

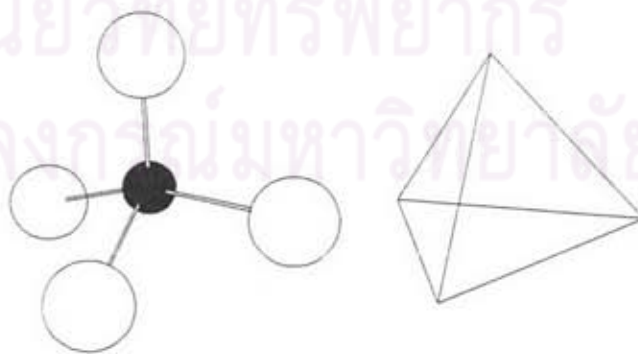
บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ซีโอไลต์

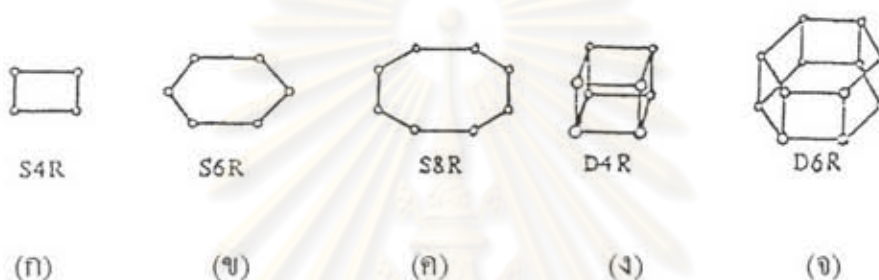
ซีโอไลต์^(26,27) เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตของโลหะแอลคาไล หรือโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท โครงสร้างมีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ เรียกว่า framework structure มีความเป็นผลึก ภายในโครงสร้างมีรูพรุนหรือโพรงขนาดเล็กระดับอังสตรอมจำนวนมาก ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังมีคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ (cation exchange)

ซีโอไลต์มีระบบโพรงที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว แตกต่างจากสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตทั่วไป ระบบโพรงดังกล่าวเกิดจากการต่อแบบใช้มุมร่วมกันของหน่วย tetrahedron ซึ่งอาจเป็น $[\text{SiO}_4]^{4-}$ หรือ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ก็ได้ หน่วย tetrahedron แสดงในรูปที่ 2.1 เรียกหน่วย tetrahedron นี้ว่า หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building unit)



รูปที่ 2.1 ภาพแสดงหน่วย tetrahedron $[\text{SiO}_4]^{4-}$ หรือ $[\text{AlO}_4]^{5-}$

เมื่อนำหน่วยเทตระฮีดรอนมาต่อกัน จะเกิดหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building unit) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 จากการต่อกันของหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิในลักษณะต่าง ๆ จะทำให้เกิดระบบโพรง 3 มิติขึ้น ที่มีลักษณะแตกต่างกัน ทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์หลากหลายชนิดที่มีโครงสร้างต่างกัน ในโครงการนี้ใช้ซีโอไลต์ Y ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.3

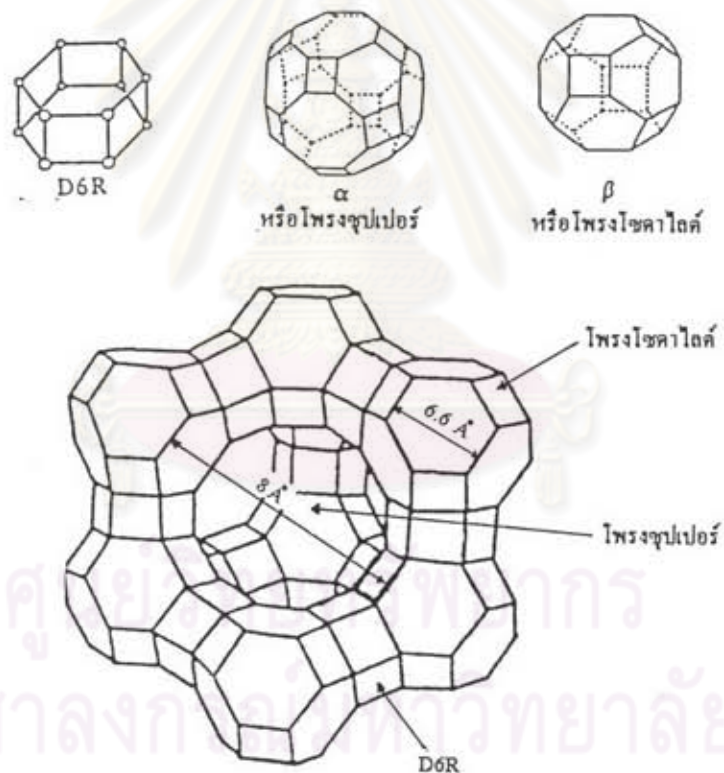
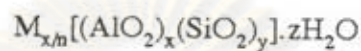


รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิในโครงสร้างซีโอไลต์ (ก) วงสี่เหลี่ยม (S4R) (ข) วงหกเหลี่ยม (S6R) (ค) วงแปดเหลี่ยม (S8R) (ง) วงคู่สี่เหลี่ยม (D4R) (จ) วงคู่หกเหลี่ยม (D6R) โดยที่ \circ แทนหน่วยเทตระฮีดรอนแต่ละหน่วย

โพรงในซีโอไลต์ Y แบ่งเป็น 3 ชนิดคือ โพรงใหญ่ที่สุดเรียก โพรงซูเปอร์ (supercage) หรือโพรง α มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 12 \AA มีปากโพรงกว้าง 8 \AA โพรงขนาดเล็กลงมาเรียก โพรงโซดาไลต์ (sodalite cage) หรือโพรง β มีขนาด 6.6 \AA ปากโพรงกว้าง 2.2 \AA โพรงขนาดเล็กสุดคือโพรงที่มีรูปร่างเป็นปริซึมหกเหลี่ยม หรือวงคู่หกเหลี่ยม D6R นั้นเอง D6R ไม่ค่อยมีความสำคัญเชิงประยุกต์ใช้งานด้านตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีขนาดเล็กเกินไป สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิตจึงไม่สามารถเข้าไปในโพรง D6R ได้

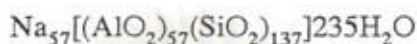
ในหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ของซีโอไลต์ Y ประกอบด้วยหน่วยเทตระฮีดรอน $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ รวมกันเท่ากับ 192 หน่วย โดยมีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1.5-3 ถ้าพิจารณากรณีที่ไม่มีหน่วย $[\text{AlO}_4]^{5-}$ อยู่ในโครงสร้างเลย จะพบว่าองค์ประกอบทางเคมีมีเพียงหน่วย $[\text{SiO}_4]^{4-}$ เท่านั้น จะมีสูตรเอมไพริคัลคือ SiO_2 ซึ่งเหมือนกับซิลิกานั่นเอง

ถ้าพิจารณาในทางกลับกันคือ มีเพียงหน่วย $[\text{AlO}_4]^{5-}$ เท่านั้นในโครงสร้าง พบว่ามีสูตรเอ็มไพริคัลคือ $[\text{AlO}_2]^-$ ซึ่งไม่เป็นกลางทางประจุเหมือน SiO_2 แต่ความเป็นจริงแล้วโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วยหน่วย $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ดังนั้นโครงสร้างของซีโอไลต์จึงมีประจุ 1- ทำให้ซีโอไลต์ต้องการแคตไอออนมาดุลย์ประจุให้เป็นกลาง ซึ่งโดยทั่วไปคือ แคตไอออนประจุ 1+ และ 2+ ดังนั้นสูตรเคมีทั่วไปของซีโอไลต์จึงสามารถเขียนได้ดังนี้

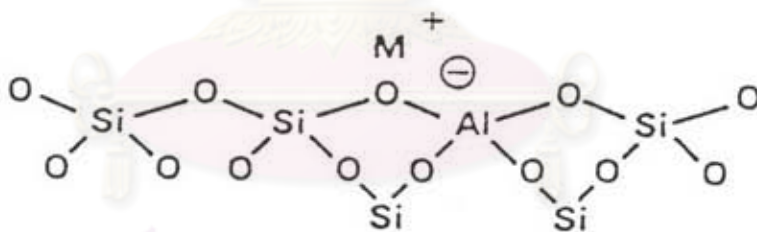


รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ Y และชนิดโพรงในซีโอไลต์ Y

เมื่อ M คือแคตไอออนที่มีเวเลนซ์เท่ากับ n แคตไอออน M จะอยู่ในตำแหน่งใกล้กับหน่วยเททระฮีดรอน $[AlO_2]^-$ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 สำหรับโมเลกุลน้ำจะถูกดูดซับไว้ที่บริเวณที่ว่างภายในโพรงต่าง ๆ ตัวอย่างเช่น สำหรับซีโอไลต์ Y ที่มีไอออนโซเดียมเป็นแคตไอออน และมีอัตราส่วน $Si/Al = 2.4$ สามารถดูดซับน้ำได้สูงสุดถึง 235 โมลต่อหน่วยเซลล์ จึงเขียนสูตรเคมีได้ดังนี้

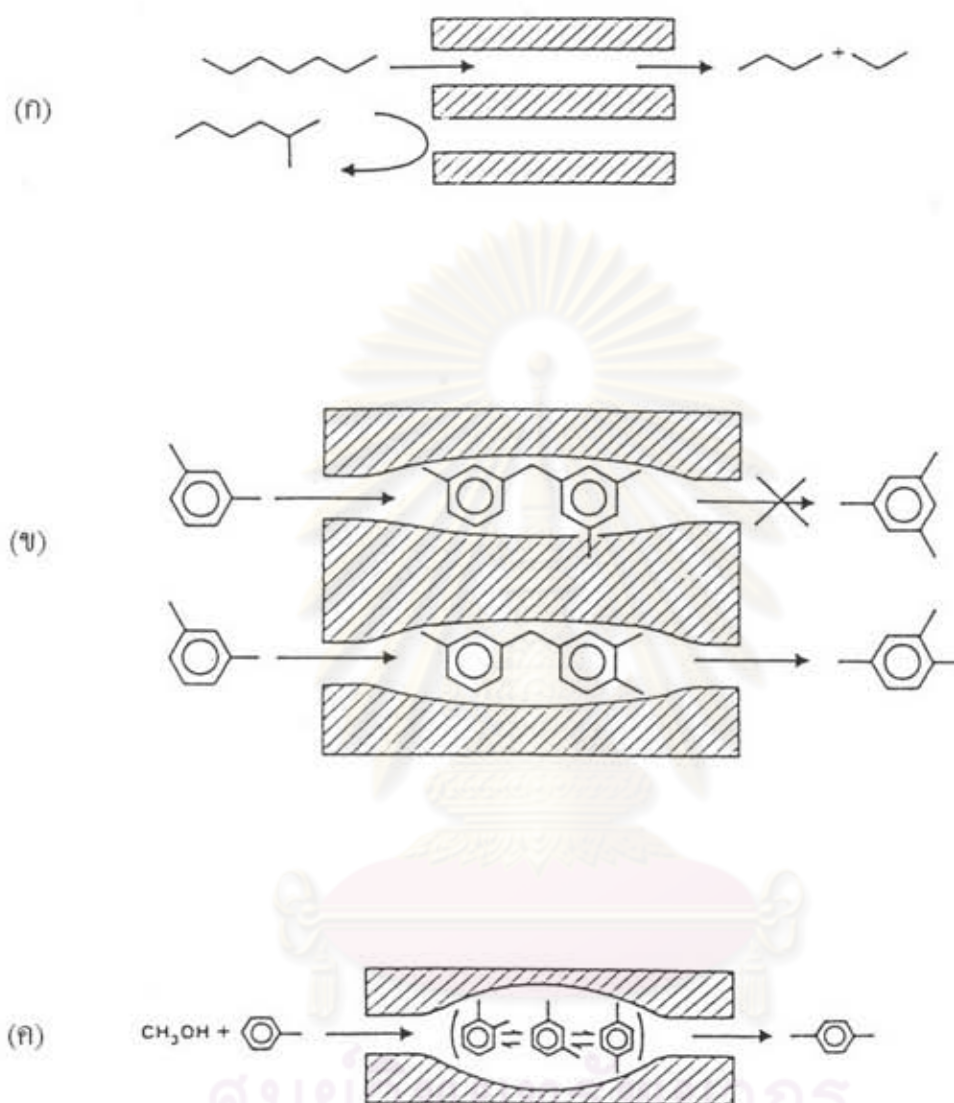


นิยมใช้สัญลักษณ์อย่างง่ายแทนคือซีโอไลต์ NaY ซึ่งแคตไอออนในซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนกับแคตไอออนต่าง ๆ ในสารละลายได้ ขึ้นกับชนิดและขนาดประจุของแคตไอออน เช่น แลกที่ Na^+ 2 ไอออนในซีโอไลต์ด้วย Ca^{2+} 1 ไอออนในน้ำกระด้าง แต่ถ้าแคตไอออนมีประจุสูงมากเช่น Mo^{5+} เมื่อเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนเดิมในซีโอไลต์แล้ว จะทำให้โครงสร้างซีโอไลต์ยุบตัวได้เพราะ Mo^{5+} ต้องดึงออกซิเจนออกจากโครงสร้างซีโอไลต์ เพื่อมาเคลือบประจุให้เป็นกลาง ทำให้หน่วยเททระฮีดรอนไม่สามารถอยู่ในตำแหน่งเดิมได้



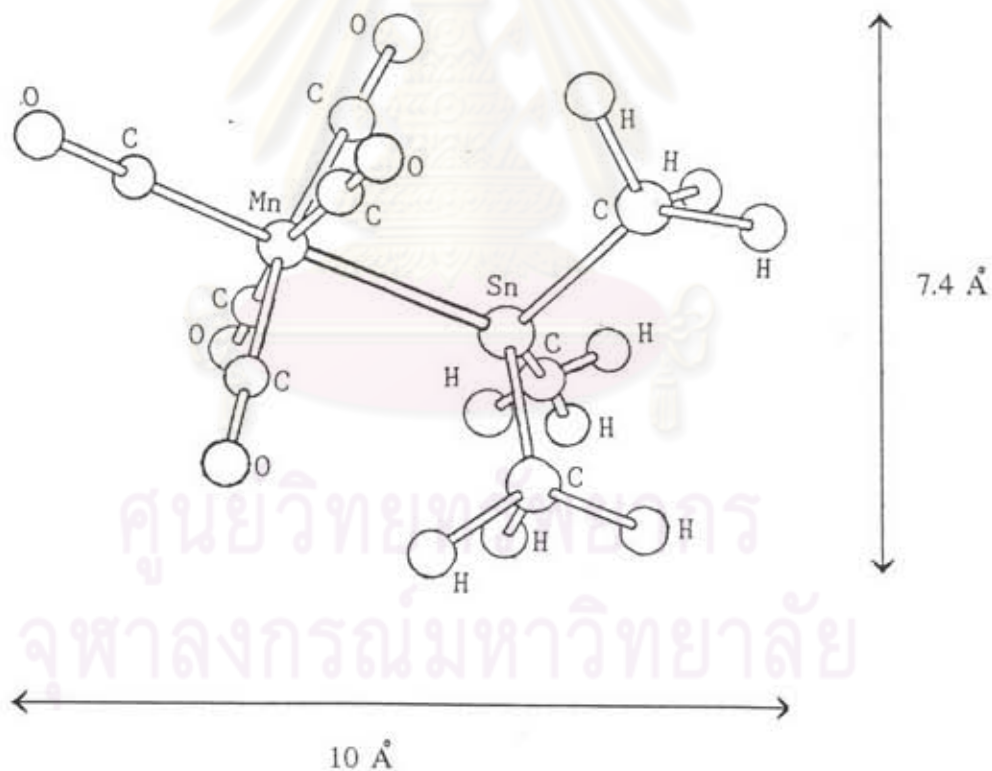
รูปที่ 2.4 แสดงตำแหน่งของแคตไอออน M ในโครงสร้างของซีโอไลต์

เนื่องจากระบบโพรงที่เป็นลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ และมีขนาดโพรงค่อนข้างเล็ก จึงทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติพิเศษต่างจากตัวรองรับชนิดอื่น คือมีความเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่างโมเลกุล (shape and size selectivity) ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้ได้แก่ สารตั้งต้น (substrate) สารมัธยันตร์ (intermediate) และสารผลิตภัณฑ์ (product) นั่นคือโมเลกุลที่มีขนาดและรูปร่างพอเหมาะเท่านั้นจึงจะผ่านเข้าออกโพรงซีโอไลต์ได้ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงคุณสมบัติความเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่างของโมเลกุล (ก) ความเลือกจำเพาะต่อสารตั้งต้น (ข) ความเลือกจำเพาะต่อสารมัธยันต์ และ (ค) ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์

ดังนั้นการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซีโอไลต์เป็นตัวรองรับจึงมีข้อดี คือมีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ด้วยนอกเหนือจากความเลือกจำเพาะต่อสารตั้งต้น และซีโอไลต์ Y จัดเป็นซีโอไลต์ชนิดที่มีโพรงขนาดใหญ่ ทำให้สารประกอบโลหะอินทรีย์ $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ซึ่งมีขนาดโมเลกุล $7.4 \times 10 \text{ \AA}$ โดยประมาณ⁽²⁸⁾ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งมีขนาดเล็กพอที่จะอยู่ในโพรงซูเปอร์ซึ่งเป็นโพรงขนาดใหญ่ที่สุดของซีโอไลต์ Y ได้ แต่มีขนาดใหญ่เกินกว่าที่จะเข้าไปในโพรงโซคาไลต์และ D6R ทำให้สามารถควบคุมปริมาณ $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ได้แน่นอน และสามารถควบคุมให้แต่ละโมเลกุลของ $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ อยู่แยกจากกันเป็นโมเลกุลเดี่ยวในแต่ละโพรงได้ จึงสามารถป้องกันปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการรวมตัวเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น ดังนั้นซีโอไลต์ Y จึงเหมาะสมที่จะใช้ในโครงการนี้



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะโครงสร้างและขนาดของสารประกอบไตรเมทิลทินแมงกานีส เพนตะคาร์บอนิล

2.2 การกำจัดโมเลกุลน้ำในโครงสร้างของซีโอไลต์

2.2.1 ความเสถียรต่อความร้อน

โดยปกติแล้วซีโอไลต์ Y สามารถทนความร้อนได้สูงกว่าซีโอไลต์ X ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกัน แต่ซีโอไลต์ X มีอัตราส่วนของ Si/Al ต่ำกว่าในซีโอไลต์ Y โดยพิจารณาจาก differential thermal analysis (DTA) curve ดังในรูปที่ 2.7 จากรูปจะแสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์ X มีการสูญเสียอย่างต่อเนื่องเป็นช่วงกว้าง ระหว่างอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้องเล็กน้อย จนถึงที่อุณหภูมิ 350°C โดยจะมีพีก DTA สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 246°C⁽²⁹⁾ เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 770°C และ 933°C จะเกิดการเปลี่ยนเฟสของซีโอไลต์ X กล่าวคือถ้ามีการให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ X สูงถึงอุณหภูมิ 760°C เป็นเวลา 36 ชั่วโมง ซีโอไลต์ X จะเปลี่ยนเฟสเป็นอสัณฐาน (amorphous phase) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 800°C จะเกิดผลึกใหม่อีกครั้งที่เป็น carnegite-like phase และจะกลายเป็น nepheline-like phase ที่อุณหภูมิ 1000°C ดังแสดงในรูปที่ 2.7

สำหรับซีโอไลต์ Y ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 2.5 จะมีการสูญเสียน้ำเป็นช่วงกว้าง โดยมีพีกสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 208°C และมีการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิ 793°C กล่าวคือถ้ามีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 760°C ภายใต้บรรยากาศเป็นระยะเวลานาน จะไม่มีผลต่อโครงสร้างของซีโอไลต์ Y แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิถึง 800°C จะมีผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ Y เกิดการยุบตัวกลายเป็นเฟสอสัณฐาน^(29,30) ดังแสดงในรูปที่ 2.7

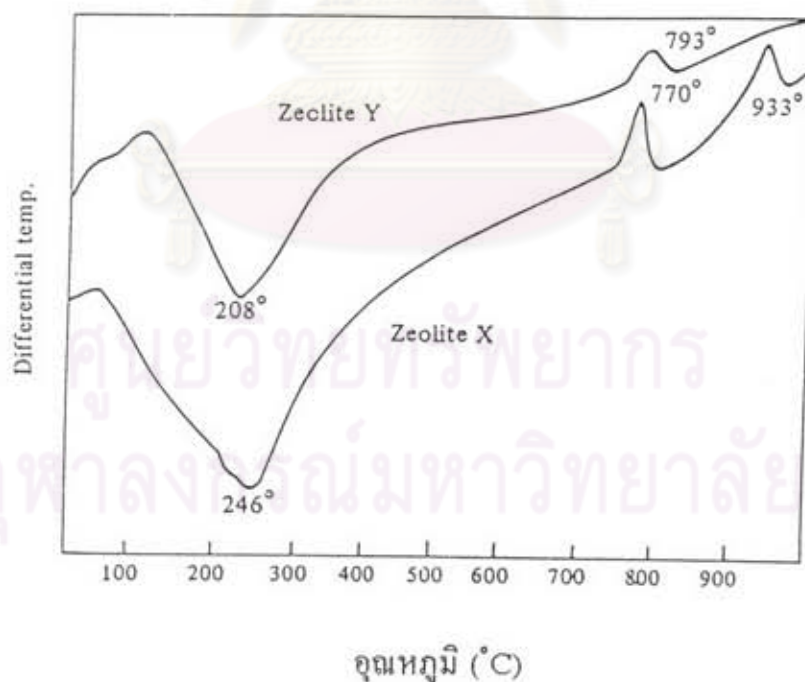
2.2.2 ความเสถียรต่อไอน้ำ

เมื่อมีการให้ความร้อนแก่ซีโอไลต์ NaX ที่อุณหภูมิ 350°C ภายใต้บรรยากาศที่มีไอน้ำ จะมีผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ NaX เกิดการยุบตัว ซึ่งมีผลทำให้สูญเสียความสามารถในการดูดซับ แต่ความเสถียรของซีโอไลต์ NaX สามารถทำการปรับปรุงได้ โดยวิธีการแลกเปลี่ยนแคตไอออนบางส่วนให้อยู่ในรูปไฮโดรเจน ซึ่งจะทำให้ซีโอไลต์ NaX กลายเป็นซีโอไลต์ HNaX ซึ่งมี pH เท่ากับ 6 ทำให้มีคุณสมบัติเป็นกรด ถ้ามี

การแลกเปลี่ยนระหว่างโซเดียมไอออนกับ polyvalent cation เช่น Ce^{3+} จะมีผลทำให้ซีโอไลต์มีความเสถียรต่อไอน้ำได้สูงขึ้น แต่ถ้าทำการแลกเปลี่ยนกับโพแทสเซียมไอออนและแคลเซียมไอออน จะไม่ผลต่อความเสถียรของซีโอไลต์

นอกจากนี้ยังพบว่าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al สูงกว่า จะมีความเสถียรสูงกว่าด้วย เนื่องจากหน่วยเตตระฮีดรอน $[AlO_4]^-$ เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อน้ำ ตัวอย่างเช่นในกรณีของซีโอไลต์ Y ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al สูงกว่า 1.5 สามารถทนอุณหภูมิที่ $410^\circ C$ ภายใต้บรรยากาศที่มีไอน้ำได้ กล่าวคือโครงสร้างของซีโอไลต์ยังคงความ เป็นผลึกเหมือนเดิม

ถ้ามีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำเป็นเวลา 1 วัน ซีโอไลต์อาจจะสามารถเสถียรต่อไอน้ำได้ แต่ถ้าให้ความร้อนเป็นเวลานาน ๆ ซีโอไลต์ก็อาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสได้ ตัวอย่างเช่นซีโอไลต์ X สามารถเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นซีโอไลต์ชนิด analcime ได้ที่อุณหภูมิ $240^\circ C$ เท่านั้น



รูปที่ 2.7 แสดง DTA curve ของซีโอไลต์ X และ Y

2.2.3 ความเสถียรต่อความดัน⁽²⁷⁾

ที่อุณหภูมิและความดันสูง ๆ ซีโอไลต์สามารถเกิดการเปลี่ยนเป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีความหนาแน่นสูงได้ ขึ้นอยู่กับสภาวะ ตัวอย่างเช่นซีโอไลต์ Y อาจเกิดการเปลี่ยนเป็นซีโอไลต์ P หรือเป็นโครงสร้างชนิด analcime หรือเป็น chain-structure jadeite หรือเป็น feldspar ที่มีโครงสร้างชนิด albite ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความดัน

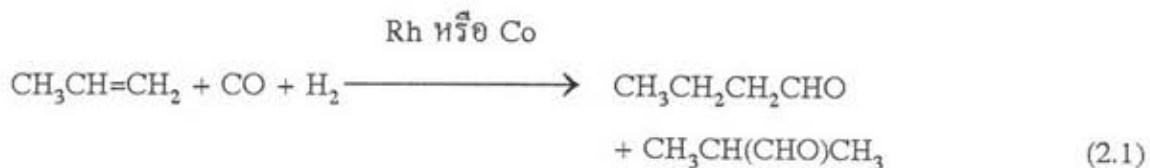
2.2.4 ความเสถียรต่อสารละลายกรดแก่ และเบสแก่⁽²⁷⁾

ในสารละลายกรดแก่ ซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของ Si/Al ต่ำกว่าหรือเท่ากับ 1.5 จะเกิดการสลายตัวกลายเป็นเจล (gel) แต่ถ้ามีอัตราส่วนของ Si/Al สูงกว่า 1.5 ซีโอไลต์จะสลายตัวเกิดเป็นตะกอนของกรดซิลิซิก จะเห็นได้ว่าการสลายตัวของซีโอไลต์ในสารละลายกรด จะสัมพันธ์กับจำนวนของอะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้าง อาจเนื่องมาจากการที่อะตอมอะลูมิเนียมเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดไฮโดรไลซิสในกรด แต่มีซีโอไลต์บางชนิดที่สามารถทนต่อสภาวะที่เป็นกรดได้ เช่น mordenite, Zeolon และ erionite แต่แคตไอออนของซีโอไลต์เหล่านี้จะต้องอยู่ในรูปไฮโดรเจน

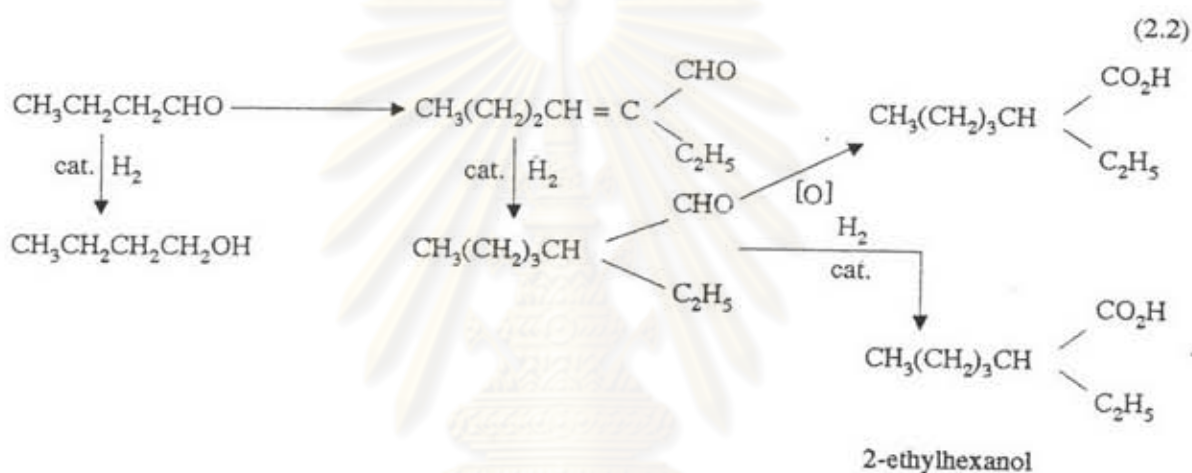
ดังนั้นจึงมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในสารละลายเบส แต่โครงสร้างก็อาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ถ้าอยู่ในสารละลายเบสแก่เป็นระยะเวลาานาน ๆ

2.3 ปฏิริยาออกซิของโอลีฟิน

ปฏิริยาออกซิของโอลีฟิน⁽⁵⁾ ในปฏิริยาที่โอลีฟินทำปฏิริยากับแก๊สสังเคราะห์ ($\text{CO} + \text{H}_2$) โดยมีสารประกอบโลหะแทรนซิชันซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิริยาระบบเนื้อเดียว เป็นตัวเร่งปฏิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลดีไฮด์ ตัวเร่งปฏิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมได้แก่สารประกอบโรเดียม และสารประกอบโคบอลต์ ซึ่งในแต่ละปีมีการผลิตผลิตภัณฑ์ออกซิหลายล้านตันทั่วโลก ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ นอร์มอลแอลดีไฮด์ ดังสมการ 2.1



แอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ เป็น นอร์มอลบิวทานอล (n-butanol), 2-เอทิลเฮกซานอล (2-ethylhexanol) หรือ 2-เอทิลเฮกซานอิกแอซิด (2-ethylhexanoic acid) ดังสมการที่ 2.2



ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวแรกคือ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ค้นพบโดย Roelen^(31,32) เมื่อปี 1938 ปัจจุบันยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักในอุตสาหกรรม เช่นการผลิต 2-เอทิลเฮกซานอล

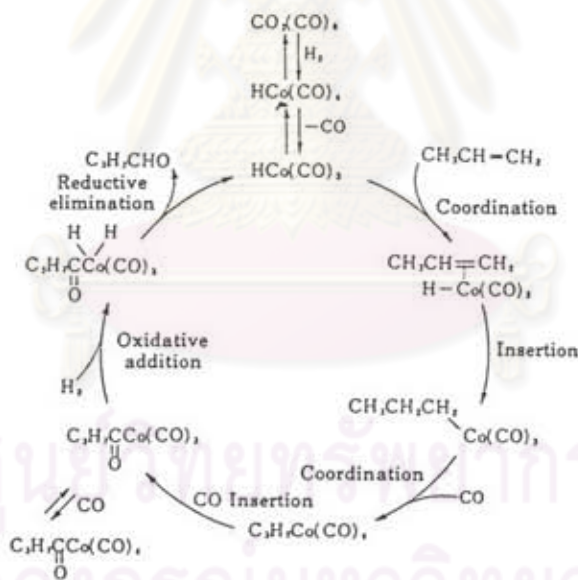
สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน โดยมี $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.8 โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ เพื่อเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงของปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน (ปฏิกิริยานี้สามารถถูกยับยั้งได้ด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มากเกินไป)

2. เกิดการสูญเสียหมู่คาร์บอนิล 1 หมู่ เพื่อให้มีตำแหน่งว่างรอบ ๆ Co แล้วจึงเกิดโคออร์ดิเนชันของโอเลฟินบนอะตอม Co
3. หลังจากนั้นเกิด migratory insertion ของโอเลฟินเข้าไประหว่างพันธะ Co-H ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้
4. ขั้นตอนต่อมาเกิด migratory insertion ของ CO เข้าไประหว่างพันธะ Co-CH₂CH₂R เกิดเป็นสารประกอบโคบอลต์เอซิด
5. จากนั้นจะเกิดแอลดีไฮด์ โดยมีกลไกได้ 2 แบบคือ

5.1 เกิดปฏิกิริยา oxidative addition ของ H₂ บนสารประกอบโคบอลต์เอซิด ตามด้วยปฏิกิริยา reductive elimination

5.2 เกิดปฏิกิริยา dinuclear reductive elimination ระหว่างสารประกอบโคบอลต์เอซิด และ HCo(CO)₄

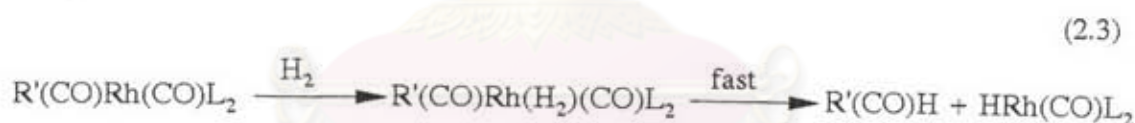


รูปที่ 2.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน โดยใช้ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

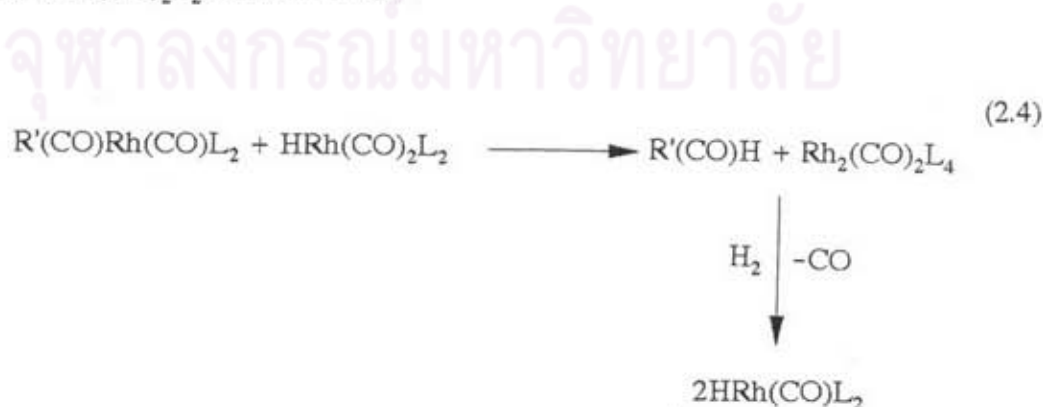
ในปี 1976 บริษัท Union Carbide^(33,34) ได้นำสารประกอบเชิงซ้อนโรเดียมมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน โดยมีไตรเฟนิลฟอสฟินเป็นลิแกนด์อีกชนิดหนึ่งของสารประกอบเชิงซ้อนโรเดียมด้วย ซึ่งมีผลได้ผลิตภัณฑ์คือ นอร์มอลบิวทิแรลดีไฮด์ (n-butyraldehyde) มากกว่า 92% สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังในรูปที่ 2.9 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

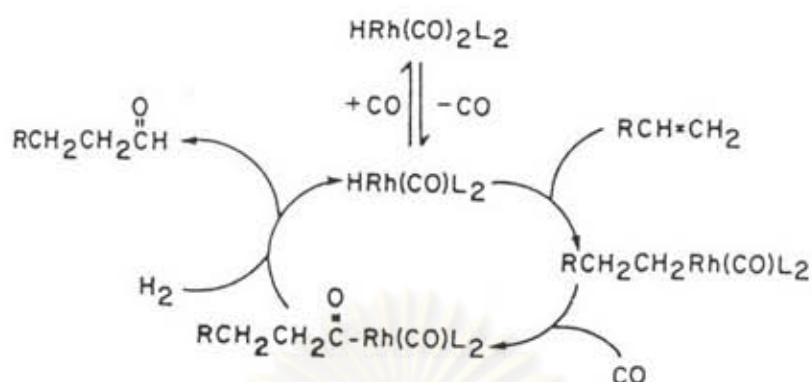
1. เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารประกอบ $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{L}_2]_2$ เพื่อให้อยู่ในรูปสารประกอบไฮโดรด์ของโรเดียม ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงสำหรับปฏิกิริยาออกโซของโอลีฟิน
2. ทำให้เกิดตำแหน่งว่างรอบ ๆ Rh ในสารประกอบ $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ เมื่อ L คือ ไตรเฟนิลฟอสฟิน โดยการสูญเสียหมู่คาร์บอนิลออก 1 หมู่ เพื่อให้โอลีฟินเข้ามาโคออร์ดิเนตได้
3. ขั้นตอนต่อมาเกิด migratory insertion ของโอลีฟินระหว่างพันธะ Rh-H
4. จากนั้นเกิด migratory insertion ของ CO เข้าไประหว่างพันธะ Rh- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ เกิดเป็นสารประกอบโรเดียมเอซิด
5. ขั้นตอนสุดท้าย เป็นการเกิดแอลดีไฮด์ โดยมีกลไกได้ 2 แบบคือ

5.1 เกิดปฏิกิริยา oxidative addition ของ H_2 บนสารประกอบโรเดียมเอซิด ตามด้วยปฏิกิริยา reductive elimination ได้แอลดีไฮด์เป็นผลิตภัณฑ์ออกมา ดังสมการที่ 2.3



5.2 เกิดปฏิกิริยา dinuclear reductive elimination ระหว่างสารประกอบโรเดียมเอซิด กับ $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$ ดังสมการที่ 2.4





รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน โดยใช้เป็นสารประกอบโรเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าขั้นตอนที่เป็นหัวใจสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน ในปฏิกิริยาระบบเนื้อผสมคือ การเกิดสารประกอบโลหะไฮไดรด์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงของปฏิกิริยาออกโซของโอเลฟิน เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยาต่อไปจนได้ผลิตภัณฑ์แล้ว จะได้สารประกอบโลหะไฮไดรด์กลับคืนมาอีก ดังนั้นสารประกอบ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ และสารประกอบ $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ จึงไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง แต่เป็นพรีเคอร์เซอร์ (precursor) ที่จะเปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายหลัง ทั้งสารประกอบโคบอลต์ และโรเดียม มีความเลือกจำเพาะต่อโอเลฟินที่มีพันธะคู่อยู่ส่วนปลายโมเลกุล (terminal olefins) นั่นคือจะไม่เกิดปฏิกิริยาออกโซเมื่อใช้โอเลฟินที่มีพันธะคู่อยู่ส่วนในของโมเลกุล (internal olefins) โดย HRh(CO)L_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และความเลือกจำเพาะสูงกว่า HCo(CO)_3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย