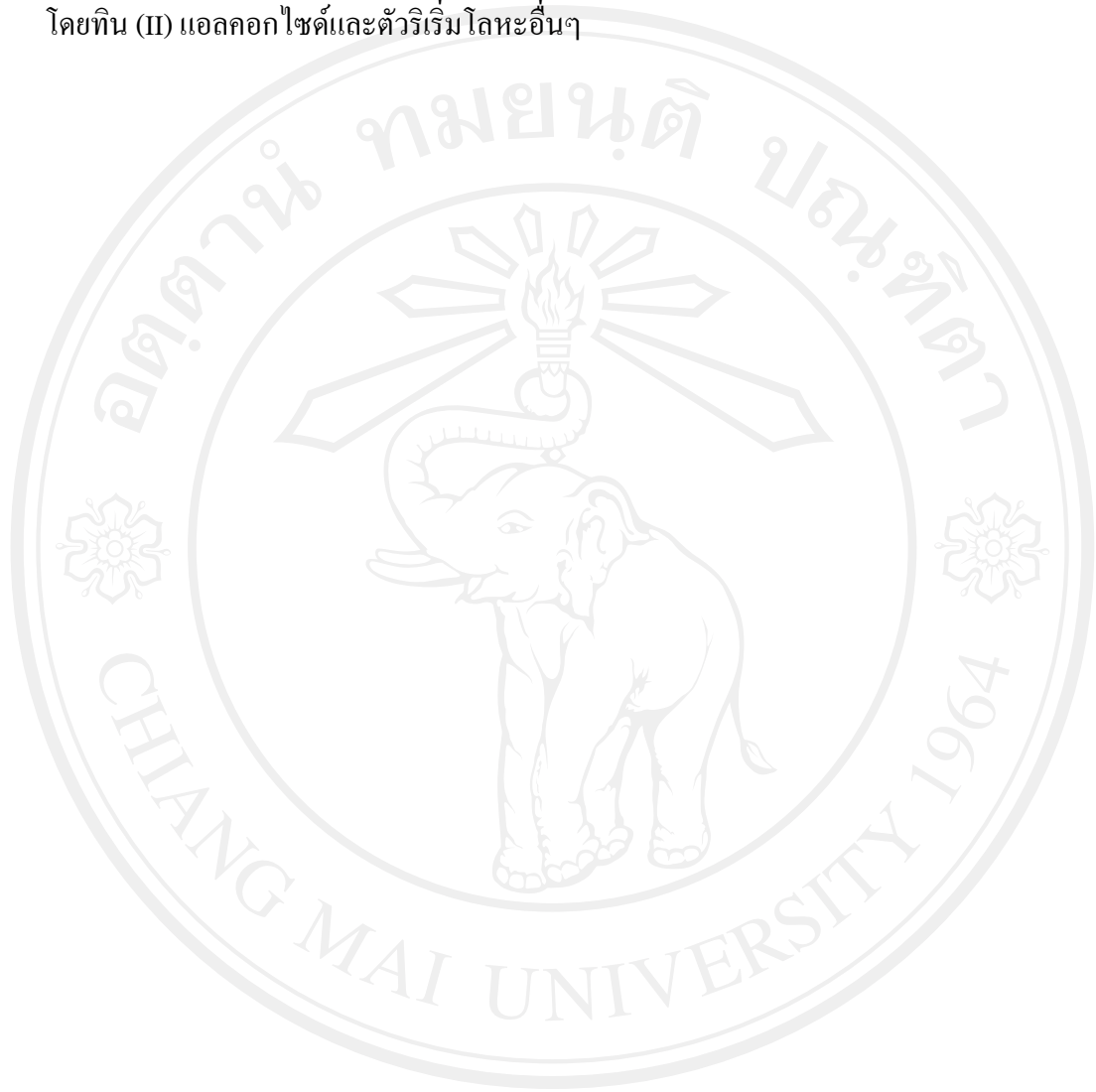


ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การศึกษาเชิงทฤษฎีของพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไชลอนแคโพรแลกโตนที่ริเริ่มโดยทิน (II) แอลคอกไซค์	
ผู้เขียน	นายชาญชัย สัตยนนท์	
ปริญญา	วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร. นาวิ กังวาลย์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	ผศ. ดร. วินิตา บุญโฮดม	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

### บทคัดย่อ

การคำนวณทางเคมีควอนตัม ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นกับเบสิคเซตแบบผสมถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไชลอนแคโพรแลกโตนที่ริเริ่มโดยทิน (II) แอลคอกไซค์ เมื่อหมู่แอลคิลคือ นอร์มอล-บิวทิล ไอโซ-บิวทิล เทอเทียร์-บิวทิล นอร์มอล-เฮกซิล และนอร์มอล-ออกทิล ข้อมูล จากการคำนวณ (โครงสร้าง พลังงานและความถี่การสั่น) สนับสนุนกลไก ปฏิกิริยา โคออร์ดิเนชัน -อินเสิร์ตชัน ที่ริเริ่มโดยทิน (II) แอลคอกไซค์ กับสองสถานะแทรนซิชัน และหกขั้นตอนของปฏิกิริยาก่อน การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง การโคออร์ดิเนชันระหว่างคลอรีนไปยังศูนย์กลางของโลหะทิน (II) นำไปสู่ความเป็นนิวคลีโอไฟล์ บนหมู่คาร์บอนิล ของแคโพรแลกโตน ตามด้วยการแลกเปลี่ยนแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลของลิแกนด์แอลคอกไซค์ และการอินเสิร์ตชันของมอนอเมอร์จะสำเร็จโดยการเปิดวงของแคโพรแลกโตนผ่านการแตกพันธะเอซิล-ออกซิเจน ค่าพลังงานสัมพัทธ์ในทุกจุดสถานะบนการดำเนินไปของปฏิกิริยาถูกคำนวณจากค่าพลังงานศักย์พื้นผิว จากแผนภาพพลังงานแสดงให้เห็นว่าตัวริเริ่ม ทุกตัวเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อนและมีขั้นกำหนดปฏิกิริยาคือการเข้าจับกันด้วยแรงนิวคลีโอไฟล์บนทิน (II) แอลคอกไซค์ กับหมู่คาร์บอนิลคาร์บอนของแคโพรแลกโตนที่สถานะแทรนซิชันลำดับหนึ่ง และทิน (II) แอลคอกไซค์ที่มีหมู่แอลคิลเป็นนอร์มอล-บิวทิลมีค่าพลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุดภายใต้สภาวะเดียวกัน เนื่องจากความระเกะระกะที่น้อยที่สุดและความยาวลิแกนด์ที่สั้นที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับหมู่แอลคิลอื่นๆ ทำให้คุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และ ความระเกะระกะของมอนอเมอร์กระทบต่อค่าพลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยา ข้อมูลทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างของสถานะแทรนซิชันบนการดำเนินไปของปฏิกิริยาถูกนำมาใช้คำนวณค่าคงที่อัตราโดยทฤษฎีสถานะแทรนซิชันด้วยโปรแกรมเดอะเรท ทั้งนี้ค่าคงที่อัตรา

ของทุกตัวริเริ่มปฏิบัติการซึ่งได้จากการคำนวณให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลอง  
การศึกษาครั้งนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการ ศึกษาปฏิบัติการพอลิเมอร์เซชันแบบเปิดวง ที่ริเริ่ม  
โดยทิน (II) แอลกอฮอล์และตัวริเริ่มโลหะอื่นๆ



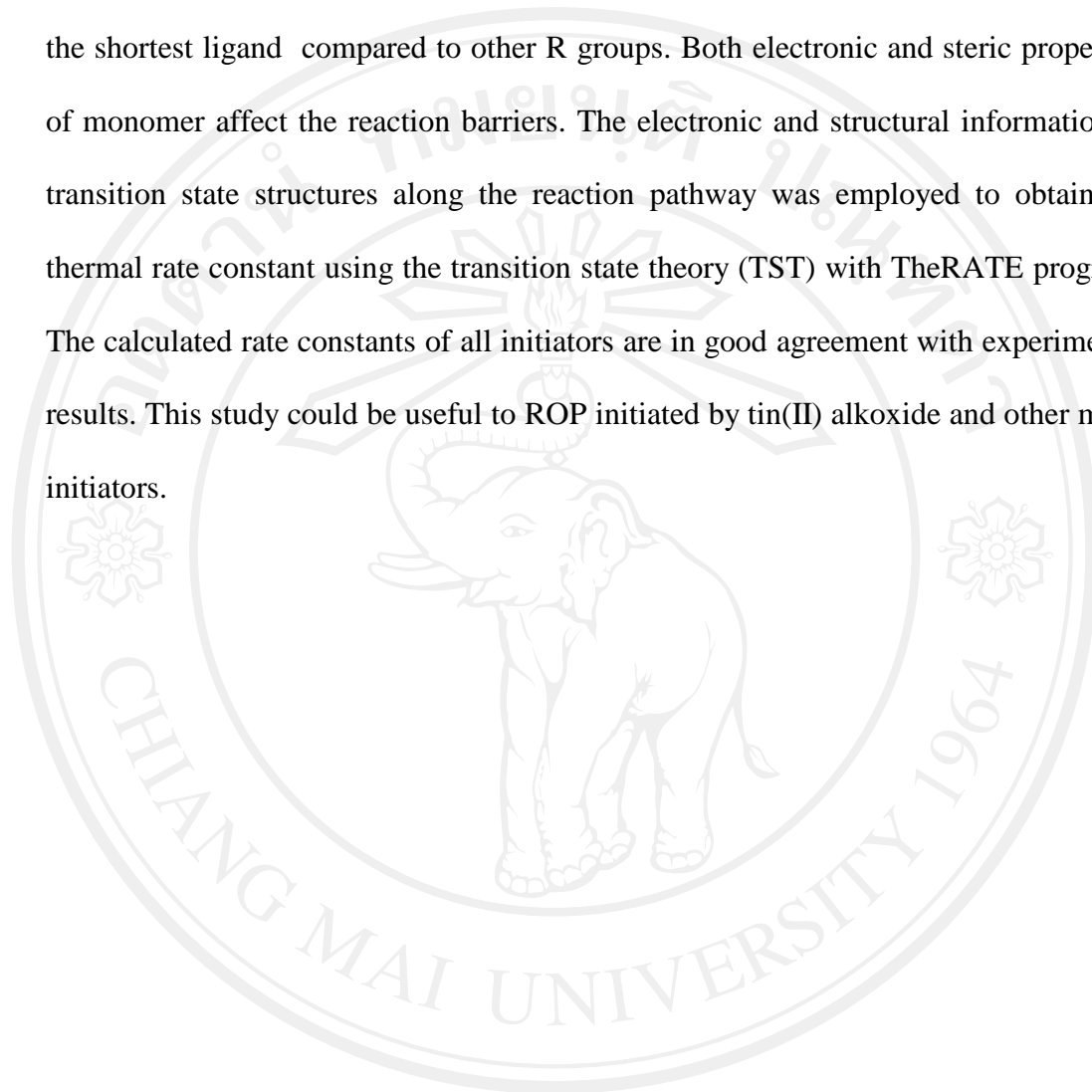
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

<b>Thesis Title</b>	Theoretical Studies of the Ring-opening Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactone Initiated by Tin(II) Alkoxides	
<b>Author</b>	Mr. Chanchai Sattayanon	
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Dr. Nawee Kungwan	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom	Co-advisor

### ABSTRACT

Quantum chemical calculation using density functional theory (DFT) with mixed basis set was used to investigate the ring-opening polymerization (ROP) mechanism of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) initiated by tin(II) alkoxides,  $\text{Sn}(\text{OR})_2$ , where R =  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$  and  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ . The calculated information (geometries, energies and vibrational frequencies) support a coordination-insertion mechanism initiated by tin(II) alkoxide with two transition states and six steps of reaction prior to the ROP. The coordination of CL onto tin(II) metal center lead to a nucleophilic addition of the carbonyl group of CL, followed by an intramolecular interaction exchange of alkoxide ligand.. A monomer insertion was completed by the CL ring opening via acyl-oxygen bond cleavage. The relative energies of all investigated stationary points along the reaction profile were calculated from potential energy surface. From the energy profile, all initiators demonstrated exothermic reaction and the rate determining step was the nucleophilic attack of the tin(II) alkoxide on the carbonyl carbon of the CL monomer at the first transition state (TS1).

The  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  with R having  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  has the lowest apparent energy barrier resulting in the fastest rate under the same condition due to the least steric hindrance effect and the shortest ligand compared to other R groups. Both electronic and steric properties of monomer affect the reaction barriers. The electronic and structural information of transition state structures along the reaction pathway was employed to obtain the thermal rate constant using the transition state theory (TST) with TheRATE program. The calculated rate constants of all initiators are in good agreement with experimental results. This study could be useful to ROP initiated by tin(II) alkoxide and other metal initiators.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved