

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5180307

ชื่อโครงการ: การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบเพื่อใช้ในการสังเคราะห์
โพลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ในธรรมชาติจากแลคไทด์

ชื่อนักวิจัย: ดร. คัมภีร์ พรหมพราย และ ศ. ดร. มนัส พรหมโคตร (นักวิจัยที่ปรึกษา)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address: sckpp@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: มิถุนายน 2551 – พฤษภาคม 2553

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะหมู่ 3 คืออะลูมิเนียมเป็นส่วนประกอบเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลคไทด์โดยใช้หลักการของ single-site catalysis ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างอยู่ในรูป LMOR โดยที่ L คือ ลิแกนด์ N_2O_2 bis(phenoxy)-amine, M คือโลหะอะลูมิเนียม และ OR คือ หมู่เริ่มปฏิกิริยา O^iPr สารประกอบอะลูมิเนียม 3 ชนิดถูกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์กับ $Al(O^iPr)_3$ ในโทลูอีน ลิแกนด์ที่ศึกษามีความแตกต่างทางโครงสร้างคือมีหมู่ amine side chain ที่แตกต่างกันคือ pyridine (1), CH_2NMe_2 (2), และ CH_2NEt_2 (3) สารประกอบ chloro aluminium (4) ที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง $AlCl_3$ กับเกลือโพแทสเซียมของลิแกนด์ที่มี CH_2NMe_2 เป็นหมู่ side chain การศึกษาโครงสร้างด้วย X-ray crystallography ของสารประกอบ 3 และ 4 พบว่ามีโครงสร้างเป็น monomeric five-coordinate aluminium center สารประกอบ 1-3 สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ϵ -caprolactone (ϵ -CL) ที่อุณหภูมิ 70 °C ในโทลูอีนโดยมีอัตราเร็วคือ $1 < 2 < 3$ ตรงกันข้ามมีเพียงสารประกอบ 1 เท่านั้นที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลคไทด์ จากการศึกษาพบว่า electronic effect เป็นปัจจัยหลักต่ออัตราเร็วของ ϵ -CL polymerization แต่ steric effect เป็นปัจจัยหลักต่ออัตราเร็วของ lactide polymerization

คำหลัก: ϵ -caprolactone, catalysis, polymerization, aluminium catalysts

Abstract

Project Code: MRG5180307

Project Title: Development of Single-Site Metal Catalysts for the Synthesis of Biodegradable Polylactide

Investigators: Dr. Khamphée Phomphrai and Prof. Dr. Manat Pohmakotr (Mentor)
Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

E-mail Address: sckpp@mahidol.ac.th

Project Period: June 2008 – May 2010

Group 3 (Al) metal complexes have been synthesized and used as catalyst for lactide polymerization using the concept of single-site catalysis. The catalysts are in the form LMOR where L is N₂O₂ bis(phenoxy)-amine ligands, M is aluminium metal and OR is an initiating group OⁱPr. Three aluminium alkoxide complexes were synthesized from reactions of the corresponding N₂O₂ ligands with Al(OⁱPr)₃ in toluene. Different amine side chains of the ligands included pyridine (**1**), CH₂NMe₂ (**2**), and CH₂NEt₂ (**3**). The related chloro aluminium analog (**4**) was prepared from a reaction between AlCl₃ and the potassium salt of the N₂O₂ ligand having CH₂NMe₂ side chain. X-Ray crystallography reveals that complexes **3** and **4** have a monomeric five-coordinate aluminium center. Complexes **1–3** catalyzed the polymerization of ε-caprolactone (ε-CL) at 70 °C in toluene with the relative reactivities of **1** < **2** < **3**. In contrary, only complex **1** was active for the polymerization of lactide under the same polymerization conditions. ¹H NMR spectroscopy shows that treatment of **2** with 1 equivalent of lactide afforded the ring-opened product L²Al-OCH(Me)C(O)OCH(Me)C(O)OⁱPr. Electronic effects are believed to be responsible for the observed trend in the ε-CL polymerization rates. On the other hand, steric hindrance at the amine side chain is the main contributor to the observed rates of lactide polymerization.

Keywords: ε-caprolactone, catalysis, polymerization, aluminium catalysts