



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช  
รายงานวิจัย

สารเร่งปฏิกิริยาหลักสำหรับพอลิเมอร์ไอโซไซยานูเรเทนของเฮกซีน

สถาบันวิจัยบริการ

โดย

รศ.ดร.วิมลรัตน์ ตระการพุดถ์

จที่  
วท 15  
011549

ธันวาคม 2545

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน

Iron Catalysts for Polymerization of Hexene

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

ธันวาคม 2545



## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาว อัญชลี ศิริกุลขจร นิสิตปริญญาโท ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยเตรียมสารและทำการทดลองพอลิเมอไรเซชัน

ผู้วิจัยขอขอบคุณ Dr. Toshiya Uozumi, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) ประเทศญี่ปุ่น และ Dr. David Wilson, DOW Chemical Company ประเทศสหรัฐอเมริกา สำหรับความอนุเคราะห์สารเคมีบางชนิด

โครงการวิจัยนี้ ได้รับเงินสนับสนุนทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีการเงิน 2544 (ครั้งที่ 2) ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ ๙๙  
๐๓ ๑๕  
เลขทะเบียน ๐๑๑๕๔๙  
วัน, เดือน, ปี ๑๖ มี.ค. ๔๐

ชื่อโครงการวิจัย: สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน

ชื่อผู้วิจัย: รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษย์

เดือนและปีที่ทำการวิจัยเสร็จ: ธันวาคม 2545

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ลิแกนด์ 3 ชนิด ได้แก่ คีเลทเอมีน (ลิแกนด์ A) และ ลิแกนด์ Schiff base หรือ อิมีน (ลิแกนด์ B และ C) เพื่อนำมาสังเคราะห์สารเชิงซ้อนเหล็ก เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน ได้เปรียบเทียบกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนเหล็กกับสารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่  $rac\text{-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  และ  $C_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$  พบว่า พอลิเฮกซีนที่ได้มีโครงสร้างแตกต่างกัน สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารเชิงซ้อนเหล็กให้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างชนิดอะแทกติก (atactic) ส่วนสารเร่งปฏิกิริยา  $rac\text{-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  ให้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างชนิดไอโซแทกติก (isotactic)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Project Title: Iron Catalysts for Polymerization of Hexene  
Name of the Investigator: Assoc. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk  
Year: December 2002

### Abstract

In this work, three kinds of ligands were synthesized : chelating amine (ligand A) and Schiff base or imine ligand (ligands B and C). These were used for the syntheses of iron complexes for the polymerization of hexene. The activities were compared with those of metallocenes commonly used: *rac*-Et(indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> and C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>TiCl<sub>3</sub>. It was found that the polyhexene obtained has different structure. The iron complex catalysts gave atactic polyhexene while *rac*-Et(indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> gave isotactic polyhexene.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vi
รายการภาพประกอบ	viii
บทที่ 1            บทนำ	1
บทที่ 2            ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3            วิธีการวิจัย	10
บทที่ 4            ผลการวิจัย	29
ข้อสรุป	44
ข้อเสนอแนะ	44
เอกสารอ้างอิง	45
ภาคผนวก	48

## รายการตารางประกอบ

ตารางที่		หน้า
1	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ , $\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ ), ลิแกนด์ A	15
2	สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ , $\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ ), ลิแกนด์ A	16
3	สเปกตรัม FTIR ของ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ , $\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3$ ), ลิแกนด์ A	17
4	สเปกตรัม FTIR ของ $[\text{RHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHR}]\text{FeCl}_3$ ( $\text{R} = 2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3$ ), cat. 1A	19
5	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ salen, ลิแกนด์ B	20
6	สเปกตรัม FTIR ของ salen, ลิแกนด์ B	21
7	สเปกตรัม FTIR ของ $\text{Fe}(\text{salen})$ , cat. 2B	22
8	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของ 1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4- ((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C	23
9	สเปกตรัม FTIR ของ 1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6- diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C	25

10	สเปกตรัม FTIR ของ $[\text{RHN}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NR}]\text{FeCl}_3$ ( $\text{R} = 2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3$ ), cat 3C	26
11	ผลของพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ cat 1A/MAO	31
12	ผลของพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ cat 1A/ TIBA/ Boron cocatalyst	32
13	ผลการเปรียบเทียบสภาวะเร่งปฏิกิริยาหลักชนิดต่างๆ	33
14	ผลการเปรียบเทียบสภาวะเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลซีน	34
15	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของพอลิเฮกซีนชนิด isotactic	41
16	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซีน	41



## รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1	สารเร่งปฏิกิริยามะทัลโลซีน	1
2	สารเร่งปฏิกิริยาประเภทอนิเมทัลโลซีน	2
3	เทคนิค Schlenk และ glove bag	12
4	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3))$ , ลิแกนด์ A	16
5	สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3))$ , ลิแกนด์ A	17
6	สเปกตรัม FTIR ของ $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3))$ , ลิแกนด์ A	18
7	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของ salen , ลิแกนด์ B	20
8	สเปกตรัม FTIR ของ salen , ลิแกนด์ B	21
9	สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) ของ 1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C	24
10	สเปกตรัม FTIR ของ 1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C	25
11	สเปกตรัม FTIR ของพอลิเมอร์เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา cat 1A	35

- 12 สเปกตรัม FTIR ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  35
- 13 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 37  
(a) cat 1A/ MAO  
(b) cat 1A/  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$   
(c) atactic polyhexene
- 14 สเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 38  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
- 15 สเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ของพอลิเมอร์ isotactic 39  
เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  จากเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup>
- 16 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของพอลิเมอร์ isotactic เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 40  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  ในงานวิจัยนี้ เทียบกับจากเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup>
- 17 DSC ของพอลิเมอร์ที่ได้ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 42  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$
- 18 GPC ของพอลิเมอร์ที่ได้ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 42  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$
- 19 GPC ของพอลิเมอร์ที่ได้ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา 43  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

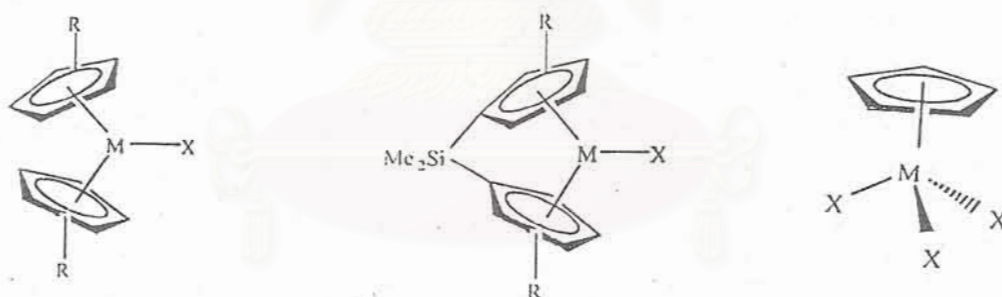


บทที่ 1

บทนำ

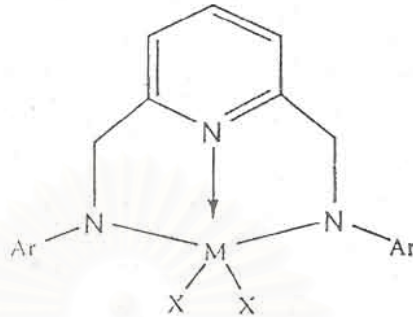
พอลิโอฟีนหรือพลาสติกมีประโยชน์มากในชีวิตประจำวันคือ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิเอทิลีน เป็นต้น พอลิเอทิลีนนำมาใช้เป็น plastic woven bags ซึ่งสามารถใช้ห่อหุ้มผลิตภัณฑ์ได้หลายชนิดโดยเฉพาะ bulk goods เช่น แร่ และสารเคมี เป็นต้น นอกจากนี้เอทิลีนยังใช้เป็นโคโมโนเมอร์สำหรับโคโพลิเมอไรเซชันของเอทิลีน เพื่อผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene)

พอลิเมอไรเซชันของโอฟีนส่วนใหญ่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาประเภทโลหะอินทรีย์ ซึ่งประกอบด้วยโลหะทรานซิชันหมู่ 4 (Ti, Zr และ Hf) และลิแกนด์ที่เป็นไซโคลเพนทาไดอีนิล มีชื่อเรียกสารประเภทนี้ว่าเป็น เมทัลโลซีน (metallocene)<sup>1</sup> ตัวอย่างของสารเหล่านี้ แสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 สารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน

จากการศึกษาพบว่าสารเร่งปฏิกิริยาประเภทเมทัลโลซีนมีความว่องไวมากสำหรับพอลิเมอไรเซชันของโอฟีน และให้พอลิเมอร์ที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ อย่างไรก็ตาม เมื่อไม่นานมานี้ เริ่มมีความสนใจสารเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ซึ่งเตรียมได้ง่ายกว่า ที่เรียกว่า นอน-เมทัลโลซีน (non-metallocene) ที่ลิแกนด์ไม่ใช่ไซโคลเพนทาไดอีนิล ดังแสดงในรูปที่ 2 และพบว่ามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ดี สามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเฉพาะตามที่ต้องการ



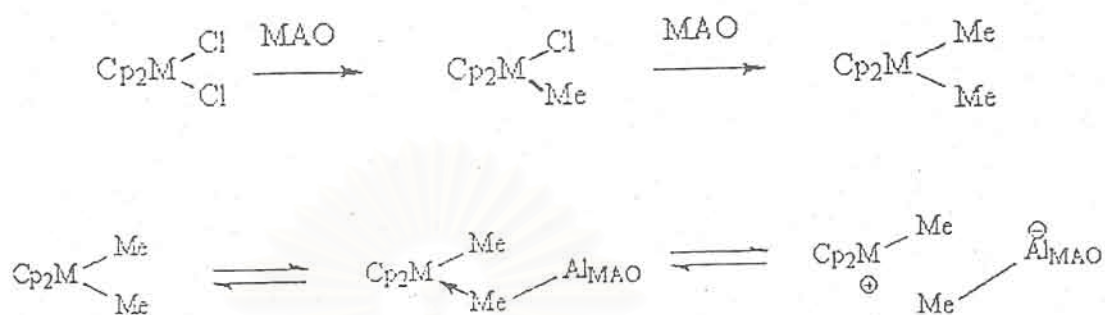
รูปที่ 2 สารเร่งปฏิกิริยาประเภทอนเมทัลโลซีน

ลิแกนด์ที่ล้อมรอบโลหะ มีผลสำคัญต่อ activity และ stereospecificity ของสารเร่งปฏิกิริยา โดยมีผลต่อ electronic effect และ steric effect ที่โลหะ ดังนั้น ลิแกนด์ในสารเร่งปฏิกิริยา ควรได้รับการออกแบบให้มีโครงสร้างดังนี้ <sup>2</sup>

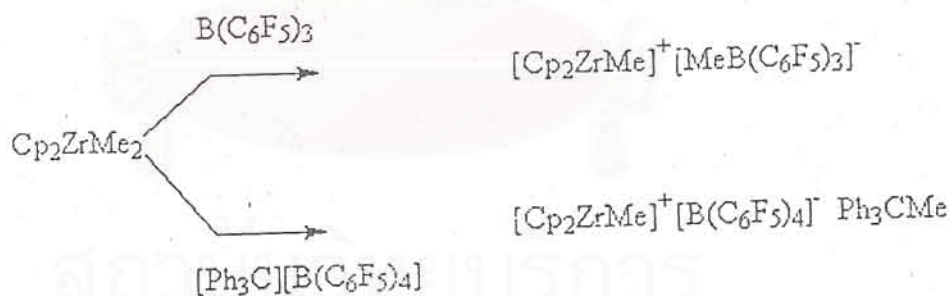
1. ควบคุม coordination number ของโลหะ
2. ควบคุม coordination geometry ของโลหะ
3. ควบคุม oxidation state ของโลหะ
4. ควบคุมความเกะกะของลิแกนด์เพื่อปกป้องส่วนที่ไว ต่อการเข้าจับของโมโนเมอร์ ซึ่งทำให้สามารถควบคุม selectivity ของพอลิเมอร์ที่ได้

รูปแบบที่ว่องไว (active species) ของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการพอลิเมอไรซ์โอเลฟิน เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าอยู่ในรูปของ “coordinatively unsaturated cationic alkyl complex  $[L_nMR]^+$ ” ซึ่งแคทไอออนนี้ จะถูกทำให้เสถียรโดยลิแกนด์ L กระบวนการในการทำให้เกิดแคทไอออน มีดังนี้

1. กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีสูตรเป็น  $[L_nMX_2]$  จำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วม aluminoxane เช่น MAO (methylaluminoxane) เพื่อแทนที่หมู่แฮไลด์ (X) ให้เป็นอัลคิล (R) โดยที่ MAO ทำหน้าที่เป็น counter anion ด้วย ทำให้เกิดเป็น active species ดังสมการ



2. กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีสูตรเป็น  $[\text{L}_n\text{MR}_2]$  ไม่จำเป็นต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วม aluminoxane แต่ใช้สารประกอบโบรอน เช่น  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  หรือ  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  เพื่อเกิดเป็น cation active species โดยมีสารประกอบโบรอนเป็น anion ดังสมการ



เนื่องจากสารเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO<sup>3</sup> เป็นสารอันตรายถูกติดไฟได้ง่าย และมีราคาแพง เตรียมหรือสังเคราะห์ขึ้นได้ยากและในการสังเคราะห์แต่ละครั้ง อาจได้สูตรที่ต่างกัน เช่น เป็นโพลิโกเมอร์ ชนิดเส้นตรงหรือเป็นวง นอกจากนี้ ยังต้องใช้ในปริมาณที่มาก ประมาณ 5000 เท่า จึงได้มีการใช้สารประกอบโบรอนเป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมแทน และพบว่ามีประสิทธิภาพ โดยใช้ในปริมาณที่น้อย คือเท่ากับปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

เนื่องจากงานวิจัยที่ใช้สารเร่งปฏิริยาที่โลหะเป็นหลักยังมีไม่มากนัก โดยเฉพาะยังไม่มีรายงานการนำมาใช้เป็นสารเร่งปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกสารประกอบเหล็ก ซึ่งมีข้อดีคือมีราคาถูก มาสังเคราะห์สารเร่งปฏิริยาประเภทอนิเมทัลโลซีน และศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิริยาร่วมประเภทโบรอน และอะลูมิเนียม พร้อมกับเปรียบเทียบกับสารเร่งปฏิริยาชนิดเมทัลโลซีน ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ในปริมาณสูง

#### วัตถุประสงค์ของ โครงการวิจัย

1. สังเคราะห์สารเร่งปฏิริยาเหล็ก
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิริยาที่สังเคราะห์ และสารเร่งปฏิริยาร่วมชนิดต่างๆ
3. ตรวจสอบพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

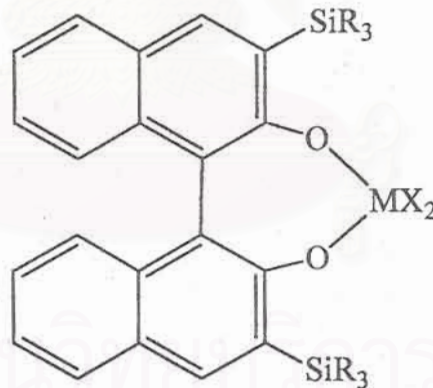
บทที่ 2

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

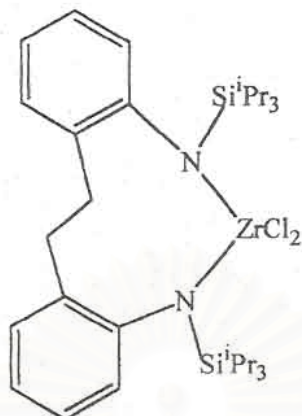
สารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนอนเมทัล โลซีน ของโลหะแทรนซิชันหมู่ 4

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ ที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน มีดังนี้

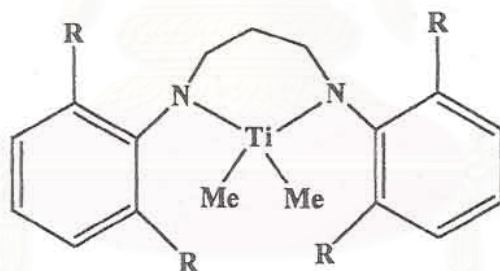
ในปี 1995 Linden และคณะ<sup>4</sup> เตรียมสารเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยไทเทเนียม หรือ เซอร์โคเนียม และลิแกนด์คีลคอกไซค์ โดยมีสูตรเป็น:  $\{1, 1'-(2, 2', 3, 3'-OC_{10}H_5SiR_3)\}_2ZrCl_2$   $\{R_3 = Me_3 (1), MePh_2 (2), Ph_3 (3)\}$  ดังรูปข้างล่าง โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง  $M(CH_2Ph)_4$  ( $M = Ti, Zr$ ) หรือ  $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2(OEt)_2$  กับ biphenol หรือ binaphthol หรือโดยการทำปฏิกิริยาของ  $TiCl_4$  กับไดออล สารเชิงซ้อนเหล่านี้เมื่อใช้ร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยาร่วมอะลูมิเนียม สามารถเร่งปฏิกิริยา oligo-polymerization ของ  $\alpha$ -olefins เช่น เฮกซีน เมื่อใช้สารเชิงซ้อน (1) และ (2) กับ สารเร่งปฏิกิริยาร่วม methylaluminumoxane ปริมาณ 100 equivalent ได้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติก (isotactic polyhexene) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ( $M_w = 674,000$ ) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล ( $M_w/M_n$ ) = 2.2



ในปี 1998 Jeon และคณะ<sup>5</sup> สังเคราะห์สารที่มีสูตรเป็น  $(EBT'P)ZrCl_2$  (4) และ  $(EBT'P)ZrMe_2$  (5). ซึ่ง  $(EBT'P)$  คือลิแกนด์ 2,2'-ethylenebis(N,N'-(triisopropylsilyl)anilino) กรณีของสาร (5) เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO ปริมาณ 500 equivalent หรือ  $B(C_6F_5)_3$  ที่อุณหภูมิ 0°C สามารถพอลิเมอไรซ์เฮกซีน ในลักษณะ living polymerization ได้น้ำหนักโมเลกุล 26,517 และ 146,088 ตามลำดับ

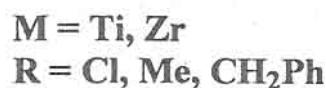


ในปี 1998 Scollard และคณะ<sup>6</sup> ศึกษาการเตรียมสาร  $[\text{RN}(\text{CH}_2)_3\text{NR}]\text{TiCl}_2$  (6a, b) (a, R = 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ; b, R = 2,6-Me $_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) และทำปฏิกิริยาเปลี่ยนคลอไรด์ไปเป็นเมทิลโดยใช้ methyl magnesium bromide ได้สาร  $[\text{RN}(\text{CH}_2)_3\text{NR}]\text{TiMe}_2$  (7a, b). ใช้เร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเฮกซีน ร่วมกับ MAO ผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ไรเซชันมีลักษณะเป็น living polymerization เกิดพอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างอะแทกติก (atactic polyhexene)



ในปี 1999 Jeon และคณะ<sup>7</sup> สังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยา titanium และ zirconium N,N'-bis(trimethylsilyl)aminobenzylamine; (MABA)TiCl $_2$  (8), (MABA)TiMe $_2$  (9) (MABA)Ti(CH $_2\text{Ph}$ ) $_2$  (10), (MABA)ZrCl $_2$  (11) ที่มีสูตรทั่วไปดังแสดงข้างล่าง และใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MMAO ปริมาณ 1000 equivalents หรือ B(C $_6\text{F}_5$ ) $_3$  ผลการทดลองพบว่า เฉพาะสาร (9) และ (10) ที่สามารถได้พอลิเฮกซีน สาร (9) ให้พอลิเฮกซีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6,990 การกระจายน้ำหนักโมเลกุล = 3.2 และสาร (10) ให้พอลิเฮกซีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 56,600 การกระจายน้ำหนักโมเลกุล = 5.1



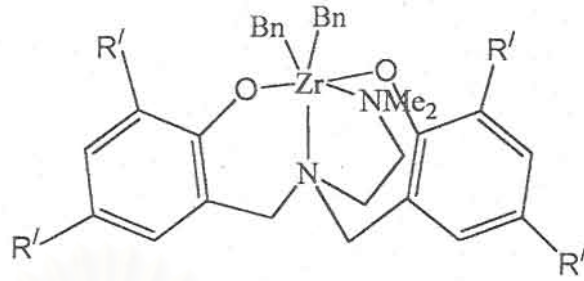


ในปี 2000 Nomura และคณะ<sup>8</sup> ศึกษาผลของหมู่แทนที่บนวงลิแกนด์ cyclopentadienyl (Cp) ของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีสูตร  $\text{Cp}'\text{TiCl}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  [ $\text{Cp}' = \text{Cp}$  (11a),  $t\text{-BuC}_5\text{H}_4$  (12a), 1,3- $\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3$  (13a), 1,3- $t\text{-BuC}_5\text{H}_3$  (14a), and  $\text{C}_5\text{Me}_5$  (15a)] ใช้ร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO ต่อประสิทธิภาพในการพอลิเมอไรซ์ของเฮกซีน ผลการทดลองพบว่า ลำดับของประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเป็นดังนี้:

	14a	<	11a	<	12a	<	13a	<	15a.
Activity ( $\text{g mol}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	(26,000)		(63,000)		(89,000)		(184,000)		(728,000)

ในปี 2000 Nomura และคณะ<sup>9</sup> ศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาร่วมต่อพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $\text{Cp}^*\text{TiMe}_2(\text{O}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 0 ถึง 30°C ผลการศึกษาพบว่า สารเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิด  $\text{Al}i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี และจากการศึกษา พบว่า ควรผสมสารเร่งปฏิกิริยากับ  $\text{Al}i\text{Bu}_3$  ปริมาณ 2 equivalents ก่อนล่วงหน้า พอลิเมอไรเซชันมีลักษณะเป็น living polymerization

ในปี 2000 Tshuva และคณะ<sup>10</sup> สังเคราะห์ลิแกนด์ diamine bis(phenolate) [ONNO] ด้วยปฏิกิริยา Mannich condensation ระหว่าง  $N,N'$ -dimethyl-ethylenediamine กับ formaldehyde และ substituted-phenol หลังจากนั้น ทำปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์กับ tetra(benzyl)zirconium จะได้สารเร่งปฏิกิริยา [ONNO] $\text{ZrBn}_2$  ผลการทดลองพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น tris(pentafluorophenyl)borane,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  พบว่า ได้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างไอโซแทกติก น้ำหนักโมเลกุล 12,000 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ = 1.15

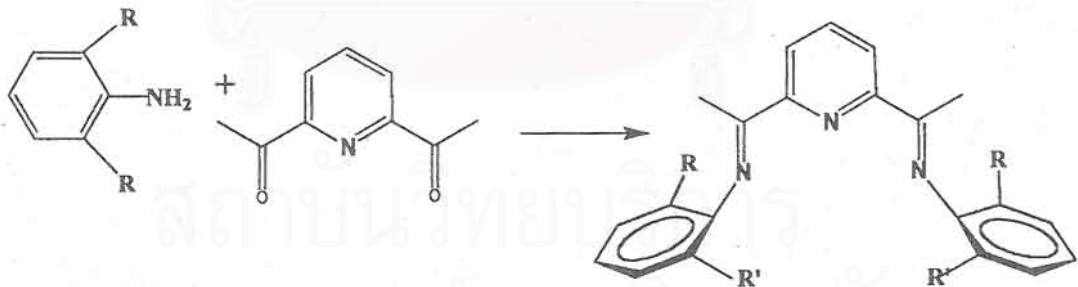


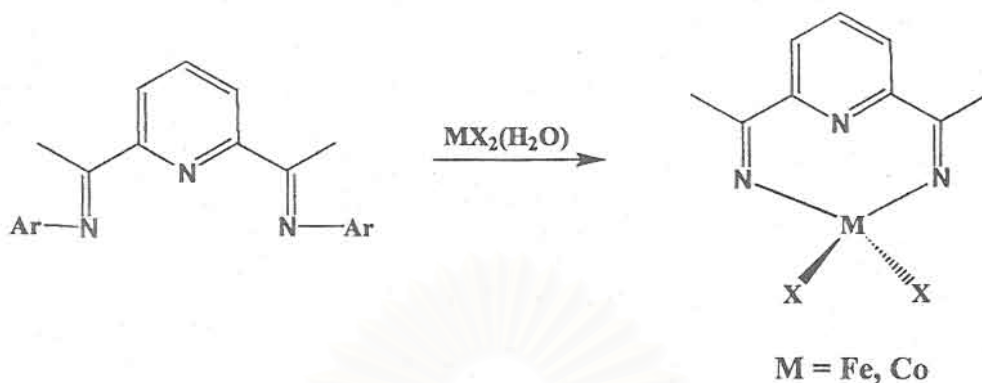
สารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอนเมทัล โลชัน ของ late transition metal

งานวิจัยที่เกี่ยวกับสารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ ที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโอเลฟิน มีดังนี้

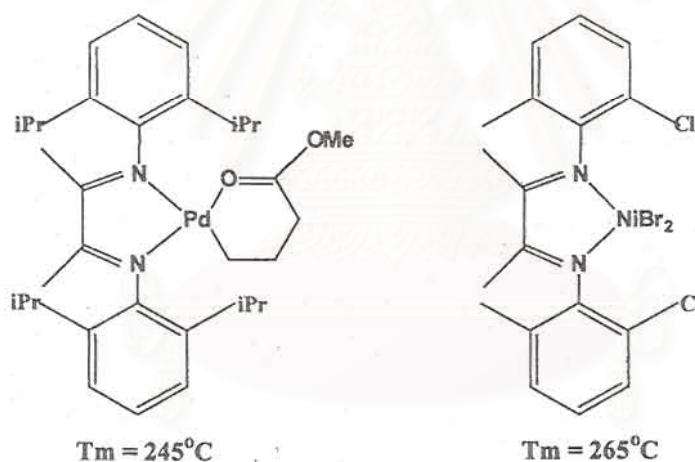
ในปี 1996 Brookhart และคณะ<sup>11</sup> ศึกษาสารเร่งปฏิกิริยานิกเกิล(II) ที่มีลิแกนด์เป็นแอลฟาไดอิมิน (α-diimine) ใช้สำหรับพอลิเมอไรซ์เอทิลีนและแอลฟาโอเลฟิน ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง รวมทั้งสามารถโคพอลิเมอไรซ์เอทิลีนกับ โมโนเมอร์ที่มีขั้ว เช่น methyl acrylate

ในปี 1998 Brookhart และคณะ<sup>12</sup> สังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก และโคบอลต์ ที่มีลิแกนด์ tridentate pyridine bisimine ลิแกนด์นี้มีหมู่แทนที่ซึ่งมีความเกะกะ (steric) ตรงตำแหน่งออร์โธบนวงแอริล ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ดังแสดงข้างล่าง:





และในปีเดียวกัน Brookhart และคณะ<sup>13</sup> สังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาแพลเลเดียม และนิกเกิลที่มีสูตรดังแสดงข้างล่าง ใช้สำหรับพอลิเมอไรเซชันของไซโคลเพนทีน พบว่าได้พอลิเมอร์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ ต่างจากการใช้สารเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีน



ในปี 1999 Brookhart และคณะ<sup>14</sup> สังเคราะห์สารประกอบเหล็กและโคบอลต์ที่มีลิแกนด์ 2,6-bis(imino)pyridyl นำมาใช้เร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน ได้พอลิเอทิลีนชนิดเส้นตรง สำหรับพอลิเมอไรเซชันของโพรพิลีน ได้พอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างไอโซแทกติก (isotactic polypropylene)

ในปี 2000 Mingxing และคณะ<sup>15</sup> ใช้สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีลิแกนด์ N,N'-o-phenylene bis(salicylideneaminato) และ (N,N'-ethylenebis (salicylideneaminato)) ร่วมกับ ethylaluminumoxane สามารถโพลิโกเมอไรซ์เอทิลีนได้

## บทที่ 3

## วิธีการวิจัย

แบ่งเป็น 3 ส่วนได้ดังนี้

1. สังเคราะห์ลิแกนด์ และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ นาลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของเหล็ก และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์
2. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น โดยแปรเปลี่ยนปัจจัยที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

ปริมาณและชนิดของสารเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม

อัตราส่วนโดยโมล Al/Fe

อุณหภูมิ

และเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยานอนเมทัลโลซีน (non-metallocene) กับสารเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีน (metallocene)

3. ตรวจสอบพอลิเมอร์ที่ได้ ด้วยเทคนิคดังนี้
  - หาหมู่ฟังก์ชันด้วย NMR และ FTIR
  - หาจุดหลอมเหลวด้วย DSC
  - หาน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC

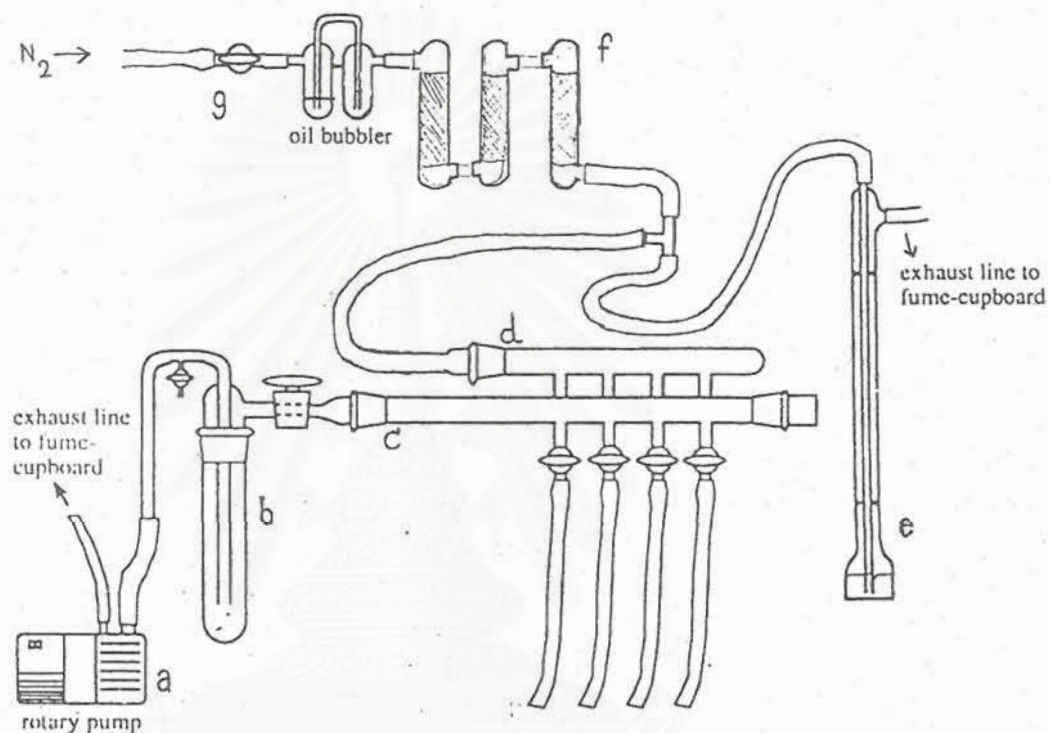
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การทดลอง

## สารเคมี

Chemicals	Suppliers
1. Ultra high purity nitrogen gas (99.999%)	Thai Industry Gas Co.,Ltd., Thailand
2. Toluene	Lab Scans Co., Ltd., Ireland
3. Tetrahydrofuran	Lab Scans Co., Ltd., Ireland
4. Dichloromethane	Merck, Germany
5. Ethanol	Merck, Germany
6. Diethyl ether	Lab Scans Co., Ltd., Ireland
7. 2,6-Diisopropylaniline	Aldrich Chemical Company.
8. n-Butyl lithium (n-BuLi)	Merck, Germany
9. Tetramethylethylenediamine (tmeda)	Merck, Germany
10. 1,3-Dibromopropane	Fluka Chemie A.G., Switzerland
11. Acetylacetone	Fluka Chemie A.G., Switzerland
12. Ferric chloride anhydrous (FeCl <sub>3</sub> )	Fluka Chemie A.G., Switzerland
13. 1-Hexene	Fluka Chemie A.G., Switzerland
14. <i>rac</i> -Ethylene bis(indenyl)zirconium dichloride, <i>rac</i> -Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	Aldrich Chemical Company, Inc., USA
15. Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, [PhNMe <sub>2</sub> H][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	Donated from DOW Chemical Company, USA
16. Triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, [Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	Donated from Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Japan
17. Methyl magnesium bromide (MeMgBr) 1.0 M in diethyl ether	Aldrich Chemical Company, Inc., USA
18. Tri-isobutylaluminium (TIBA)	Donated from Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), Japan
19. Silica gel	Merck, Germany

ทำการทดลองในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่บริสุทธิ์ และใช้เทคนิค Schlenk และ glove bag สำหรับสารที่ไวต่ออากาศหรือความชื้น



รูปที่ 3 เทคนิค Schlenk และ glove bag

การทำสารตั้งต้นให้บริสุทธิ์ ทำดังนี้

- แก๊สไนโตรเจน ที่บริสุทธิ์ 99.999% ทำให้บริสุทธิ์และแห้ง โดยผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วย molecular sieve 4A, NaOH และ  $P_2O_5$  ตามลำดับ
- ตัวทำละลายทำให้แห้ง โดยรีฟลักซ์ใน โซเดียม/ เบนโซฟีโนน และกลั่นในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน
- โคลอโรโรมีเทน รีฟลักซ์ในแคลเซียมไฮไดรด์
- 1-เฮกซีน กลั่นในแคลเซียมไฮไดรด์

### เครื่องมือวิเคราะห์

- Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)  
บันทึกสเปกตรัม FT-IR ด้วยเครื่อง Nicolet FT-IR Impact 410 Spectrophotometer ที่ภาค  
วิชาเคมี สำหรับตัวอย่างที่เป็นของเหลว เตรียมบน NaCl cell ตัวอย่างที่เป็นของแข็ง  
เตรียมเป็น KBr pellet บันทึกสเปกตรัมในช่วง wave number  $400-4000\text{ cm}^{-1}$
- Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)  
สเปกตรัมโปรตอน และคาร์บอน-13 บันทึกด้วยเครื่อง Bruker ACF 200 MHz ที่ภาค  
วิชาเคมี ใช้ตัวทำละลาย deuterated ทำการบันทึกสเปกตรัมที่อุณหภูมิห้อง สเกลของ  
สเปกตรัม เทียบกับพีคอ้างอิงของตัวทำละลาย (chloroform-d,  $^1\text{H-NMR}$  7.2 ppm และ  
 $^{13}\text{C-NMR}$  77.0 ppm). สำหรับคาร์บอน-13 สเปกตรัม บันทึกสเปกตรัมโดยใช้ broad-  
band decoupling เพื่อกำจัด  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  coupling
- Differential scanning calorimetry (DSC)  
ใช้เครื่อง Water 150-C column ที่ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลง  
กรณ์มหาวิทยาลัย หาจุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) และจุดเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) ของพอลิเมอร์  
ในการวิเคราะห์ ให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง ด้วยอัตราเร็ว  $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$  ในช่วงอุณหภูมิ  
 $25-300^\circ\text{C}$  แล้วทิ้งให้เย็นตัวลง หลังจากนั้นให้ความร้อนครั้งที่สอง แล้วจึงทำการบันทึก  
ผล เพื่อกำจัด thermal history ของสารตัวอย่าง
- Gel permeation chromatography (GPC)  
ใช้เครื่อง Water 150-C column ที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)  
ห่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้  
ตัวทำละลาย THF อัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/นาที โดยใช้สารมาตรฐานพอลิสไตรีนใน  
การปรับเทียบค่า
- Ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis)  
บันทึกสเปกตรัม UV-Vis ด้วยเครื่อง JENWAY spectronic ที่ภาควิชาเคมี ความยาวคลื่น  
 $200-800\text{ nm}$ .



- เครื่องหาจุดหลอมเหลว

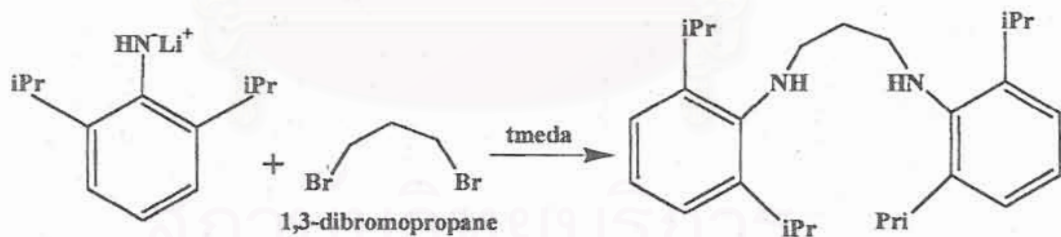
ใช้เครื่อง Electrothermal ค่าที่รายงานเป็นค่า uncorrected

- การวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analysis)

ใช้เครื่องวิเคราะห์ธาตุ Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN ด้วยหลักการ ignition combustion gas chromatography และแยกผลิตภัณฑ์ด้วย frontal analysis หาปริมาณด้วยเครื่องตรวจวัดชนิด thermal conductivity ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### การสังเคราะห์สาร

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ (2,6- $i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6-*i\text{PrC}_6\text{H}_3)*$ , ligand A



ในขวดสองคอขนาด 100 มิลลิลิตร เติม  $n\text{-BuLi}$  (15% ในเฮกเซน 15.5 มิลลิลิตร 25 มิลลิโมล) ที่ละลายลงในสารละลายของ 2, 6-diisopropylaniline (4.75 มิลลิลิตร, 25 มิลลิโมล) ใน THF (20 มิลลิลิตร) ที่  $-78^\circ\text{C}$  กวนทิ้งไว้ จนถึงอุณหภูมิห้องและกวนต่ออีก 30 นาที ปรับอุณหภูมิให้เป็น  $0^\circ\text{C}$  แล้วจึงเติม tmeda (3.75 มล. 25 มิลลิโมล) ที่ละลายตามด้วย 1, 3-dibromopropane (1.25 มิลลิลิตร 12.5 มิลลิโมล) ที่ละลาย กวนไว้ข้ามคืน ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้น เติสารละลายที่ได้ลงในน้ำ (15 มิลลิลิตร) และสกัดด้วยไดคลอโรมีเทน ( $3 \times 15$  มิลลิลิตร) แยกชั้นอินทรีย์ทำให้แห้งด้วย โซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ และระเหยเอาตัวทำละลายออกไป ได้น้ำมัน



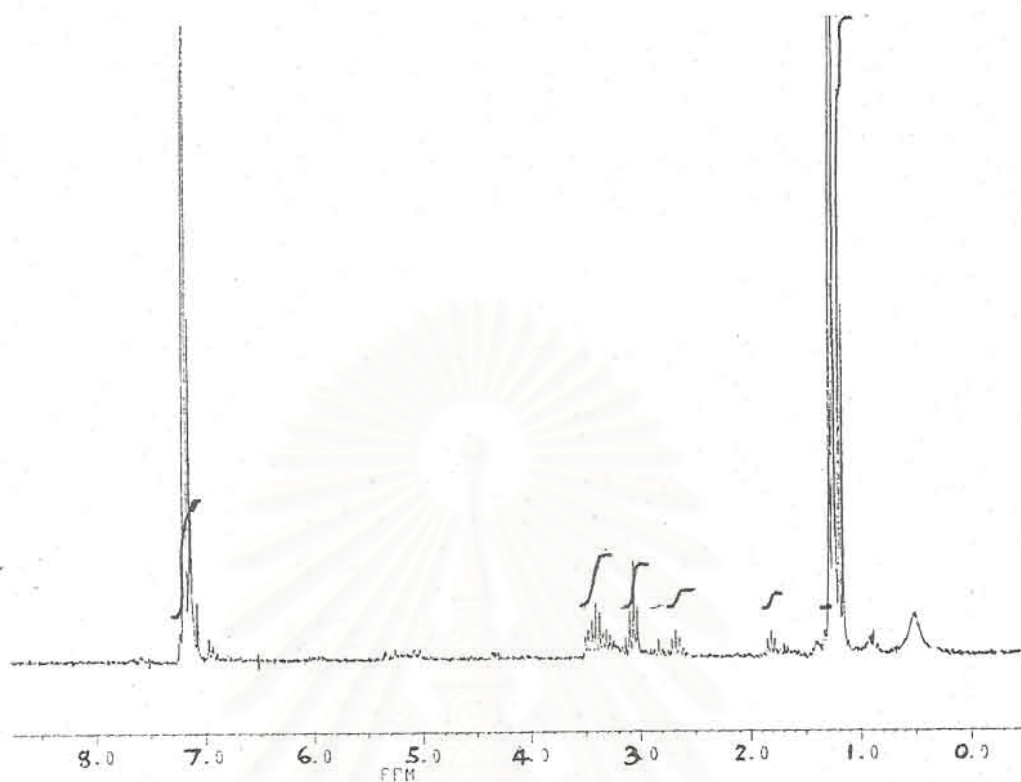
สีเหลือง นำมาละลายในไดเอทิลอีเธอร์ (4 มิลลิลิตร) และเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (3 มิลลิลิตร) แยกชั้นน้ำมันที่ไม่มีสี และละลายในไดคลอโรมีเทน เทสารละลายนี้ลงในสารละลายอิมตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนต (25 มิลลิลิตร) แยกชั้นอินทรีย์ และทำให้แห้งด้วย โซเดียมซัลเฟต ที่ปราศจากน้ำ ระเหยตัวทำละลายออก ละลายสิ่งที่เหลืออยู่ด้วยไดคลอโรมีเทนปริมาณเล็กน้อย และทำให้บริสุทธิ์โดยผ่านคอลัมน์โครมาโตกราฟี ที่บรรจุซิลิกาเจล โดยใช้ตัวทำละลายผสม ไดคลอโรมีเทน/เฮกเซน (7:3) เป็นตัวชะ ได้ของแข็งสีส้มหลังจากระเหยเอาตัวทำละลายออกไป ผลได้ 60%

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วย  $^1\text{H NMR}$  และ FT-IR สเปกตรัม  $^1\text{H NMR}$  แสดงในรูปที่ 4 และพีคของ  $^1\text{H NMR}$  แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1

สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ  $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3))$ , ลิแกนด์ A

Chemical shift (ppm)	จากอ้างอิง <sup>16</sup> (ppm)	Multiplicity, coupling constant (J, Hz)	จำนวนโปรตอน	Assignment
7.12	7.10	Multiplet	6	Ar
3.37	3.36	Septet (6.8)	4	$\text{CHMe}_2$
3.05	3.01	Triplet (6.7)	4	$\text{NCH}_2$
2.71	2.97	Singlet	2	NH
1.81	1.77	Triplet (6.5)	2	$\text{NCH}_2\text{CH}_2$
1.24	1.22	Doublet ()	24	$\text{CHMe}_2$

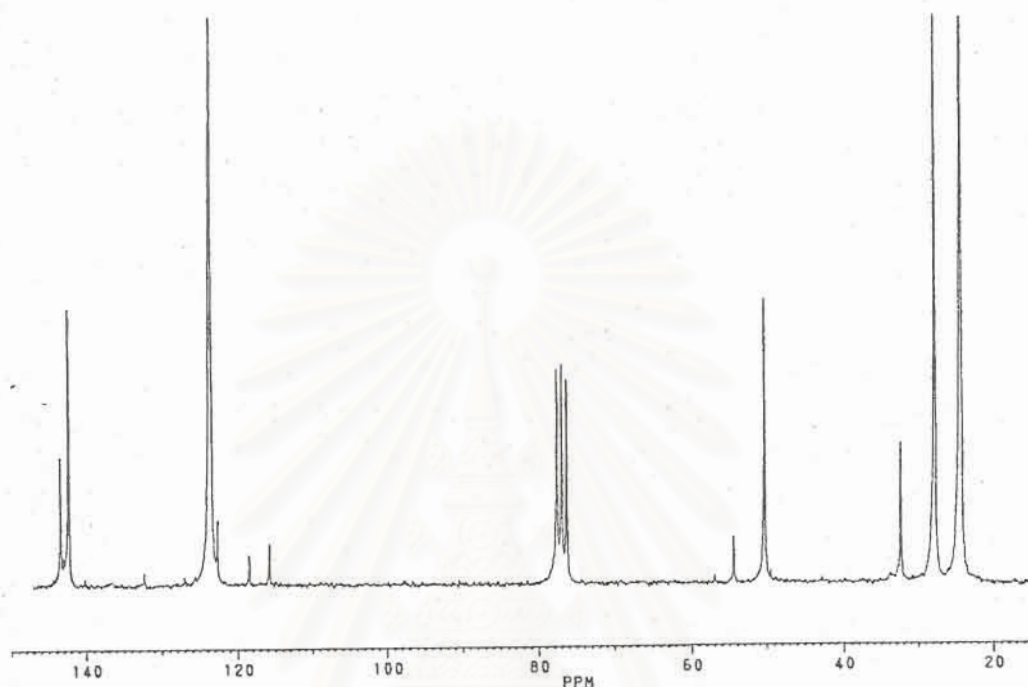


รูปที่ 4 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ  $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)$ , ลิแกนด์ A

ตารางที่ 2

สเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ  $(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3)$ , ลิแกนด์ A

Chemical shift (ppm)	จากอ้างอิง $^{16}$ (ppm)
143.5	144.0
142.4	143.7
123.6	123.9
50.3	50.8
32.4	32.7
27.8	28.1
24.4	24.5

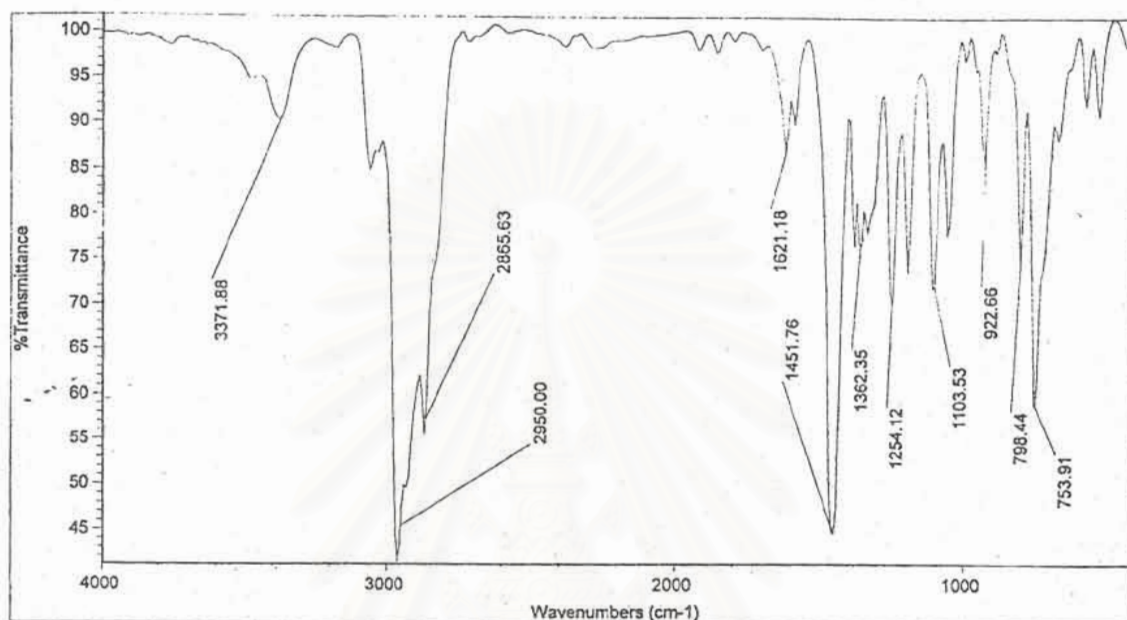


รูปที่ 5 สเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ  $(2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3)$ , A

ตารางที่ 3

สเปกตรัม FTIR ของ  $(2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3)$ , ลิแกนด์ A

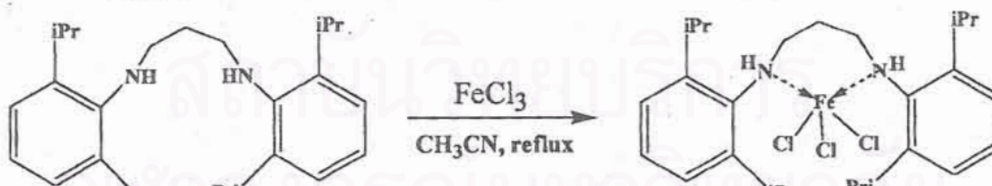
Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3371	N-H stretching
3050	CH aromatic stretching
2950	$-\text{CH}_3$ stretching
2865	$-\text{CH}_2$ stretching
1621	C=C stretching
1254	CN stretching



รูปที่ 6 สเปกตรัม FTIR ของ (2,6- $\text{PrC}_6\text{H}_3\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3)$ ), ลิแกนด์ A

2. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก  $[\text{RHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHR}]\text{FeCl}_3$  ( $\text{R} = 2,6\text{-PrC}_6\text{H}_3$ ),

cat. 1A



ในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ติดตั้งรีฟลักซ์คอนเดนเซอร์ และแท่งกวนแม่เหล็ก เติม  $\text{FeCl}_3$  (0.22 กรัม 1.37 มิลลิโมล) ในอะซิโตไนไตรล์ และเติมลิแกนด์ A ที่เตรียมข้างต้น ลงไปปริมาณ 0.36 กรัม (1.42 มิลลิโมล) ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เห็นสีเปลี่ยนเป็น สีแดง กรองผ่าน frit สารละลายสีแดงที่กรองได้ นำมาระเหยตัวทำละลายออก และเติมไดเอทิล

อีเทอร์ เพื่อตกตะกอน ตั้งทิ้งไว้ในตู้เย็น ได้ของแข็งสีแดง ผลได้ 80%

นำสารที่ได้ไปวิเคราะห์หา % ธาตุองค์ประกอบ วัดสเปกตรัม UV-Vis และ FT-IR

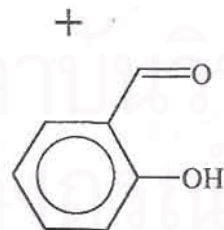
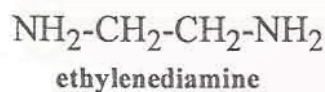
- UV-Vis:  $\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$
- การวิเคราะห์ธาตุ: สูตรเคมี  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{FeCl}_3$       %C    %H    %N
 

จากการคำนวณ	58.23	7.6	5.03
จากการทดลอง	58.19	8.26	5.06

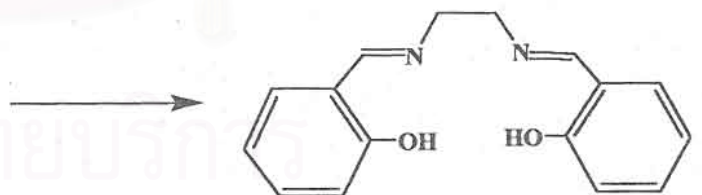
ตารางที่ 4 สเปกตรัม FTIR ของ  $[\text{RHN}(\text{CH}_2)_3\text{NHR}]\text{FeCl}_3$  ( $\text{R} = 2,6\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_3$ ), cat. 1A

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3409	N-H stretching
2968	CH aliphatic stretching
1574	C=C stretching
1051	C-N stretching

3. การสังเคราะห์ bis(salicylaldehyde)N,N'-ethylenediimine หรือ salen, ลิแกนด์ B



salicylaldehyde

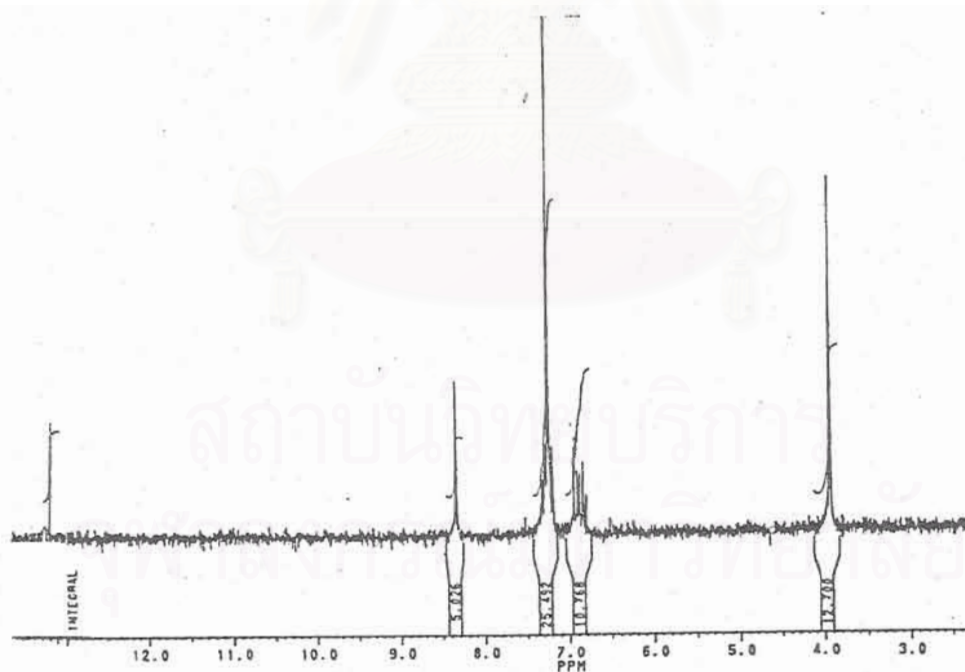


ในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร เติม ethylenediamine 2.5 มิลลิลิตร (30 มิลลิโมล) อย่างช้าๆ ลงใน salicylaldehyde 9.2 มิลลิลิตร (75 มิลลิโมล) กวนที่อุณหภูมิห้อง เกิดตะกอนสีเหลือง ทำการตกผลึกซ้ำด้วย ethanol ได้ของแข็งสีเหลือง ผลได้ 96% จุดหลอมเหลว  $124 - 125^\circ\text{C}$

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วย  $^1\text{H NMR}$  สเปกตรัมแสดงในรูปที่ 7 และสรุปผลในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ของ salen, ลิแกนด์ B

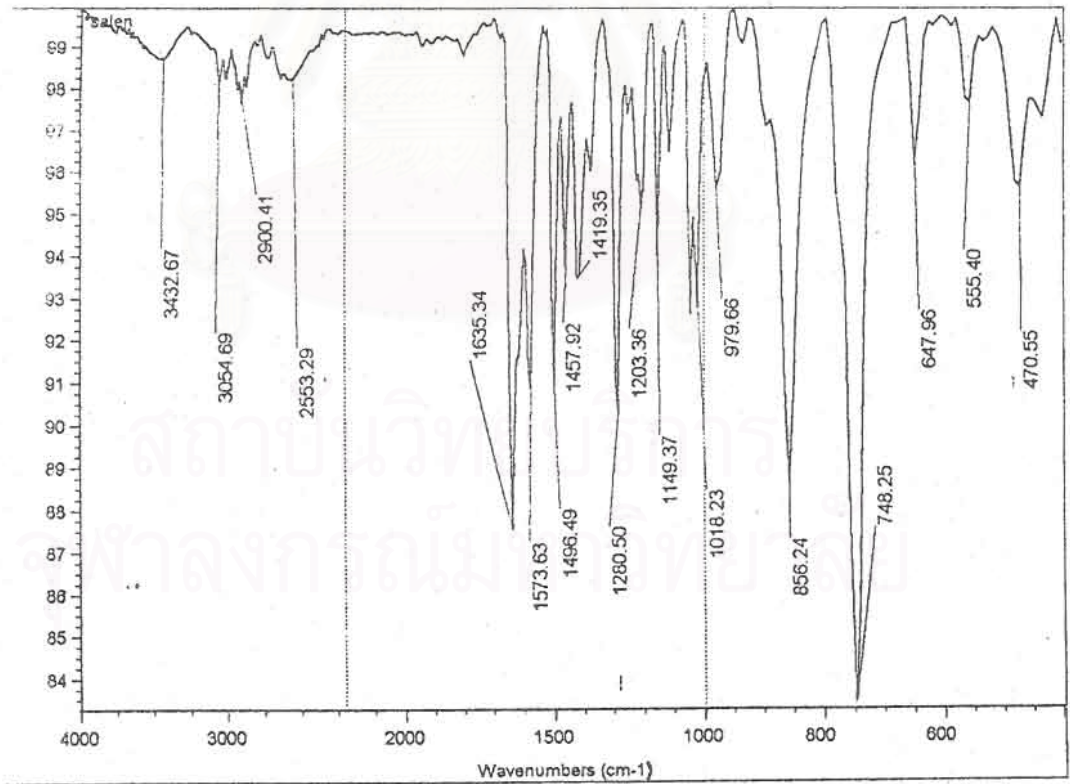
Chemical shift (ppm)	จากอ้างอิง <sup>17</sup> (ppm)	Multiplicity, coupling constant (J, Hz)	จำนวน โปรตอน	Assignment
13.25	13.20	singlet	2	H1
8.34	8.29	singlet	2	H6
7.29	7.26	doublets of triplet (7.9, 1.8)	2	H3
7.21	7.18	doublets of doublet (7.8, 1.9)	2	H2
6.92	6.93	doublet (8.2)	2	H5
6.83	6.83	doublets of triplet (7.4, 1.1)	2	H4
3.93	3.84	singlet	4	H7



รูปที่ 7 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ของ salen , ลิแกนด์ B

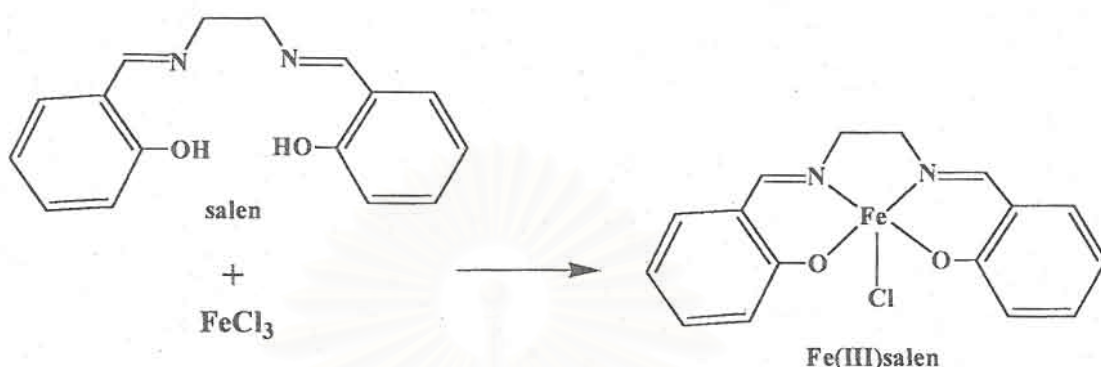
ตารางที่ 6 สเปกตรัม FTIR ของ salen , ลิแกนด์ B

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3430	O-H stretching
3054	CH aromatic stretching
1635	C=N stretching
1280	C-O stretching
1149	CN stretching



รูปที่ 8 สเปกตรัม FTIR ของ salen , ลิแกนด์ B

4. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก Fe(salen), cat. 2B



ในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร ละลายลิแกนด์ salen หรือ bis(salicylaldehyde) N,N'-ethylenediimine 0.27 กรัม (1 มิลลิโมล) ในเอทานอล ที่อุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  กวนจนละลายหมด เติมสาร  $\text{FeCl}_3$  0.16 กรัม (1 มิลลิโมล) ซึ่งละลายอยู่ในเอทานอล ลงไปที่ละหยด และรีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้ตะกอนสีแดงเข้ม กรอง และล้างด้วยเอทานอล และทำการตกผลึกใหม่ด้วยตัวทำละลายผสม เอทานอล:ไดคลอโรมีเทน (50:50) ได้ผลึกสีม่วงเข้ม ผลได้ 88%

- UV-Vis:  $\lambda_{\text{max}} = 476$
- การวิเคราะห์ธาตุ: สูตรเคมี  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{FeCl}$ 

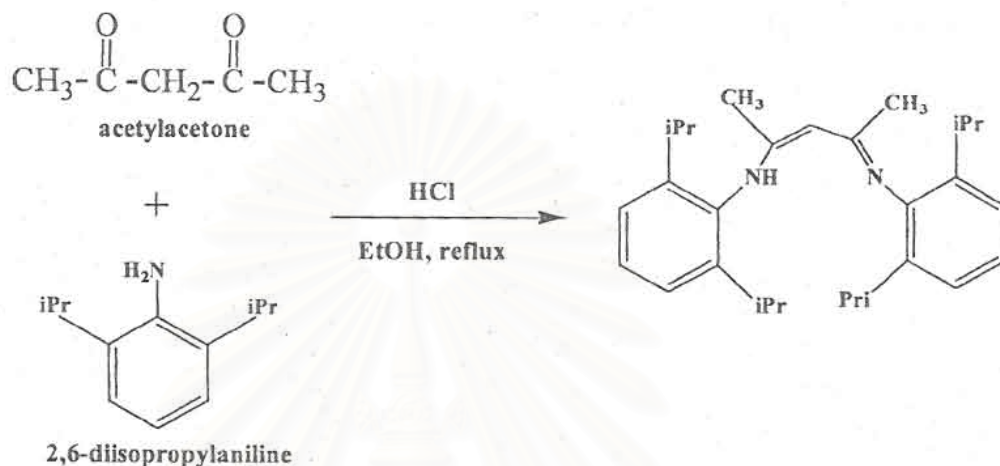
	% C	% H	% N
จากการคำนวณ	53.73	3.92	7.83
จากการทดลอง	53.78	3.35	7.57

ตารางที่ 7 สเปกตรัม FTIR ของ Fe(salen), cat. 2B

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3054	CH aromatic stretching
2900	CH aliphatic stretching
1627	C=N stretching
1303	C-O stretching



5. การสังเคราะห์ 1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

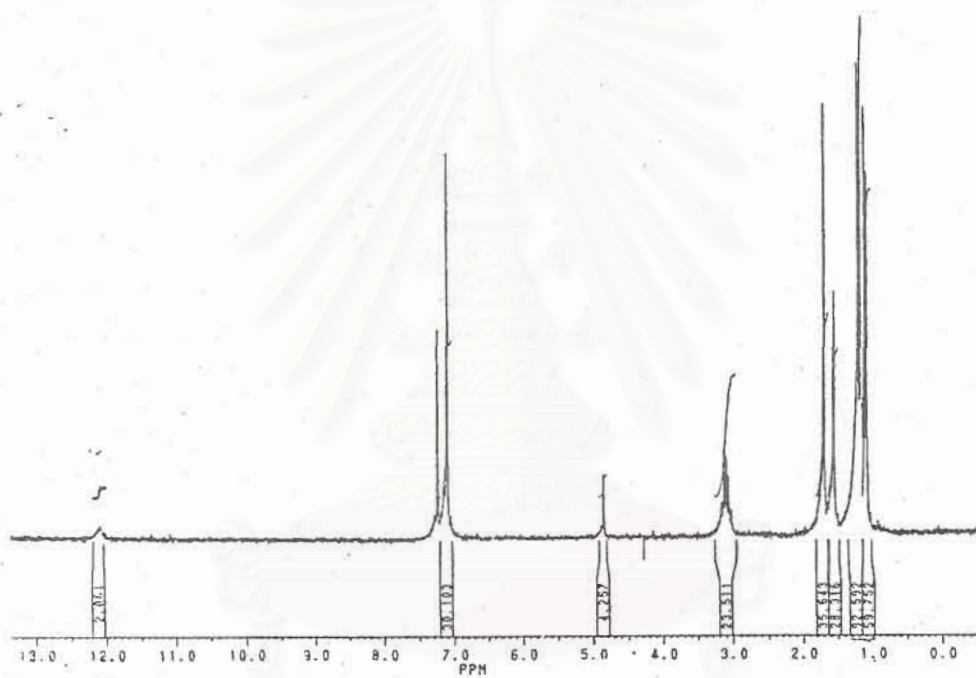


ในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.04 มิลลิลิตร (4.8 มิลลิโมล) ลงในสารละลายของ 2,4-pentanedione 0.50 มิลลิลิตร (4.9 มิลลิโมล) และ 2,6-diisopropylaniline 2.08 มิลลิลิตร (11 มิลลิโมล) ในเอทานอล 20 มิลลิลิตร รีฟลักซ์เป็นเวลา 3 วัน หลังจากนั้น ระเหยตัวทำละลายออกจนมีปริมาตรครึ่งหนึ่ง ตั้งทิ้งไว้ จะได้ของแข็งสีน้ำตาล สกัดของแข็งนี้ด้วยไดคลอโรมีเทน กวนผสมกับสารละลายอิมิตัวโพแทสเซียมคาร์บอเนต แยกชั้นอินทรีย์ออก ระเหยตัวทำละลายออก ตกผลึกซ้ำด้วยเอทานอล ได้ของแข็งสีขาว ผลได้ 46%

ตารางที่ 8 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ของ

1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

Chemical shift (ppm)	จากอ้างอิง <sup>18</sup>	Multiplicity (coupling const, Hz)	จำนวนโปรตอน	Assignment
12.10	12.12	broad	1	NH
7.10	7.12	multiplet	6	Ar
4.84	4.84	singlet	1	H $\beta$
3.09	3.10	multiplet	4	CHMe <sub>2</sub>
1.69	1.72	singlet	6	$\alpha$ -Me
1.20	1.22	doublet (6.8)	12	CHMeMe'
1.12	1.12	doublet (6.8)	12	CHMeMe'



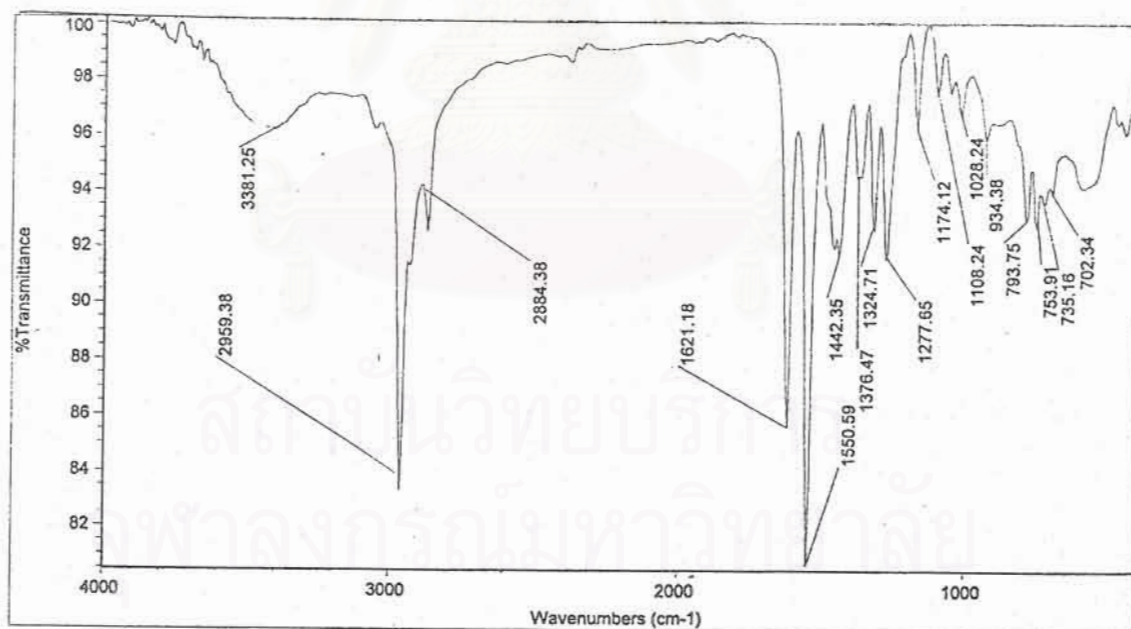
รูปที่ 9 สเปกตรัม <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) ของ

1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

ตารางที่ 9 สเปกตรัม FTIR ของ

1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

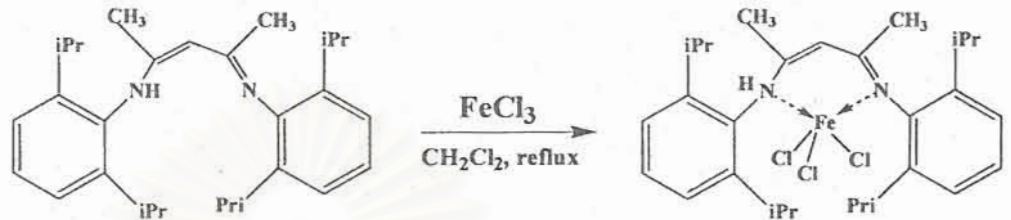
Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3381	N-H stretching
2959	C-H stretching
1621	C=C stretching
1461	-CH <sub>2</sub> bending
1277	C-N stretching



รูปที่ 10 สเปกตรัม FTIR ของ

1-((2,6-diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

6. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีลิแกนด์ 1-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, cat 3C



ในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ติดตั้งด้วยรีฟลักซ์คอนเดนเซอร์ และแท่งกวนแม่เหล็ก เติมไดคลอโรมีเทน ลิแกนด์ C น้ำหนัก 0.28 กรัม (0.66 มิลลิโมล) เติม  $\text{FeCl}_3$  0.12 กรัม (0.73 มิลลิโมล) รีฟลักซ์ของผสม เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้น กวนที่อุณหภูมิห้องข้ามคืน ระเหยตัวทำละลายออก และสกัดด้วยคลอโรฟอร์ม กรอง ได้สารละลายสีเหลือง ทำการระเหยตัวทำละลายออก ได้ของแข็งสีส้ม ผลได้ 55%

- UV-Vis  $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm.}$
- การวิเคราะห์ธาตุ: สูตรเคมี  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{FeCl}_3$ 

	% C	% H	% N
จากการคำนวณ	54.11	6.61	4.21
จากการทดลอง	54.27	6.37	4.40

ตารางที่ 10 สเปกตรัม FTIR ของ

$[\text{RHN}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NR}]\text{FeCl}_3$  (R = 2,6- $^i\text{PrC}_6\text{H}_3$ ), cat 3C

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3428	N-H stretching
2970	- $\text{CH}_3$ stretching
2809	- $\text{CH}_2$ stretching
1503	C=C stretching
1296	C-N stretching



### การเตรียม stock solution

1. stock solution ของสารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก: cat 1A, cat 2B, cat 3C
  - ละลายสารดังกล่าวในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน ให้มีความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  โมลาร์
2. stock solution ของสารเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลจีน (เพื่อเป็นการเปรียบเทียบ)
  - ละลาย  $C_5(CH_3)_5TiCl_3$  (ผลึกสีแดง) *rac*-Et(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (ผลึกสีขาว) ในทอลูอีน ให้มีความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  โมลาร์
3. stock solution ของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม
  - ละลาย [PhNMe<sub>2</sub>H][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (ผลึกสีขาว) ในทอลูอีน ให้มีความเข้มข้น  $1.5 \times 10^{-3}$  โมลาร์
  - เจือจางสารละลาย tri-isobutyl aluminium หรือ TIBA ซึ่งมีความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาณ 1.25 มิลลิลิตร ด้วยทอลูอีน 98.75 มิลลิลิตร ให้มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์

### พอลิเมอร์เซชันของ 1- เฮกซีน

ทำการทดลองพอลิเมอร์เซชันของ 1- เฮกซีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่ได้สังเคราะห์ขึ้นข้างต้น และเปรียบเทียบกับสารเร่งปฏิกิริยาเมทัล โลจีน

#### วิธีพอลิเมอร์เซชัน:

การทดลองทำภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนที่บริสุทธิ์และแห้ง ในขวด Schlenk ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่มีแท่งกวนแม่เหล็ก เติมสารละลายของสารเร่งปฏิกิริยา ตามด้วยสารละลาย tri-isobutyl aluminium หรือ TIBA แล้วกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้น เติมสารเร่งปฏิกิริยาร่วมโบรอน และกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปรับอุณหภูมิอยู่ที่อุณหภูมิที่ต้องการ โดยใช้อ่างน้ำมัน และกวนเป็นเวลาอีก 30 นาที เติม 1-เฮกซีน ปริมาณ 5 มิลลิลิตร (40 มิลลิโมล) ลงไป เมื่อถึงเวลาที่ต้องการ ให้หยุดปฏิกิริยาโดยเติมสารละลาย HCl 10% ในเมทานอล ทำการแยกชั้นอินทรีย์ออก โดยใช้กรวยแยก ทำให้แห้งด้วย โซเดียมซัลเฟต และระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ ชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ได้

กรณีที่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO ไม่เติม TIBA ขั้นตอนอื่นทำเช่นเดียวกับกรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็นโบรอน ที่กล่าวมาข้างต้น

ในการทดลองพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน ได้แปรเปลี่ยนปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยา ดังนี้คือ

- ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา
- ชนิดของสารเร่งปฏิกิริยา
- ชนิดของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม
- อัตราส่วน โดยโมล Al/Fe
- อุณหภูมิ

การตรวจสอบลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ใช้เทคนิคดังนี้

- NMR
- FTIR
- DSC
- GPC

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

## ผลการวิจัย

## การสังเคราะห์สาร

1. การสังเคราะห์ลิแกนด์ (2,6-<sup>i</sup>PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(2,6-<sup>i</sup>PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), ลิแกนด์ A  
การเตรียม ลิแกนด์ A เริ่มจากปฏิกิริยา lithiation ของ 2,6-diisopropylaniline หลังจากนั้นให้ทำปฏิกิริยากับ 1,3-dibromopropane เหตุที่ต้องเติม tetramethylethylenediamine (TMEDA) เนื่องจากปฏิกิริยานี้ จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ RHNCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> จึงเติม TMEDA เพื่อลดปริมาณของ RHNCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้น

ผลการวิเคราะห์ ลิแกนด์ A ขึ้นชั้นได้ว่าเป็นลิแกนด์ที่ต้องการ โดยสเปกตรัม <sup>1</sup>H NMR ปรากฏพีกที่ 7.12 ppm ของแอมโรมาติกโปรตอน (Ar), 3.37 ppm ของ CHMe<sub>2</sub>, 3.05 ppm ของ NCH<sub>2</sub>, 2.71 ppm ของ NH, 1.81 ppm ของ NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 1.24 ppm ของ CHMe<sub>2</sub>

สเปกตรัม <sup>13</sup>C NMR ก็ให้ผลที่สอดคล้องกับโครงสร้างที่เสนอ

ผลจาก FTIR ช่วยยืนยันหมู่ฟังก์ชันในสารได้ โดยปรากฏพีกของ N-H stretching ที่ 3371 cm<sup>-1</sup> C-N stretching ที่ 1254 cm<sup>-1</sup>

2. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก [RHN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHR]FeCl<sub>3</sub> (R = 2,6-<sup>i</sup>PrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  
cat. 1A

ปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ A กับ FeCl<sub>3</sub> ในอะซิโตนไนไตรล์ ที่อุณหภูมิรีฟลักซ์ ได้ cat A ซึ่งขึ้นชั้นสูตรโครงสร้างได้จากผลการวิเคราะห์ธาตุ ซึ่งค่า % ธาตุที่เป็นองค์ประกอบต่างๆ จากการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณจากสูตรเคมี C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>FeCl<sub>3</sub>

3. การสังเคราะห์ bis(salicylaldehyde)N,N'-ethylenediimine หรือ salen, ลิแกนด์ B

ลิแกนด์ B เป็น Schiff base ligand ที่ได้จากปฏิกิริยา condensation ระหว่าง ethylenediamine กับ salicylaldehyde โครงสร้างของสารสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี ซึ่งตรงกับในเอกสารอ้างอิง ดังแสดงในตารางที่ 5 และ 6

4. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก Fe(salen), cat. 2B

Cat 2B สังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{FeCl}_3$  กับ ลิแกนด์ B โครงสร้างของสาร ขึ้นชั้นได้จากผลการวิเคราะห์ธาตุ นอกจากนี้ ผลจากสเปกตรัม FTIR จะเห็นได้ว่า พีก O-H stretching ที่ปรากฏใน ลิแกนด์ B ที่  $3430 \text{ cm}^{-1}$  หายไป แสดงถึงการเกิดสารเชิงซ้อนกับเหล็กขึ้น

5. การสังเคราะห์ 1-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-pentene, ลิแกนด์ C

ลิแกนด์ C สังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยา condensation ของ 2,6-diisopropylaniline กับ acetylacetone โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด HCl ผลจาก  $^1\text{H-NMR}$  และ FTIR ขึ้นชั้นโครงสร้างของ ลิแกนด์ที่สังเคราะห์ขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 8 และ 9 ตามลำดับ

6. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่มีลิแกนด์ 1-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]-4-((2,6-diisopropylphenyl) imino)- 2-pentene, cat 3C

ปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{FeCl}_3$  กับลิแกนด์ C ได้ผลิตภัณฑ์สารเชิงซ้อน  $[\text{RHN}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NR}]\text{FeCl}_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-i-PrC}_6\text{H}_3$ ) หรือ cat 3C ซึ่งมีสูตรเป็น  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{FeCl}_2$  ขึ้นชั้นได้จากผลการวิเคราะห์ธาตุ ผลจากสเปกตรัม FTIR ในตารางที่ 10 ยังปรากฏพีกที่  $3428 \text{ cm}^{-1}$  ของ N-H stretching แสดงว่าไฮโดรเจนบนหมู่เอมีนยังคงอยู่

ผลของพอลิเมอร์เซชันของ 1- เฮกซีน

1. เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาเป็น cat 1A และสารเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO

จากวิธีพอลิเมอร์เซชันที่กล่าวไว้ในหน้าที่ 27 โดยใช้ปริมาณของเฮกซีน 5 มิลลิลิตร หรือ 3.35 กรัม (39.98 มิลลิโมล) ผลการทดลองแปรเปลี่ยนปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา ได้แก่

- ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา
- อัตราส่วนโดยโมล Al/Fe
- อุณหภูมิ

ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 11-13



ตารางที่ 11 ผลของพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ cat IA/MAO

Entry	ปริมาณสารเร่ง ปฏิกิริยา (ไมโครโมล)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชม.)	Al/Fe (อัตราส่วน โดยโมล)	ผลได้ (กรัม)	Conversion (%)	Activity
1	5	30	24	1,000	0.0142	0.4	2.8
2	10	30	24	1,000	0.1387	4.1	13.9
3	15	30	24	1,000	0.1045	3.1	7.0
4	10	30	24	2,000	0.1456	4.3	14.6
5	10	0	24	1,000	-	-	-
6	10	50	24	1,000	0.2248	6.7	22.5

หน่วยของ Activity = กิโลกรัมพอลิเมอร์ โมลสารเร่งปฏิกิริยา<sup>-1</sup>

จากผลในตาราง พิจารณาผลของปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบการทดลองใน Entry 1,2,3 สรุปได้ว่า activity ของสารเร่งปฏิกิริยา ขึ้นกับปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา ปริมาณที่เหมาะสมคือ 10 ไมโครโมล เมื่อปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่านั้น activity มีค่าน้อย เนื่องจากมีจำนวนของ active species น้อย

พิจารณาผลของอัตราส่วนโดยโมล Al/Fe โดยเปรียบเทียบการทดลองใน Entry 2 และ 4 สรุปได้ว่า อัตราส่วนโดยโมล Al/Fe = 1,000 หรือ 2,000 ให้ activity ที่ใกล้เคียงกัน ในการทดลองได้ใช้ปริมาณของ MAO ที่มากเกินไปอยู่แล้ว ดังนั้น การเพิ่มอัตราส่วนให้มากกว่า 1,000 จึงไม่ปรากฏความแตกต่างของ Activity ในผลงานวิจัยส่วนใหญ่ ที่ระบบเร่งปฏิกิริยาแบบ homogeneous จำเป็นต้องใช้ MAO ในปริมาณที่มาก (1000-5000 เท่า) เพราะ MAO จะทำหน้าที่เป็นทั้ง impurity scavenger และ alkylating agent และทำให้ active species มีความเสถียร<sup>19</sup>

พิจารณาผลของอุณหภูมิ โดยเปรียบเทียบการทดลองใน Entry 2, 5, 6 สรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชัน คือ 50°C ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง อัตราเร็วของขั้น propagation มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

2. เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาเป็น cat 1A และสารเร่งปฏิกิริยาร่วมโบรอน

จากวิธีพอลิเมอไรเซชัน ที่กล่าวไว้ในหน้าที่ 27 โดยใช้ปริมาณของเฮกซีน 5 มิลลิลิตร หรือ 3.35 กรัม (39.98 มิลลิโมล) แต่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็นสารประกอบโบรอน ได้แก่  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  และ  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  โดยในตอนแรก ต้องทำการผสมสารเร่งปฏิกิริยากับ TIBA (200 เท่าของสารเร่งปฏิกิริยา) ก่อน หลังจากนั้น จึงเติมสารเร่งปฏิกิริยาร่วม ปริมาณ 1 equivalent เมื่อเทียบกับ Fe

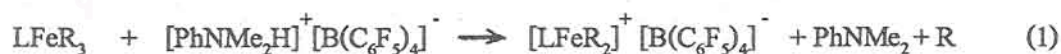
ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ผลของพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ cat 1A/ TIBA/ Boron cocatalyst

Entry	สารเร่งปฏิกิริยา (ไมโครโมล)	สารเร่งปฏิกิริยาร่วม (ไมโครโมล)	อุณหภูมิ (°ซ)	เวลา (ชม.)	ผลได้ (กรัม)	Conversion (%)	Activity
7	Cat 1A (10)	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10)	30	24	0.0728	2.2	7.3
8	Cat 1A (10)	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10)	30	24	0.0840	2.5	8.4
9	Cat 1A (10)	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10)	0	24	0.1282	3.8	12.8
10	Cat 1A (10)	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10)	50	24	0.0589	1.8	5.9

หน่วยของ Activity = กิโลกรัมพอลิเมอร์ โมลสารเร่งปฏิกิริยา<sup>-1</sup>

จากตารางที่ 12 พิจารณาผลของชนิดสารเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยเปรียบเทียบการทดลอง ใน Entry 7 และ 8 สรุปได้ว่า สารเร่งปฏิกิริยาร่วม ที่เป็น  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  มี activity ดีกว่า  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ผลการทดลองนี้ สอดคล้องกับรายงานอื่นๆ<sup>20</sup> เหตุที่  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ให้ activity ที่ต่ำกว่า เนื่องจากผลิตภัณฑ์เอมีน  $\text{PhNMe}_2$  ที่เกิดขึ้น ดังสมการ (1) จะจับกับ active site ขัดขวางการเข้าจับของเฮกซีน



พิจารณาผลของอุณหภูมิ โดยเปรียบเทียบการทดลอง ใน Entry 8, 9 และ 10 สรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิค่า 0 °ซ

ในภาวะเดียวกัน (คืออุณหภูมิ 30 °ซ ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา 10 ไมโครโมล) เมื่อเปรียบเทียบ activity ที่ได้จากการใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO (Entry 2) และ จากการใช้สารประกอบโบรอน (Entry 8) สามารถสรุปได้ว่า MAO ให้ activity ที่ดีกว่า ทั้งนี้เนื่องจากว่าเมื่อใช้ MAO จะได้ active species ที่มี charge separation มากกว่าเมื่อใช้สารประกอบโบรอน<sup>21</sup>

### 3. เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาหลักชนิดต่างๆ

จากวิธีพอลิเมอไรเซชัน ที่กล่าวไว้ในหน้าที่ 27 โดยใช้ปริมาณของเฮกซีน 5 มิลลิลิตร หรือ 3.35 กรัม (39.98 มิลลิโมล) ใช้สารเร่งปฏิกิริยาหลัก ปริมาณที่เท่ากัน คือ 10 ไมโครโมล

กรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO ใช้อัตราส่วนโดยโมล Al/Zr = 1,000

กรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ใช้ 1 equivalent ของ Fe และเติม

TIBA 200 เท่าของ Fe

ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ผลการเปรียบเทียบสารเร่งปฏิกิริยาหลักชนิดต่างๆ

Entry	สารเร่งปฏิกิริยา	สารเร่งปฏิกิริยาร่วม	อุณหภูมิ (°ซ)	เวลา (ชม.)	ผลได้ (กรัม)	Conversion (%)	Activity
2	Cat 1A	MAO	30	24	0.1387	4.1	13.9
8	Cat 1A	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	30	24	0.0840	2.5	8.4
11	Cat 2B	MAO	30	24	-	-	-
12	Cat 2B	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	30	24	-	-	-
13	Cat 3C	MAO	30	24	0.1376	4.1	13.8
14	Cat 3C	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	30	24	0.0645	1.9	6.4

หน่วยของ Activity = กิโลกรัมพอลิเมอร์ โมลสารเร่งปฏิกิริยา<sup>-1</sup>

ผลจากตาราง เห็นได้ว่า ทั้ง cat 1A และ cat 3C สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีนได้ ไม่ว่าจะใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO หรือ สารประกอบโบรอน

สำหรับ Entry 11 และ 12 ได้ของเหลวใสมีปริมาณเล็กน้อย ทำการตรวจสอบด้วย Mass Spectrometry พบพีก  $m/z = 252$  ซึ่งตรงกับ เฮกซีนที่ต่อกัน 3 หน่วย แสดงว่า เฮกซีนเกิดเป็นโอลิโกเมอร์

#### 4. เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน

จากวิธีพอลิเมอไรเซชัน ที่กล่าวไว้ในหน้าที่ 27 ใช้ปริมาณของเฮกซีน 2 มิลลิลิตร หรือ 1.34 กรัม (16 มิลลิโมล)

กรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO ใช้อัตราส่วนโดยโมล Al/Zr = 2,000 หรือ 4,000

กรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ใช้ 1 equivalent ของสารเร่งปฏิกิริยา และเติม TIBA 200 เท่าของสารเร่งปฏิกิริยา

ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 14

ตารางที่ 14 ผลการเปรียบเทียบสารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน

Entry	สารเร่งปฏิกิริยา (ไมโครโมล)	สารเร่งปฏิกิริยา ร่วม (MAO/สารเร่ง)	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชม.)	ผลได้ (กรัม)	Conversion (%)	Activity
15	<i>rac</i> -Et(ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2.5 ไมโครโมล)	MAO (2,000)	60	24	0.0616	4.6	24.6
16	<i>rac</i> -Et(ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (10 ไมโครโมล)	MAO (4,000)	60	48	0.7210	53.8	72.0
17	<i>rac</i> -Et(ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2.5 ไมโครโมล)	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	30	24	0.0686	5.1	27.8
18	$\text{C}_5(\text{CH}_2)_5\text{TiCl}_3$ (2.5 ไมโครโมล)	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	60	24	-	-	-

หน่วยของ Activity = กิโลกรัมพอลิเมอร์ โมลสารเร่งปฏิกิริยา<sup>-1</sup>

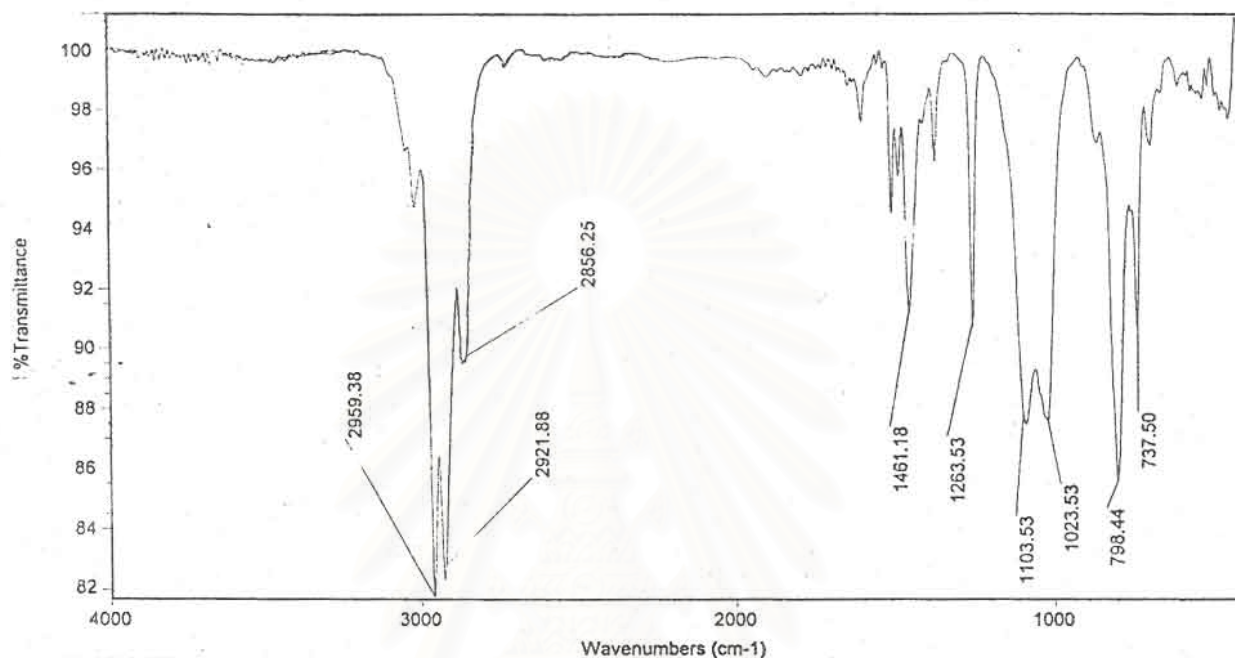
ผลในตารางแสดงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีนของสารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนขึ้นอยู่กับภาวะในการทดลอง ได้แก่ ปริมาณของสาร อุณหภูมิ เวลา อัตราส่วนของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO ต่อสารเร่งปฏิกิริยา จากเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup> ที่มีการใช้สารเร่งปฏิกิริยา *rac*-Et(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> รายงานค่า conversion = 7.8% โดยใช้เฮกซีน 0.67 โมล/ลิตร (หรือ 67 มิลลิโมล) สารเร่งปฏิกิริยา 30 มิลลิโมล/ลิตร (หรือ 30 ไมโครโมล) อัตราส่วน Al/Zr = 1,700 ที่อุณหภูมิ 0°C

สำหรับ  $\text{C}_5(\text{CH}_2)_5\text{TiCl}_3$  พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของเหลว จึงคาดว่าน่าจะเป็นโพลิโกลิเมอไรเซชันของเฮกซีน

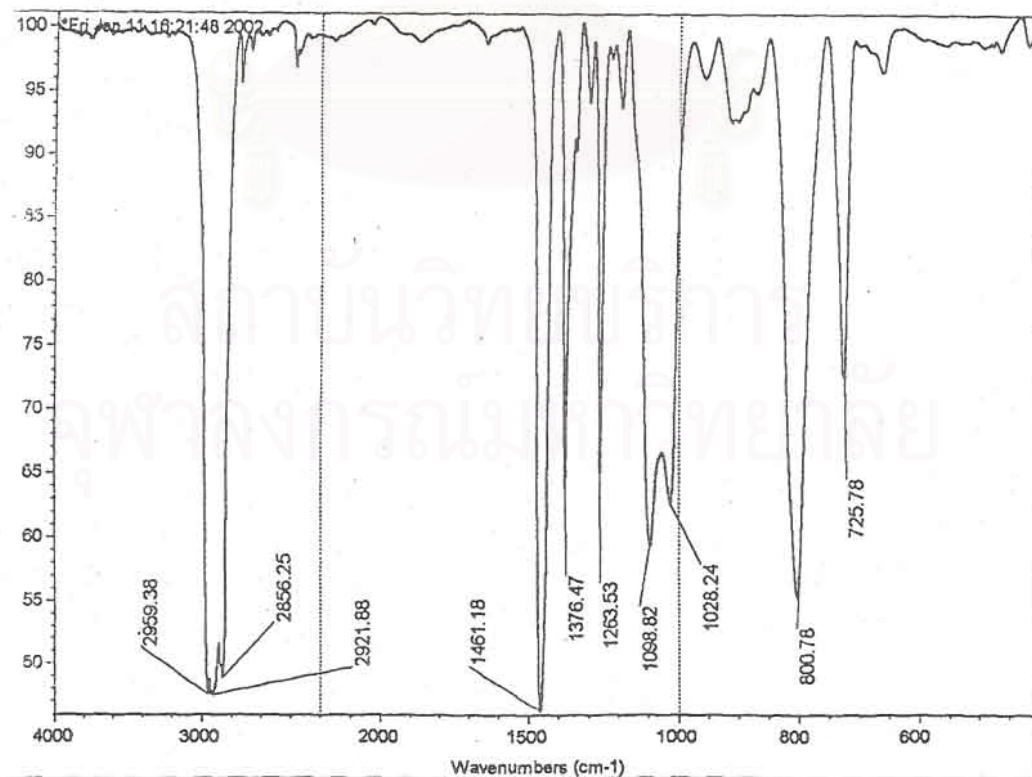
ผลการตรวจสอบพอลิเมอร์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากพอลิเมอร์ไอเซนของเฮกซีน นำมาตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค

FTIR ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 11-12



รูปที่ 11 สเปกตรัม FTIR ของพอลิเมอร์เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา cat 1A

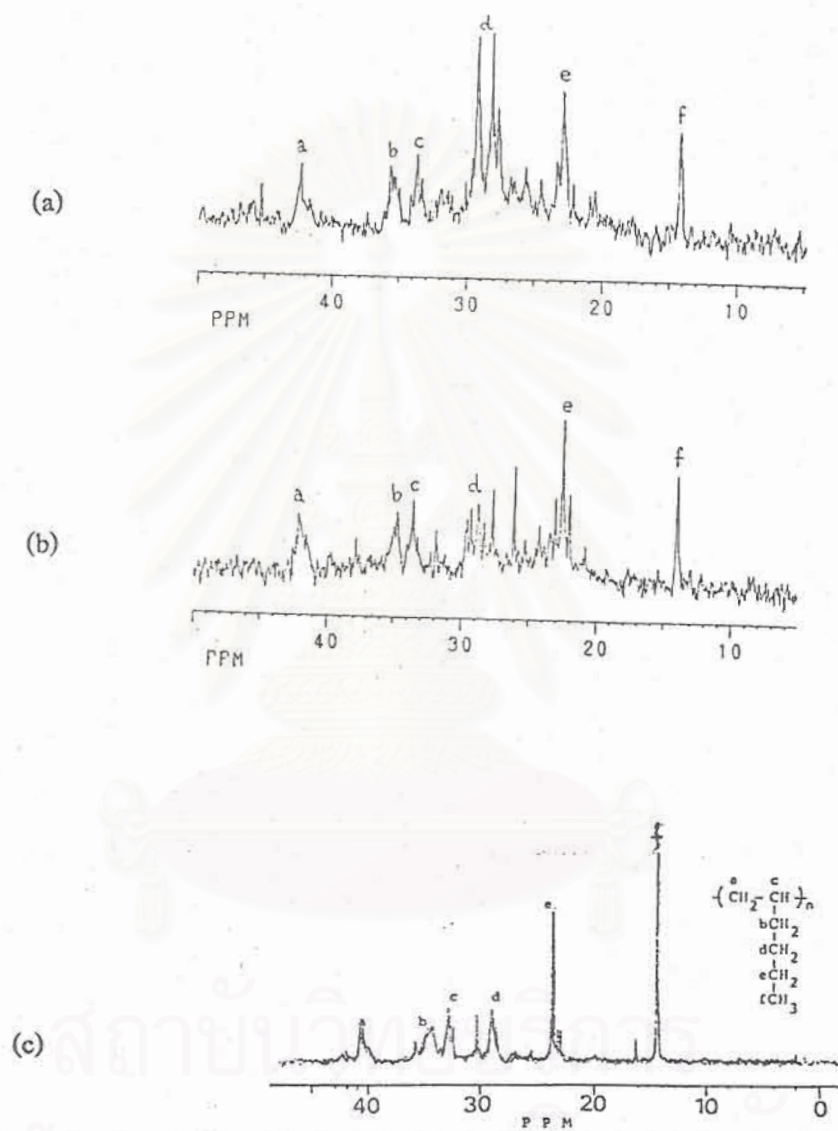


รูปที่ 12 สเปกตรัม FTIR ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$

I20624785

สเปกตรัม FTIR ปรากฏพีก ประมาณ 2960, 2855 ของ asymmetric vibration ของหมู่ -CH<sub>3</sub> และ symmetric vibration ของหมู่ -CH<sub>2</sub> พีกที่มีความถี่ต่ำให้ข้อมูลเกี่ยวกับ end group ของพอลิเมอร์ เห็นพีกของ C=C stretching ที่ 1461 cm<sup>-1</sup> แสดงถึง vinylidene end groups 1376 cm<sup>-1</sup> แสดง internal double bond

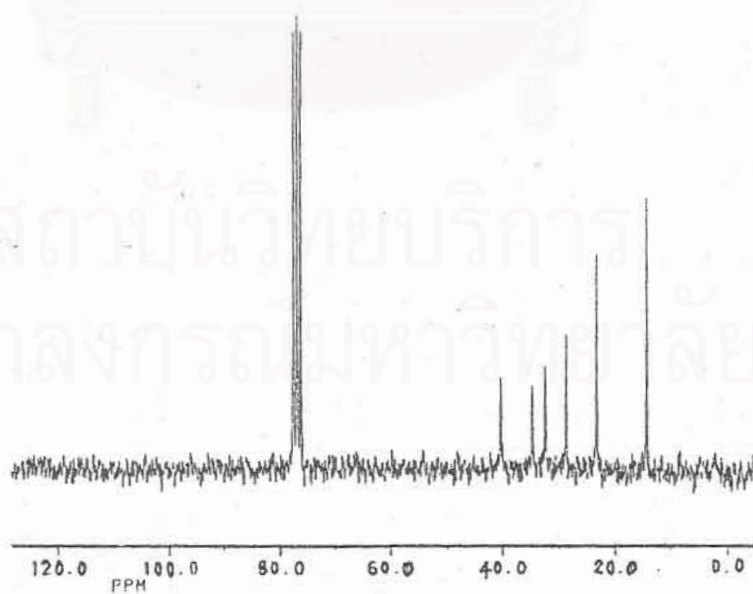
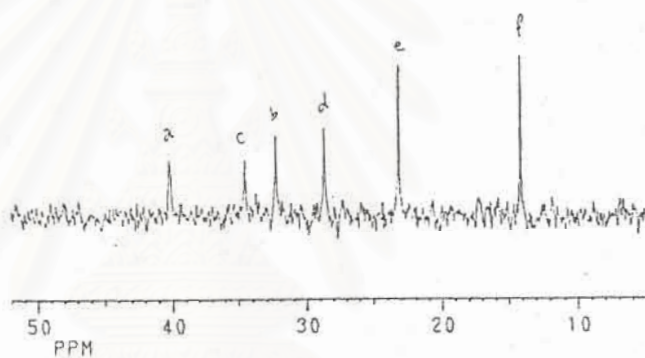
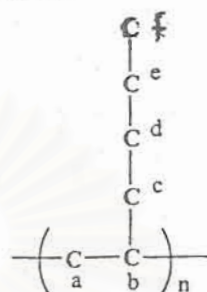
สเปกตรัม <sup>13</sup>C-NMR นำมาใช้บอกถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา เหล็ก cat 1A ซึ่งใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO ได้สเปกตรัม <sup>13</sup>C-NMR ดังรูปที่ 13 a และ สารเร่งปฏิกิริยาเป็น [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ได้สเปกตรัม <sup>13</sup>C-NMR ดังรูปที่ 13b จะเห็นได้ว่า สเปกตรัมทั้งสอง ใกล้เคียงกับสเปกตรัมของพอลิเฮกซีน ที่มีโครงสร้าง atactic ในรูปที่ 13c ดังนั้น จึงกล่าวได้ว่า พอลิเฮกซีนที่ได้ เป็นพอลิเฮกซีนชนิด atactic



รูปที่ 13 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา

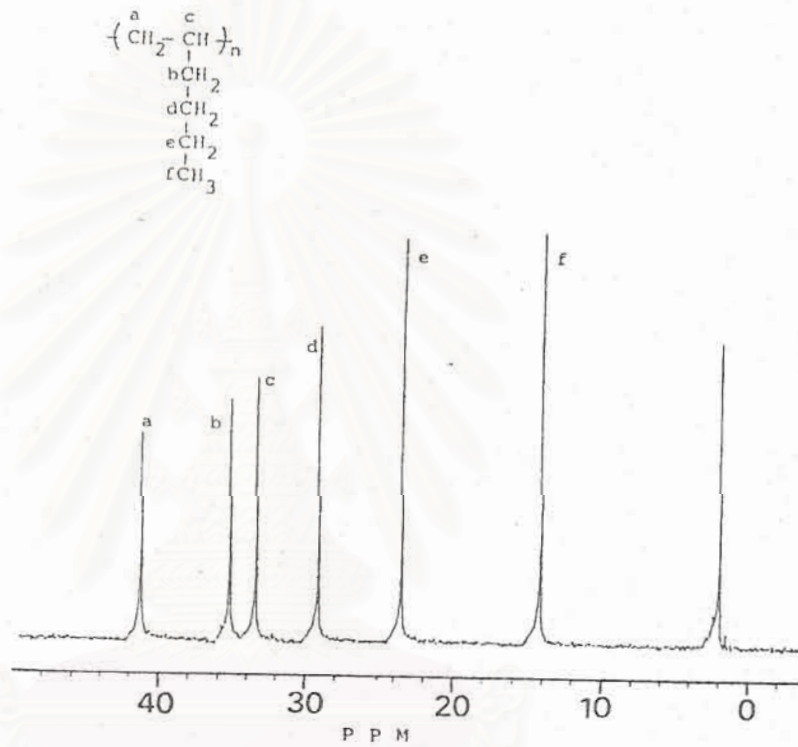
- (a) cat 1A/ MAO
- (b) cat 1A/  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$
- (c) atactic polyhexene

(ภาพขยาย)



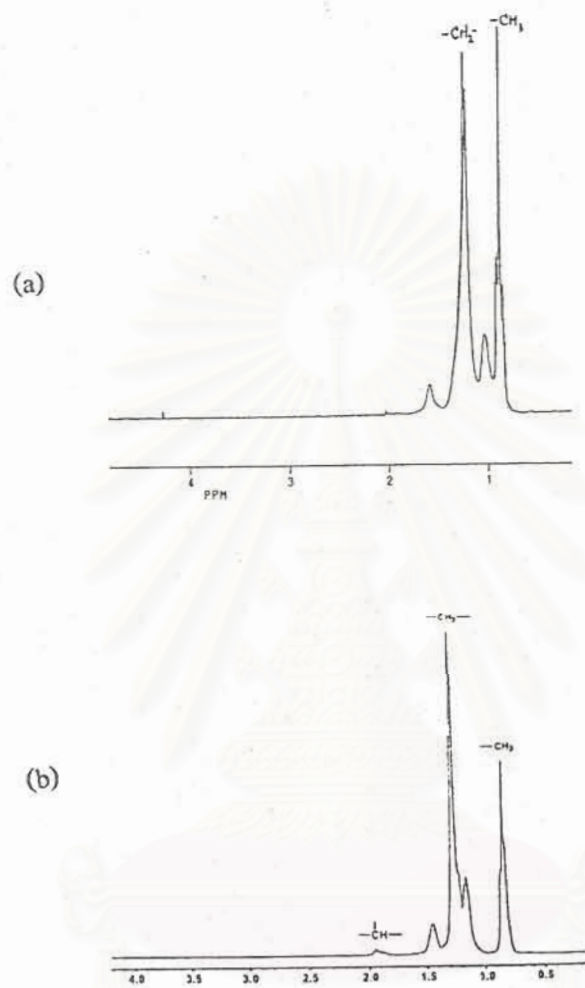
รูปที่ 14 สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$





รูปที่ 15 สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ของพอลิโพรพิลีน isotactic

เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  จากเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup>



รูปที่ 16 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของพอลิโพรพิลีน isotactic เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา

(a)  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  ในงานวิจัยนี้

(b)  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  จากเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup>

ผลจากสเปกตรัม  $^{13}\text{C-NMR}$  ของผลิตภัณฑ์ข้างต้น ที่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน  $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$  ปรากฏว่า ตรงกับสเปกตรัมของพอลิเฮกซีนในเอกสารอ้างอิง จึงแสดงว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพอลิเฮกซีน ดังสรุปในตารางที่ 15

ตารางที่ 15  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ของพอลิเฮกซีนชนิด isotactic

Chemical shift (ppm)		Assignment
จากการทดลอง	จากเอกสารอ้างอิง <sup>22</sup>	
40.2	40.7	$\text{CH}_2$
34.5	34.0	$\text{CH}_2$
32.3	32.4	$\text{CH}_2$
28.7	28.7	$\text{CH}_2$
23.2	23.4	$\text{CH}_2$
14.2	14.3	$\text{CH}_3$

ผลการตรวจสอบพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC

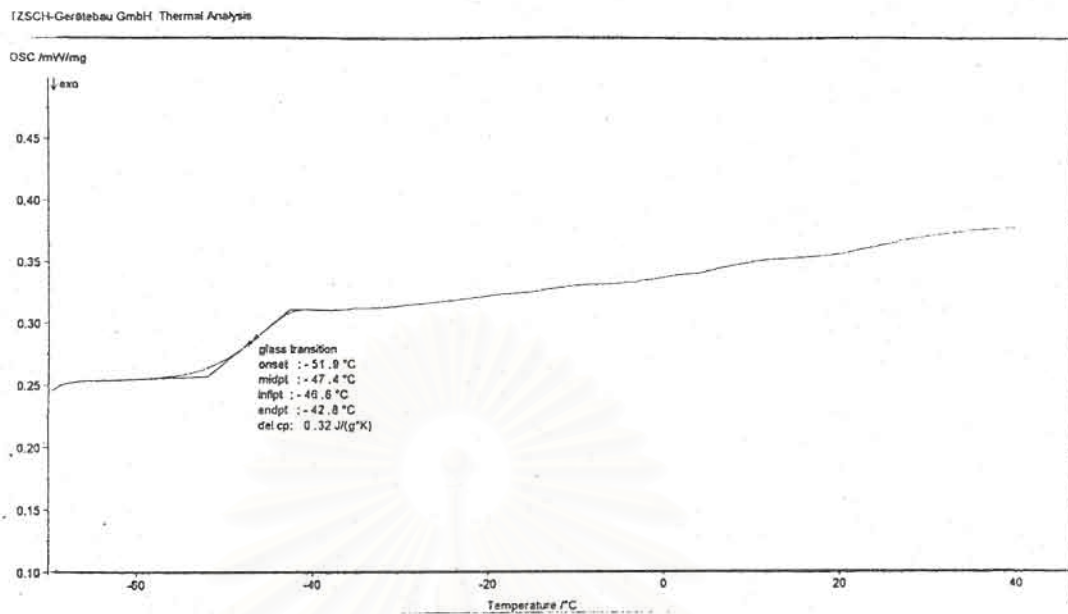
ใช้เทคนิค DSC (Differential scanning calorimetry) หาอุณหภูมิ  $T_g$  (glass transition temperature) ของพอลิเฮกซีน แสดงในรูปที่ 17 ได้ค่าเท่ากับ  $-47.4^\circ\text{C}$  ซึ่งใกล้เคียงกับค่า  $-50^\circ\text{C}$  ในเอกสารอ้างอิง<sup>22</sup>

ผลการตรวจสอบพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC

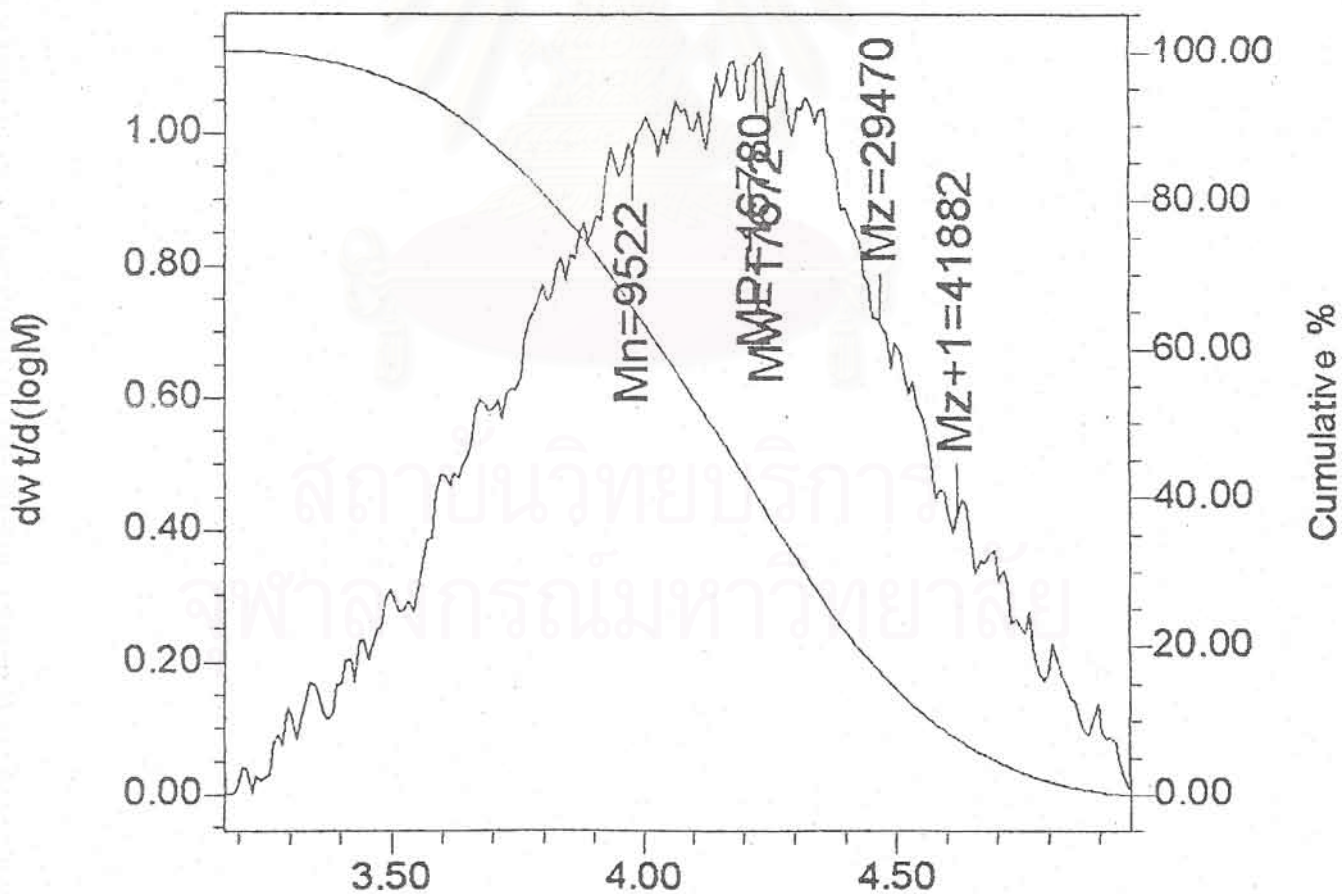
ใช้เทคนิค GPC เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ สรุปผลในตารางที่ 16 และแสดง GPC ในรูปที่ 18-19

ตารางที่ 16 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเฮกซีน

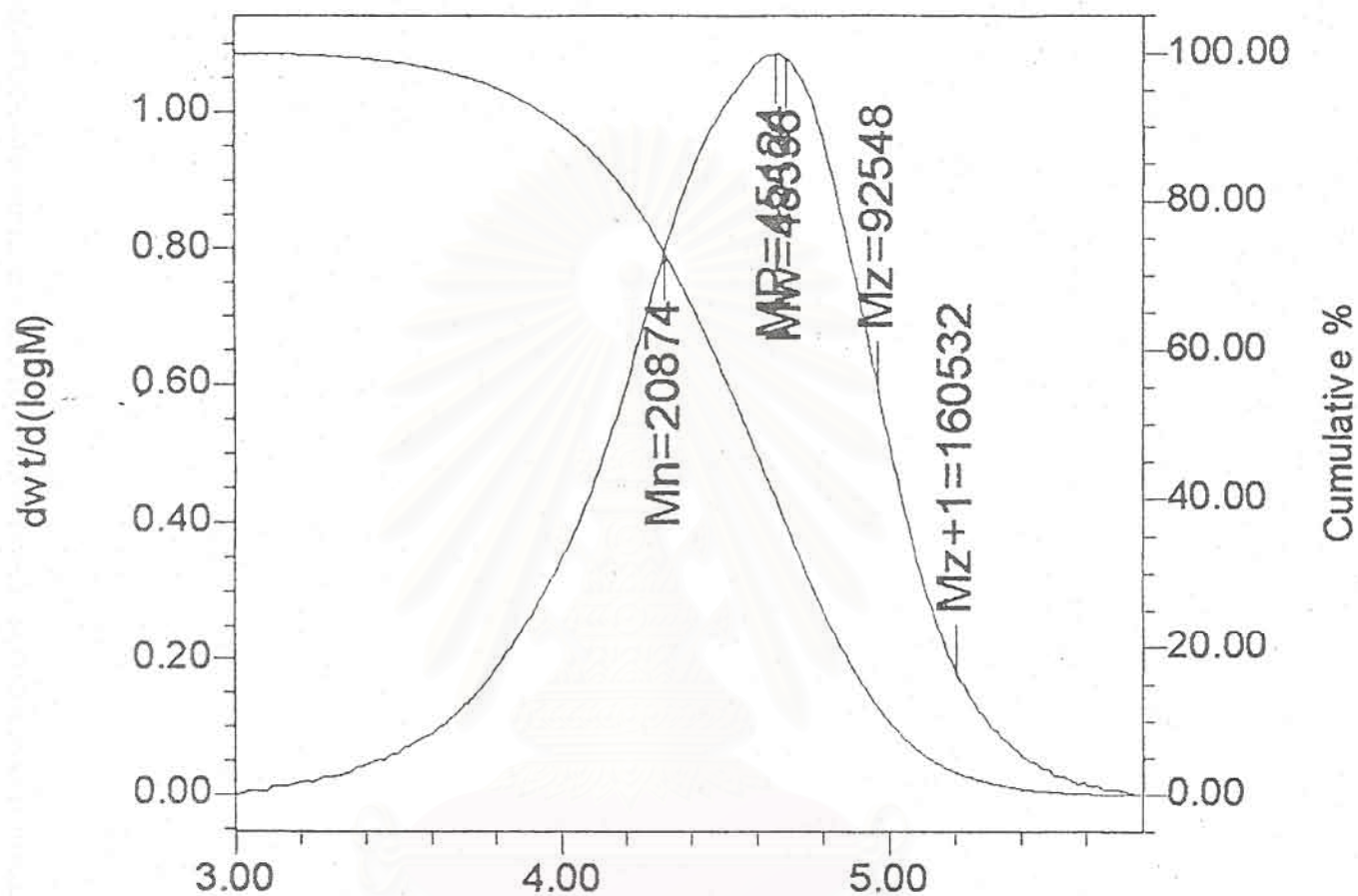
สารเร่งปฏิกิริยา	สารเร่งปฏิกิริยาร่วม	Mn	Mw	Mn/Mw
$\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$	MAO	9,522	17,672	1.8
$\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	20,874	48,596	2.3



รูปที่ 17 DSC ของพอลิเอทิลีนที่ได้เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$



รูปที่ 18 GPC ของพอลิเอทิลีนที่ได้เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  
 $\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$



รูปที่ 19 GPC ของพอลิเอทิลีนที่ได้ เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  
 $rac\text{-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ข้อสรุป

ในงานวิจัยนี้ ประสบความสำเร็จในการใช้สารเชิงซ้อนเหล็กสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน ซึ่งยังไม่มีรายงานมาก่อนหน้า ยกเว้น เอทิลีน และ โพรพิลีน<sup>23</sup>

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ลิแกนด์คีเลทเอมีน (ลิแกนด์ A) และลิแกนด์ Schiff base หรือ อิมีน (ลิแกนด์ B และ ลิแกนด์ C) เพื่อนำมาสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาเหล็ก ได้ขึ้นชั้นสูตรเคมีของสารด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์ธาตุ

ผลของพอลิเมอไรเซชันของเฮกซีน โดยใช้สารเชิงซ้อนเหล็ก พบว่า สามารถทำให้เกิดพอลิเมอร์ได้ เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนเหล็ก ที่สังเคราะห์ขึ้นกับสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไป คือ เมทัลโลซีน ได้แก่  $\text{rac-Et(indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$  พบว่า พอลิเฮกซีนที่ได้มีโครงสร้างแตกต่างกัน กล่าวคือ  $\text{rac-Et(indenyl)}_2\text{ZrCl}_2$  ให้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างชนิดไอโซแทกติก (isotactic) ส่วนสารเร่งปฏิกิริยาเหล็กให้พอลิเฮกซีนที่มีโครงสร้างชนิดอะแทกติก (atactic) โดยพิสูจน์จากเทคนิค  $^{13}\text{C NMR}$  นอกจากนี้ สังเกตจากลักษณะพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งมีความหนืด (ในกรณี cat 1A และ 3C) หรือในกรณีสารเร่งปฏิกิริยา cat 2B ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวใส แสดงว่า เกิดโอลิโกเมอร์ขึ้น เมทัลโลซีน  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$  ที่ทดลองก็ได้โอลิโกเมอร์เช่นเดียวกัน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ชนิดของลิแกนด์มีส่วนสำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ผลการวิจัยอื่นๆ พบว่า ลักษณะของพอลิเมอร์ขึ้นกับภาวะการทดลองอย่างมาก

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนเหล็ก คาดว่าคล้ายกับที่เกิดขึ้นในสารเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน คือ หมู่คลอไรด์บนสารเชิงซ้อนถูกแทนที่ด้วยหมู่อัลคิล ซึ่งในที่นี้ ใช้สาร TIBA หรือ ใช้ MAO เป็น alkylating agent เหตุที่ต้องใช้ในปริมาณมาก (ประมาณ 200 เท่า กรณีใช้ TIBA หรือ 2,000 เท่ากรณีใช้ MAO) เนื่องจากสารบางส่วน ทำหน้าที่เป็น impurity scavenger ด้วย หลังจากนั้น สารเร่งปฏิกิริยาร่วมโบรอน จะทำหน้าที่ดึงหมู่อัลคิล เกิด active species ที่เป็นแคทไอออน โดยมีหมู่โบรอนเป็น counter anion ขึ้นต่อไป เฮกซีนเข้าจับกับ active species และหลังจากนั้น เกิดขึ้น propagation ต่อไป

## ข้อเสนอแนะ

งานที่ควรทำต่อไปคือการแปรเปลี่ยนชนิดของลิแกนด์ให้เหมาะสมมากขึ้น สารเชิงซ้อนเหล็กที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรต่ออากาศ ซึ่งต่างจากสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไทเทเนียมหรือเซอร์โคเนียมที่ไวต่ออากาศและความชื้น ในการทดลองนี้ แม้ว่าจะต้องใช้สารเชิงซ้อนเหล็กในปริมาณที่มากกว่า แต่เหล็กก็มีราคาถูก



## เอกสารอ้างอิง

1. Brintzinger, K.H.; Fischer, D.; Mulhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. "Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1143-1152.
2. Britovsek, G.P.; Gibson, V.C.; Wass, D.F. "Examples of Highly Active Non-metallocene Olefin Polymerization Catalysts Across the Transition Series.", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 428-447.
3. Fries, A; Mise, T; Matsumoto, A.; Ohmori, H.; Wakatsuki, Y.. "Polymerization of Hex-1-ene by Homogeneous Zirconocene and Hafnocene Catalysts in Compressed Solution", *Chem. Commun.* 1996, 783-789.
4. Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; and Orpen, A. G. "Polymerization of  $\alpha$ -Olefins and Butadiene and Catalytic Cyclotrimerization of 1-Alkynes by a New Class of Group IV Catalysts. Control of Molecular Weight and Polymer Microstructure via Ligand Tuning in Sterically Hindered Chelating Phenoxide Titanium and Zirconium Species", *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 3008-3021.
5. Jeon, Y. M.; Park, S. J.; Heo, J. and Kim, K. "Zirconium Complexes with the New Ancillary Diamido Ligand 2,2'-Ethylenebis(*N,N*-(triisopropylsilyl) anilino)<sup>2-</sup>: Syntheses, Structures and Living  $\alpha$ -Olefin Polymerization Activities" *Organometallics*, 1998, 17, 3161-3163.
6. Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Vittal, J. J.; and Payne, N. C. "Chelating Diamide Complexes of Titanium: New Catalyst Precursors for the Highly Active and Living Polymerization of  $\alpha$ -Olefins", *J. Mol. Catal. A.*, 1998, 128, 201-214.
7. Jeon, Y. M.; Heo, J. J.; Lee, W. M.; Chang, T.; and Kim, K. "Titanium and Zirconium Complexes with the New Ancillary Diamido Ligand *N,N*- Bis (trimethylsilyl)amidobenzylamido<sup>2-</sup>): Syntheses, Structures, and  $\alpha$ -Olefin Polymerization Activities", *Organometallics*, 1999, 18, 4107-4113.
8. Nomura, K.; Komatsu, T.; and Imanishi, Y. "Ligand Effect in Olefin Polymerization Catalyzed by (Cyclopentadienyl)(aryloxy) Titanium(IV) Complexes, Cp<sup>1</sup>TiCl<sub>2</sub>(OAr)-

- MAO System. Ethylene/1-Hexene Polymerization by (1,3-<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)TiCl<sub>2</sub>(O-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)-MAO Catalyst System”, *J. Mol. Catal. A.*, **2000**, *159*, 127-137.
9. Nomura, K.; Komatsu, T.; Nakamura, M.; and Imanishi, Y. “Effect of Cocatalyst in 1-Hexene Polymerization by Cp\*TiMe<sub>2</sub>(O-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) Complex”, *J. Mol. Catal. A.*, **2000**, *164*, 131-135.
  10. Tshuva, E. Y.; Goldberg, I.; and Kol, M. “Isospecific Living Polymerization of 1-Hexene by a Readily Available Nonmetallocene C<sub>2</sub>-Symmetrical Zirconium Catalyst”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10706-10707.
  11. Killian, C.M.; Tempel, D. J.; Johnson, L.K.; Brookhart, M. “Living Polymerization of  $\alpha$ -Olefin Using Ni<sup>II</sup> -  $\alpha$ -Diimine Catalysts Synthesis of New Block Polymers Based on  $\alpha$ -Olefin.”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11664-11665.
  12. Small, B. L.; Brookhart, M.; and Bennett, A. M. “Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049-4056.
  13. Gardner, K. H.; Teasley, M. F.; Coughlin, E. B.; and Brookhart, M. “Addition Polymerization of Cyclopentene with Nickel and Palladium Catalysts”, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6705-6713.
  14. Small, B.L.; Brookhart, M. ”Polymerization of Propylene by a New Generation of Iron Catalysts : Mechanisms of Chain Initiation, Propagation, and Termination”, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2120-2130.
  15. Mingxing, Q.; Mei, W.; Ren, H. “Ethylene Oligomerization by Diimine Iron(II) Complexes/EAO.”, *J. Mol. Catal. A:Chemical*, **2000**, *160*, 243-247.
  16. Schollard, J. D.; McConville, D.H.; Payne, N. C.; Vittal, J. J. “Polymerization of – Olefins by Chelating Diamide Complexes of Titanium” *Macromolecules; (Communication)*; **1996**, *29(15)*, 5241-5247.
  17. Calderazzo, F.; Floriani, C.; Henzi, F.; Eplattener, F.L. “Chelates of Schiff Bases” *J. Chem. Soc.*, **1969**, 1378-1382.
  18. Hsieh, E. T.; Randall, J. C. “Monomer Sequencing in Ethylene-1-Hexene Copolymers” *Macromolecules* **1982**, *15*, 1406-1414.

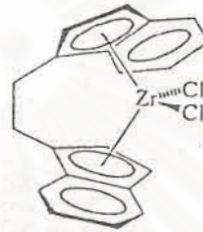


19. Reddy, S. S.; Sivaram, S. "A New Method for Producing Methylaluminoxane"  
*Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309-316.
20. Shonzaki, H.; Tomotsu, N. "A Process for Producing Polymer" *Eur. Pat. Appl.* **1997**,  
810, 238-243.
21. Vizzini, J. C.; Chein, J.C. W.; Babu, G. N.; Newmark, R. A. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2049.
22. Warren, T. H.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. "Neutral and Cationic Group 4  
Complexes Containing Bis(borylamide) Ligands,  $[R_2BNCH_2CH_2NBR_2]^{2-}$  (R = 2, 4,  
6-i-PrC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, M = Zr; R = Cyclohexyl, M = Ti, Zr, Hf)" *Organometallics*, **1998**, *17*,  
308-321.
23. Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.;  
William, D. J. "Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2, 6-Bis  
(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies" *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728-8740.

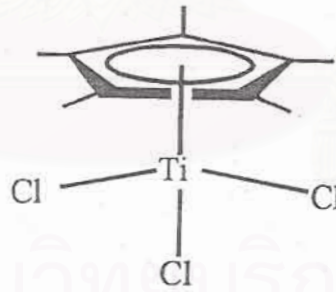
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

โครงสร้างของสารเร่งปฏิกิริยามेटัลโลซีน



$\text{rac-Et}(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$



$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$