



การศึกษาปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของเฟนนิลอะซีทีลีน โดยมี
สารประกอบออร์แกนอเมทัลลิกของโลหะทรานซิชันเป็นคะตะลิสต์

POLYMERIZATION REACTIONS OF PHENYLACETYLENE USING
ORGANOTRANSITION METAL COMPLEXES AS CATALYSTS

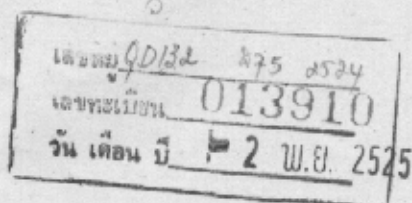
สุวิทย์ เอกศิรินิมิตร

SUWIT EKSIRINIMIT

วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขาเคมีศึกษา
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

MASTER OF SCIENCE THESIS IN CHEMICAL STUDIES
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY

2524



หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของเฟนนิลอะซีทีลีน โดยมี
สารประกอบออร์แกโนเมทัลลิกของโลหะทรานซิชันเป็นคะตะลิสต์

ชื่อ นายสุวิทย์ เอกศิรินิมิตร

ปีการศึกษา 2524

สารสังเขป

ศึกษาปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของเฟนนิลอะซีทีลีน ภายใต้ภาวะให้ความร้อนในระบบซึ่งอยู่ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน เมื่อมีสารประกอบออร์แกโนเมทัลลิกของโลหะทรานซิชันต่างๆ เป็นคะตะลิสต์ เปรียบเทียบการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เมื่อเปลี่ยนปัจจัยของภาวะบางอย่าง โดยที่ทุกปฏิกิริยาได้ศึกษาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาควบคุมภายใต้ภาวะเช่นเดียวกันแต่ไม่มีคะตะลิสต์ เพื่อหาข้อสรุปเกี่ยวกับผลของคะตะลิสต์ในปฏิกิริยานั้นๆ

กรณีเมื่อใช้โครเมียมเฮกซะคาร์บอนิลเป็นคะตะลิสต์ในตัวทำละลายโทลูอีน ปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันเกิดผ่านกลไก $2+2$ -ไซโคลแอคคิชั่นของโมเลกุลของเฟนนิลอะซีทีลีน เกิดเป็นสารระหว่างกลางไซโคลบิวตาไดอีน ควาร์เบนซีน สารประกอบแลคเคอร์ ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็น โพลิเมอร์เชิงเส้น และไดอะนุพันธ์ของไตรเฟนนิลเบนซีน ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์สุดท้ายทั้งสองประเภทก็ได้ตรวจพบจากปฏิกิริยาควบคุมด้วย แต่มีปริมาณน้อยกว่ามาก

กลไก $2+2$ -ไซโคลแอคคิชั่นที่ได้อธิบายไว้ นี้ ได้สรุปจากหลักฐานของสารระหว่างกลางที่ตรวจพบว่าเป็นสารประกอบแลคเคอร์ ประกอบด้วยวงไซโคลบิวเทนเชื่อมต่อกัน เพราะตรวจพบไดแนซัลจากสัญญาณทางสเปกโตรสโคปีของอัลฟาติกโปรตอนในโมเลกุลของสารดังกล่าว โดยที่ถ้าเป็นการโพลิเมอไรซ์ผ่านกลไกอื่นแล้ว จะไม่เกิดอัลฟาติกโปรตอนเช่นนี้ได้เลย กลไก $2+2$ -ไซโคลแอคคิชั่นตามปกติจะเป็นชนิด thermally forbidden แต่เมื่อมีคะตะลิสต์อยู่ด้วย จะช่วยนำส่งโมเลกุลของโมโนเมอร์เข้าหากันได้ ด้วยสมบัติของคี-ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชัน และยังช่วยผ่อนคลายความเข้มงวดทางสมมาตรลงได้ ทำให้ปฏิกิริยาแอคคิชั่นเกิดได้ขึ้น ตามเหตุผลทางทฤษฎีเช่นเดียวกับกรณี photochemically allowed

Thesis Title Polymerization Reactions of Phenylacetylene Using
Organotransition Metal Complexes as Catalysts

Name Mr. Suwit Eksirinimit

Academic Year 1981

Summary

Catalytic polymerization reactions of phenylacetylene under refluxing conditions in an inert atmosphere have been investigated using organotransition metals as catalysts. The distributions of products under different conditions have been studied comparing to blank reactions in order to elucidate the catalytic ability of each catalyst.

When chromium hexacarbonyl was used as a catalyst in toluene solvent, the reaction proceeded by way of 2+2-cycloadditions to cyclobutadienes, Dewarbenzenes and ladder compounds containing fused cyclobutane rings, respectively. The final products were linear polyphenylacetylenes and triphenylbenzene derivatives both of which were also detected in small amounts from blank reactions

As evidence for the 2+2-cycloaddition mode of addition of alkynes, the isolation of small ladder oligomers was common in most reactions. The fused cyclobutane structure of the ladder oligomer was elucidated from the observed aliphatic methine protons. Under the influence of a transition metal as a catalyst, the 2+2-cycloaddition reaction which should be thermally forbidden becomes more allowed and proceeds at a useful rate as in a photochemically allowed reaction.