลองพบว่า สารประกอบรูทีเนียมชนิด  $[C_5Me_5RuH_2]_2$  สามารถสลายพันธะคาร์บอน-ซัลเฟอร์ในเบนโซไทโอเฟน ได้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอทิลเบนซีน สำหรับ  $C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$  หรือ  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$   $C_5Me_5RuH_2(PPh_3)$  ซึ่งเตรียมขึ้นแบบ *in-situ* สามารถไฮโดรจิเนทเบนโซไทโอเฟน กลายเป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟน และเมื่อทำปฏิกิริยาในภาวะที่เป็นเบส พบว่าเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลเบนซีนขึ้นด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะโมลิบดีนัมเกิดไฮโดรจิโนไลซิสของเบนโซไทโอเฟน กลายเป็นผลิตภัณฑ์เอทิลเบนซีน ด้วยเปอร์เซ็นต์ที่ไม่สูงนัก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title                    Desulfurization of Benzothiophene Using Catalysts  
Name of Investigator        Wimonrat Trakarnpruk  
Year                                July 2004

### Abstract

In this work, catalysts containing ruthenium and molybdenum were synthesized. They were characterized by spectroscopic techniques and elemental analysis. The reactions between the catalysts and benzothiophene were performed, benzothiophene was chosen as a model compound commonly found in gasoline or coal but difficultly removed. From the experimental results, it was found that ruthenium compound,  $[C_3Me_3RuH_2]_2$  can cleave carbon-sulfur bond in benzothiophene, resulting in ethyl benzene as a product. For  $C_3Me_3RuCl(PPh_3)_2$  or  $C_3Me_3RuH(PPh_3)_2$ ,  $C_3Me_3RuH_3(PPh_3)$ , which synthesized in situ, can hydrogenate benzothiophene to dihydrobenzothiophene. When the reaction was done in the presence of base, ethyl benzene was obtained as another product. For the catalysts containing molybdenum, hydrogenolysis occurs to convert benzothiophene to ethyl benzene with not so high %yield.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาว รงค์พะงา ศรีวรรณ นิสิตปริญญาโท หลักสูตรปีโทเคมี  
และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยเตรียมสารและทำการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ ได้รับเงินสนับสนุนทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีการเงิน  
2546 (ครั้งที่ 6) ผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูง มา ณ ที่นี้



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
รายการตารางประกอบ	iv
รายการภาพประกอบ	v
1. บทนำ	1
2. วัตถุประสงค์ของ โครงการวิจัย	3
3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous	3
ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ homogeneous	5
4. วิธีการวิจัย	9
5. การทดลองและผลการทดลอง	9
6. ข้อเสนอสรุป	27
7. ข้อเสนอแนะ	28
8. เอกสารอ้างอิง	29

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา $[C_3Me_3RuH_2]_2$	14
2	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม mononuclear ชนิดอื่นๆ	17
3	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมที่ไม่มีไฮโดรด์	19
4	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา $C_3Me_3RuH(PPh_3)_2$ เมื่อใช้ตัวทำละลายผสม โดยมีเบสร่วมด้วย	20
5	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม	25
6	ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดผสมกัน	26

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1	$^1\text{H-NMR}$ ของ $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2]_2$	12
2	Mass spectrum แสดงผลิตภัณฑ์ A) ไดไฮโดรเบนโซไซโทโอฟิน (DHBT) และ B) เอทิลเบนซีน (EB)	21
3	$^1\text{H NMR}$ spectrum ของ $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$	24
4	FTIR spectrum ของ $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$	24

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





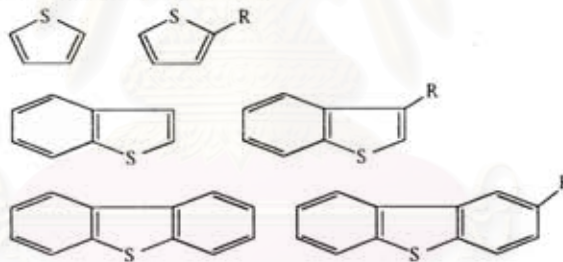
## บทนำ

พลังงานที่มนุษย์ใช้กันอยู่ส่วนใหญ่ได้จากปิโตรเลียมและถ่านหิน สารประกอบซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในปิโตรเลียมและถ่านหิน (1-10%) (รูปที่ 1) เมื่อเผาถ่านหินหรือปิโตรเลียมทำให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ทำให้เกิดปัญหาหมอกควันต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น การกำจัดซัลเฟอร์จึงเป็นสิ่งจำเป็น

### สารประกอบซัลเฟอร์ชนิดไม่เป็นวง

RSH	ไทอล (เมอร์แคพแทน)
RSR'	ซัลไฟด์
RSSR'	ไดซัลไฟด์

### สารประกอบซัลเฟอร์ชนิดที่เป็นวง



ไทโอเฟน

เบนโซไทโอเฟน

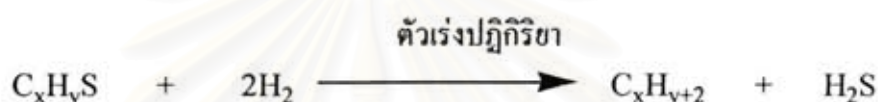
ไดเบนโซไทโอเฟน

กระบวนการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันปิโตรเลียม มีหลายวิธี<sup>1</sup>

- ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น บนตัวรองรับออกไซด์ CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- กำจัดโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (caustic treating) ใช้กำจัดกำมะถันประเภทเมอร์แคพแทน

- ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ และไฮโปคลอไรท์
  - ทำการดูดซับบนโมเลกุลาร์ซีฟ ใช้กำจัดกำมะถันในแก๊สธรรมชาติ
- นอกจากนี้ ยังมีวิธีทางชีวเคมี ที่อาศัยจุลินทรีย์บางชนิด

Hydrodesulfurization<sup>2</sup> เป็นกระบวนการทางเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และแก๊สไฮโดรเจน เพื่อลดปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ ซึ่งทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (poison) ในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ (Catalytic reforming และ catalytic cracking).



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นระบบ heterogeneous ประกอบด้วยสารประกอบโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับอนินทรีย์ คืออะลูมินา<sup>3</sup> โดยมีโลหะบางชนิดทำหน้าที่เป็น promoter ได้แก่ โคบอลต์ หรือ นิกเกิล จำเป็นต้องใช้ภาวะที่รุนแรง คือความดันของแก๊สไฮโดรเจน 150-600 psi อุณหภูมิ 300-450°C ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบนี้สามารถกำจัดซัลเฟอร์ประเภทอะลิฟาติก และซัลไฟด์หรือไดซัลไฟด์ จากประมาณ 5% (50,000 ppm) เหลือ 0.1% (1,000 ppm) อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่สามารถลดปริมาณของสารประกอบซัลเฟอร์ประเภทเฮเทอโรไซคลิก เช่น ไทโอเฟน (thiophene), เบนโซไทโอเฟน (benzothiophene), ไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene) และอนุพันธ์ต่างๆ ได้ โดยเฉพาะที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นแอลคิล

ในต่างประเทศ<sup>4</sup> เช่น สหรัฐอเมริกา มาตรฐานในปี ค.ศ. 2006 ของปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิง จะถูกกำหนดให้เป็น 15 ppm จาก 500 ppm ประเทศในกลุ่มสหภาพยุโรป ได้กำหนดให้ลดปริมาณซัลเฟอร์ลง เป็น 50 ppm สำหรับประเทศไทย คาดว่า มาตรฐานปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมันเชื้อเพลิง ก็จะลดลงตามต่างประเทศด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะแทรนซิชันเป็นองค์ประกอบมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์ โลหะที่สำคัญโดยเฉพาะ ได้แก่ รูทีเนียม โมลิบดีนัม และโคบอลต์ และพบว่า ในบางกรณี การใช้โลหะหลายชนิดผสมกันมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้โลหะชนิดเดียว<sup>5</sup> เบนโซไทโอเฟนเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ประเภทแอโรมาติกซึ่งถูกกำจัดออกได้ยาก ถึงแม้จะผ่านกระบวนการกำจัดที่ใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมปัจจุบัน ก็ยังมีปริมาณซัลเฟอร์เหลืออยู่ถึง 1000 ppm. โดยมีอัตราส่วนระหว่างเบนโซไทโอเฟนต่อไทโอเฟน ประมาณ 2:1<sup>6</sup>

## วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร
2. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดซัลเฟอร์ออกจากเบนโซโทโอฟิน
3. ตรวจสอบชนิดของผลิตภัณฑ์ ด้วย Gas chromatograph/Mass spectrometry (GC/MS) และคำนวณหา %ผลิตภัณฑ์

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous

ในปี 1993 Kuo<sup>7</sup> ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของโทโอฟิน บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium chloride พบว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันมากกว่าปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ประมาณ 100 เท่า

ในปี 1993 Bianchini<sup>8</sup> ศึกษาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของโทโอฟินบน Ruthenium chloride/ $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) และ CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิและความดันสูง พบว่าเกิดไฮโดรจิโนโลซิส (การแตกออกของพันธะ C-S) โดยไม่พบผลิตภัณฑ์เททราไฮโดรโทโอฟิน (ซึ่งจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน) ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ruthenium มีประสิทธิภาพดีกว่าโคบอลต์/โมลิบดีนัม (CoMo)

ในปี 1996 Isoda<sup>9</sup> ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซโทโอฟิน โดยใช้ซีโอไลต์ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ผลการทดลองพบว่าเกิดไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) และ trans-alkylation โดยที่หมู่เมทิลเกิด migration ซึ่งทำให้ลด steric hindrance จึงทำให้ CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zeolite มีประสิทธิภาพดีกว่า CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ในปี 1996 Vanrysselberghe และคณะ<sup>10</sup> ศึกษาตำแหน่งที่เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเบนโซโทโอฟิน บนตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 300°C ความดันไฮโดรเจน 80 atm พบว่า มี % conversion ของ ไดเบนโซโทโอฟิน = 87% กลไกการเกิดปฏิกิริยามีสองตำแหน่ง ตำแหน่งหนึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเททราไฮโดรไดเบนโซโทโอฟิน อีกตำแหน่งทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนโลซิส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบเฟนิล พร้อมทั้งได้เสนอแบบจำลองกลไกปฏิกิริยาด้วย

ในปี 1998 Farag <sup>11</sup> สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโคบอลต์และโมลิบดีนัมบนตัวรองรับคาร์บอน (CoMo-carbon) ด้วยวิธีการต่างๆ และทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชัน ของโคเบนโซไทโอเฟน และ 4,6-ไดเมทิลโคเบนโซไทโอเฟน ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจน 2.9 MPa พบว่า ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลดีที่สุด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำ sulfidation ของ Mo ก่อนการเติม Co และใช้อัตราส่วนอะตอมของ Co/Mo = 0.325

ในปี 1998 และ 2000 Segawa <sup>12</sup> ได้เตรียมตัวรองรับคอมโพสิต  $\text{TiO}_2$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยวิธี Chemical Vapor Deposition (CVD) ของ  $\text{TiCl}_4$  บน  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งได้การกระจายตัวของ  $\text{TiO}_2$  ที่ดี ทำการ impregnation ด้วยแอมโมเนียมเฮปทาโมลิบเดต นำตัวเร่งปฏิกิริยา Mo บนตัวรองรับคอมโพสิตนี้ไปทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชัน ของโคเบนโซไทโอเฟน และ 4,6-ไดเมทิลโคเบนโซไทโอเฟน ในรีแอกเตอร์ชนิด fixed bed อัดความดัน โดยใช้ตัวทำละลายโคเคเคน ที่อุณหภูมิ 300°C ที่ความดันไฮโดรเจน 3 MPa และเปรียบเทียบกับผลกับตัวเร่งปฏิกิริยา Mo บนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ผลการทดลองพบว่า กรณียของโคเบนโซไทโอเฟน ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo บนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพที่ดีกว่า (83% conversion ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซิลเบนซีน และ ไบเฟนิล ใน อัตราส่วน = 0.06) กรณียของ 4,6-ไดเมทิลโคเบนโซไทโอเฟน ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo บนตัวรองรับคอมโพสิตจะมีประสิทธิภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (34% conversion ได้ไซโคลเฮกซิลเบนซีน/ไบเฟนิล = 0.69)

ในปี 2000 Geantet และคณะ <sup>13</sup> ได้ใช้ไนโอเบียมซัลไฟด์ เป็น dopant ในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์เซชันของโคเบนโซไทโอเฟน ผลการทดลองสรุปว่า ได้ประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อใช้ไนโอเบียม ปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก

ในปี 2004 Ishihara และคณะ <sup>14</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมคาร์บอนิลบนตัวรองรับหลายชนิด ได้แก่ ซิลิกา อลูมินา ซิลิกา-อลูมินา โทเทเนีย ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้ตัวรองรับต่างชนิดกันไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ประสิทธิภาพและความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ จะขึ้นกับการทำ pretreatment ของตัวรองรับชนิดซิลิกา และซิลิกา-อลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไบเฟนิล สำหรับ  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไซโคลเฮกซิลเบนซีน

ในปี 2004 Bezverkhyy และคณะ<sup>15</sup> ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมซัลไฟด์ ที่เรียกว่า pentlandites ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{NiCo}_8\text{S}_8$ ,  $\text{FeCo}_8\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_3\text{Co}_6\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$ ) ด้วยวิธีคกตะกอนร่วม ตามด้วยการทำ sulfidation และรีคิวซ์ ทดสอบประสิทธิภาพในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของไทโอพีนในรีแอกเตอร์แบบ fixed bed พบว่า ลำดับของประสิทธิภาพเป็นดังนี้:



### ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบ homogeneous

#### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ mononuclear

ในปี 1995 Bianchini<sup>16</sup> ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอพีนกับแก๊สไฮโดรเจน (15-60 atm) ที่อุณหภูมิ 120-180°C ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยสารเชิงซ้อน (triphos)Rh $\{\eta^3\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CH}_2\}$  พบว่ากลไกของปฏิกิริยาเกิดไฮโดรจีเนชันของสารเชิงซ้อนโรเดียม ได้เป็นไดไฮโดรด์ ตามด้วยการเกิดปฏิกิริยา reductive elimination

ในปี 1996 Cooke<sup>17</sup> ศึกษาปฏิกิริยาของโคเบนโซไทโอพีนกับแก๊สไฮโดรเจนที่ภาวะต่างๆ โดยใช้สารประกอบโลหะแทรนซิชันหลายชนิด ได้แก่ Mo, Co และ Fe พบว่าที่ความดัน 6.9 MPa ที่อุณหภูมิ 400°C ใช้ไทโรเดเคนเป็นตัวทำละลาย ปริมาณของ  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  น้อย (0.5% โมล) เกิดไฮโดรจีเนชัน แต่ถ้าใช้ ปริมาณของ  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  มากถึง 36.2% โมล ใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดสูง (ออกทาคเคน)ผสมกับซัลเฟอร์ โดยมีสัดส่วนโดยโมล ของซัลเฟอร์/Mo = 6:1 สามารถเปลี่ยนรูปของโคเบนโซไทโอพีนได้ทั้งหมด (% conversion = 100)

ในปี 1997 Bianchini<sup>18</sup> ได้ทำการศึกษาและพบว่า zwitterionic Rh(I) complex [(sulphos)Rh(cod)] สามารถเกิดปฏิกิริยากับเบนโซไทโอพีน ในระบบของเหลวแบบสองวัฏภาค (biphase) คือน้ำผสมเมทานอล กับเฮพเทน และมีเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ผสมอยู่ด้วย เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือโซเดียมของ 2-เอทิลไทโอพีนอล ซึ่งเมื่อทำให้เป็นกรด กลายเป็น 2-เอทิลไทโอพีนอล

ในปี 1997 Bianchini<sup>19</sup> ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม (triphos)Rh $[\eta^3\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{CH}_2]$  และ (triphos)Rh $[\eta^3\text{-SCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2]$  สำหรับการทำให้ปฏิกิริยากับไทโอพีน เบนโซไทโอพีน และโคเบนโซไทโอพีน ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากไฮโดรจีเนชันไฮโดรจีเนชัน คือ ไทออล และจากดีซัลเฟอร์ไรเซชัน คือ ไฮโดรคาร์บอน ไทโอพีนมีการหลุดออกของซัลเฟอร์ง่ายที่สุด

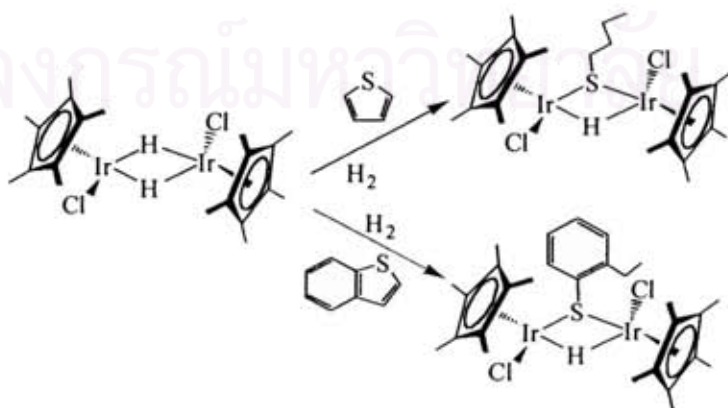
ในปี 1998 Bianchini <sup>20</sup> แสดงให้เห็นว่า สารเชิงซ้อน  $[(\text{triphos})\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{BPh}_4$  [ $\text{triphos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ] เป็นพรีเคอร์เซอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับไฮโดรจิเนชันแบบ regioselective ของเบนโซไทโอเฟน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2,3-ไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟน ภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง (อุณหภูมิ 40-100°C ความดันของแก๊สไฮโดรเจน 1-30 bar)

ในปี 2000 Churchill และคณะ <sup>21</sup> ศึกษาปฏิกิริยา photochemical ของสารเชิงซ้อน โมลิบดีนัม ที่มีสูตร  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{MoH}_2$  กับไทโอเฟน พบการแตกของพันธะ C-S เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารเชิงซ้อน  $(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MoH}_2$  ซึ่งไม่พบการแตกของพันธะ C-S จึงสรุปว่า หมู่  $\text{Me}_2\text{Si}$  ซึ่งเชื่อมลิแกนด์  $\text{C}_5\text{Me}_4$  สองหมู่มีบทบาทในการแตกพันธะ C-S



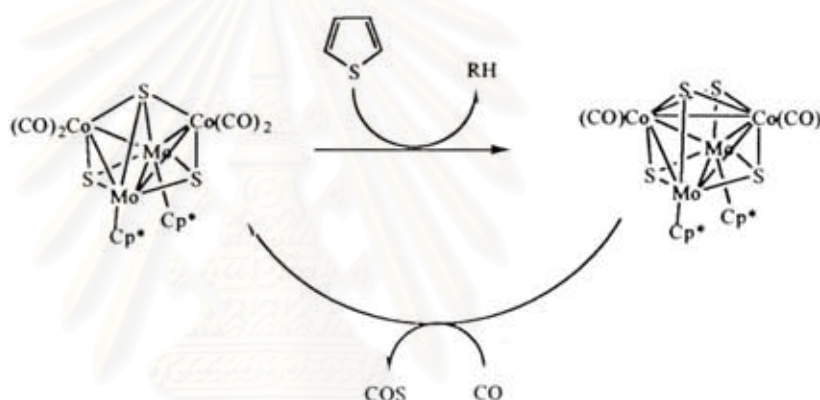
#### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะ polynuclear

ในปี 1994 Jones <sup>22</sup> ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอิริเดียม ที่มีโครงสร้างเป็นไดเมอร์สองชนิด คือ  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}(\mu\text{-Cl})_2]$  และ  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}_3]$  สำหรับทำปฏิกิริยากับไทโอเฟน โดยมี hydrogen acceptor อยู่ด้วย ผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}(\mu\text{-Cl})_2]$  ทำให้ไทโอเฟนเกิดการแตกออกของพันธะ C-S เพียงพันธะเดียว และยังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไฮโดรคาร์บอนด้วย แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}_3]$  เกิดการแตกออกของพันธะ C-S ทั้งสองพันธะ

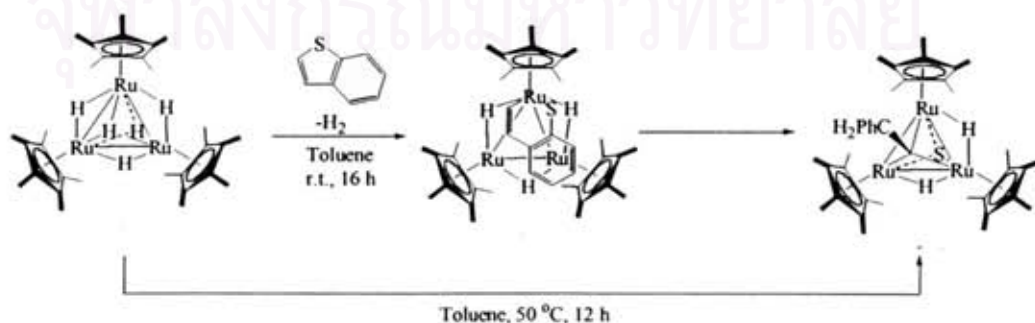


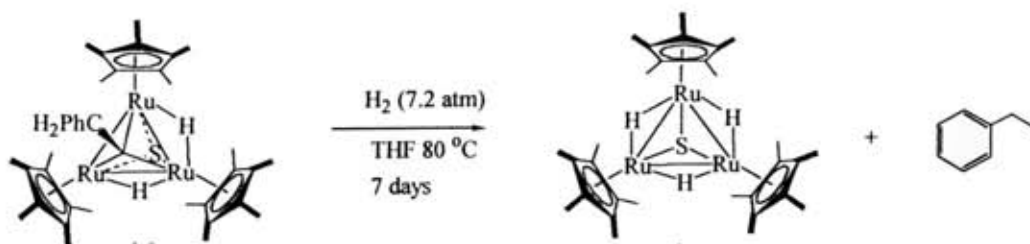
ในปี 1994 Arce และคณะ<sup>23</sup> ศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  กับเบนโซไทโอฟีน ที่อุณหภูมิรีฟลักซ์ของตัวทำละลายเททราไฮโดรฟิวแรน (THF) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็น  $[\text{Ru}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{S})(\text{CO})_6]$  ซึ่งมีเบนโซไทโอฟีนเกิดพันธะกับรูทีเนียม

ในปี 1997 Curtis และคณะ<sup>24</sup> ใช้  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4$  ( $\text{Cp}^*$  = pentamethylcyclopentadienyl) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรซิคลิเซชันของไทโอฟีน โดยมีแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ  $150^\circ\text{C}$  ได้สารเชิงซ้อน  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{CO})_2$  และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน  $\text{C}_2\text{-C}_4$



ในปี 1998 Matsubara และคณะ<sup>25</sup> ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอฟีนกับสารเชิงซ้อนรูทีเนียมไฮไดรด์ คือ trinuclear pentahydride ruthenium complex ที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสูตรเป็น  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$  และตรวจพบเอทิลเบนซีน แสดงว่าเกิดการแตกพันธะ C-S ของเบนโซไทโอฟีน





ในปี 1999 Jones และคณะ<sup>26</sup> ศึกษาพบว่า นิกเกิลไฮโดรไดเมอร์ [(dippe)NiH]<sub>2</sub> (dippe = diphenylphosphinoethane) เกิดปฏิกิริยากับ ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน เกิดการแทรกของนิกเกิลเข้าไปในพันธะ C-S ข้อมูลจากการศึกษานี้เป็นประโยชน์ในการเข้าใจถึงกลไกปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของระบบ heterogeneous ที่ใช้นิกเกิลเป็น promoter

ในปี 1999 Frediani และคณะ<sup>27</sup> ศึกษาประสิทธิภาพของสารเชิงซ้อนหลายชนิดที่ประกอบด้วยรูทีเนียมหลายอะตอม ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของเบนโซไทโอฟิน พบว่าเมื่อใช้สารเชิงซ้อน H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> อัตราส่วนโดยโมล เบนโซไทโอฟิน/รูทีเนียม = 100 ที่อุณหภูมิ 170°C ความดัน 100 บาร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2,3-ไดไฮโดรเบนโซไทโอฟิน = 38% (ในเวลา 96 ชั่วโมง) และ 81% (ในเวลา 384 ชั่วโมง) และเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็น เอทิลเบนซีน ในปริมาณเล็กน้อย (4%) นอกจากนี้ เมื่อเติมเบสลงไปปฏิกิริยา ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนแปลงไป คือ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น 2-เอทิลไทโอฟินอล

ในปี 2000 Angelici และคณะ<sup>28</sup> ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของเบนโซไทโอฟิน โดยใช้สารเชิงซ้อน Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> ในแสงอัลตราไวโอเลต พบว่าเกิดการแตกของพันธะ C-S ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีเบนโซไทโอฟินจับกับโลหะ ซึ่งอาจคล้ายกับการเกิด intermediate ในปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันในอุตสาหกรรม

ในปี 2004 Cherioux และคณะ<sup>29</sup> ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบซัลเฟอร์ ได้แก่ ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน และไดเบนโซไทโอฟิน กับสารเชิงซ้อนรูทีเนียมที่ละลายน้ำได้ [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> ในตัวทำละลายสองวัฏภาค (น้ำ/ทอลูอีน) ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 4 วัน พบว่าเกิดการแตกของพันธะ C-S เกิดสารเชิงซ้อน [H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ru<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> และสารอินทรีย์ที่ซัลเฟอร์ถูกกำจัดออกไปแล้ว





## วิธีการวิจัย

- สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นรูทีเนียม โมลิบดีนัม
- ตรวจสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้
- ทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดซัลเฟอร์จากเบนโซโทไอฟีน
  - ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสม โดยแปรเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา
  - ตรวจสอบชนิดของผลิตภัณฑ์ ด้วย Gas chromatograph/Mass spectrometry (GC/MS)
  - คำนวณหา %ผลิตภัณฑ์

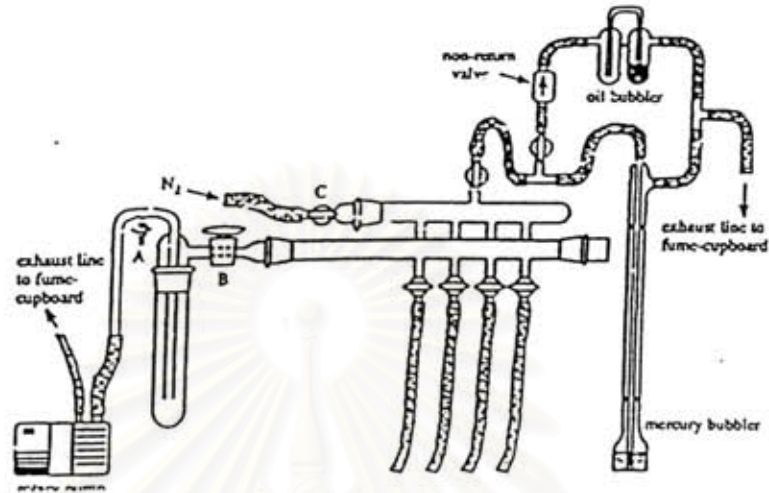
## การทดลองและผลการทดลอง

### อุปกรณ์ เครื่องมือวิเคราะห์

- Parr reactor 4842, ขนาด 600 cc



- Schlenk line

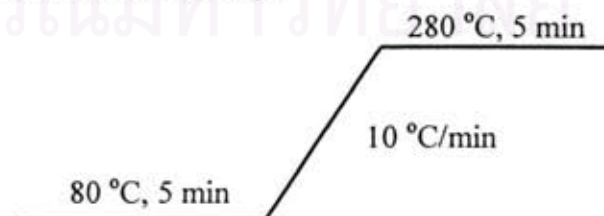


- NMR ใช้เครื่อง Bruker ACF 200 MHz
- FT IR ใช้เครื่อง Nicolet FT-IR Impact 410 spectrophotometer.
- GC ใช้เครื่อง GC14B, Shimadzu (DB-1) มีตัวตรวจวัดเป็น flame ionization detector (FID)

#### ภาวะที่ใช้ของ GC

แก๊สพา:	ไนโตรเจน
ความดันแก๊ส:	80 kPa
อุณหภูมิ detector:	290°C
อุณหภูมิ injection:	220°C

การตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ



- GC-MS ใช้เครื่อง Varian, Star 3400CX and mass spectrometry Varian, Saturn 4D
- การวิเคราะห์ธาตุ ใช้เครื่อง CHN analyzer

### สารเคมี

ใช้ชนิด AR จากบริษัท Fluka Chemie A.G., Switzerland หรือ Merck, Germany

เบนโซโทโอพีน	รูทีเนียมไทรคลอไรด์ไฮเดรท
รูทีเนียมไคลคลอไรด์ทริส(ฟอสฟีน)	เพนทามetilไซโคลเพนทาไดอิน
ลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์	โซเดียมโบโรไฮไดรด์
โพแทสเซียม ไทร-เซต บิวทิลโบโรไฮไดรด์	
โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล	โทรเฟนิลฟอสฟีน
ไดไซโคลเพนทาไดอิน	กรดอะซิติกเข้มข้น
ไซโคลเฮกซานอล	โซเดียมไฮดรอกไซด์
อลูมินา	โซเดียม

แก๊ส จากบริษัท Thai Industrial Gas

ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน
----------	----------

### ตัวทำละลาย

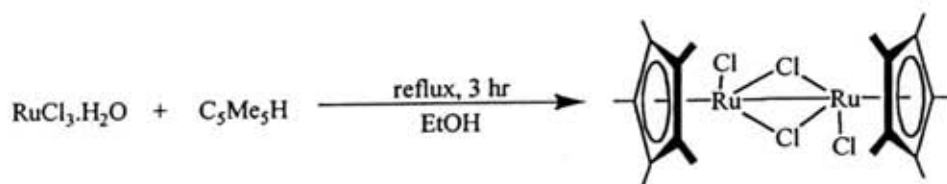
ทอลูอิน	เอทานอล
เททราไฮโดรฟิวแรน	อะซิโตนไทรล์
ไดเอทิลอีเธอร์	เฮกเซน
ไซลีน	คิวเทอเทรทิลคลอโรฟอร์ม

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำโดยใช้ Schlenk line ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

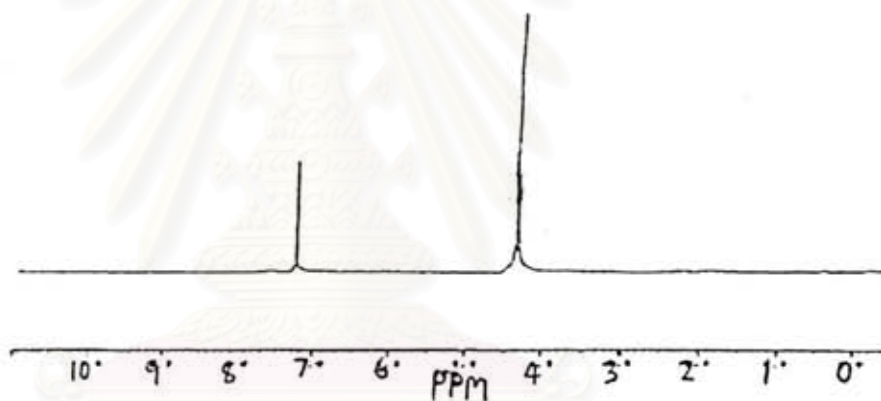


ในขวด Schlenk ขนาด 100 มิลลิลิตร เติม  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.21 มิลลิโมล) ตัวทำละลาย เอทานอล 15 มิลลิลิตร เติมเพนทามetilไซโคลเพนทาไดอิน (5.03 มิลลิโมล) รีฟลักซ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตะกอนสีน้ำตาลเข้ม ทำการกรองตะกอน และล้างด้วยเอทานอล ตามด้วยไดเอทิลอีเธอร์ ทำให้แห้ง ชั่งน้ำหนัก ผลได้ 61%



ตรวจสอบสารด้วยเทคนิค NMR, FTIR และวิเคราะห์ธาตุ จุดหลอมเหลว ได้ผลดังนี้:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 4.3 (broad,  $\text{CH}_3$ ) รูปที่ 1 พิกของเมทิลโปรตอน ปรากฏเป็นพีกที่กว้าง ตรงตำแหน่ง low field เนื่องจากสารนี้เป็น paramagnetic ผลตรงกับในเอกสารอ้างอิง<sup>30</sup>



รูปที่ 1  $^1\text{H-NMR}$  ของ  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2]_2$

FTIR (KBr):  $2898\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  stretching),  $1694\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$  stretching),  $1470, 1372\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  bending)  $438\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ru-Cl}$  stretching) ผลตรงกับในเอกสารอ้างอิง<sup>30</sup>

จุดหลอมเหลว :  $275^\circ\text{C}$  (สลายตัว) ผลตรงกับในเอกสารอ้างอิง<sup>30</sup>

การวิเคราะห์ธาตุ  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{Ru}$

จากการคำนวณ	%C 39.10	%H 4.49	%Cl 23.08
จากการวิเคราะห์	%C 39.00	%H 5.22	%Cl 25.07

b.  $[C_5Me_5RuH_2]_2$ <sup>31</sup>

กวนสารแขวนลอยของ  $[C_5Me_5RuCl_2]_2$  (0.83 กรัม 1.35 มิลลิโมล) กับลิเทียมอลูมิเนียมไฮไดรด์ (0.40 กรัม 10.5 มิลลิโมล) ในไดเอทิลอีเธอร์ 25 มิลลิลิตร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ทำการระเหยตัวทำละลายด้วยสูญญากาศ และกวนในเอทานอล ที่  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้น ระเหยตัวทำละลายออก สกัดผลิตภัณฑ์ด้วยไดเอทิลอีเธอร์ กรองผ่านอลูมินา ตามด้วยการคกลึกใหม่ในทอลูอิน จะได้ของแข็งสีแดง ผลได้ 25%



$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 1.86 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), -13.97 (s, 4H, Ru-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) 87.65 (s,  $C_5Me_5$ ), 11.98 (s,  $C_5Me_5$ )

FTIR (KBr): 2958, 2899, 1421, 1376, 1026  $\text{cm}^{-1}$

ผลการตรวจสอบสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ได้ผลตรงกับในเอกสารอ้างอิง<sup>31</sup>

## วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมไฮไดรด์

ผสมสารต่างๆ ในปริมาณดังนี้:

ตัวทำละลายทอลูอิน	50	มิลลิลิตร
$[C_5Me_5RuH_2]_2$	0.13	มิลลิโมล Ru
เบนโซไทโอเฟน	10	เท่าโมลของ Ru

แล้วทำการอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนตามที่ต้องการ กวนด้วยอัตราเร็วการกวน 500 รอบต่อนาที หลังจากเวลา 24 ชั่วโมง ลดความดันโดยปล่อยแก๊สออกจากรีแอกเตอร์ และนำสารมาวิเคราะห์ด้วย GC และ GC-MS

ผลการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง  $[C_5Me_5RuH_2]_2$  กับเบนโซไทโอพีน แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอพีน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $[C_5Me_5RuH_2]_2$

การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	T (°C)	ความดันไฮโดรเจน (atm)	EB (%)
1	$[C_5Me_5RuH_2]_2$	33	1	12.5
2	$[C_5Me_5RuH_2]_2$	33	10	38.0
3	$[C_5Me_5RuH_2]_2$	33	20	61.5
4	$[C_5Me_5RuH_2]_2$	110	20	70.9

เบนโซไทโอพีน (BT) 1.3 มิลลิโมล; อัตราส่วนโดยโมล BT/Ru 10:1 เวลา 24 ชั่วโมง ท่ออื่น 50 มิลลิลิตร EB = เอทิลเบนซีน

จากผลที่ได้ แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมชนิด dinuclear,  $[C_5Me_5RuH_2]_2$  นี้สามารถแตกพันธะ C-S เพราะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็น เอทิลเบนซีน ซึ่งแสดงถึงการเกิดไฮโดรจิโนไลซิสของเบนโซไทโอพีน ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการแตกพันธะ C-S ควรมีไฮโดรด์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่มีรายงานไว้ว่า ปฏิกิริยาระหว่าง  $[C_5Me_5RuH_2]_2$  กับไทโอพีน ที่อุณหภูมิ 22°C ในตัวทำละลายเบนซีน ใช้เวลา 72 ชั่วโมง เกิดการแตกพันธะ C-S ในไทโอพีน<sup>32</sup> และรายงานการศึกษาของสารเชิงซ้อนอริเดียมที่เป็นไดเมอร์  $[C_5Me_5IrH_3]_2$  ที่สามารถแตกพันธะ C-S ได้เช่นกัน<sup>22</sup> แต่ในการทดลองเหล่านั้น ซัลเฟอร์ของสารประกอบซัลเฟอร์ยังคงยึดอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อเพิ่มความดัน พบว่า ได้%ผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา สัมผัสกัน ได้มากขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ได้%ผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ เป็นการเพิ่มพลังงานของระบบ

### ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

#### เอทิลเบนซีน, Ethyl benzene (EB)

MS m/z (%): 106 [M]<sup>+</sup>, 105 [M-H]<sup>+</sup>, 91 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 78 [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 65 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง<sup>34</sup>

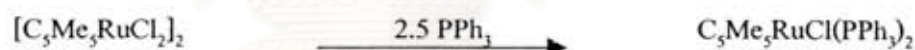
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.01-7.23 (m, 5H, H<sub>arom</sub>), 2.42 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz), 1.08 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.5 Hz) สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง<sup>35</sup>

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมไฮโดรคาร์บอนอื่น

ได้ทำการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมไฮโดรคาร์บอนอื่น แบบ in situ ดังนี้

#### A. C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>31</sup>

ใน Parr reactor ซึ่งใส่ตัวทำละลายเอทานอล 50 มิลลิลิตร ผสม [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.1 มิลลิโมล Ru) กับ ไทรเฟนิลฟอสเฟน ปริมาณ 2.5 เท่าโมลของ Ru



#### B. C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>31</sup>

ใน Parr reactor ซึ่งใส่ตัวทำละลายเอทานอล 50 มิลลิลิตร ผสม [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.1 มิลลิโมล Ru) กับ ไทรเฟนิลฟอสเฟน ปริมาณ 2.5 เท่าโมลของ Ru เติมตัวรีดิวซ์ลงไปปริมาณ 4 เท่าโมลของ Ru

ตัวรีดิวซ์ที่ทดลอง ได้แก่: LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> และ KBH<sub>4</sub>Bu<sub>3</sub>

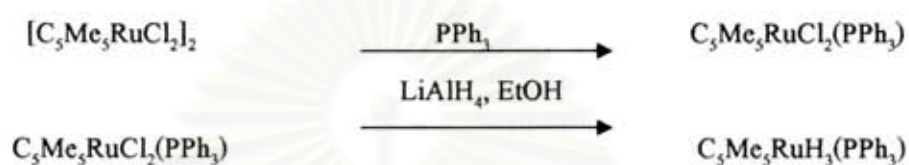


reducing agent, EtOH



C.  $C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$ <sup>33</sup>

ทำเช่นเดียวกับข้อ B แต่ใช้โทรเฟนิลฟอสฟิน 1 เท่าโมลของ Ru และใช้ตัวรีดิวซ์  
เป็น  $LiAlH_4$



การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium ไฮโดรจีเนชันชนิดอื่น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิด ที่เตรียมแบบ *in situ* ในข้อ A, B และ C ทำการทดสอบ  
ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับเบนโซไทโอเฟน โดยทำการเติมเบนโซไคไทโอเฟน ลงไปใน  
Parr reactor ในปริมาณ 20 เท่าโมลของ Ru แล้วทำการอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนตามที่ต้องการ  
กวนด้วยอัตราเร็วการกวน 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทำการลดความดัน  
และนำสารมาวิเคราะห์ด้วย GC และ GC-MS ผลแสดงไว้ในตารางที่ 2

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ 2 ปฏิกริยาระหว่างเบนไซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม mononuclear ชนิดอื่นๆ

การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวทำละลาย	อุณหภูมิ (°C)	ความดันไฮโดรเจน (atm)	DHBT %
1	$C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$	เอทานอล	34	20	0
2	$C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$	เอทานอล	85	20	5.0
3	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2^*$	เอทานอล	34	20	0
4	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2^*$	เอทานอล	85	20	18.4
5	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2^*$	เอทานอล	110	20	22.5
6	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2^{**}$	เอทานอล	85	20	7.6
7	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2^{***}$	เอทานอล	85	20	6.0
8	$C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$	เอทานอล	34	20	0
9	$C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$	เอทานอล	85	20	15.0

เบนไซโทโอฟิน (BT) 2 มิลลิโมล; อัตราส่วนโดยโมล BT/Ru = 20/1, เวลา 24 ชั่วโมง  
DHBT = ไดไฮโดรเบนไซโทโอฟิน

\* รีดิวซ์ด้วย  $LiAlH_4$  (จากข้อ B)

\*\* รีดิวซ์ด้วย  $NaBH_4$  (จากข้อ B)

\*\*\* รีดิวซ์ด้วย  $KBH^tBu_3$  (จากข้อ B)

ผลการทดลอง แสดงว่า เมื่อเปรียบเทียบชนิดของตัวรีดิวซ์ พบว่า  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$  ที่ใช้  $LiAlH_4$  เป็นตัวรีดิวซ์ ให้ %ผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า เมื่อใช้ตัวรีดิวซ์เป็น  $NaBH_4$  และ  $KBH^tBu_3$  เนื่องจาก  $LiAlH_4$  มี reducing power ที่แรงกว่า เพราะประกอบด้วยอะลูมิเนียม

ผลของอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิห้อง ไม่เกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น และเกิดมากขึ้นตามอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมต่างๆ พบว่า ลำดับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เป็นดังนี้  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2 > C_5Me_5RuH_3(PPh_3) > C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$  จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า รูทีเนียมที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนมีประสิทธิภาพสูงกว่าที่ไม่มีไฮโดรเจน และรูทีเนียมที่มีฟอสฟินสองหมู่ มีประสิทธิภาพสูงกว่าที่มีฟอสฟินหมู่เดียว ทั้งนี้เนื่องจากว่า  $C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$  เมื่อทำปฏิกิริยากับสารทำปฏิกิริยา การเข้าแทนที่ H จะเกิดขึ้นได้ยาก<sup>33</sup>

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

ไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน, Dihydrobenzothiophene (DHBT)

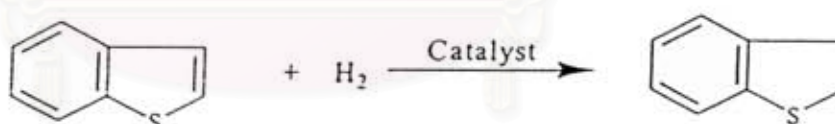
MS m/z: 136 [M]<sup>+</sup>, 135 [M-H]<sup>+</sup>, 91 [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง<sup>30</sup>

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ (ppm) 7.15-6.18 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 2.77 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง<sup>27</sup>

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน (DHBT) แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดไฮโดรเจนขึ้น แต่ไม่เกิดการแตกออกของพันธะ C-S ของเบนโซไทโอฟีน



การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมชนิดอื่นที่ไม่มีไฮโดรเจน

ในงานวิจัยนี้ ได้ทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนรูทีเนียม  $[C_5Me_5RuCl_2]_2$  และ  $RuCl_2(PPh_3)_3$  โดยใช้ภาวะเดียวกัน และแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโคบอลต์ BT/Ru ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3



ตารางที่ 3. ปฏิกริยาระหว่างเบนโซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  
รูทีเนียมที่ไม่มีไฮโดรด์

การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	BT/Ru โดยโมล	อุณหภูมิ (°C)	ความดันไฮโดรเจน (atm)	DHBT %
1	$[C_5Me_5RuCl_2]_2$	20/1	34	20	0
2	$[C_5Me_5RuCl_2]_2$	20/1	85	20	0
3	$[C_5Me_5RuCl_2]_2$	20/1	110	20	0
4	$RuCl_2(PPh_3)_3$	20/1	34	20	3.6
5	$RuCl_2(PPh_3)_3$	20/1	85	20	9.5
6	$RuCl_2(PPh_3)_3$	20/1	110	20	16.0
7	$RuCl_2(PPh_3)_3$	50/1	110	20	11.5
8	$RuCl_2(PPh_3)_3$	100/1	110	20	9.0

เบนโซโทโอฟิน (BT) 2 มิลลิโมล, เวลา 24 ชั่วโมง, ตัวทำละลายทอลูอีน

จากผลการทดลองในตารางที่ 3 แสดงให้เห็นว่า  $[C_5Me_5RuCl_2]_2$  ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปของเบนโซโทโอฟิน ไม่ว่าจะที่อุณหภูมิค่าหรือสูง

สำหรับสาร  $RuCl_2(PPh_3)_3$  สามารถเปลี่ยนรูปเบนโซโทโอฟิน เป็นไดไฮโดรเบนโซโทโอฟิน (DHBT) %ผลิตภัณฑ์ไม่สูงนัก เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริयरูทีเนียมที่มีไฮโดรด์ (ในตารางที่ 2)

เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมล BT/Ru มากขึ้น พบว่า %ผลิตภัณฑ์ลดลง เนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา (active species) มีจำนวนลดลง

### การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมไฮโดรด์ ในภาวะเบสและใช้ตัวทำละลายผสม

เนื่องจากในเอกสารอ้างอิง<sup>20, 27</sup> มีรายงานว่า การใช้ตัวทำละลายผสม เช่น น้ำหรือ แอลกอฮอล์/ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว โดยมีการใช้เบสร่วมด้วย สามารถช่วย เพิ่ม %ผลิตภัณฑ์ และ ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ได้ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงได้ทดลองใช้ตัวทำละลายผสม เมทานอล/เฮกเซน และเติมเบสลงไปในการทำปฏิกิริยา โดยเลือกศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$  ซึ่งได้ทดสอบแล้วว่าให้ผลดีที่สุด (จากผลในตารางที่ 2)

การทดสอบ ได้ใช้ปริมาณสารและภาวะการทดลองดังนี้:

เบนโซไทโอเฟน (BT)	2 มิลลิโมล
อัตราส่วนโดยโมล BT/Ru	20:1
เวลา	24 ชั่วโมง
อุณหภูมิ	160°C
เมทานอล/เฮกเซน (1/1)	50 มิลลิลิตร
อัตราส่วนโดยโมล	เบส/Ru 25:1

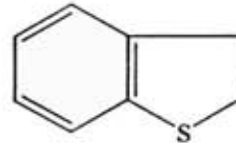
ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอเฟน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$  เมื่อใช้ตัวทำละลายผสม โดยมีเบสร่วมด้วย

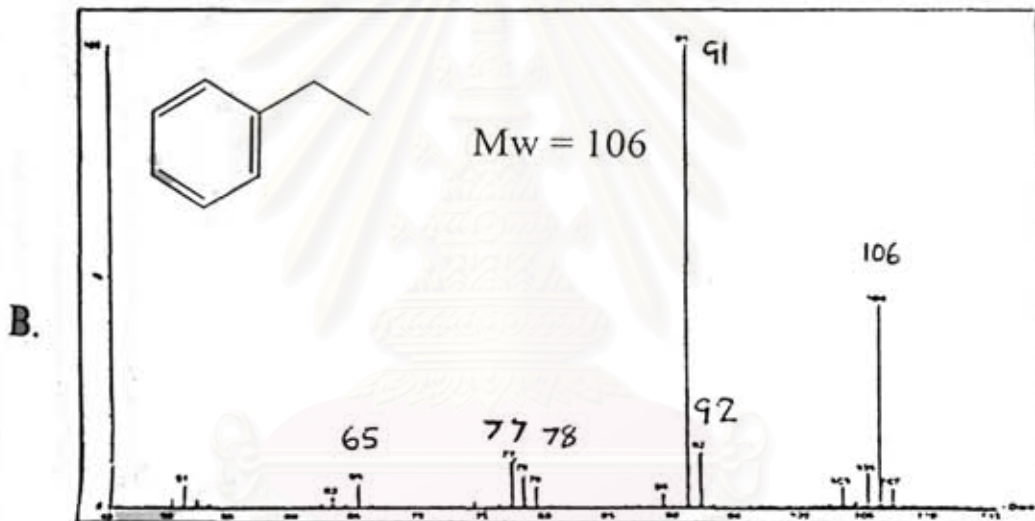
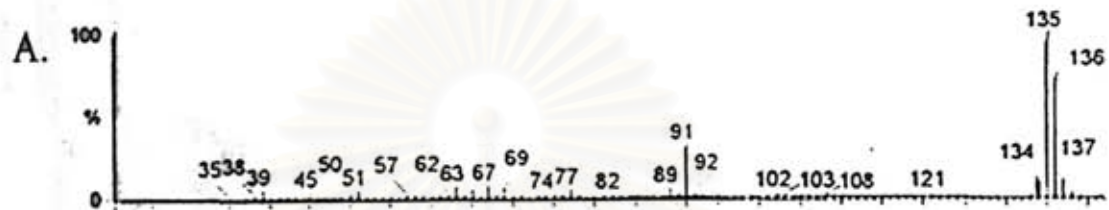
การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เบส	ความดันไฮโดรเจน (atm)	DHBT %	EB %
1	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$	NaOH	20	27.0	1.5
2	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$	NaOH	30	37.0	2.5
3	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$	Ca(OH) <sub>2</sub>	20	24.5	1.5
4	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$	Ca(OH) <sub>2</sub>	30	33.1	2.0

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่อใช้เบสเป็น NaOH ได้ผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าเมื่อใช้ Ca(OH)<sub>2</sub>

ได้ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยเทคนิค MS ตามข้างต้น พบว่านอกเหนือจากได้  
ไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน (DHBT) ยังได้เอทิลเบนซีน (EB) ดังแสดงในรูปที่ 2



Mw = 136



รูปที่ 2 Mass spectrum แสดงผลิตภัณฑ์ A) ไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน (DHBT) และ  
B) เอทิลเบนซีน (EB)

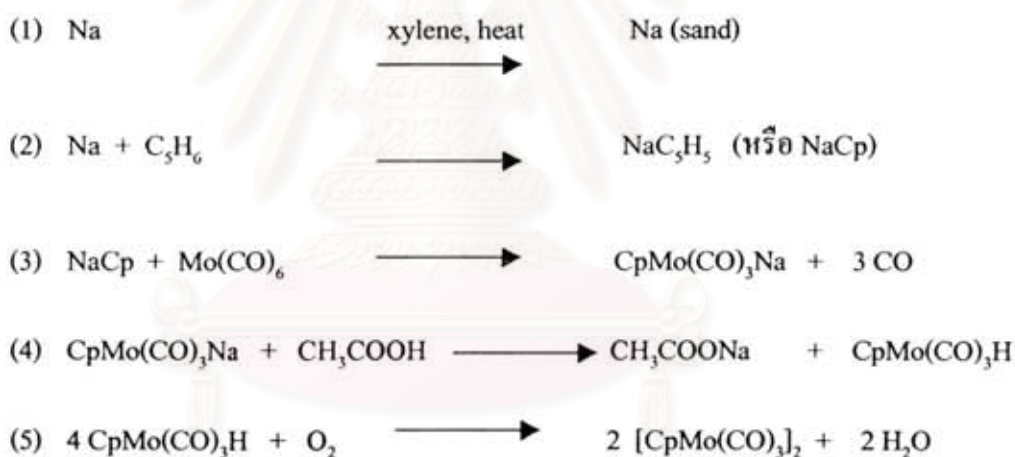
จากที่มีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม [(sulphos)Rh(cod)]<sup>20</sup> เมื่อไม่มี  
เบสร่วมด้วย ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน แต่เมื่อเติมเบสแก่ เช่น NaOH ได้ผลิต  
ภัณฑ์เป็น 2-เอทิลไทโอฟีนอล และในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียม H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>27</sup> เมื่อ  
ไม่มีเบสร่วมด้วย ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอฟีน เมื่อเติมเบส <sup>t</sup>BuOK ได้ผลิตภัณฑ์  
เป็น 2-เอทิลไทโอฟีนอล ในทั้งสองกรณี ได้สรุปไว้ว่า การเติมเบสแก่ มีผลทำให้ chemoselectivity  
ของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป แต่ในการทดลองนี้ ไม่พบผลิตภัณฑ์เป็น 2-เอทิลไทโอฟีนอล

เอทิลเบนซีนที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์ในการทดลองนี้ คาดว่า เนื่องจากการใส่เบส NaOH หรือ  $\text{Ca(OH)}_2$  ซึ่งเป็นเบสที่แรง บทบาทของเบส อาจช่วยการเกิด M-H species ซึ่งจำเป็นสำหรับขั้นตอนการแตกพันธะ C-S โดยทำให้เกิด heterolytic splitting ของโมเลกุลไฮโดรเจน นอกจากนี้ ยังอาจช่วยเร่งการเปลี่ยนรูปของเบนโซโทโอฟิน โดยอาจมีส่วนในปฏิกิริยา reductive elimination ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากไฮโดรจิโนไลซิส ออกไปจากโลหะ ดังที่มักพบในปฏิกิริยาที่เร่งด้วยเบส<sup>18</sup> นอกจากนี้ พบว่า เมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจน ได้ %ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

Cyclopentadienylmolybdenum tricarbonyl dimer,  $[\text{CpMo(CO)}_3]_2$ <sup>37</sup>

การสังเคราะห์ประกอบด้วยหลายขั้นตอน ดังแสดงในสมการ



#### (1.) การเตรียมโซเดียมโลหะเย็ด (sodium sand)

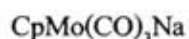
เตรียมโดยตัดชิ้นโซเดียม (0.28 กรัม 12 มิลลิโมล) ให้มีขนาดเล็ก สังก้าน้ำมันออกด้วยเฮกเซนใส่ในไซลีน ให้ความร้อน และกวนอย่างแรง เพื่อให้โซเดียมแตกกระจายเป็นเม็ดละเอียด คั่งทิ้งไว้ให้เย็น ดูดไซลีนออก

#### (2) การเตรียมไซโคลเพนทาไดอีนิลโซเดียม (NaCp)

นำโซเดียมโลหะเย็ด (0.28 กรัม 12 มิลลิโมล) ใส่ในเตตราไฮโดรฟิวแรน 20 มิลลิลิตร เดิมไซโคลเพนทาไดอีน (1.3 มิลลิลิตร 16 มิลลิโมล) ที่ได้จากการกลั่น (cracking) ไคไซโคลเพนทา

ไดอิน หยคลงไปซ้าๆ จะได้ไซโคลเพนทาไดอินิลไซเดียม ซึ่งไม่ได้ทำการแยก นำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป

- (3) การเตรียมไซเดียมไซโคลเพนทาไดอินิล โมลิบเดนิล ไทรคาร์บอนิล



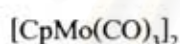
ผสมสารละลาย NaCp กับ โมลิบเดนิลเฮกซะคาร์บอนิล  $\text{Mo(CO)}_6$  (2.64 กรัม 10 มิลลิโมล) รีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารละลายสีน้ำตาลเหลืองของ  $\text{CpMo(CO)}_3\text{Na}$

- (4) การเตรียมไซโคลเพนทาไดอินิล โมลิบเดนิล ไทรคาร์บอนิล ไฮไดรด์



เติมกรดอะซิติกเข้มข้นในปริมาณ 3 เท่า ที่อุณหภูมิห้อง และกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้  $\text{CpMo(CO)}_3\text{H}$

- (5) การเตรียมไซโคลเพนทาไดอินิล โมลิบเดนิล ไทรคาร์บอนิล ไดเมอร์



เปิดจุกขวดที่บรรจุสารละลายของ  $\text{CpMo(CO)}_3\text{H}$  ออกเพื่อให้อากาศเข้าไป เกิดออกซิเดชัน กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สีเปลี่ยนเป็นสีแดงเข้ม ระเหยตัวทำละลายออก และสกัดผลิตภัณฑ์ด้วยทอลูอินร้อน ระเหยแห้ง ได้ตะกอนสีแดงเข้ม น้ำหนัก 1.88 กรัม ผลได้ 71%

ตรวจสอบสาร  $[\text{CpMo(CO)}_3]_2$  ด้วยเทคนิค NMR, FTIR แสดงในรูปที่ 3-4 ได้ผลดังนี้:

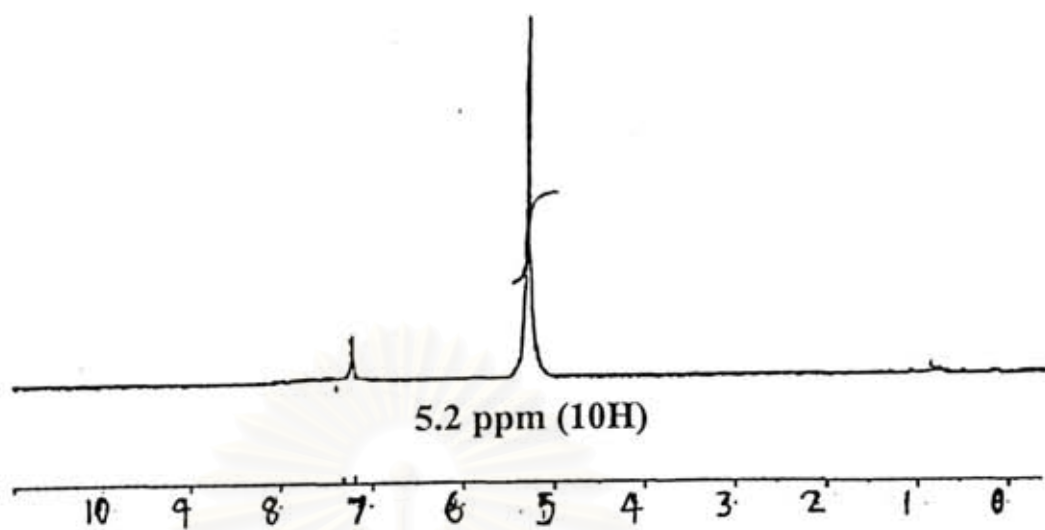
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 5.2 (s, 10H)

หมู่เมทิลของลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอินิล ปรากฏที่ 5.2 ppm

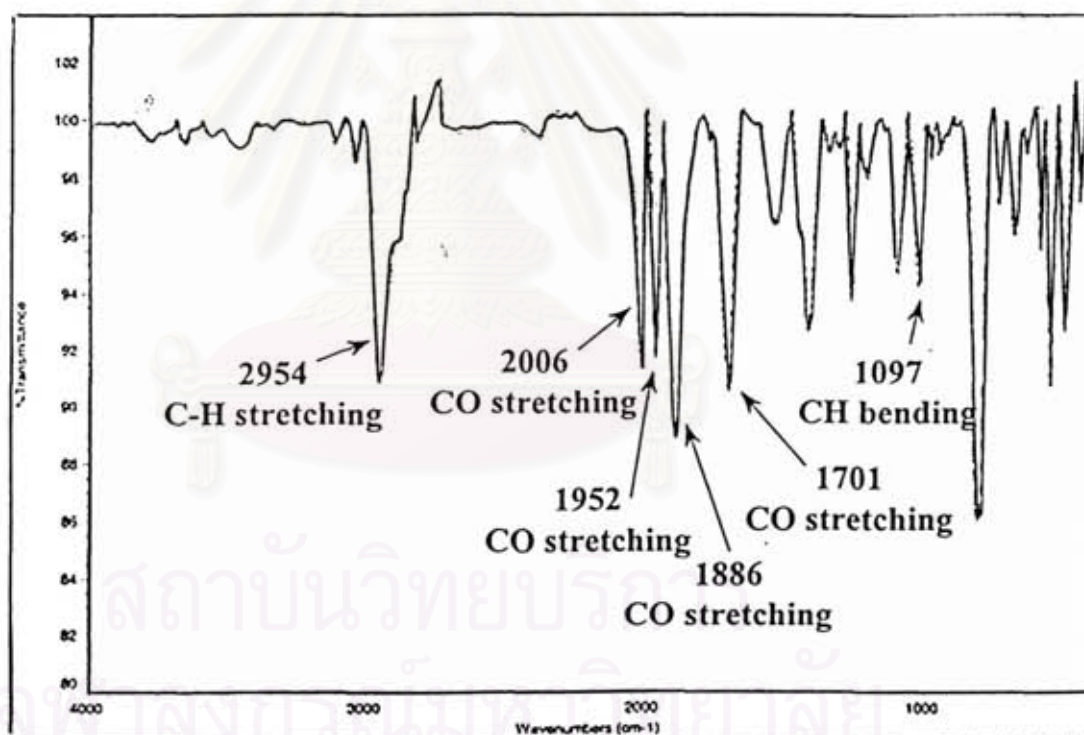
FT-IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2954(m), 1952(m), 1886(m), 1701(m), 1618(w), 1097(m)

พีกในสเปกตรัม IR สอดคล้องกับโครงสร้างของสาร คือ ปรากฏ CH stretching ที่  $2954 \text{ cm}^{-1}$

CO stretching ที่  $1952, 1886$  และ  $1701 \text{ cm}^{-1}$  C=C stretching ที่  $1618 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum ของ  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$



รูปที่ 4 FTIR spectrum ของ  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$



### วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

ผสมสารต่างๆ ในปริมาณดังนี้:

เบนโซไทโอฟิน (BT)	1.3	มิลลิโมล
อัตราส่วนโดยโมล BT/Mo	20:1	
ตัวทำละลาย	50	มิลลิลิตร
เวลา	24	ชั่วโมง

แล้วทำการอัดความดันแก๊สไฮโดรเจนตามที่ต้องการ กวนด้วยอัตราเร็วการกวน 500 รอบต่อนาที หลังจากเวลา 24 ชั่วโมง ลดความดันโดยปล่อยแก๊สออกจากรีแอกเตอร์ และนำสารมาวิเคราะห์ด้วย GC และ GC-MS ผลการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมกับเบนโซไทโอฟิน แสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวทำละลาย	T (°C)	ความดันไฮโดรเจน (atm)	EB (%)
1	[CpMo(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ทอลูอิน	34	20	0
2	[CpMo(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ทอลูอิน	110	20	5.3
3	[CpMo(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	ทอลูอิน	200	20	12.0
4	CpMo(CO) <sub>3</sub> H	THF	34	20	0
5	CpMo(CO) <sub>3</sub> H	THF	110	20	5.0
6	CpMo(CO) <sub>3</sub> H	THF	200	20	7.5

จากผลการทดลองที่ได้ แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมทั้งสองชนิด ให้ผลิตภัณฑ์เป็น เอทิลเบนซีน ซึ่งแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโคเมอร์ [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซีน มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไฮโดรด์ CpMo(CO)<sub>3</sub>H เล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องจากความไม่เสถียรของสารประกอบไฮโดรด์ สาเหตุที่เปลี่ยนตัวทำละลายจากทอลูอินเป็น THF เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นถึง 200°C ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น

วิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium ผสมกับ Molybdenum  
ผสมสารต่างๆ ในปริมาณดังนี้:

เบนไซโทโอฟิน (BT)	2.0	มิลลิโมล
อัตราส่วนโดยโมล BT/โลหะผสม	10:1	
อัตราส่วนโดยโมล โลหะ Ru/Mo	1:1	
ตัวทำละลายเอทานอล	50	มิลลิลิตร
เวลา	24	ชั่วโมง

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับกรณีใช้โลหะชนิดเดียว ชำ้ด้น ผลแสดงในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ปฏิกิริยาระหว่างเบนไซโทโอฟิน และ ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดผสมกัน

การทดลองที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดันไฮโดรเจน (atm)	DHBT %	EB %
1	$C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2 + [CpMo(CO)_3]_2$	110	20	6.0	5.0
2	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2 + CpMo(CO)_3]_2$	110	20	11.0	4.0
3	$C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2 + CpMo(CO)_3H$	110	20	4.5	5.0
4	$C_5Me_5RuH(PPh_3)_2 + CpMo(CO)_3H$	110	20	8.3	4.2

จาก %ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดผสมกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว จะเห็นว่า ไม่แตกต่างกันมากนัก กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Ru ยังคงแสดงความสามารถในการไฮโดรจิเนตเบนไซโทโอฟิน ขณะที่ Mo แสดงความสามารถในการไฮโดรจิโนไลซิสเบนไซโทโอฟิน ไม่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเมื่อนำมารวมกันจะให้ประสิทธิภาพที่สูงขึ้นดังที่คาดหมาย ทั้งนี้เนื่องจากลิแกนด์  $C_5Me_5$  และ  $C_5H_5$  (หรือ Cp) มีความเสถียรในการซึ่คอยู่กับโลหะ ไม่หลุดออก จึงทำให้การซึ่คกันของโลหะทั้งสองเพื่อเกิดเป็นคลัสเตอร์เกิดขึ้นได้ยาก

## ข้อสรุป

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะรูทีเนียมและโมลิบดีนัมหลายชนิด ได้แก่  $[C_5Me_5RuCl_2]$ ,  $C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$  หรือ  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$ ,  $C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$   $[C_5Me_5RuH_2]_2$  และตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี หรือการวิเคราะห์ธาตุ ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารที่สังเคราะห์ขึ้นดังกล่าวรวมถึงสารที่หาซื้อได้ ( $RuCl_2(PPh_3)_3$ ) กับเบนโซไทโอเฟน ที่เลือกศึกษาเบนโซไทโอเฟน เนื่องจากเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ที่ ถูกกำจัดออกจากร้ำมันได้ยาก

จากผลการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบรูทีเนียมชนิดต่างๆ กับเบนโซไทโอเฟน พบว่า  $(RuCl_2(PPh_3)_3)$  ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟน สำหรับ  $C_5Me_5RuCl(PPh_3)_2$  หรือ  $C_5Me_5RuH(PPh_3)_2$ ,  $C_5Me_5RuH_3(PPh_3)$  ที่เตรียมขึ้นแบบ *in-situ* ก็ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟน การเตรียมสารแบบ *in-situ* ซึ่งไม่ได้แยกสารและทำให้บริสุทธิ์ก่อนใช้ อาจเป็นสาเหตุทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สูงนัก อย่างไรก็ตาม พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับภาวะในการทดลอง เพราะเมื่อทำปฏิกิริยาในภาวะที่เป็นเบส เกิดผลิตภัณฑ์ไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟนมากขึ้น รวมทั้งเกิดผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่ง คือเอทิลเบนซีน ซึ่งเกิดจากการสลายพันธะคาร์บอน-ซัลเฟอร์ในเบนโซไทโอเฟน สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเบนโซไทโอเฟนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเสนอว่า ที่อุณหภูมิสูง ลิแกนด์ฟอสฟินหลุดออกจากโลหะ ทำให้เกิดที่ว่างบนโลหะ ซึ่งเบนโซไทโอเฟนจะเข้าจับกับโลหะ โดยใช้พันธะคู่ C2-C3 หลังจากนั้น โมเลกุลไฮโดรเจนเข้าไฮโดรเจนนพันธะคู่ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น ไดไฮโดรเบนโซไทโอเฟน หลังจากนั้น พันธะ C-S จะแตกออกได้ง่ายขึ้น เนื่องจากมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่ซัลเฟอร์เพิ่มขึ้น จึงได้ผลิตภัณฑ์ต่อไปเป็นเอทิลเบนซีน<sup>38</sup>

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา  $[C_5Me_5RuH_2]_2$  ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเอทิลเบนซีนเพียงชนิดเดียว ความสามารถในการสลายพันธะ คาร์บอน-ซัลเฟอร์ คาดว่าเกิดจากการโครงสร้างที่เป็น *coordinate unsaturated* คือมีที่ว่างสำหรับการเข้าจับของเบนโซไทโอเฟน ขณะเดียวกัน เชื่อว่า ลิแกนด์  $C_5Me_5$  ก็มีส่วนในการสลายพันธะ C-S เนื่องจากผู้วิจัยได้ศึกษาพบว่า  $[C_5Me_5RuCl]_2$  สามารถสลายพันธะ C=O ในสารประเภท enone และ enal ได้<sup>39</sup> กลไกการเกิดปฏิกิริยา คาดว่าเกิด *hydride transfer* ไปยังพันธะคู่ C2-C3 ของเบนโซไทโอเฟน และเกิดการสลายพันธะ C-S ได้ ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซีน

เมื่อเปรียบเทียบผลงานนี้กับที่มีการศึกษาก่อนหน้า จะเห็นได้ว่า ในงานวิจัยนี้ใช้เวลาสั้นกว่า หรือภาวะการทดลองที่ไม่รุนแรง ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ruthenium Phenanthroline Complex  $\{(C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$  หลังจากเกิดปฏิกิริยากับเบนโซไทโอเฟนแล้ว การกำจัดซัลเฟอร์ออก ได้เป็นเอทิลเบนซิน ต้องใช้เวลานานถึง 7 วัน<sup>25</sup> หรือในกรณีของ  $[(C_5Me_5)IrHCl]_2$  การกำจัดซัลเฟอร์ออกไป ต้องใช้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 40 บรรยากาศ อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ได้เอทิลเบนซิน<sup>22</sup> นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย โลหะ Ruthenium (Ru) มีราคาถูกกว่า Iridium (Ir) ในแง่ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับโลหะชนิดเดียวกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซิน ในขณะที่  $H_4Ru_4(CO)_8(PPh_3)_4$  ไม่พบเอทิลเบนซินเลยในเวลาที่เท่ากัน<sup>27</sup>

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัม จากผลการทดลองพบว่า เกิดไฮโดรจิโนไลซิสของเบนโซไทโอเฟน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซิน สาเหตุที่ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ไม่สูงนัก อาจเนื่องจาก แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเป็น poison ต่อโมลิบดีนัม ดังที่ทราบกันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมระบบ Heterogeneous ที่ใช้กันในอุตสาหกรรม<sup>40</sup> อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมของงานวิจัยนี้ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ Heterogeneous ใช้อุณหภูมิ และความดันแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำกว่า

สิ่งที่น่าสังเกตที่นับว่าเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ คือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น พบว่า วงเบนซินของเบนโซไทโอเฟนไม่ได้ถูกไฮโดรจิเนท สิ่งนี้เป็นที่ต้องการสำหรับอุตสาหกรรม เนื่องจากไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน (Hydro-desulfurization, HDS) เป็นขั้นตอนหนึ่งก่อนการทำ catalytic reforming ซึ่งทำเพื่อเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมัน ดังนั้น การที่วงเบนซินยังคงอยู่ จึงทำให้ค่าออกเทนไม่เปลี่ยนแปลงไป

### ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ ได้พยายามใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสม Ru-Mo เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา เพราะในอุตสาหกรรม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo รองรับบนอลูมินา และใช้ Ru เป็น promoter แต่ผลการทดลองไม่ได้แสดงถึงประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นกว่าเมื่อใช้โลหะชนิดเดียว ทั้งนี้ คาดว่าอาจเนื่องจาก โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมารวมกันยังไม่เหมาะสม มีความเกะกะ ดังนั้น จึงควรสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

1. Macrae, J.C. An Introduction to the Study of Fuel. New York: Elsevier Publishing Company, 1966, 173-175.
2. Gate, B.C.; Katzer, J.R.; Schuit, G.C. "Chemistry of Catalytic Process" McGraw-Hill Book Company, New York, 1979, Chapter 5, 350, 390.
3. Gates, B.C. "Catalytic Chemistry" John Wiley, New York, 1992, Chapter 6, 406-410.
4. Parkinson, G. "Refiners Crack Down On Sulfur" *Chem. Eng.* 2000, 45-48.
5. Arce, A. J.; Sanctis, Y. D.; Karam, A.; Deeming, A. J. "Desulfurization of Benz[b]thiophene by S/Ru Exchange: Formation and Structure of the Cluster  $[Ru_3(CO)_8(C_8H_6)]$ " *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1381-1383.
6. Thompson, C. J. In "Organic Sulfur Chemistry"; Freidlina, R. Kh., Skorova, A. E., Eds.; Pergamon: New York, 1981, 201.
7. Kuo, S.; Rauchfuss, T. B.; Gan, Z. "A New Mechanism for Metal Catalyzed Thiophene Hydrogenolysis: Proton-induced C-S Cleavage of Coordinated Thiophene in Solution and in the Solid State" *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4943-4944.
8. Bianchini, C.; V.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera V.; Sanchez-delgado, R. A. "Hydrodesulfurization Metal Systems. Homogeneous and Heterogeneous (solid-gas) Hydrogenation of Benzothiophene at Iridium" *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7505-7506.
9. Isoda, T.; Mochida, I.; Nagao, S.; Ma, X.; Korai, Y. "Hydrodesulfurization Pathway of 4,6-Dimethyldibenzothiophene Through Isomerization Over Y-Zeolite Containing CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst" *Energy & Fuels* 1996, 10, 1078-1082.
10. Vanrysselberghe V.; Froment, G. "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics" *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3311-3318.
11. Farag, H.; Whitehurst, D. D.; Mochida, I. "Synthesis of Active Hydrodesulfurization Carbon-Supported Co-Mo Catalysts. Relationships between Preparation Methods and Activity/Selectivity" *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 3533-3539.

12. (a) Segawa, K.; Takahashi, K.; Satoh, S. "Development of New Catalysts for Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil" *Catalysis Today* **2000**, *63*, 123-131.  
(b) Segawa, K.; Yoshinaka, S. "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes over Molybdenum Catalyst Supported on  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ " *Catalysis Today* **1998**, *45*, 293-298.
13. Gaborit, V.; Allali, N.; Geantet, C.; Breysse, M./ Vrinat, M.; Danot, M. "Niobium Sulfide as a Dopant for Hydrotreating NiMo Catalysts" *Catalysis Today* **2000**, *57*, 267-273.
14. Lee, J.; Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Qian, W.; Kabe, T. "Novel Hydrodesulfurization Catalysts Derived from a Supported Rhodium Carbonyl Complex-Effect of the Support on the Catalytic Activity and the Sulfur Behavior" *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **2004**, *213*, 207-215.
15. Bezverkhyy, I.; Afanasiev, P.; Danot, M. "Preparation of Highly Dispersed Pentlandites  $(\text{M},\text{M}')_9\text{S}_8$  (M, M' = Fe, Co, Ni) and Their Catalytic Properties in Hydrodesulfurization" *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7709-7715.
16. Bianchini, C.; Herrera, V.; Jimenez, M. V.; Meli, A.; Sanchez-Delgado, R.; Vizza, F. "The Catalytic Transformation of Benzo[b]thiophene to 2-Ethylthiophenol by a Soluble Rhodium Complex: The Reaction Mechanism Involves Ring Opening Prior to Hydrogenation" *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8567-8575.
17. Cooke, W. S.; Schmidt, E.; Song, C.; Schobert, H. H. "Reactions of Dibenzothiophene with Hydrogen in the Presence of Selected Molybdenum, Iron, and Cobalt Compounds" *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 591-596.
18. Bianchini, C.; Meli, A.; Patinec, V.; Sernau, V.; Vizza, F. "Liquid-Biphase Hydrogenolysis of Benzo[b]thiophene by Rhodium Catalysis" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4945-4954.
19. Bianchini, C.; Casares, J.; Meli, A.; Sernau, V.; Vizza, F.; Sanchez-Delgado, R. "Efficient Rhodium Catalysts for the Hydrogenolysis of Thiophenic Molecules in Homogeneous Phase" *Polyhedron*. **1997**, *18*, 3099-3114.
20. Bianchini, C.; Masi, D.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Zanobini, F. "C-S Bond Cleavage of Benzo[b]thiophene at Ruthenium" *Organometallics* **1998**, *17*, 2495-2502.
21. Churchill, D.; Bridgewater, B.; Parkin, G. "Modeling Aspects of Hydrodesulfurization at Molybdenum: Carbon-Sulfur Bond Cleavage of Thiophenes by Ansa Molybdenocene Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 178-179.

22. (a) Jones, W. D.; Chin, R. M. "Hydrodesulfurization of Thiophene by a Homogeneous Iridium Complexes" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198-203. (b) Vivic, D.; Jones, W. "Hydrodesulfurization of Thiophene and Benzothiophene to Butane and Ethylbenzene by a Homogeneous Iridium Complex" *Organometallics* **1997**, *16*, 1912-1919.
23. Arce, A. J.; Sanctis, Y. D.; Karam, A.; Deeming, A. J. "Desulfurization of Benz[b]thiophene by S/Ru Exchange: Formation and Structure of the Cluster  $[Ru_3(CO)_8(C_8H_6)]$ " *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1381-1383.
24. Curtis, M. D.; Druker, S. H. "Desulfurization of Thiophene by a Sulfido-Cobalt-Molybdenum Cluster" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1027-1036.
25. Matsubara, K.; Okamura, Rei.; Tanaka, M.; Suzuki, H. "Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds of Benzothiophene and Dibenzothiophene Mediated by Trinuclear Pentahydride Complex of Ruthenium  $\{(\eta^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$ " *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108-1109.
26. Vivic, D.; Jones, W. "Modeling the Hydrodesulfurization Reaction at Nickel. Unusual Reactivity of Dibenzothiophene Relative to Thiophene and Benzothiophene" *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7606-7617.
27. Frediani, P.; Salvini, A.; Finocchiaro, S. "Ruthenium Carbonyls as Benzothiophene Hydrodesulfurization Catalysts in Homogeneous Phase" *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 265-273.
28. Reynolds, M.; Guzei, I.; Angelici, R. "Organometallic Models of Catalytic Hydrodesulfurization:  $Re_2(CO)_{10}$ -promoted Cleavage of C-S Bonds in Benzothiophene" *Chem. Commun.*, **2000**, 513-514.
29. Cherioux, F.; Therrien, B.; Suss-Fink, G. "Elimination of Sulfur from Aromatic Heterocycles by a Water-Soluble Arene Ruthenium Cluster: Synthesis and Molecular Structure of  $[H_2S_2Ru_4(C_6H_6)_4]Cl_2$ " *Chem. Commun.* **2004**, 204-205
30. Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-Oka, Y. "Synthesis and Some Reactions of Dichlo(pentamethylcyclopentadienyl) Ruthenium (III) Oligomers" *Chem. Letters*, **1984**, 1161-1164.
31. Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, H.; Yoshida, Y.; Moro-Oka, Y. "A Novel Dinuclear Tetrahydride-Bridged Ruthenium Complex" *Organometallics* **1988**, *7*, 2243-2245.

32. Jones, W.; Martin, R.; Hoaglin, C. "Cleavage of the Carbon-Sulfur Bonds in Thiophenes by a Binuclear Ruthenium Complex" *Organometallics* **1999**, *18*, 1786-1790.
33. Rodriguez, V.; Donnadiou, B.; Sabo-Etienne, S; Chaudret, B. "Hydride and Dihydrogen Ruthenium Complexes of the Tripyrrolylphosphine Ligand" *Organometallics* **1998**, *17*, 3809-3814.
34. Heller, S. R.; Milne, G. W. in EPA-NIH Mass Spectral Data Base, US Government printing office, vol. 1, Washington **1978**, 112.
35. Pouchert, C. J.; Behmke, J. in: The Aldrich Library of  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  FT-NMR Spectra, vol. II, USA **1993**, 417.
36. Herrera, V.; Fuentes, A.; Rosales, M.; Sanchez-Delgado, R.; Mbianchini, C.; Meli, A., Vizza, F. "Homogeneous Hydrogenation of Benzothiophene by Use of Rhodium and Iridium Complexes as the Catalyst Precursors: Kinetic and Mechanistic Aspects" *Organometallics* **1997**, *16*, 2465-2471.
37. Muetterties, E. L. Inorganic Syntheses: Volume VII. New York: McGraw-Hill Book Company, **1967**, 107.
38. Ma, X.; Sakanishi, K.; Isoda, T.; Mochida, I. "Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur Compounds" *Energy & Fuels*; **1995**, *9(1)*, 33-37.
39. Trakarnpruk, W.; Arif, A.M.; Ernst, R. D. "Reactions of  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]_4$  with Enones and Enals:  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)$  as a Carboxophile", *Organometallics*, **1994**, *13*, 2423-2429.
40. Hermann, N.; Brorson, M.; Topsoe, H. "Activities of Unsupported Second Transition Series Metal Sulfides for Hydrodesulfurization of Sterically Hindered 4,6-Dimethyldibenzothiophene and of Unsubstituted Dibenzothiophene" *Cat. Letters*, **2000**, *65*, 169-174.