

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU5380030

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์โครงสร้างแบบวงของพอลิเอสเทอร์ที่ย่อยสลายได้ในธรรมชาติโดยใช้สารประกอบของโลหะกับลิแกนด์

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. คัมภีร์ พรหมพราย
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address: khamphree.pho@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: มิถุนายน 2553 – พฤษภาคม 2556

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะหมู่ 14 ได้แก่ เจอมาเนียม ดีบุก และตะกั่วเป็นส่วนประกอบเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์แบบวงที่ย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ได้แก่ พอลิแลกไทด์และพอลิแอบซิลอนคาโปรแลกโทน โดยใช้หลักการของ single-site catalysis ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ออกแบบมีโครงสร้างอยู่ในรูป L_2M โดยที่ L คือลิแกนด์กลุ่ม amidine และ salicylaldimine และ M คือโลหะ Ge(II), Sn(II) และ Pb(II) จากการทดลองเบื้องต้นพบว่าสารประกอบโลหะดีบุกมีประสิทธิภาพดีที่สุด ดังนั้นจึงได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบโลหะดีบุกมากกว่า 10 ชนิดจากปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ที่ต้องการกับ $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ ลิแกนด์ได้ถูกออกแบบให้มีความเกะกะ (เช่น $R = H, Me, Et, Pr$) และคุณสมบัติการให้หรือรับอิเล็กตรอนแตกต่างกัน (เช่น $R' = OMe, CF_3$) พบว่าลิแกนด์ที่มีหมู่แทนที่ที่ให้อิเล็กตรอนจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ในขณะที่หมู่แทนที่ที่เกะกะจะยับยั้งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแลกไทด์แต่จะเร่งปฏิกิริยาได้ดีในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของแอบซิลอนคาโปรแลกโทน ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแบบวงจริงโดยการยืนยันด้วยเทคนิค gel-permeation chromatography (GPC) coupled with light-scattering detector and viscometer อย่างไรก็ตามการทำโคพอลิเมอร์ระหว่างมอนอเมอร์ต่างชนิดยังพบปัญหาในการยืนยันโครงสร้างแบบเส้นตรงหรือแบบวงที่แน่นอนถึงแม้ว่าจะได้พอลิเมอร์ที่ต้องการโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

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

Abstract

Project Code: RMU5380030

Project Title: Synthesis of Novel Cyclic Structure of Biodegradable Polyesters using
Ligated Metal Complexes

Investigators: Assist. Prof. Dr. Khamphée Phomphrai

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

E-mail Address: khamphée.pho@mahidol.ac.th

Project Period: June 2010 – May 2013

Group 14 (Ge, Sn, Pb) metal complexes have been synthesized and used as active catalysts for the polymerization of cyclic esters leading to cyclic polyesters using the concept of single-site catalysis. The catalysts are in the form L_2M where L are amidine and salicylaldimine ligands and M are Ge(II), Sn(II) and Pb(II). Preliminary results have shown that Sn(II) complexes were the most active. Thus, more than 10 tin(II) complexes were synthesized from reactions of the corresponding ligands with $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$. The ligands were modified to have different steric (e.g. R= H, Me, Et, ⁱPr) and electronic contributions (e.g. R' = OMe, CF₃) to tailor the relationship between catalyst structure and activity. In general, electron donating groups were found to accelerate the polymerization rate. However, higher steric hindrance suppressed the polymerization rate in the polymerization of lactide while rate enhancement was found in the polymerization of ε-caprolactone. Both polylactide and poly(ε-caprolactone) were found to have cyclic structure using gel-permeation chromatography (GPC) coupled with light-scattering detector and viscometer. Copolymerizations between different monomers were successful but proved to be problematic in term of linear/cyclic characterizations.

Keywords: ε-caprolactone, lactide, catalysis, polymerization, cyclic polyester