

PART I

**EXPLORATORY STUDIES ON THE GENERATION AND THE
CHEMISTRY OF
1,1-DIFLUORO-1-PHENYLSULFANYLMETHYL RADICAL**

PART II

**NEW INITIATORS FOR NITROXIDE-MEDIATED LIVING FREE
RADICAL POLYMERIZATION**

THANCHANOK THONGPAISANWONG

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
(ORGANIC CHEMISTRY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2005**

**ISBN 974-04-5582-4
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

ส่วนที่ 1 : การศึกษาการสังเคราะห์และปฏิกิริยาเคมีของ 1,1-ไดฟลูออโร-1-ฟีนิลซัลฟานิล์เมทิล เรดิคัล (PART I: EXPLORATORY STUDIES ON THE GENERATION AND THE CHEMISTRY OF 1,1-DIFLUORO-1-PHENYLSULFANYLMETHYL RADICAL)

ส่วนที่ 2 : การสังเคราะห์ตัวเริ่มใหม่ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชันแบบอนุมูลอิสระโดยผ่านตัวกลางประเภทไนโตรอกไซด์ (PART II : NEW INITIATORS FOR NITROXIDE-MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATION)

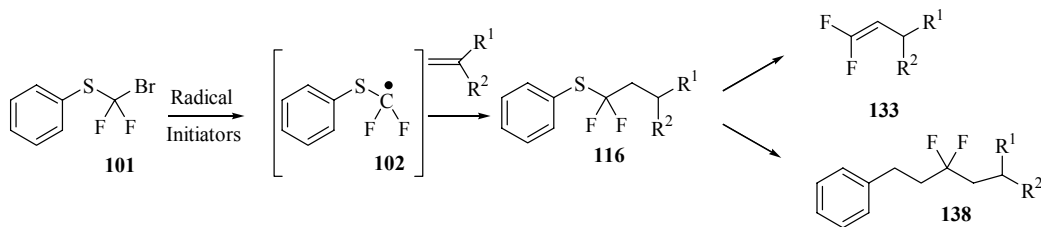
รัชชนก ทองไพศาลวงศ์ 4036404 SCOC/D

ปร.ด. (เคมีอินทรีย์)

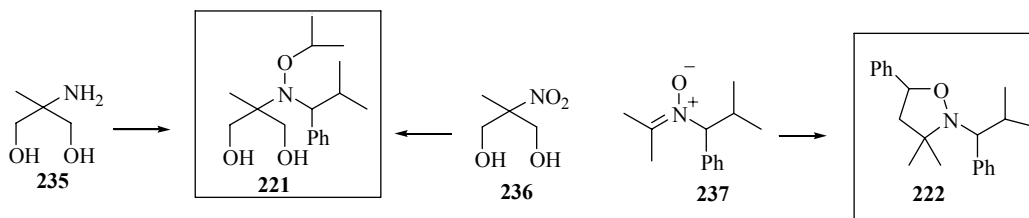
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : วิชัย รวีตระกูล, Ph.D., มนัส พรหมโคตร, Dr.rer.nat., ปทุมรัตน์ ตูจินดา, Ph.D., ชุตินา กูหากาญจน์, Ph.D.

บทคัดย่อ

ส่วนที่ 1 : วัตถุประสงค์ในการทำวิจัยนี้เพื่อทำการสังเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางเคมีของ 1,1-ไดฟลูออโร-1-ฟีนิลซัลฟานิล์เมทิล เรดิคัล (**102**) เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับอัลคีนที่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ จะนำไปสู่การสังเคราะห์สารประเภทไดฟลูออโรอัลคีนและสารประกอบที่มีไดฟลูออโรอยู่กลางโซ่ของสาร จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าเรดิคัล **102** เป็นเรดิคัลชนิดเกินอิเล็กตรอน



ส่วนที่ 2 : ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเริ่ม **221** และ **222** ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน ตัวเริ่ม **221** สามารถสังเคราะห์ได้สองทางโดยเริ่มจากสารประเภทอะมีน **235** หรือ สารประเภทไนโตร **236** สำหรับตัวเริ่ม **222** สามารถเตรียมได้โดยอาศัยปฏิกิริยาปิดวงแบบ [3+2] ของสารประเภทไนโตรน **237** กับ สไตรีน



PART I : EXPLORATORY STUDIES ON THE GENERATION AND THE CHEMISTRY OF 1,1-DIFLUORO-1-PHENYLSULFANYLMETHYL RADICAL
PART II : NEW INITIATORS FOR NITROXIDE-MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATION

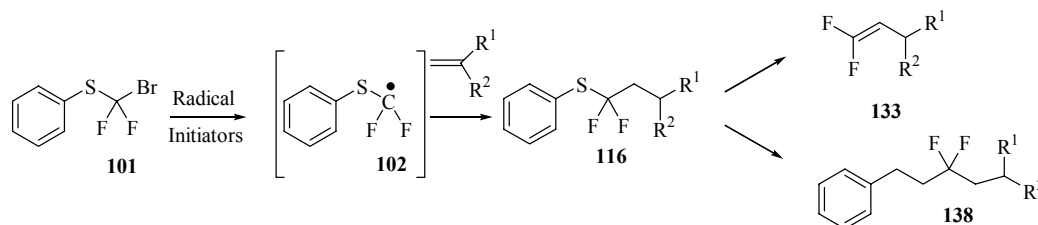
THANCHANOK THONGPAISANWONG 4036404 SCOC/D

Ph.D. (ORGANIC CHEMISTRY)

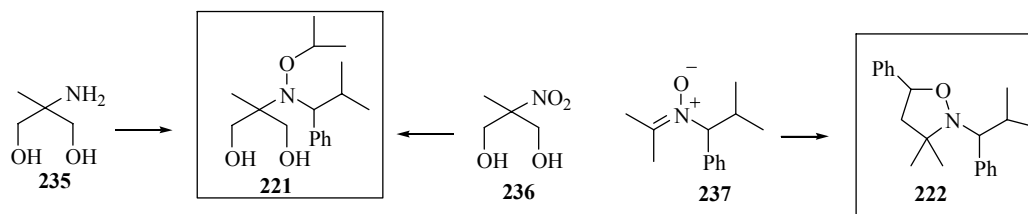
THESIS ADVISORS : VICHAI REUTRAKUL, Ph.D., MANAT POHMAKOTR, Dr.rer.nat., PATOOMRATANA TUCHINDA, Ph.D., CHUTIMA KUHAKARN, Ph.D.

ABSTRACT

PART I) The objective of this study was to examine the methods of the generation and the chemistry of 1,1-difluoro-1-phenylsulfanylmethyl radical (**102**). Various olefins, both electron-rich and electron-poor alkenes, were employed as radical acceptors, leading to the synthesis of *gem*-difluoroalkenes (**133**) and products containing a mid-chain CF₂ group (**138**). The results revealed that radical **102** is partially nucleophilic.



PART II) Preliminary studies toward the synthesis and the polymerization of new initiators **221** and **222** have been investigated. Initiator **221** was synthesized *via* two proposed pathways starting from amine **235** or nitro compound **236**. Initiator **222** was synthesized from the [3+2] dipolar cycloaddition reaction of nitron **237** and styrene.



KEY WORDS: DIFLUOROMETHYLENE RADICAL / NITROXIDE / POLYMERIZATION

383 pp. ISBN 974-04-5582-4