

**รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์**  
**โครงการวิจัย (Project)**  
**โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2553**

**ส่วนที่ 1 สรุปผลการดำเนินงานโครงการวิจัย (Project)**

1.1 รหัส ว-ท(ด) 11.52 ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และการศึกษาทางทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด

1.2 ลักษณะโครงการ  เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว  
 เป็นโครงการย่อยในชุดโครงการวิจัย (ระบุชื่อชุดโครงการวิจัย) .....

1.3 ชื่อหัวหน้าโครงการ ดร. พิมพา หอมนิรันดร์ .....

1.4 หน่วยงานหลักรับผิดชอบ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ .....

1.5 ประเภทโครงการ  โครงการวิจัย 3 สาขา;  เกษตรศาสตร์  วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  สังคมศาสตร์ฯ  
 โครงการวิจัยสถาบันเพื่อพัฒนาคุณภาพ  
 โครงการวิจัยและถ่ายทอดงานวิจัยสู่ประชาชน  
 โครงการเสริมสร้างความเข้มแข็งด้านการวิจัย  
 โครงการวิจัยเพื่อพัฒนาหน่วยปฏิบัติการวิจัยเชี่ยวชาญเฉพาะ (SRU)  
 โครงการวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มศักยภาพเชิงบูรณาการเพื่อการแข่งขันฯ  
 โครงการวิจัยพัฒนาร่วมภาครัฐและเอกชน

1.6 ระยะเวลาดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ 2 ปี ตั้งแต่ปีงบประมาณ 2552 ถึงปีงบประมาณ 2553 .....

1.7 สถานที่ดำเนินงานวิจัย/เก็บข้อมูล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ .....

1.8 งบประมาณรวมตลอดโครงการ 530,000 บาท ประกอบด้วย

ปีงบประมาณ 2552 ได้รับ 310,000 บาท

ปีงบประมาณ 2553 ได้รับ 220,000 บาท

1.9 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย

1.9.1 เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด

1.9.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ในด้านต่างๆ ได้แก่ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (polymerization rate) โครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer microstructure) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) เป็นต้น

1.9.3 เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะนำไปสู่การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันตามที่ต้องการ

1.10 เป้าหมายผลงานวิจัยตลอดโครงการ

ปีที่	เดือนที่	ผลงานวิจัยที่คาดว่าจะได้
1.	1-6	(1) ผลของการสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของลิแกนด์เพื่อนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา (2) ผลของการศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
	7-12	(1) ผลของการสังเคราะห์และวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา (2) ผลของการศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
2.	1-6	(1) การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิดโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (2) ผลของการศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์
	7-12	(1) การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิดโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ และวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ (2) ผลของการศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์

1.11 สรุปการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ

วัตถุประสงค์ (ตามแผน)	เป้าหมาย / ผลที่คาด (ตามแผน)	ผลการดำเนินงาน (ปฏิบัติได้จริง)
1. เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด	1. สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวชนิดใหม่เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด	1. ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวชนิดใหม่จำนวน 12 ชนิดและนำไปทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ในด้านต่างๆ ได้แก่ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (polymerization rate) โครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer microstructure) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) เป็นต้น	2. สามารถทราบถึงอิทธิพลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในด้านต่างๆ ได้แก่ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (polymerization rate) โครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer microstructure) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) เป็นต้น	2. ทราบถึงอิทธิพลของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในด้านต่างๆ ได้แก่ อัตราการเกิดปฏิกิริยา (polymerization rate) โครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์ (polymer microstructure) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) เป็นต้น

<p>3. เพื่อศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะนำไปสู่การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันตามที่ต้องการ</p>	<p>3. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ ซึ่งจะนำไปสู่การออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันตามที่ต้องการ</p>	<p>3. ทราบถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ และสามารถออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันตามที่ต้องการ</p>
---	--	---

1.12 สรุปผลการดำเนินงานตามวัตถุประสงค์

- บรรลุ ตามเป้าหมายที่วางไว้.....
- บรรลุบางส่วน (ร้อยละ.....) เหตุผล.....
- ไม่บรรลุ เหตุผล.....

1.13 ผลผลิต/ สิ่งที่ได้จากการวิจัย (Outputs) (โปรดระบุรายละเอียด)

- องค์ความรู้/ข้อมูลพื้นฐาน ในด้านการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวเพื่อนำไปผลิตพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ.....
- สายพันธุ์พืช/สัตว์/จุลินทรีย์.....
- ผลิตภัณฑ์.....
- สิ่งประดิษฐ์.....
- เทคโนโลยี/นวัตกรรม.....
- ฐานข้อมูล/ซอฟต์แวร์.....
- คู่มือ.....
- วิดีทัศน์.....
- การสร้างนักวิจัย/สนับสนุนนิสิตปริญญาตรี..... 1..... คน ปริญญาโท..... 1..... คน ปริญญาเอก..... 1..... คน
- สนับสนุนการศึกษาปัญหาพิเศษ..... 1..... เรื่อง (ระบุ) Novel single-site aluminium catalysts for the ring-opening polymerization of lactide..... วิทยานิพนธ์..... เรื่อง (ระบุ).....
- อื่นๆ (ระบุ).....

1.14 ผลลัพธ์/ผลสำเร็จที่ได้/หรือคาดว่าจะได้จากการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ (Outcomes)

- (1) เป้าหมายการนำไปใช้ประโยชน์ (ระบุกลุ่มเป้าหมายของงานวิจัยเชิงปริมาณ/คุณภาพ)
- ด้านการศึกษา/เสริมการเรียนการสอน.....
  - ด้านการเกษตร.....
  - ด้านอุตสาหกรรม.....
  - ด้านทรัพยากรธรรมชาติ/สิ่งแวดล้อม.....
  - ด้านคุณภาพชีวิต สุขภาพอนามัย.....
  - ด้านเศรษฐกิจ.....
  - ด้านสังคม.....

- ด้านการทำนุบำรุงศิลป ศาสนา วัฒนธรรม.....
- ด้านการถ่ายทอดเทคโนโลยี/ฝึกอบรมแก่กลุ่มเป้าหมาย.....
- เสนอภาครัฐ เพื่อใช้กำหนดแผน/นโยบาย ฯลฯ.....
- นำความรู้ไปวิจัย/พัฒนาขั้นต่อไป...นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปใช้พัฒนาในการออกแบบ  
สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ต่อไป และความรู้ที่ได้ในงานวิจัยนี้จะพื้นฐานในการทำงาน  
วิจัยขั้นสูงของนิสิตทั้งในระดับปริญญาโทและเอก และเพื่อเป็นการยกระดับงานวิจัยในด้านนี้ให้  
มีประสิทธิภาพสูงขึ้นเท่าเทียมกับระดับนานาชาติ.....
- ก่อให้เกิดความร่วมมือระหว่างหน่วยงาน/การสร้างเครือข่าย เนื่องจากผู้ทำกรวิจัยอยู่ภายใต้  
ศูนย์นาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทางครุภัณฑ์  
และอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ จากศูนย์ จึงเป็นการก่อให้เกิดความร่วมมือระหว่างหน่วยงานที่  
เกี่ยวข้อง.....
- อื่นๆ (ระบุ).....

(2) สรุปผลการนำผลการวิจัยไปเผยแพร่ / ถ่ายทอด **ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดโครงการ** (ระบุ  
รายละเอียด อยู่ระหว่างดำเนินการส่งตีพิมพ์/ตีพิมพ์แล้วในรูปแบบเอกสารอ้างอิงและแนบสำเนา  
เป็นภาคผนวกของรายงาน)

- ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างประเทศ..... เรื่อง (ระบุ).....
- ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ..... เรื่อง (ระบุ).....
- นำเสนอในการประชุม/สัมมนา ต่างประเทศ..... เรื่อง (ระบุ).....
- นำเสนอในการประชุม/สัมมนา ในประเทศ..... เรื่อง (ระบุ).....
- นำเสนอทางวิทยุ/โทรทัศน์/Website..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- นำเสนอทางนิทรรศการ..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- บทความ/เอกสารสิ่งพิมพ์/วีดิทัศน์..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ถ่ายทอด/ฝึกอบรมแก่เกษตรกร/ผู้สนใจ..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ถ่ายทอดสู่ภาคเอกชน/อุตสาหกรรม/ผู้ประกอบการ (ประโยชน์เชิงพาณิชย์)..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ภาครัฐนำไปใช้กำหนดแผน/นโยบาย ฯลฯ (ระบุ).....
- มีผู้นำผลงานวิจัยไปอ้างอิง (ระบุ).....
- อื่นๆ (ระบุ) งานวิจัยอยู่ในระหว่างการรวบรวมข้อมูลในการเขียนวารสารวิชาการต่างประเทศเพื่อ

ส่งตีพิมพ์ต่อไป.....

1.15 การยื่นจด  สิทธิบัตร  อนุสิทธิบัตร  ลิขสิทธิ์  
 มีศักยภาพที่จะยื่นจด (ระบุ).....  ยื่นจดแล้ว เมื่อ.....

1.16 ผลกระทบ (Impact) ที่เกิดจากการนำผลการวิจัยไปใช้ (ระบุว่าก่อให้เกิดผลกระทบอย่างไร)

- ด้านความมั่นคง อาทิ การเมืองการปกครอง กฎหมาย การต่างประเทศ โครงสร้างพื้นฐาน และ  
บริการโทรคมนาคม ฯลฯ (ระบุ).....

- ด้านการเศรษฐกิจ อาทิ การพาณิชย์กรรม การเกษตรกรรม การอุตสาหกรรม การท่องเที่ยว วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี พลังงาน ฯลฯ (ระบุ).....ทำให้เกิดการพัฒนาทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีภายในประเทศ เป็นผลทำเศรษฐกิจของชาติดีขึ้น
- ด้านคุณภาพชีวิตและสังคม ศักยภาพของคนและการศึกษา การแพทย์และสาธารณสุข หลักประกันความมั่นคง สวัสดิการสังคม วัฒนธรรม จริยธรรมและค่านิยม ฯลฯ (ระบุ).....
- ด้านทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม การบริหารจัดการการใช้ทรัพยากรให้เกิดประโยชน์ การป้องกันการทำลาย ลดการสูญเสีย การฟื้นฟูทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม ฯลฯ
- อื่นๆ (ระบุ).....

1.17 ผลการดำเนินงานวิจัยสอดคล้องกับยุทธศาสตร์ชาติ ในด้าน

- ยุทธศาสตร์การจัดความยากจน
- ยุทธศาสตร์การพัฒนาคคนและสังคมที่มีคุณภาพ
- ยุทธศาสตร์การปรับโครงสร้างเศรษฐกิจให้สมดุล และแข่งขันได้
- ยุทธศาสตร์การบริหารจัดการทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม
- ยุทธศาสตร์การต่างประเทศและเศรษฐกิจระหว่างประเทศ
- ยุทธศาสตร์การพัฒนากฎหมายและส่งเสริมการบริหารกิจการบ้านเมืองที่ดี
- ยุทธศาสตร์การส่งเสริมประชาธิปไตยและกระบวนการประชาสังคม
- ยุทธศาสตร์การรักษาความมั่นคงของรัฐ
- ยุทธศาสตร์การรองรับการเปลี่ยนแปลงและพลวัตโลก
- อื่นๆ โปรดระบุ.....

1.18 ปัญหา อุปสรรค ในการดำเนินงานวิจัยและแนวทางแก้ไข ..... ไม่มี

1.19 งานที่จะทำต่อไป/คำชี้แจงเพิ่มเติม ..... ทำการส่งเสริมพื้ในวารสารวิชาการต่างประเทศ

ลงชื่อ.....หัวหน้าโครงการ

(นางสาวพิมพ์ หอมนิรันดร์ )

..... 07 / 09 / 2554 .....วัน/เดือน/ปี ที่รายงาน

## ส่วนที่ 2

## รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์

## โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ.....2552-2553.....

การสังเคราะห์และการศึกษาทางทฤษฎีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียวเพื่อใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของมอนอเมอร์ชนิดเอสเทอร์วงปิด

Synthesis and Theoretical Study of Novel Single-Site Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Ester Monomers

พิมพา หอมนิรันดร์<sup>(1)</sup> และ ธานิน นานอก<sup>(2)</sup>

Pimpa Hormnirun<sup>(1)</sup> and Tanin Nanok<sup>(2)</sup>

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์และยืนยันโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีโลหะอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบและมีลิแกนด์เป็นชนิด pyrrolide-imine (ลิแกนด์หมายเลข 1-6) ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโคปี ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มได้แก่ กลุ่มที่อะลูมิเนียมอะตอมกลางมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 (four-coordinated aluminum complex, 1a-6a) และกลุ่มที่อะลูมิเนียมอะตอมกลางมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 (five-coordinated aluminum complex, 1b-6b) ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 กลุ่มได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์และ trimethyl aluminum (TMA) ในอัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 1 ต่อ 1 และ 2 ต่อ 1 ตามลำดับ ผลการคำนวณด้วยระเบียบวิธี M062X/6-311G(d,p) พบว่าอะลูมิเนียมอะตอมกลางในตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a ซึ่งมีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบทรงสี่หน้า ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b ซึ่งมีตำแหน่งเร่งเพียงตำแหน่งเดียวพบว่าอะลูมิเนียมอะตอมกลางจะมีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม โดยมีดัชนีโครงสร้าง  $\tau$  เท่ากับ 0.62-0.66 เมื่อพิจารณาพลังงานของการก่อเกิดที่สภาวะมาตรฐานพบว่าเกิดการเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งเพียง 2 ตำแหน่ง (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) สามารถเกิดขึ้นได้เร็วกว่าการเกิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่งตำแหน่งเดียว (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) เนื่องจากผลของความเกะกะของลิแกนด์ แต่เมื่อพิจารณาความยาวพันธะ Al-CH<sub>3</sub> และประจุของอะลูมิเนียมอะตอมกลางพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่ง 1 ตำแหน่ง (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) มีค่ามากกว่าในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) ดังนั้นจึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของราซิมีก-แลกไทด์โดยมี benzyl alcohol ทำหน้าที่เปลี่ยนหมู่ methyl เป็นหมู่ benzoxide ซึ่งเป็นหมู่เริ่มในปฏิกิริยาในตัวทำละลายโทลูอีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีความสามารถในการควบคุมปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้เป็นอย่างดี โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามที่ต้องการและมีค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ โดยทั่วไปพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มที่อะตอมอะลูมิเนียมมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 (1a-6a) จะมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มที่อะตอมอะลูมิเนียมมีเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 5 (1b-6b) นอกจากนี้ยัง

พบว่าหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีนมีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์ โดยจะทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่การมีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *para* บนวงเบนซีนไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอิทธิพลของความเกะกะบริเวณอะตอมลูมิเนียมทำให้มอนอเมอร์ตัวใหม่เข้ามาโคออดิเนตได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ามีการมีหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ (*tert-butyl*) ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีนมีผลทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์เป็นแบบ *heterotactic bias* ในขณะที่พอลิเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นมีการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์เป็นแบบ *atactic*

**คำสำคัญ:** ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง แลกไทด์

## ABSTRACT

A series of aluminum complexes bearing pyrrolide-imine ligand have been synthesized and characterized spectroscopically. Reactions of ligands (1-6) with trimethylaluminum (TMA) in 1:1 and 2:1 molar ratios generate four-coordinated aluminum complexes (1a-6a) and five-coordinated aluminum complexes (1b-6b), respectively. The results from the density functional theory calculations (M062X/6-311G(d,p) level of theory) reveal that an aluminum center atom in four-coordinated aluminum complexes (1a-6a) adopts a distorted tetrahedral geometry while the one in five-coordinated aluminum complexes (1b-6b) adopts a distorted trigonal-bipyramidal geometry ( $\tau = 0.62-0.66$ ). The calculated standard free energy of formation indicates that the formation of complexes 1a-6a occurs more readily than that of complexes 1b-6b due to the minimized repulsion between ligands around the aluminum center. The longer Al-CH<sub>3</sub> bond and the more positively charged aluminum center in complexes 1b-6b than that in complexes 1a-6a suggest their higher catalytic activity. In the presence of benzyl alcohol the aluminum methyl complexes supported by pyrrolide-imine ligands were used as catalysts. The ring-opening polymerizations of *rac*-lactide in toluene were carried out at 70 °C. All polymerizations were well-controlled as evidenced by the narrow polydispersity index and the well agreement between calculated and experimental number-averaged molecular weight ( $M_n$ ). In general, the polymerization rate using four-coordinated aluminum complexes (1a-6a) was found to be slower than that of using five-coordinated aluminum complexes (1b-6b). Furthermore, the *ortho*-substituents on the phenoxy rings exert influence on the polymerization rate and polymer microstructure. It was found that the presence of *ortho*-substituents resulted in the slow polymerization rate whereas the presence of *para*-substituents had insignificant polymerization rate. This might be attributed to the steric effect. In addition, polymerizations using complexes 6a and 6b which have *tert*-butyl group on the *ortho*-position of the phenoxy rings gave heterotactic bias polylactides while the other complexes produced atactic polymers.

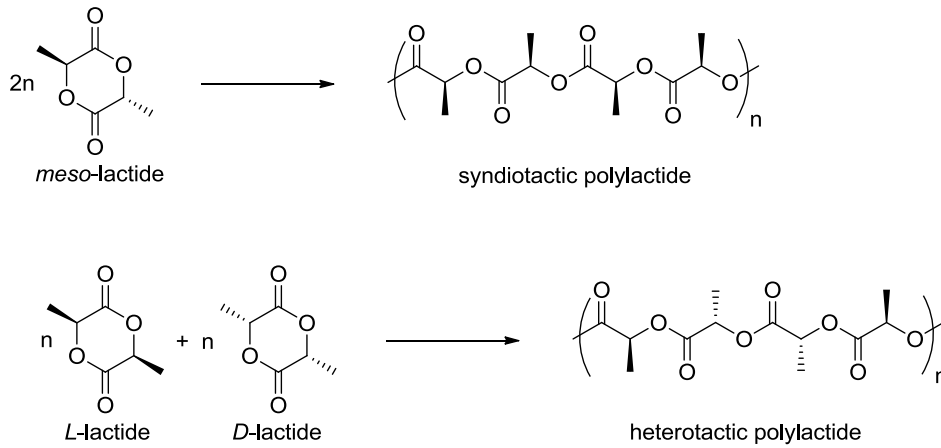
**Key words:** *catalyst, ring-opening polymerization, lactide*

## บทนำ

ในปัจจุบันการสังเคราะห์วัสดุพอลิเมอร์จากวัตถุดิบจากธรรมชาติที่สามารถหาทดแทนได้ (renewable resources) กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก<sup>1-3</sup> ตัวอย่างเช่น ได้มีความพยายามในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ที่ใช้งานกันอย่างกว้างขวางทั่วโลกเช่น polyethylene, poly(polyethylene terephthalate) วัตถุดิบจากธรรมชาติที่สามารถหาทดแทนได้ นั่นคือ ethylene-based ethylene<sup>4</sup> และ ethylene glycol ที่ได้จากน้ำตาลและกากน้ำตาล<sup>5</sup> พอลิเมอร์อีกกลุ่มหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจ ได้แก่ พอลิเอสเทอร์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำมาใช้ทดแทนพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และวัตถุดิบที่ใช้นำมาจากธรรมชาติ 100% ตัวอย่างพอลิเอสเทอร์ที่ได้รับความสนใจอย่างมาก คือ พอลิแลกไทด์ (polylactide) ซึ่งเป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดสายโซ่ตรง (aliphatic polyester) ที่ได้มาจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกรดแลกติก โดยกรดแลกติกนี้ได้มาจากกระบวนการหมักน้ำตาลและแป้งที่ได้มาจากวัตถุดิบทางธรรมชาติ เช่น ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง เป็นต้น นอกจากนี้ พอลิแลกไทด์ยังมีสมบัติทาง biocompatibility และสามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ ทำให้พอลิแลกไทด์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายทางการแพทย์ เช่น ใช้เป็นไหมละลายตัวกลางในการส่งผ่านยา และ tissue engineering เป็นต้น<sup>6-8</sup> พอลิแลกไทด์ยังสามารถนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารซึ่งจะช่วยลดปัญหาขยะมูลฝอยลงได้

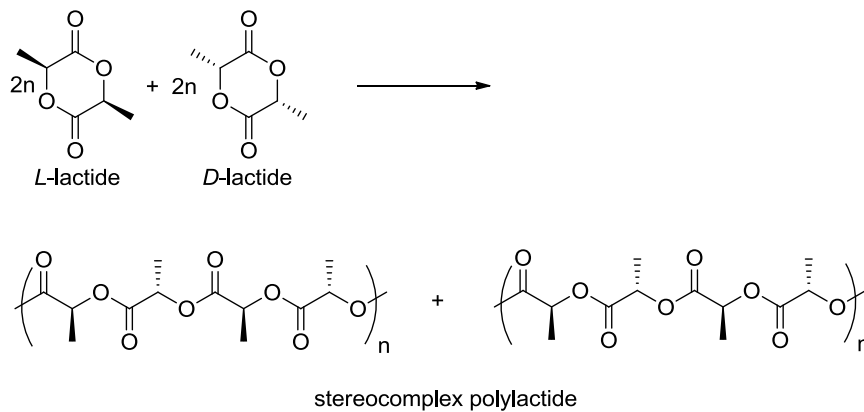
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะชนิดต่างๆ มาใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization, ROP) ของเอสเทอร์วงปิดชนิดต่างๆ ได้ถูกนำมารวบรวมไว้ในวารสารวิชาการต่างๆ<sup>6,9-11</sup> โดยโลหะที่นำไปใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ได้แก่ Sn,<sup>12-16</sup> Ge,<sup>17</sup> Y,<sup>18</sup> Fe,<sup>19-25</sup> Ti, Zr,<sup>16, 26-35</sup> Mg,<sup>36-50</sup> Al,<sup>51-75</sup> Ca,<sup>36,76-79</sup> Na,<sup>80</sup> Li,<sup>81</sup> Zn,<sup>36-38,45,46,49,50,57,82-103</sup> และ In<sup>104-106</sup>

เนื่องจากแลกไทด์ (lactide, LA) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ พอลิแลกไทด์ประกอบด้วย stereocenter 2 ตำแหน่ง จึงทำให้มีสเตอริโอไอโซเมอร์ (stereoisomer) ที่เป็นไปได้ 3 ชนิด ได้แก่ ดี-แลกไทด์ (*D*-lactide, *D*-LA) แอล-แลกไทด์ (*L*-lactide, *L*-LA) และ มีโซ-แลกไทด์ (*meso*-lactide, *meso*-LA) ดังนั้นการควบคุมการจัดเรียงโครงสร้าง (stereocontrol) ของสายโซ่พอลิเมอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติทางกายภาพและระยะเวลาในการย่อยสลายในธรรมชาติของพอลิแลกไทด์ โดยทั่วไปไอโซแทกติก ดี-พอลิแลกไทด์ (isotactic *D*-polylactide) และ ไอโซแทกติก แอล-พอลิแลกไทด์ (isotactic *L*-polylactide) สามารถสังเคราะห์ได้จาก ดี-แลกไทด์ (*D*-lactide) และ แอล-แลกไทด์ (*L*-lactide) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของราซิมีก-แลกไทด์ (*racemic* lactide, *rac*-LA) และ *meso*-LA ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีผลต่อสมบัติของพอลิแลกไทด์ที่สังเคราะห์ได้อย่างมาก ตัวอย่างเช่น ในการนำระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถควบคุมการจัดเรียงโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์มาใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ *meso*-LA และ *rac*-LA พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นชนิด ซินดีโอแทกติก พอลิแลกไทด์ (syndiotactic polylactide) และ เฮเทอโรแทกติก พอลิแลกไทด์ (heterotactic polylactide) ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 1



**รูปที่ 1** การสังเคราะห์ syndiotactic polylactide และ heterotactic polylactide

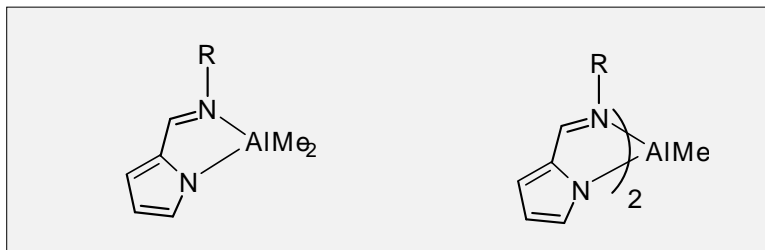
นอกจากนี้ stereocomplex polylactide สามารถสังเคราะห์ได้จากการผสม (blend) ระหว่าง poly-L-lactide และ poly-D-lactide โดยพบว่าพอลิแล็กไทด์ที่ได้มีค่าอุณหภูมิที่จุดหลอมเหลว ( $T_m$ ) เท่ากับ  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>107-109</sup> ในขณะที่พอลิแล็กไทด์ที่ได้ชนิด homocrystallized polylactide จะมีค่า  $T_m$  อยู่ในช่วง  $170\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>110</sup> การเพิ่มขึ้นของค่า  $T_m$  และสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่แตกต่างจากพอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ได้จาก D-LA หรือ L-LA นั้น ทำให้ stereocomplex polylactide ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก (รูปที่ 2)



**รูปที่ 2** การสังเคราะห์ stereocomplex polylactide

ในงานวิจัยนี้ได้สนใจเกี่ยวกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบโดยมีลิแกนด์ล้อมรอบเป็นชนิด pyrrolide imine ดังแสดงในรูปที่ 3 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์นั้นแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่มีลิแกนด์ล้อมรอบ 1 หมู่และกลุ่มที่มีลิแกนด์ล้อมรอบ 2 หมู่ หลังจากนั้นได้ทำการทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอสเทอร์วงปิดชนิดแล็กไทด์ และศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างลิแกนด์ รวมทั้งจำนวนลิแกนด์ที่ล้อมรอบโลหะอะตอมกลางว่ามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization rate) การจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอริ์

(polymer microstructure) การควบคุมน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) ของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้

### วิธีวิจัย

#### หลักการทั่วไป

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารที่ไวต่ออากาศและความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยอาศัยเทคนิค Schlenk line และ cannula เครื่องแก้วที่ใช้ต้องทำการอบให้แห้งภายใต้ตู้อบที่มีอุณหภูมิ 120 °C ตัวทำละลายโทลูอีนต้องทำให้ปราศจากน้ำโดยการกลั่นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยใช้ Na-benzophenone ตัวทำละลายเฮกเซนทำให้ปราศจากน้ำโดยการกลั่นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยใช้ CaH<sub>2</sub> สำหรับ benzyl alcohol ทำให้ปราศจากน้ำโดยการเติม Na แล้วทำการ reflux หลังจากนั้นทำการกลั่นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและเก็บภายในภาชนะที่บรรจุ 4 Å molecular sieves ตัวทำละลายทุกชนิดต้องทำการกำจัดแก๊ส (degas) ก่อนนำมาใช้ สำหรับตัวทำละลายที่ใช้ในการวิเคราะห์โดยเทคนิค NMR spectroscopy ต้องทำการกำจัดน้ำโดยการเติม 4 Å molecular sieves และทำการกำจัดแก๊สโดยเทคนิคการ degas ก่อนนำไปใช้ สำหรับมอนอเมอร์ (rac-Lactide) ก่อนนำมาใช้ต้องทำการตกผลึกใหม่ด้วยตัวทำละลายโทลูอีนที่ปราศจากน้ำหลังจากนั้นนำไปทำการระเหิดที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 2 ครั้ง ส่วนสารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากบริษัท Sigma-Aldrich โดยไม่ต้องทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำมาใช้

การวิเคราะห์ยืนยันโครงสร้างสารที่สังเคราะห์ในงานวิจัยนี้โดยเทคนิค NMR spectroscopy ทำได้โดยอาศัยเครื่อง Varian Unity Inova 400 MHz spectrometer ที่อุณหภูมิ 300 K ส่วนเทคนิคการวิเคราะห์ Homonuclear decoupled <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัม ทำได้โดยอาศัยเครื่อง Bruker Advance 500 MHz spectrometer สำหรับ <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมที่ได้นั้นทำการอ้างอิงกับสัญญาณโปรตอนของตัวทำละลาย deuterium ที่ใช้ (<sup>1</sup>H: δ 7.26; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ 2.54) ส่วน <sup>13</sup>C NMR สเปกตรัมทำการอ้างอิงสัญญาณคาร์บอนของตัวทำละลาย (δ 77.0; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ 40.0) ตัวอย่างต่างๆ ดังต่อไปนี้ ใช้สำหรับอธิบายลักษณะของสัญญาณ NMR โดย s (singlet); d (doublet); t (triplet); q (quartet); sept (septet); dd (doublet of doublets); dt (doublet of triplets); td (triplet of doublets); m (unresolved multiplet); br (board)

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง Gel permeation chromatograph (GPC) (Polymer labs PL-GPC-220) โดยมี tetrahydrofuran (THF) เป็น eluent และมีอัตราการไหล (flow rate) เท่ากับ 1 mL min<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิ 40 °C น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะทำการเทียบมาตรฐาน (calibrate) กับ polystyrene ที่ทราบน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอน

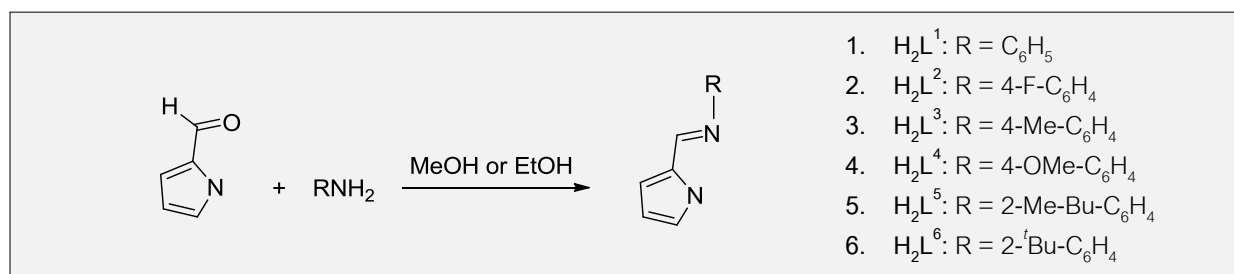
## รายละเอียดขั้นตอนการวิจัย

งานวิจัยในรายงานฉบับนี้ประกอบไปด้วยผลการทดลอง 3 ส่วน ได้แก่

- (1) การสังเคราะห์ลิแกนด์ชนิด pyrrolide-imine
- (2) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ
- (3) การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอสเทอร์วงปิด
- (4) การศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม

### ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์ลิแกนด์ชนิด pyrrolide-imine

ลิแกนด์ที่ทำการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นชนิดที่เรียกว่า pyrrolide-imine ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง pyrrole-2-carboxaldehyde และ primary amine ชนิดต่างๆ โดยมีตัวทำละลายเป็นเมทานอลหรือเอทานอลที่อุณหภูมิห้องและมีกรดฟอร์มิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ลิแกนด์หมายเลข 1-6 สำหรับงานวิจัยนี้



รูปที่ 4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ลิแกนด์หมายเลข 1-6

### การสังเคราะห์ Phenyl(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (1)

นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (1.00 g, 10.52 mmol) ละลายในเมทานอล (15 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม aniline (0.98 g, 10.52 mmol) พร้อมทั้งเติมกรดฟอร์มิก 2-3 หยด หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 0.52 g คิดเป็น 29 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.27(s, 1H, NCH), 7.42-7.38 (m, 2H, o- $C_6H_5$ ), 7.25-7.20 (m, 3H, m/p- $C_6H_5$ ), 6.83-6.81 (m, 1H, pyrrole-H), 6.71 (dd,  $^4J_{HH} = 1.4$ ,  $^3J_{HH} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.27 (dd,  $^3J_{HH} = 2.6$ ,  $^3J_{HH} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  151.75 (i-  $C_6H_5$ ), 150.15 (NCH), 130.65 (pyrrole-C), 129.21 (o- $C_6H_5$ ), 125.44 (pyrrole-CH), 123.52 (p- $C_6H_5$ ), 120.94 (m- $C_6H_5$ ), 116.93 (pyrrole-CH), 110.32 (pyrrole-CH).

**การสังเคราะห์ (4-Fluorophenyl)(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (2)**

นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (2.00 g, 21.03 mmol) ละลายในเมทานอล (20 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม 4-Fluoroaniline (2.34 g, 21.03 mmol) หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20^{\circ}\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 2.79 g คิดเป็น 70 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.42 (br s, 1H, pyrrole-NH), 8.26 (s, 1H, NCH), 7.20-7.16 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.10-7.05 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.81-6.80 (m, 1H, pyrrole-H), 6.71 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.29 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H).

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.05 (ArCF), 159.62 (ArCF), 150.05 (NCH), 147.70 (ArCN), 130.45 (pyrrolyl-C), 123.73 (pyrrole-CH), 122.24, 122.16 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 117.23 (pyrrole-CH), 116.00, 115.77 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 110.43 (pyrrole-CH).

**การสังเคราะห์ (4-Methylphenyl)(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (3)**

นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (1.00 g, 10.52 mmol) ละลายในเมทานอล (20 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม *p*-toluidine (1.13 g, 10.52 mmol) หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20^{\circ}\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 1.03 g คิดเป็น 53% yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.11 (br s, 1H, pyrrole-NH), 8.29 (s, 1H, NCH), 7.21-7.19 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.15-7.12 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.82-6.80 (m, 1H, pyrrole-H), 6.68 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.28 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ , 1H, pyrrole-H), 2.39 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.48 (NCH), 149.15 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135.20 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.76 (pyrrole-C), 129.80 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 123.35 (pyrrole-CH), 120.80 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.59 (pyrrole-CH), 110.22 (pyrrole-CH), 20.94 (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

**การสังเคราะห์ (4-Methoxyphenyl)(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (4)**

นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (1.00 g, 10.52 mmol) ละลายในเมทานอล (20 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม *p*-anisidine (1.29 g, 10.52 mmol) หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20^{\circ}\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 0.80 g คิดเป็น 40% yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.28 (s, 1H, NCH), 7.21-7.178 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.94-6.91 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.85-6.83 (m, 1H, pyrrole-H), 6.65 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.27 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 3.83 (s, 3H, *p*- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{H NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.00 ( $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 148.41 (NCH), 144.74 ( $i\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 130.88 (pyrrole-C), 122.98 (pyrrole-CH), 121.94 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.17 (pyrrole-CH), 114.45 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 110.24 (pyrrole-CH), 55.49 ( $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

#### การสังเคราะห์ (2-Methylphenyl)(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (5)

นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (1.00 g, 10.52 mmol) ละลายในเมทานอล (15 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม *o*-toluidine (1.13 g, 10.52 mmol) พร้อมทั้งเติมกรดฟอร์มิก 2-3 หยด หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 1.13 g คิดเป็น 59 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.74 (br s, 1H, pyrrole-NH), 8.23 (s, 1H, NCH), 7.34-7.28 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.23-7.18 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.06-7.03 (m, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.72 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.54-6.56 (m, 1H, pyrrole-H), 6.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 2.42 (s, 3H,  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{H NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.00 ( $i\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 150.22 (NCH), 131.70 ( $o\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 130.62 (pyrrole-C), 130.37 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.88 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.28 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 123.67 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 118.44 (pyrrole-CH), 116.66 (pyrrole-CH), 110.06 (pyrrole-CH), 17.89 ( $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

#### การสังเคราะห์ (2-*tert*-Butylphenyl)(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amine (6)

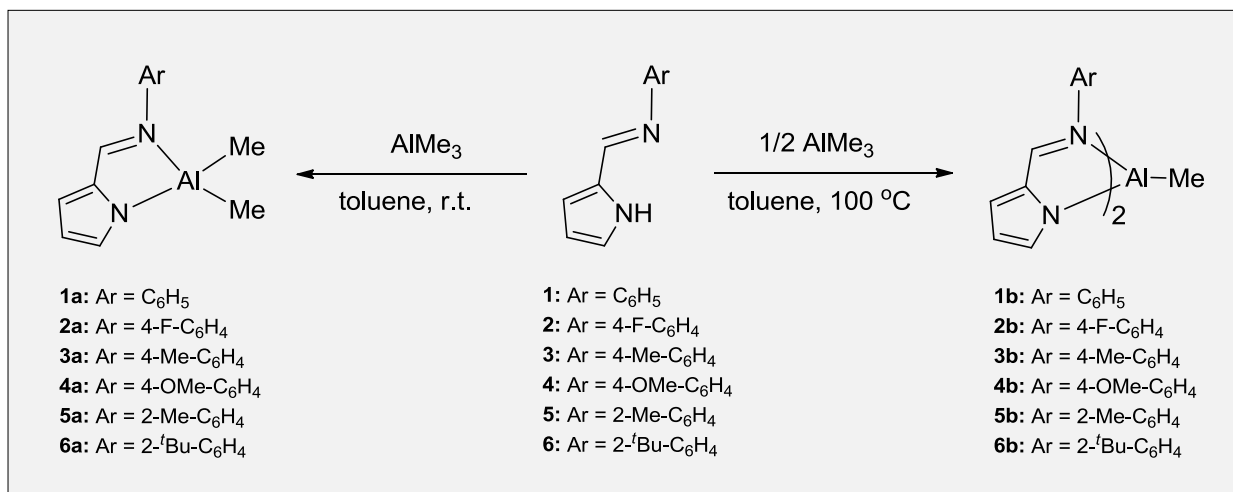
นำ pyrrole-2-carboxaldehyde (1.00 g, 10.52 mmol) ละลายในเมทานอล (15 mL) ทำการกวนสารละลายโดยใช้เครื่องกวนสารละลาย แล้วเติม 2-*tert*-butylaniline (1.57 g, 10.52 mmol) หลังจากนั้นทำการกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการตกผลึกในรูปของผลึกไม่มีสีที่อุณหภูมิ  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ทำการกรองแยกแล้วทำให้แห้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 1.57 g คิดเป็น 66 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.38 (br s, 1H, pyrrole-NH), 8.12 (s, 1H, NCH), 7.40 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.24 (td,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.16 (td,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.96-6.94 (m, 1H, pyrrole-H), 6.84 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ , 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.68 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 6.33 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ , 1H, pyrrole-H), 1.47 (s, 9H,  $o\text{-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{H NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.64 ( $i\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 148.02 (NCH), 142.77 ( $o\text{-C}_6\text{H}_4$ ), 131.45 (pyrrole-C), 127.08 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126.04 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125.11 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 122.57 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 119.75 (pyrrole-CH), 115.41 (pyrrole-CH), 110.38 (pyrrole-CH), 35.64 ( $o\text{-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 30.57 ( $o\text{-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).

**ส่วนที่ 2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ**

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยการนำลิแกนด์ (1-6) มาทำปฏิกิริยากับ trimethylaluminum (TMA) ในตัวทำละลายโทลูอีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในงานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มได้แก่ กลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยา โดยมี อัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 1 ต่อ 1 และกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาในอัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 2 ต่อ 1 ดังแสดงในรูปที่ 5



**รูปที่ 5** ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a และ 1b-6b

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a**

นำลิแกนด์หมายเลข 1 (0.800 g, 4.70 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminum ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (2.35 mL, 4.70 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน ทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวหนืดสีส้ม ทำการแยกสารผลิตภัณฑ์โดยการระเหยภายใต้สุญญากาศจะได้ผลึกสารสีเหลืองหนัก 0.452 g คิดเป็น 42% yield

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.36 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.09, 1H, NCH), 7.45-7.40 (m, 2H, ArH), 7.35-7.31 (m, 3H, ArH and pyrrole-H), 7.30-7.25 (m, 1H, ArH), 7.05 (dd, J<sub>HH</sub> = 0.94, J<sub>HH</sub> = 3.68, 1H, pyrrole-H), 6.48 (dd, J<sub>HH</sub> = 1.80, J<sub>HH</sub> = 3.67, 1H, pyrrole-H), -0.62 (s, 6H, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 153.79 (NCH), 144.11 (ArC), 137.17 (pyrrole-CH), 136.36 (pyrrole-C), 129.88 (ArCH), 126.66 (ArCH), 121.38 (ArCH), 120.38 (pyrrole-CH), 116.02 (pyrrole-CH).

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 2a**

นำลิแกนด์หมายเลข 2 (1.600 g, 8.50 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminum ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (4.25 mL, 8.50 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการ

กวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน ทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวหนืดสีส้ม ทำการตกผลึกโดยใช้เฮกเซนที่อุณหภูมิ  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะได้ผลึกสีเหลืองหนัก 1.31 g คิดเป็น 63 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.26 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.03$ , 1H, NCH), 7.34-7.32 (m, 1H, pyrrole-H), 7.29-7.25 (m, 2H, ArH), 7.13-7.07 (m, 2H, ArH), 7.03 (dd,  $J_{\text{HH}} = 0.93$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.69$ , 1H, pyrrole-H), 6.46 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.81$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.69$ , 1H, pyrrole-H), -0.63 (s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.38 (ArCF), 159.93 (ArCF), 153.886 (NCH), 140.44 (ArCN), 137.28 (pyrrolyl-CH), 136.21 (pyrrole-C), 121.85 (ArCH), 121.76 (pyrrole-CH), 121.51 (ArCH), 116.81 (ArCH), 116.58 (ArCH), 116.09 (pyrrole-CH).

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 3a

นำลิแกนด์หมายเลข 3 (1.000 g, 5.43 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (2.71 mL, 5.43 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 45 นาที เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวหนืดสีเหลืองหนัก 1.157 g คิดเป็น 89% yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.06$ , 1H, NCH), 7.32-7.30 (m, 1H, pyrrole-H), 7.21 (s, 4H, ArH), 7.00 (dd,  $J_{\text{HH}} = 0.93$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.65$ , 1H, pyrrole-H), 6.45 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.83$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.67$ , 1H, pyrrole-H), 2.36 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), -0.63 (s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  153.33 (NCH), 141.62 (ArCN), 136.70 (pyrrolyl-CH), 136.70 (pyrrole-CH), 136.63 (pyrrole-C), 136.29 (ArC), 130.41 (ArCH), 120.84 (pyrrole-CH), 120.14 (ArCH), 115.73 (pyrrole-CH), 20.96 ( $\text{ArCH}_3$ ), -0.49 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ).

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 4a

นำลิแกนด์หมายเลข 4 (0.900 g, 4.49 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (2.25 mL, 4.49 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน ทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวหนืดสีน้ำตาล ทำการตกผลึกสารโดยใช้เฮกเซนที่อุณหภูมิ  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะได้ผลึกสารสีเหลืองหนัก 0.71 g คิดเป็น 62 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.27 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.05$ , 1H, NCH), 7.28-7.23 (m, 1H, pyrrole-H), 6.98 (dd,  $J_{\text{HH}} = 0.94$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.64$ , 1H, pyrrole-H), 6.96-6.91 (m, 2H, ArH), 6.44 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.84$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.64$ , 1H, pyrrole-H), 3.82 (s, 3H,  $\text{ArOCH}_3$ ), -0.63 (s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.40 ( $\text{ArCOCH}_3$ ), 152.89 (NCH), 137.39 (ArCN), 136.32 (pyrrolyl-CH), 136.25 (pyrrole-C), 121.37 (ArCH), 120.42 (pyrrole-CH), 115.54 (pyrrole-CH), 115.04 (ArCH), 55.54 ( $\text{ArOCH}_3$ ), -10.24 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ).

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 5a**

นำลิแกนด์หมายเลข 5 (0.830 g, 4.50 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (2.25 mL, 4.50 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน ทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศผลึกสารสีเหลืองอ่อนหนัก 0.895 g คิดเป็น 83 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.96 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.03$ , 1H, NCH), 7.34-7.32 (m, 1H, pyrrole-H), 7.29-7.17 (m, 3H, ArH), 7.06-7.03 (m, 1H, ArH), 7.00 (dd,  $J_{\text{HH}} = 0.86$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.66$ , 1H, pyrrole-H), 6.46 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.84$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.65$ , 1H, pyrrole-H), 2.29 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), -0.69 (s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.48 (NCH), 144.36 (ArCN), 136.68 (pyrrolyl-CH), 135.80 (ArC), 131.47 (ArCH), 131.13 (pyrrole-C), 126.94 (ArCH), 126.91 (ArCH), 124.05 (ArCH), 120.66 (pyrrole-CH), 115.49 (pyrrole-CH), 18.30 ( $\text{ArCH}_3$ ), -10.44 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ).

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6a**

นำลิแกนด์หมายเลข 6 (0.770 g, 3.40 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.70 mL, 3.40 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน ทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศผลึกสารสีขาวหนัก 0.873 g คิดเป็น 81% yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.91 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.99$ , 1H, NCH), 7.54 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.54$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.99$ , 1H, ArH), 7.34-7.33 (m, 1H, pyrrole-H), 7.26 (dt,  $J_{\text{HH}} = 1.60$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.30$ , 1H, ArH), 7.20 (dt,  $J_{\text{HH}} = 1.56$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.33$ , 1H, ArH), 6.98 (dd,  $J_{\text{HH}} = 0.88$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.64$ , 1H, pyrrole-H), 6.95 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.56$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.68$ , 1H, ArH), 6.46 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.84$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.64$ , (s, 1H, pyrrole-H), 1.38 (s, 9H,  $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.64 (s, 6H,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.81 (NCH), 144.35 (ArCN), 143.75 (ArC), 136.76 (pyrrolyl-CH), 135.34 (pyrrole-C), 128.77 (ArCH), 127.27 (ArCH), 127.01 (ArCH), 126.68 (ArCH), 120.53 (pyrrole-CH), 115.41 (pyrrole-CH), 36.03 ( $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.03 ( $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$ ), -9.31 ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ).

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b**

นำลิแกนด์หมายเลข 1 (1.00 g, 5.88 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (30 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.47 mL, 2.94 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 3 วัน เมื่อปล่องยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวหนืดสีเหลือง ทำการตกผลึกสารโดยใช้เฮกเซนจะได้ผลึกสารสีเหลืองตกลงมาที่อุณหภูมิห้องทำการกรองและทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ จะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.54 g คิดเป็น 50 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.51 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.94$ , 2H, NCH), 7.57-7.52 (m, 4H, ArH), 7.45-7.38 (m, 4H, ArH), 7.29-7.24 (m, 2H, ArH), 6.90-6.87 (m, 4H, pyrrole-H), 6.25 (dd,  $J_{\text{HH}} = 2.06$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.46$ , 2H, pyrrole-H), -0.46 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  152.54 (NCH), 146.18 (ArC), 136.94 (pyrrole-CH), 136.61 (pyrrole-C), 129.47 (ArCH), 126.21 (ArCH), 121.45 (ArCH), 119.56 (pyrrole-CH), 114.26 (pyrrole-CH).

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 2b

นำลิแกนด์หมายเลข 2 (1.00 g, 5.31 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.33 mL, 2.66 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 1 วัน เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของแข็งสีเหลือง ทำการล้างของแข็งที่ได้โดยใช้เฮกเซนแล้วทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ จะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.82 g คิดเป็น 74 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.38 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.85$ , 2H, NCH), 7.46-7.40 (m, 4H, ArH), 7.07-7.01 (m, 4H, ArH), 6.82 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.04$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.52$ , 2H, pyrrole-H), 6.78-6.76 (m, 2H, pyrrole-H), 6.19 (dd,  $J_{\text{HH}} = 2.02$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.52$ , 2H, pyrrole-H), -0.58 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  162.28 (ArCF), 159.83 (ArCF), 152.51 (NCH), 152.50 (NCH), 142.42 (ArCN), 142.39 (ArCN), 136.84 (pyrrolyl-CH), 136.54 (pyrrole-C), 122.85 (ArCH), 122.78 (ArCH), 119.83 (pyrrole-CH), 116.46 (ArCH), 116.23 (ArCH), 114.51 (pyrrole-CH).

### การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 3b

นำลิแกนด์หมายเลข 3 (0.700 g, 3.80 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.20 mL, 1.90 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 1 วัน เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของแข็งสีเหลือง ทำการล้างของแข็งที่ได้โดยใช้เฮกเซนแล้วทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ จะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.562 g คิดเป็น 72% yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.50 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.80$ , 2H, NCH), 7.47-7.42 (m, 4H, ArH), 7.24-7.19 (m, 4H, ArH), 8.88-6.85 (m, 4H, pyrrole-H), 6.25-6.22 (m, 2H, pyrrole-H), 2.38 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), -0.49 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.92 (NCH), 143.70 (ArCN), 136.65 (pyrrolyl-CH), 136.12 (pyrrole-C), 130.07 (ArCH), 121.29 (ArCH), 119.04 (pyrrole-CH), 114.04 (ArCH), 20.96 ( $\text{ArCH}_3$ ).

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 4b**

นำลิแกนด์หมายเลข 4 (0.860 g, 4.29 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.07 mL, 2.14 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 2 วัน เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของแข็งสีเหลือง ทำการล้างของแข็งที่ได้โดยใช้เฮกเซนแล้วทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ จะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.75 g คิดเป็น 79 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.43 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.63$ , 2H, NCH), 7.51-7.46 (m, 4H, ArH), 6.96-6.91 (m, 4H, ArH), 6.86-6.81 (m, 4H, pyrrole-H), 6.24-6.21 (m, 2H, pyrrole-H), 3.82 (s, 6H,  $\text{ArOCH}_3$ ), -0.49 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  158.06 ( $\text{ArCOCH}_3$ ), 151.24 (NCH), 139.41 (ArCN), 136.64 (pyrrolyl-C), 136.24 (pyrrole-CH), 122.46 (ArCH), 118.62 (pyrrole-CH), 114.63 (ArCH), 113.89 (pyrrole-CH), 55.46 ( $\text{ArOCH}_3$ )

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 5b**

นำลิแกนด์หมายเลข 5 (0.833 g, 4.52 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (1.13 mL, 2.26 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 1 วัน เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของเหลวเหนียวสีน้ำตาล หลังจากนั้นทำการเติมเฮกเซนจะได้ของแข็งสีขาวตกผลึกออกมา ทำการกรองและทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศจะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.658 g คิดเป็น 72 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.98 (d,  $J_{\text{HH}} = 0.95$ , 2H, NCH), 7.44-7.39 (m, 2H, ArH), 7.34-7.30 (m, 2H, ArH), 7.24-7.14 (m, 4H, ArH), 6.80-6.78 (m, 2H, pyrrole-H), 6.65-6.62 (m, 2H, pyrrole-H), 6.21-6.19 (m, 2H, pyrrole-H), 2.33 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), -0.35 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  159.27 (NCH), 147.78 (ArCN), 136.21 (pyrrolyl-CH), 135.54 (pyrrole-C), 132.10 (ArCH), 129.91 ( $\text{ArCCH}_3$ ), 126.83 (ArCH), 125.98 (ArCH), 124.42 (ArCH), 118.93 (pyrrole-CH), 114.10 (ArCH), 18.98 ( $\text{ArCH}_3$ )

**การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6b**

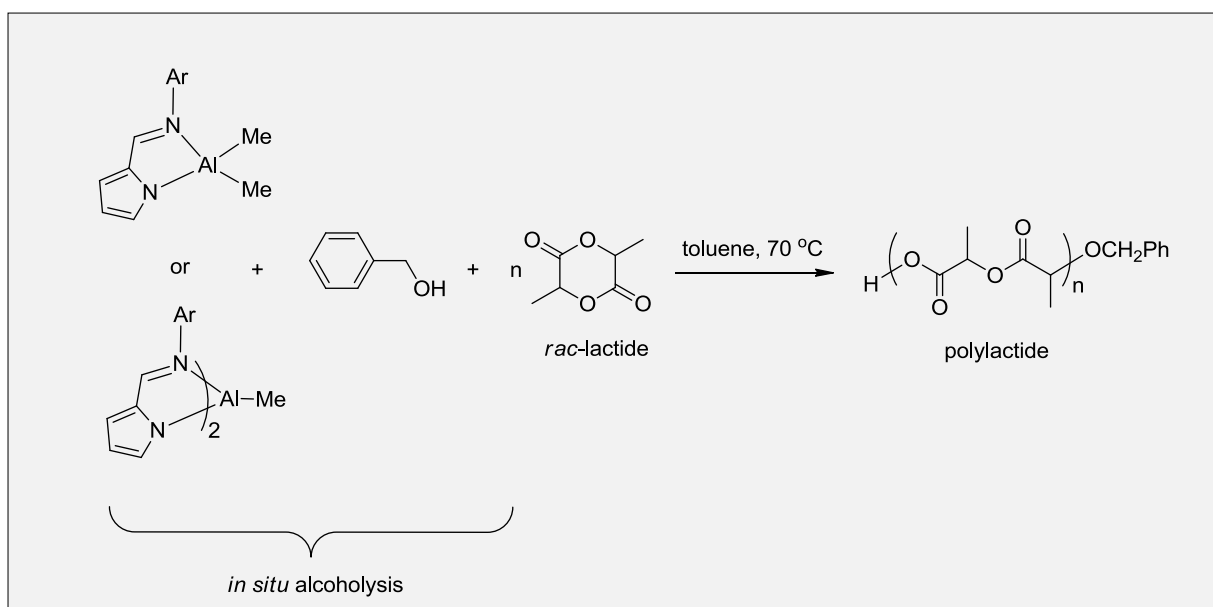
นำลิแกนด์หมายเลข 6 (0.700 g, 3.09 mmol) มาละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (20 mL) แล้วเติมสารละลาย trimethylaluminium ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (0.77 mL, 1.55 mmol) อย่างช้าๆหลังจากนั้นทำการกวนสารละลายผสมที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 2 วัน เมื่อปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องทำการระเหยตัวทำละลายภายใต้สุญญากาศจะได้ของแข็งสีเหลืองอ่อน ทำการล้างของแข็งที่ได้โดยใช้เฮกเซนแล้วทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ จะได้สารผลิตภัณฑ์หนัก 0.693 g คิดเป็น 91 % yield

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.89 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.14$ , 2H, NCH), 7.49 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.46$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.06$ , 2H, pyrrole-H), 7.30-7.24 (m, 2H, ArH), 7.23-7.16 (m, 2H, ArH), 7.04-6.91 (br s, 1H, ArH), 6.73 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.02$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.59$ , 2H, pyrrole-H), 6.00 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.86$ ,  $J_{\text{HH}} = 3.64$ , 2H, pyrrole-H), 5.79-5.68 (m, 2H, ArH), 1.22 (s, 9H,  $\text{Ar}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.64 (s, 3H,  $\text{AlCH}_3$ )

$^{13}\text{C NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  160.79 (NCH), 147.47 (ArCN), 143.81 (ArC), 138.54 (pyrrolyl-CH), 134.17 (pyrrole-C), 128.62 (ArCH), 127.68 (ArCH), 126.61 (ArCH), 126.58 (ArCH), 119.27 (pyrrole-CH), 114.35 (pyrrole-CH), 36.07 ( $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.44 ( $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$ ).

### ส่วนที่ 3 การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอสเทอร์วงปิด

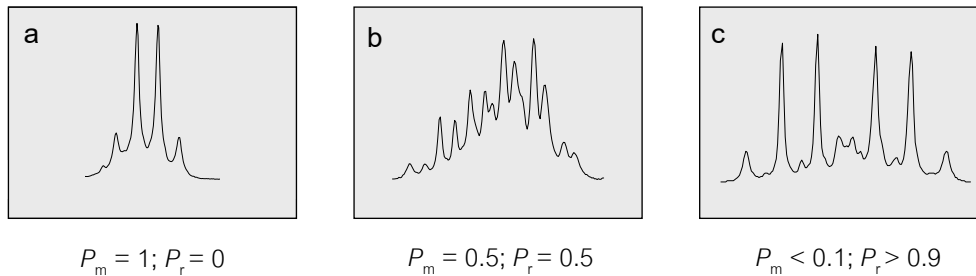
การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแลกไทด์สามารถทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยา *in situ* alcoholysis กับ benzyl alcohol ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 1 เพื่อทำการเปลี่ยนหมู่ methyl ของตัวเร่งปฏิกิริยาให้เป็นหมู่ benzoxide ซึ่งเป็นหมู่เริ่มต้น (initiating group) ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หลังจากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับแลกไทด์ โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อแลกไทด์เท่ากับ 1 ต่อ 100 โดยมีตัวทำละลายเป็นโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 70 °C ดังแสดงในรูปที่ 6 หลังจากนั้นจะนำพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการวัดน้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลโดยเครื่อง gel permeable chromatograph (GPC)



รูปที่ 6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแลกไทด์

สำหรับการวิเคราะห์การจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์ (polymer microstructure) สามารถศึกษาได้จาก  $^1\text{H NMR}$  สเปกตรัมบริเวณ methine proton ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยรูป 7a แสดง  $^1\text{H NMR}$  สเปกตรัมของ isotactic PLA รูป 7b แสดง  $^1\text{H NMR}$  สเปกตรัมของ atactic PLA และรูป 7c แสดง  $^1\text{H NMR}$

NMR สเปกตรัมของ heterotactic PLA โดยจะเห็นได้ว่า <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมบริเวณ methine proton ของ isotactic PLA ประกอบไปด้วยสัญญาณของ quartet หนึ่งสัญญาณ ในขณะที่ atactic PLA จะแสดงสัญญาณของ quartet จำนวน 5 สัญญาณซ้อนทับกัน และในกรณีของ heterotactic PLA ประกอบไปด้วยสัญญาณของ quartet จำนวน 2 สัญญาณ



รูปที่ 7 <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ (a) isotactic PLA; (b) atactic PLA; และ (c) heterotactic PLA

ระดับความสามารถในการจัดเรียงโครงสร้าง (degree of stereoselectivity) ของพอลิแลกไทด์สามารถศึกษาได้อย่างถูกต้องโดยการทำให้ decoupling สัญญาณของ methine proton หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์พื้นที่ของแต่ละสัญญาณ (signal intensity) ด้วย Bernoullian statistics โดยพอลิเมอร์ชนิด atactic PLA จะแสดงสัญญาณทั้งหมด 5 สัญญาณ นั่นคือ *rmr*, *rmm*, *mmr*, *mmm*, และ *mrm* โดย *m* หมายถึง isotactic และ *r* หมายถึง syndiotactic ค่า *P<sub>r</sub>* และ *P<sub>m</sub>* ใช้สำหรับอธิบายระดับความสามารถในการจัดเรียงโครงสร้าง (degree of stereoselectivity) โดย *P<sub>m</sub>* คือความน่าจะเป็นในการเกิดพันธะชนิด *meso* ระหว่างมอนอเมอร์ โดย *P<sub>r</sub>* คือความน่าจะเป็นในการเกิดพันธะชนิด *racemic* ระหว่างมอนอเมอร์ ค่า *P<sub>m</sub>* ของ isotactic PLA มีค่าเท่ากับ 1 (*P<sub>r</sub>* = 0) ในขณะที่ค่า *P<sub>m</sub>* ของ heterotactic PLA มีค่าเท่ากับ 0 (*P<sub>r</sub>* = 1) สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง *P<sub>m</sub>* และ *P<sub>r</sub>* กับพื้นที่ของแต่ละสัญญาณแสดงดังสมการต่อไปนี้

$$[mmm] = P_m^2 + P_r P_m / 2 \tag{1}$$

$$[mmr] = P_r P_m / 2 \tag{2}$$

$$[rmm] = P_r P_m / 2 \tag{3}$$

$$[rmr] = P_r^2 / 2 \tag{4}$$

$$[mrm] = (P_r^2 + P_r P_m) / 2 \tag{5}$$

Homonuclear decoupled <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัมของ atactic PLA ควรจะแสดงสัญญาณของ methine proton จำนวน 5 สัญญาณ โดยมีอัตราส่วนพื้นที่ของแต่ละสัญญาณเท่ากับ 1:1:1:3:2 ซึ่งจะตรงกับสัญญาณของ *rmr*, *rmm*, *mmr*, *mmm* และ *mrm* ตามลำดับ สำหรับ isotactic PLA จะแสดงแค่สัญญาณของ *mmm* ในกรณีของ heterotactic PLA จะแสดงค่า 2 สัญญาณของ *rmr* และ *mrm*

#### ส่วนที่ 4 การศึกษาทางทฤษฎีโดยอาศัยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม

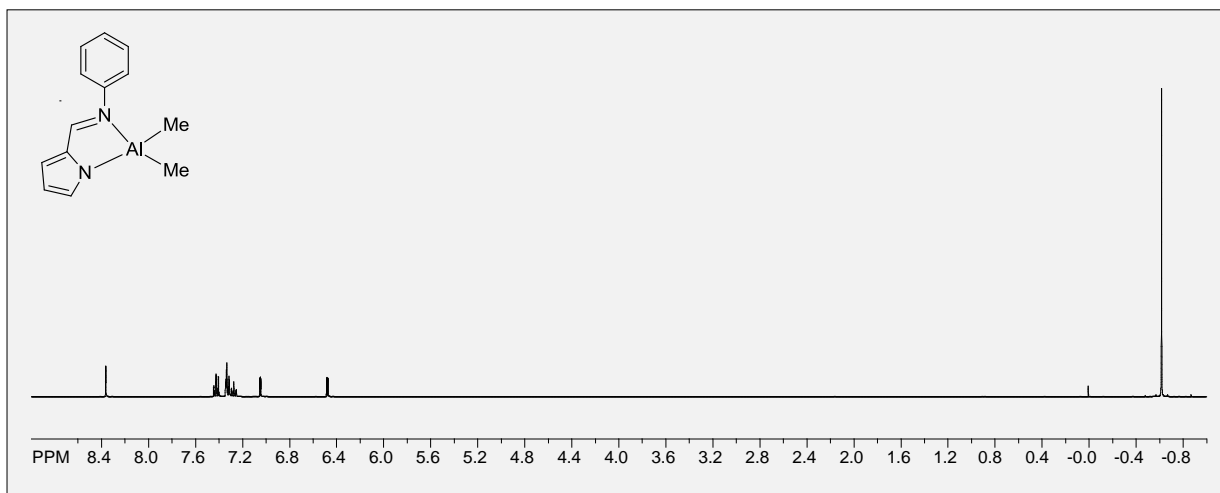
ในงานวิจัยนี้เลือกใช้ระเบียบวิธี M062X/6-311G(d,p) ซึ่งเป็นระเบียบวิธีทาง density functional theory ที่ให้ความถูกต้องสูงแต่ใช้ในเวลาในการคำนวณค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับระเบียบวิธี MP2 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณได้ที่ระเบียบวิธีดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการประมาณค่าทางประจุของอะตอมในเยื่ออะตอมกลางเพื่อดูแนวโน้มแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีการประมาณค่าพลังงานการก่อเกิดของตัวเร่งต่างๆ ด้วยระเบียบวิธี M062X/6-311G(d,p) ซึ่งจะสามารถบอกความยากง่ายในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้ด้วย

### ผลและวิจารณ์

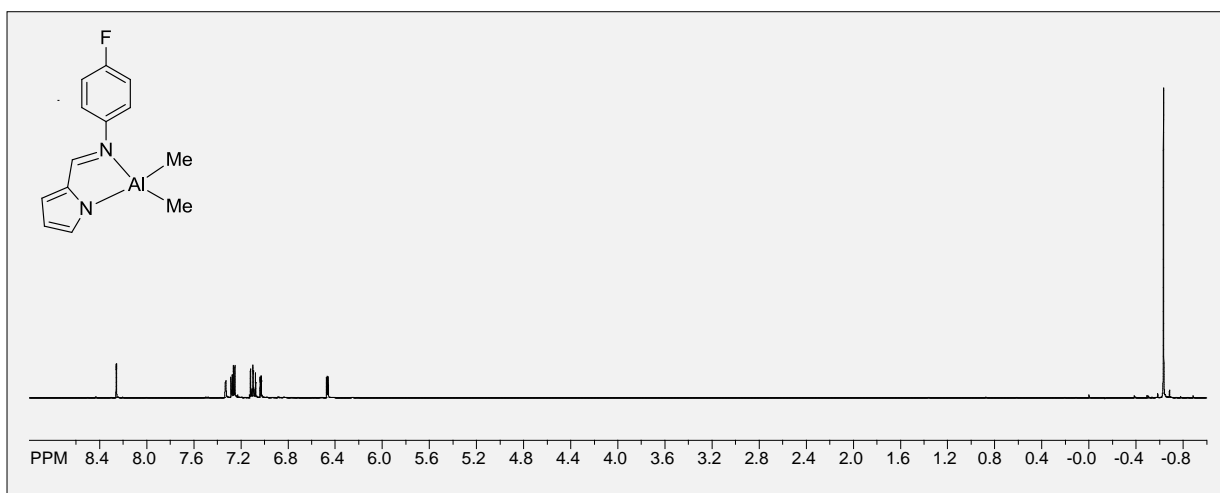
#### 1. การสังเคราะห์ลิแกนด์และตัวเร่งปฏิกิริยา

ลิแกนด์ชนิด pyrrolide-imine หมายเลข 1-6 สามารถสังเคราะห์ได้เป็นสำเร็จมีปริมาณสูง เมื่อนำลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยากับมาทำปฏิกิริยากับ trimethyl-aluminum (TMA) โดยมี อัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 1 ต่อ 1 ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) ได้เป็นผลสำเร็จ และเมื่อนำลิแกนด์มาทำปฏิกิริยาในอัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 2 ต่อ 1 ในโทลูอีนที่อุณหภูมิ 110 °C สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) ได้เป็นผลสำเร็จเช่นเดียวกัน รูปที่ 8-19 แสดง <sup>1</sup>H NMR สเปกตรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 12 ตัวที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยชิ้นนี้

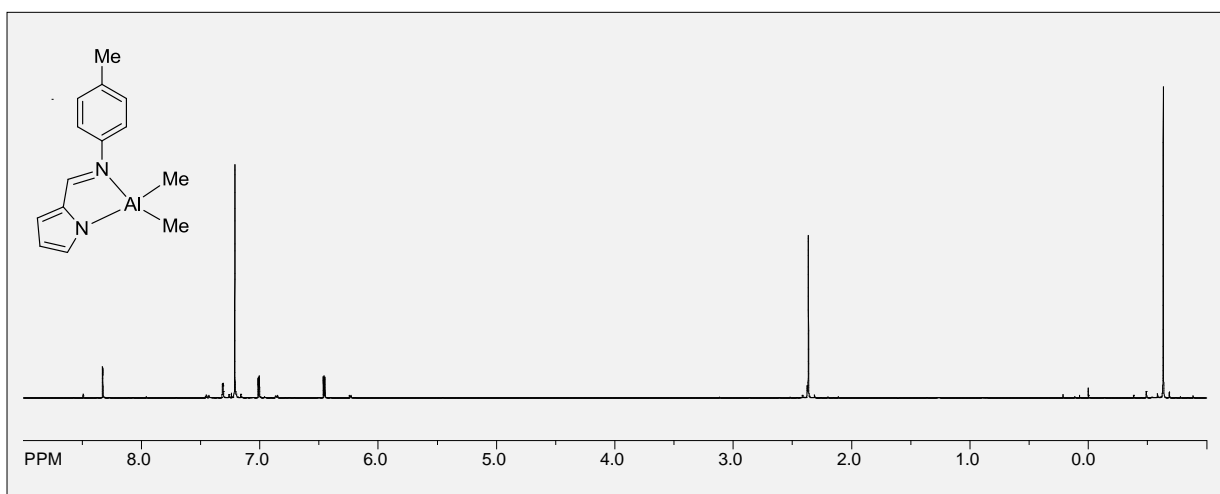
จากการทดลองยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) ต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเป็นการทำให้ลิแกนด์เข้าทำปฏิกิริยากับ TMA ทั้ง 2 หมู่ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) ซึ่งมีจำนวนลิแกนด์ที่เข้าทำปฏิกิริยาเพียง 1 หมู่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าจึงทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes มีความสามารถในการละลายต่ำในตัวทำละลายเฮกเซนที่อุณหภูมิห้องจึงสามารถทำการแยกให้บริสุทธิ์ได้โดยการล้างด้วยเฮกเซน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes สามารถละลายได้ดีในเฮกเซนที่อุณหภูมิห้องจึงต้องทำการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ (-20 °C) จึงจะแยกสารบริสุทธิ์ออกมาได้เป็นผลสำเร็จ



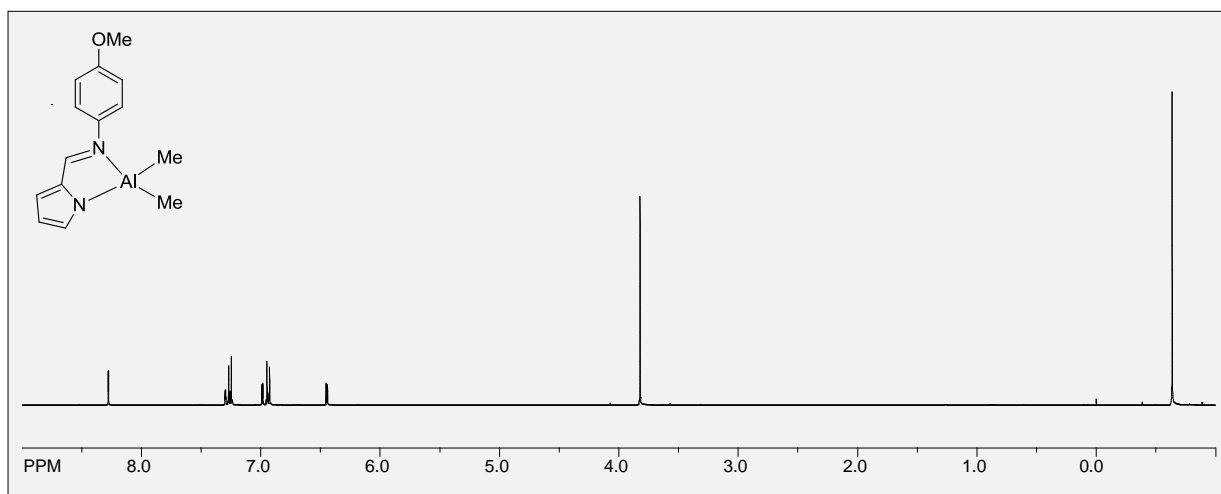
รูปที่ 8  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



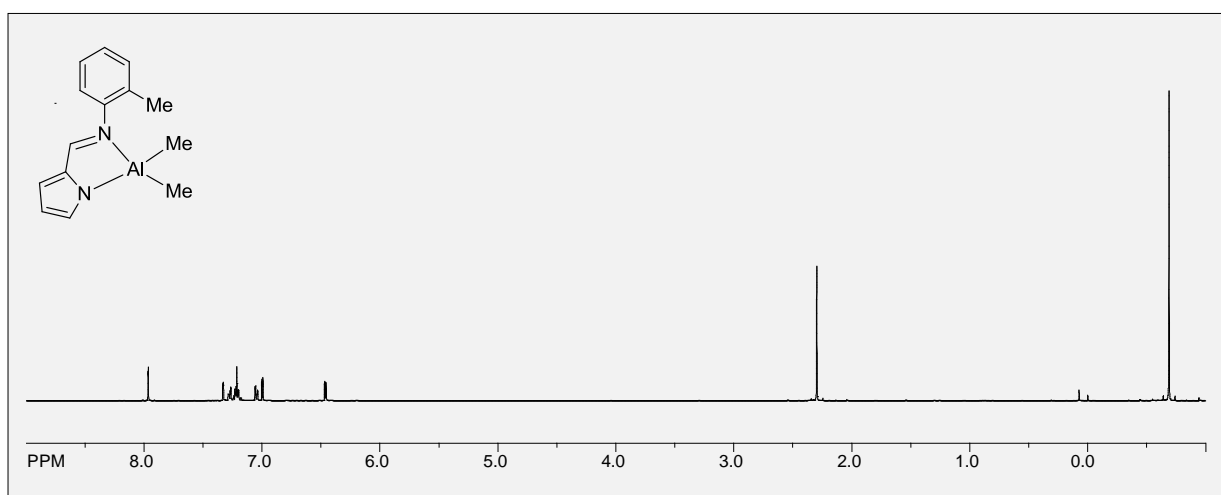
รูปที่ 9  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 2a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



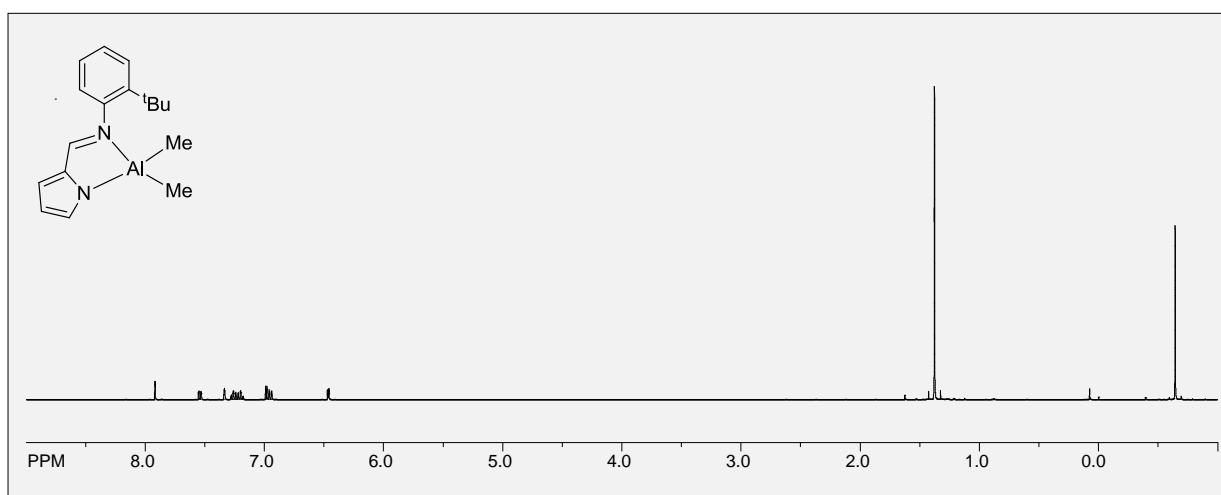
รูปที่ 10  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 3a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



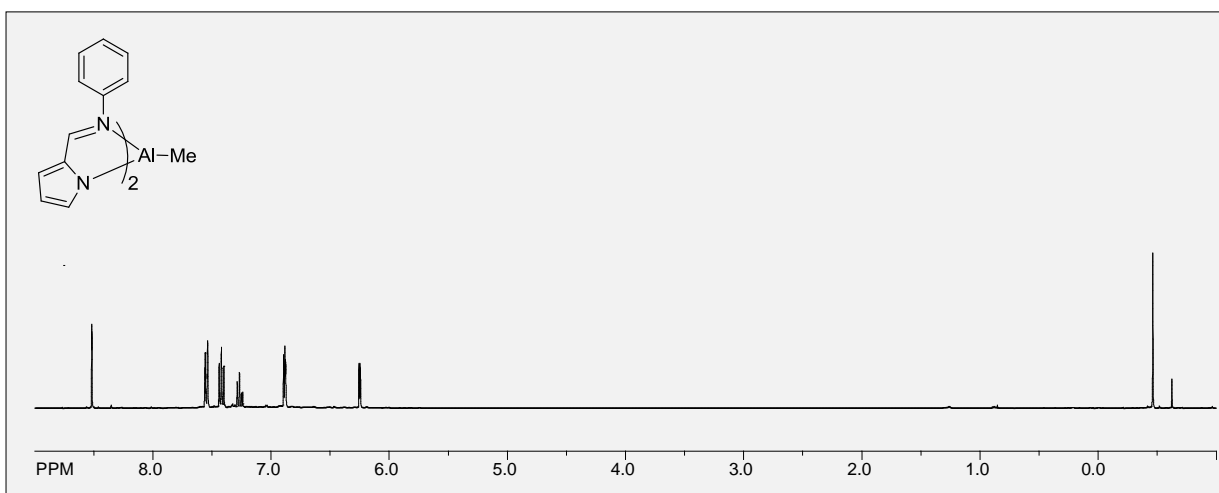
รูปที่ 11  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 4a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



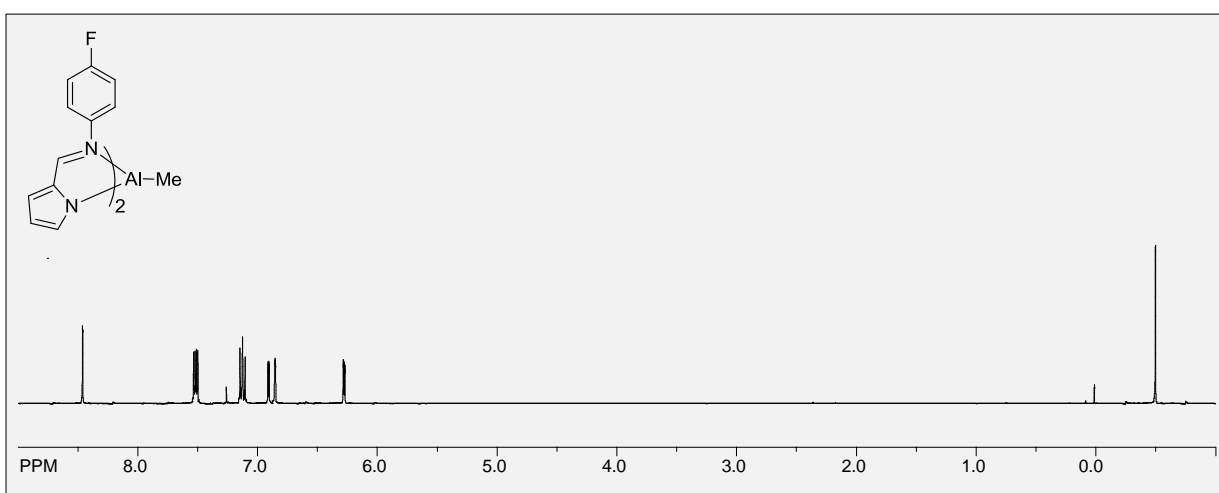
รูปที่ 12  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 5a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



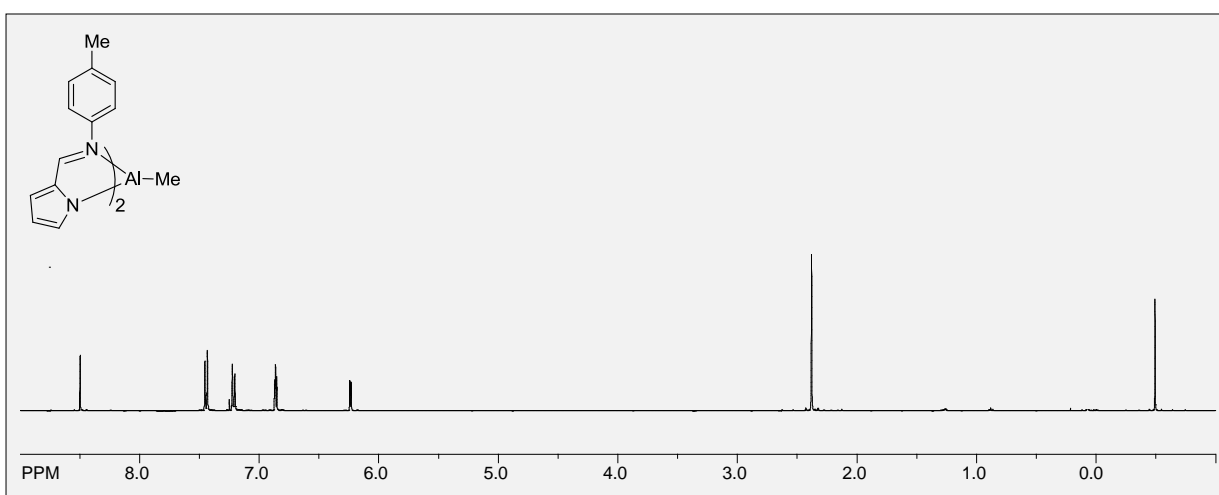
รูปที่ 13  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6a โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



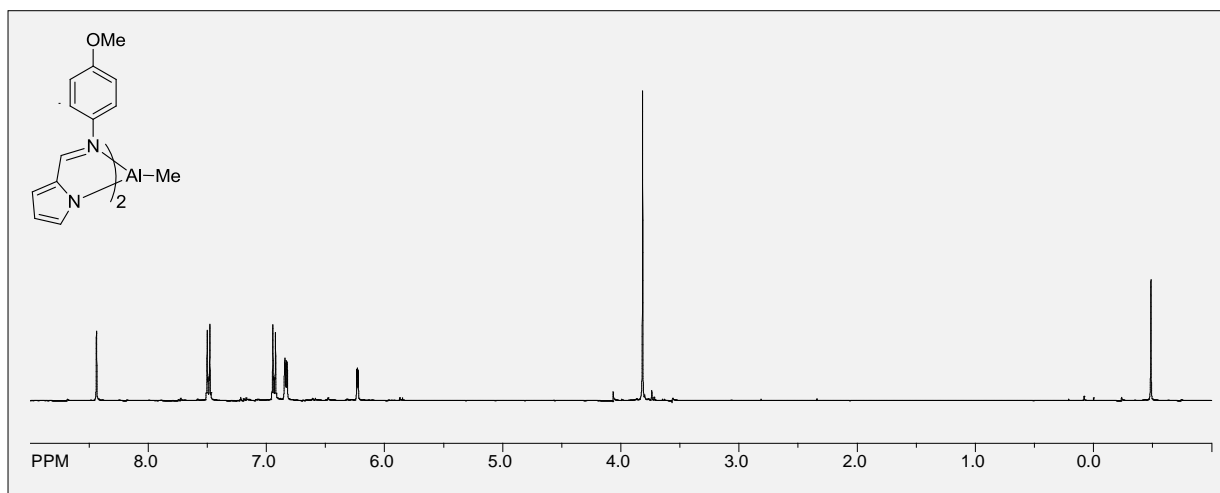
รูปที่ 14  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



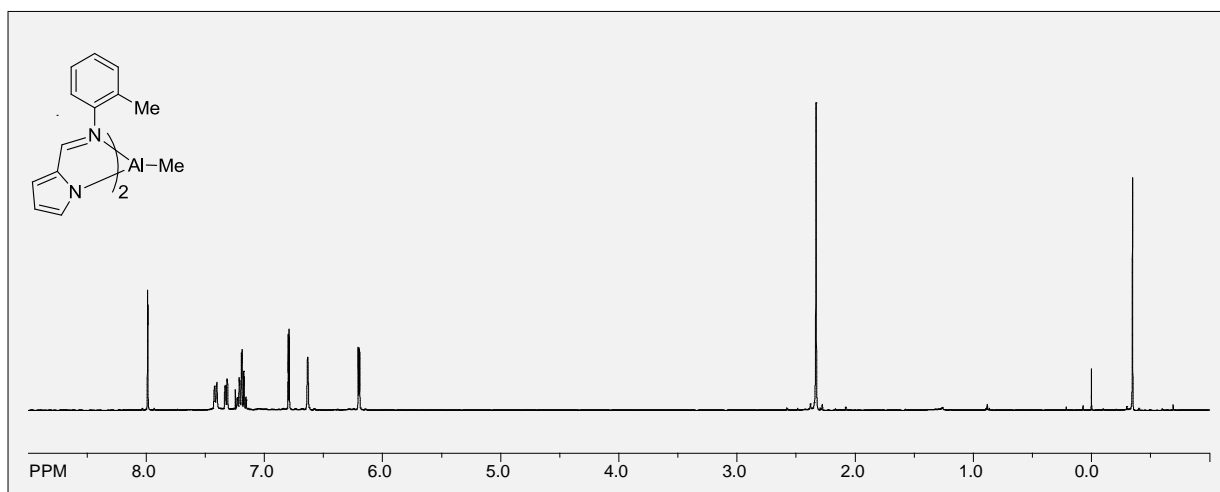
รูปที่ 15  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 2b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



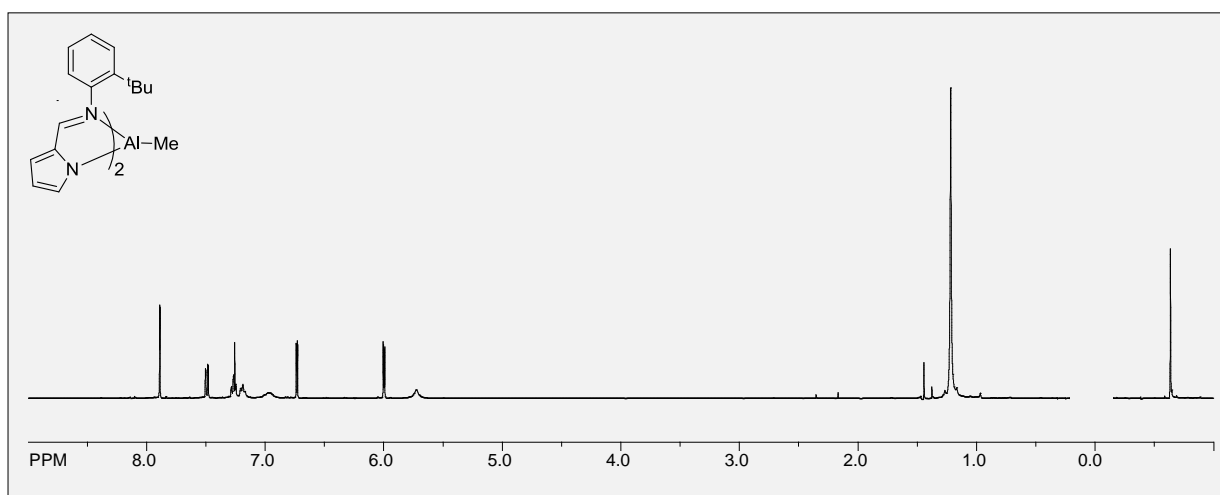
รูปที่ 16  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 3b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 17  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 4b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 18  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 5b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย

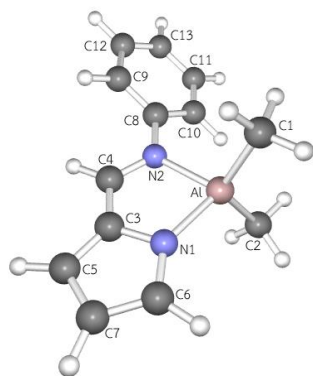


รูปที่ 19  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6b โดยมี  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลาย

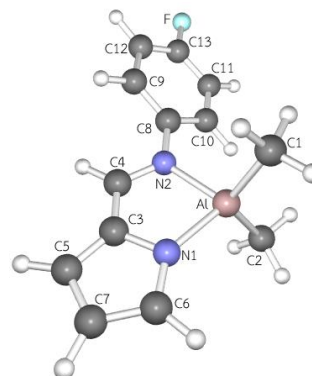
## 2. การศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัม

จากการสังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการและผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR และ  $^{13}\text{C}$  NMR ทำให้ทราบว่าเราสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ให้มีตำแหน่งเร่ง (initiating group) 1 และ 2 ตำแหน่งได้ โดยการปรับอัตราส่วนจำนวนโมลของลิแกนด์ต่อไตรเมทิลอลูมิเนียม (trimethyl aluminium, TMA) ซึ่งถ้าสังเคราะห์ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลเท่ากับ 1 ต่อ 1 ตัวเร่งที่ได้จะมีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง แต่ถ้าปรับอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1 ต่อ 2 จะได้ตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่งเพียง 1 ตำแหน่ง อย่างไรก็ตามการที่จะได้มาซึ่งโครงสร้างที่แน่นอนของตัวเร่งทั้งสองแบบนี้ต้องอาศัยเทคนิคการตกผลึกจนได้เป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) จึงจะสามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้างเชิงโมเลกุลของสารด้วยเทคนิค x-ray crystallography ได้ ทั้งนี้ต้องทำให้สารดังกล่าวมีความบริสุทธิ์สูงและต้องอาศัยความเชี่ยวชาญในการปรับสภาพระสมบูรณ์ผล เพื่อให้ได้ผลึกเชิงเดี่ยว เพื่อลดเวลาและค่าใช้จ่ายในกระบวนการดังกล่าว เราจึงได้นำความรู้เกี่ยวกับระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมมาช่วยในการศึกษาโครงสร้าง และทำนายความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ โดยเลือก M062X/6-311G(d,p) ซึ่งเป็นระเบียบวิธี density functional theory ที่ได้มีการพัฒนาให้มีความถูกต้องสูงมาใช้ในการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้

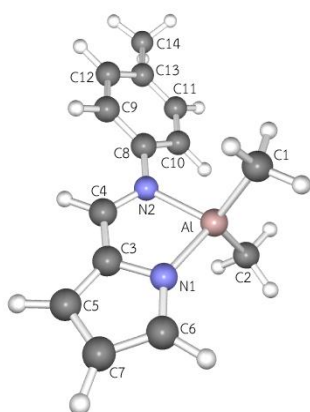
รูปที่ 20 เป็นโครงสร้างของตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่งเป็นหมู่เมทิล 2 ตำแหน่ง ขณะที่รูป 21 เป็นโครงสร้างของตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่งเพียง 1 ตำแหน่ง จากผลการคำนวณพบว่าอลูมิเนียมอะตอมกลางในตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a ซึ่งมีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b ซึ่งมีตำแหน่งเร่งเพียงตำแหน่งเดียวมีการจัดโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal) โดยมีดัชนีโครงสร้าง  $\tau$  อยู่ระหว่าง 0.62 ถึง 0.66 จากการคำนวณพลังงานการก่อเกิด (formation energy,  $\Delta E_f$ ) ที่สภาวะมาตรฐาน (อุณหภูมิ 25 °C และ ความดัน 1 บรรยากาศ) ต่อ 1 ลิแกนด์ก่อนหน้านี้ ด้วยระเบียบวิธี M052X/6-311+G(d,p) พบว่าตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง ( $\Delta E_f = -52$  ถึง  $-51$  kcal/mol) สามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าแบบที่มีตำแหน่งเร่งแบบ 1 ตำแหน่ง ( $\Delta E_f = -45$  ถึง  $-44$  kcal/mol) เนื่องจากมีผลของความเกะกะ (steric effect) จากลิแกนด์น้อยกว่า อย่างไรก็ตาม ถ้าเปรียบเทียบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่งน่าจะมีความว่องไวต่ำกว่าตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่งเพียง 1 ตำแหน่ง ทั้งนี้พิจารณาจากระยะพันธะ Al-CH<sub>3</sub> (ตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ) โดยถ้าความยาวพันธะน้อยแสดงว่าการแตกพันธะนี้จะเกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาก็จะต่ำ และเมื่อพิจารณาประจุของโลหะ Al ซึ่งเป็นตำแหน่งที่สารตั้งต้นแลกไทด์จะเข้าไปโคออร์ดิเนตด้วยแล้ว จะพบว่าอลูมิเนียมอะตอมกลางของตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง จะมีประจุน้อยกว่าตัวเร่งที่มีตำแหน่งเร่งเพียง 1 ตำแหน่ง



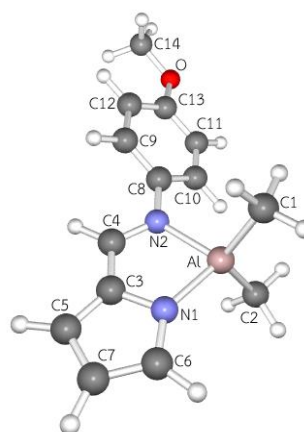
1a



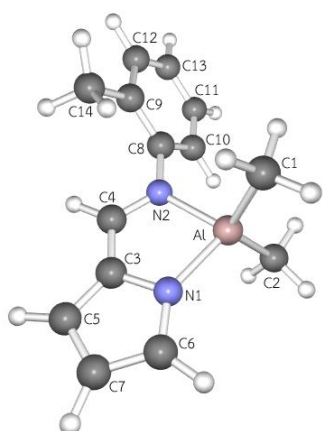
2a



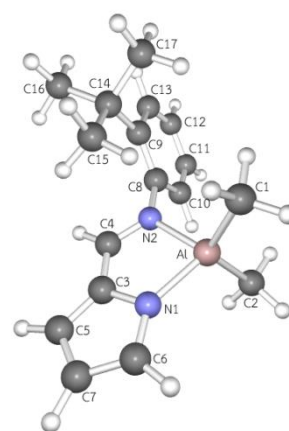
3a



4a



5a

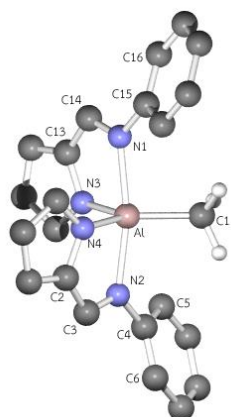


6a

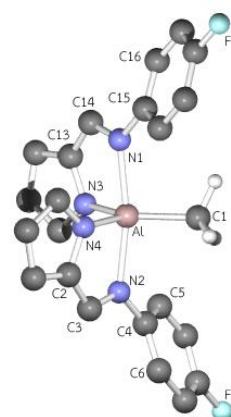
รูปที่ 22 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี M062X/6-311G(d,p)

**ตารางที่ 1** แสดงความยาวพันธะ (Å) มุมพันธะ (องศา) และประจุมัลติแกนของอะตอมออกซิเจน (|e|) ของ  
ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a

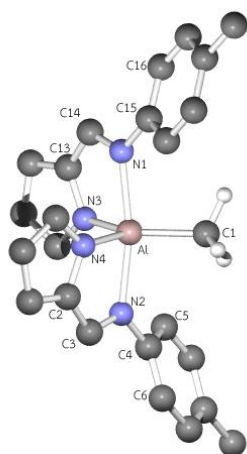
Parameters	1a	2a	3a	4a	5a	6a
Al-C1	1.958	1.958	1.959	1.959	1.961	1.963
Al-C2	1.964	1.964	1.964	1.964	1.961	1.963
Al-N1	1.938	1.938	1.938	1.938	1.942	1.940
Al-N2	2.002	2.003	2.002	2.001	1.993	1.994
N1-C3	1.384	1.384	1.383	1.383	1.384	1.383
C3-C4	1.412	1.412	1.413	1.415	1.414	1.417
C4-N2	1.306	1.306	1.305	1.304	1.303	1.299
N2-C8	1.414	1.413	1.414	1.415	1.422	1.430
<C1-Al-C2>	121.9	121.9	121.8	121.8	122.4	120.6
<C1-Al-N1>	113.9	113.9	113.9	113.8	113.0	115.1
<C1-Al-N2>	108.0	107.9	107.9	107.7	107.3	111.1
<C2-Al-N1>	112.0	112.2	112.1	112.3	113.2	112.3
<C2-Al-N2>	110.6	110.3	110.6	110.7	110.2	107.7
<C4-N2-C8-C9>	35.4	35.7	35.3	36.6	57.7	81.0
q(Al)	1.112	1.112	1.112	1.111	1.102	1.103



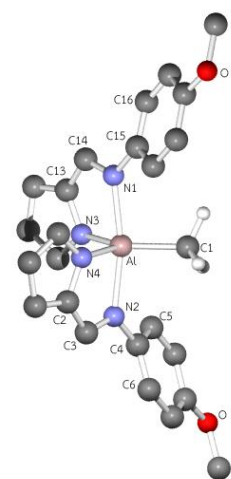
1b



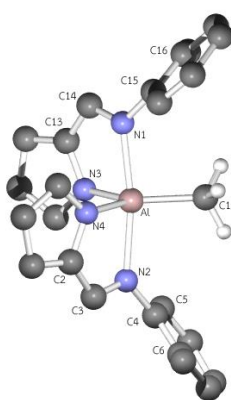
2b



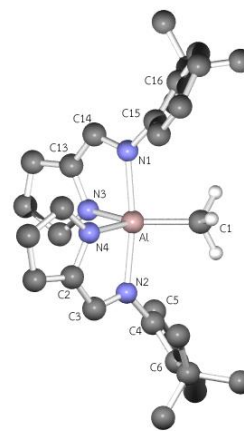
3b



4b



5b



6b

รูปที่ 23 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b ที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี M062X/6-311G(d,p)

ตารางที่ 2 แสดงความยาวพันธะ (Å) มุมพันธะ (องศา) ดัชนีโครงสร้าง  $\tau$  และประจุมัลติแกนของอะตอม  
อลูมิเนียม ( $|e|$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b

Parameters	1b	2b	3b	4b	5b	6b
Al-C1	1.966	1.966	1.967	1.967	1.983	1.972
Al-N1	2.109	2.105	2.108	2.107	2.143	2.085
Al-N2	2.102	2.102	2.096	2.101	2.088	2.078
Al-N3	1.931	1.929	1.931	1.931	1.926	1.942
Al-N4	1.931	1.930	1.930	1.930	1.919	1.946
N1-C14	1.300	1.300	1.301	1.298	1.298	1.294
N1-C15	1.412	1.412	1.411	1.413	1.413	1.418
C13-C14	1.417	1.417	1.416	1.419	1.417	1.420
C13-N3	1.380	1.380	1.379	1.379	1.377	1.380
N2-C3	1.299	1.300	1.299	1.298	1.296	1.295
N2-C4	1.411	1.411	1.412	1.412	1.417	1.420
C2-C3	1.417	1.417	1.419	1.419	1.421	1.420
C2-N4	1.380	1.380	1.380	1.379	1.380	1.380
<N1-Al-N2>	168.3	169.0	168.8	168.2	170.3	170.9
<N3-Al-N4>	105.3	105.5	105.5	105.7	101.4	97.4
<C1-Al-N1>	95.1	94.5	94.8	94.9	96.1	93.9
<C1-Al-N2>	96.6	96.5	96.4	96.9	93.6	95.2
<C1-Al-N3>	124.6	125.1	124.6	124.6	127.0	129.2
<C1-Al-N4>	130.2	129.4	129.9	129.7	131.5	133.5
<C3-N2-C4-C6>	25.8	26.1	25.1	24.9	54.8	54.8
<C14-N1-C15-C16>	27.2	28.9	28.1	27.9	49.4	53.2
$\tau$	0.64	0.66	0.65	0.64	0.65	0.62
$q(\text{Al})$	1.350	1.360	1.350	1.360	1.361	1.360

$$\tau = (\langle \text{N1-Al-N2} \rangle - \langle \text{C1-Al-N3} \rangle) / 60$$

$\tau = 0$  (พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม)

$\tau = 1$  (พีระมิดฐานสามเหลี่ยม)

### 3. การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของแลกไทด์

การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ *rac*-LA ทำได้โดยการผสม ตัวเร่งปฏิกิริยา benzyl alcohol และ *rac*-LA โดยมีอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1: 100 ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิ 70 °C โดยในขั้นแรก ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยา *in situ* alcoholysis กับ benzyl alcohol เพื่อเปลี่ยนหมู่ methyl ที่สร้างพันธะกับ อะตอมออกซิเจนเป็นหมู่ benzoxide ซึ่งทำหน้าที่เป็น initiating group หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงกับ *rac*-LA ต่อไป ตารางที่ 3 แสดงผลของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 12 ชนิด

ตารางที่ 3 ผลของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของ *rac*-LA โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 1a-6a และ 1b-6b

Entry	Complex	Time (h)	Conversion <sup>a</sup> (%)	$M_n$ (theory) <sup>b</sup>	$M_n$ <sup>c</sup>	$M_w$ <sup>c</sup>	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>	$P_r$ <sup>d</sup>	$P_m$ <sup>d</sup>
1	1a	8	86	12,395	19,785	22,855	1.16	0.49	0.51
2	1b	8	91	13,166	21,313	27,330	1.28	0.49	0.51
3	2a	8	92	13,260	21,296	26,510	1.24	0.46	0.54
4	2b	8	86	12,395	20,249	23,354	1.15	0.46	0.54
5	3a	8	90	12,972	20,074	24,228	1.21	0.47	0.53
6	3b	8	92	13,260	20,782	24,168	1.16	0.49	0.51
7	4a	8	90	12,972	20,784	24,431	1.18	0.48	0.52
8	4b	8	89	12,828	20,007	22,734	1.14	0.49	0.51
9	5a	8	84	12,107	16,913	20,075	1.19	0.41	0.59
10	5b	8	92	13,260	20,797	25,226	1.21	0.46	0.54
11	6a	8	58	8,359	10,264	10,922	1.06	0.57	0.43
12	6b	8	65	9,368	12,264	13,767	1.12	0.56	0.44

<sup>a</sup> ค่าร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์หาได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่ได้สัญญาณ <sup>1</sup>H NMR บริเวณ methine proton ของ LA และ PLA <sup>b</sup> หาได้จากการคำนวณโดยคิดจากผลคูณค่าร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ค่าร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 100 <sup>c</sup> หาได้จากการวัดโดยเครื่อง Gel Permeation Chromatograph (GPC) โดยมีพอลิสไตรีนที่ทราบน้ำหนักโมเลกุลแน่นอนเป็นสารมาตรฐานและมี THF เป็นตัวชะ (eluent) <sup>d</sup>  $P_m$  และ  $P_r$  คือความน่าจะเป็นในการเกิดพันธะระหว่างพอลิเมอร์แบบ *meso* และ *racemic* ตามลำดับ

จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 12 ตัวมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงกับ *rac*-LA ได้ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามที่ต้องการได้ และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ( $M_w/M_n < 1.21$ ) แต่จากผลการทดลองพบว่าน้ำหนักโมเลกุล  $M_n$  ที่รายงานในตารางที่ 3 มีค่าสูงกว่าค่าทางทฤษฎีทั้งนี้เนื่องจากการใช้สารมาตรฐานที่ทราบน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอนเป็นพอลิสไตรีนไม่ใช่พอลิแลกไทด์ ดังนั้นเพื่อที่จะได้น้ำหนักโมเลกุลที่ถูกต้องจึงต้องทำคูณปรับค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ด้วยค่า correction factor เท่ากับ 0.58 ตัวอย่างเช่น น้ำหนักโมเลกุล

ของ พอลิแลกไทด์ ( $M_n$ ) ที่ได้จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 19,785 เมื่อทำการคูณด้วยค่า correction factor จะมีค่าเท่ากับ 11,475 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎี ( $M_n(\text{theory}) = 12,395$ ) จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักตามที่ต้องการได้

เมื่อทำการเปรียบเทียบอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซไซนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 กลุ่ม นั่นคือ กลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) กับกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) พบว่าในระยะเวลาการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซไซนที่เท่ากันอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes จะช้ากว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes ตัวอย่างเช่น ร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a มีค่าเท่ากับ 86 (entry 1) ซึ่งมีค่าน้อยกว่าร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b ซึ่งมีค่าเท่ากับ 91 (entry 2) ซึ่งสามารถอธิบายจากการที่ความยาวพันธะระหว่างอะตอมอลูมิเนียมเนียมกับ methyl (Al-C1, ตารางที่ 2) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes มีค่ามากกว่าความยาวพันธะระหว่างอะตอมอลูมิเนียมเนียมกับ methyl (Al-C1, ตารางที่ 1) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า อีกทั้งเมื่อพิจารณาค่าประจุบวกบนอะตอมอลูมิเนียมเนียม ( $q(\text{Al})$ ) ในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตารางที่ 2) มีค่ามากกว่าค่าประจุบวกบนอะตอมอลูมิเนียมเนียม ( $q(\text{Al})$ ) ในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตารางที่ 1) ซึ่งผลของการมีประจุบวกมากกว่าทำให้มอนอเมอร์ตัวใหม่เข้ามาเกิดการ coordinate กับอะตอมอลูมิเนียมเนียมได้ดีขึ้น เป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าหมู่แทนที่บนวงเบนซีนในตำแหน่ง *para* ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา (entries 3-8) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีหมู่แทนที่บนวงเบนซีน (entries 1-2) ในขณะที่การมีหมู่แทนที่บนวงเบนซีนในตำแหน่ง *ortho* นั้นมีผลทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง (entries 9-12) โดยพบว่าเมื่อหมู่แทนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (จากหมู่ methyl เป็นหมู่ *tert-butyl*) จะทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ตัวอย่างเช่น ร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 5a มีค่าเท่ากับ 84 (entry 9) ซึ่งมีค่ามากกว่าร้อยละของการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6a ซึ่งมีค่าเท่ากับ 58 (entry 11) การที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลง อาจเนื่องมาจากการมีหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ทำให้การที่มอนอเมอร์เข้ามา coordinate กับโลหะอลูมิเนียมเนียมเกิดได้ยากขึ้นจึงเป็นผลให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาลดลง

สำหรับผลการศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์ (polymer microstructure) โดยอาศัยเทคนิค  $^1\text{H}$  homonuclear decoupled NMR spectroscopy พบว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีหมู่แทนที่และมีหมู่แทนที่บนตำแหน่ง *para* จะมีการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์เป็นแบบ atactic ( $P_r = 0.46-0.49$ , entries 1-8) นอกจากนี้พบว่า การมีหมู่แทนที่ methyl ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 5a และ 5b (entries 9-10) ไม่มีผล

ต่อการควบคุมการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบ atactic ในขณะที่การมีหมู่แทนที่ขนาดใหญ่ *tert-butyl* บนวงเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 6a และ 6b ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของพอลิเมอร์เป็นแบบ heterotactic bias ( $P_r = 0.57$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 6a (entry 11) และ  $P_r = 0.56$  สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 6b (entry 12))

### สรุปและเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ลิแกนด์ชนิด pyrrolide-imine (1-6) เป็นผลสำเร็จโดยมีปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้กับ trimethylaluminum (TMA) โดยมีอัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 1 ต่อ 1 ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง และตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างลิแกนด์ที่สังเคราะห์ได้กับ trimethylaluminum (TMA) โดยมีอัตราส่วนลิแกนด์ต่อ TMA เท่ากับ 2 ต่อ 1 ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง ได้เป็นผลสำเร็จ พร้อมทั้งยืนยันโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ทั้ง 12 ชนิดด้วยเทคนิคทาง NMR spectroscopy การศึกษาการจัดเรียงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัมพบว่า อะลูมิเนียมอะตอมกลางในตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a ซึ่งมีตำแหน่งเร่ง 2 ตำแหน่ง มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบทรงสี่หน้า (tetrahedral) ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b ซึ่งมีตำแหน่งเร่งเพียงตำแหน่งเดียวมีการจัดโครงสร้างเป็นแบบพีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal) โดยมีดัชนีโครงสร้าง  $\tau$  อยู่ระหว่าง 0.62 ถึง 0.66

การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแลกไทด์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ให้มึ่น้ำหนักโมเลกุลตามที่ต้องการและมีค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ เมื่อเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่าโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม four-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1a-6a) มีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากผลการศึกษาโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการคำนวณทางเคมีควอนตัมซึ่งพบว่าความยาวพันธะระหว่างอะลูมิเนียมและหมู่ methyl ของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม five-coordinated aluminum complexes (ตัวเร่งปฏิกิริยาหมายเลข 1b-6b) มีความยาวมากกว่า อีกทั้งประจุบวกบนอะตอมอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้มีค่ามากกว่าจึงเป็นผลให้มอนอเมอร์เข้ามา coordinate ได้ดีกว่า ส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่านั่นเอง

นอกจากนี้ยังพบว่าการมีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือจะทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาช้าลง โดยเมื่อหมู่แทนที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น จะ

ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลงมากขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามการมีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *para* บนวงเบนซีนกลับไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาแต่อย่างใด

อิทธิพลของหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยายังมีผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์โดยหมู่แทนที่ที่มีความเกะกะ (steric) เช่น *tert-butyl* มีผลทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นแบบ *heterotactic bias* ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีหมู่แทนที่บนวงเบนซีน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่แทนที่ในตำแหน่ง *para* บนวงเบนซีน รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่แทนที่เป็น *methyl* ในตำแหน่ง *ortho* บนวงเบนซีน จะไม่มีความสามารถในการควบคุมการจัดเรียงโครงสร้างระดับไมโครของสายโซ่พอลิเมอร์ เป็นผลให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็นแบบ *atactic*

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Williams, C.K.; Hillmyer, M.A. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 1-10.
- [2] Gandini, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491-9504.
- [3] Coates, G.W.; Hillmyer, M.A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7987-7989.
- [4] Morschbacker, A. *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 79-84.
- [5] *Sci. News. Phys. Chem.* **2008**, September 23.
- [6] Platel, R.H.; Hodgson, L.M.; Williams, C.K. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11-63.
- [7] Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117-132.
- [8] Penco, M.; Donetti, R.; Mendichi, R.; Ferruti, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1737-1745.
- [9] O'Keefe, B.J.; Hillmyer, M.A.; Tolman, W.B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215-2224.
- [10] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- [11] Kamber, N.E.; Jeong, W.; Waymouth, R.M.; Pratt, R.C.; Lohmeijer, B.G.G.; Hedrich, J.L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- [12] Pospiech, D.; Komber, H.; Jehnichen, D.; Haussler, L.; Eckstein, K.; Scheibner, H.; Janke, A.; Kricheldorf, H. R.; Petermann, O. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 439-446.
- [13] Ruckenstein, E.; Yuan, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1429-1434.
- [14] Kricheldorf, H. R.; Stricker, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1726-1733.
- [15] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Krempner, C. *Polyhedron* **2007**, *26*, 4436-4444.
- [16] Grafov, A.; Vuorinen, S.; Repo, T.; Kemell, M.; Nieger, M.; Leskela, M. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3797-3805.

- [17] Chmura, A. J.; Chuck, C. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Bull, S. D.; Mahon, M. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2280–2283.
- [18] Simic, V.; Pensec, S.; Spassky, N. *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 109–121.
- [19] O’Keefe, B. J.; Breyfogle, L. E.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4384–4393.
- [20] Wang, X.; Liao, K.; Quan, D.; Wu, Q. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4611–4617.
- [21] Stolt, M.; Krasowska, K.; Rutkowska, M.; Janik, H.; Rosling, A.; Sodergard, A. *Polym. Int.* **2005**, *54*, 362–368.
- [22] McGuinness, D. S.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; Steed, J. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3798–3803.
- [23] Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; Navarro-Llobet, D.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4321–4322.
- [24] O’Keefe, B. J.; Monnier, S. M.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 339–340.
- [25] Stolt, M.; Sodergard, A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6412–6417.
- [26] Russell, S. K.; Gamble, C. L.; Gibbins, K. J.; Juhl, K. C. S.; Mitchell, W. S.; Tumas, A. J.; Hofmeister, G. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10336–10340.
- [27] Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F.; Johnson, A. F.; Khunkamchoo, P.; Roberts, S. L.; Wong, S. S. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7250–7257.
- [28] Gregson, C. K. A.; Gibson, V. C.; Long, N. J.; Marshall, E. L.; Oxford, P. J.; White, A. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7410–7411.
- [29] Gendler, S.; Segal, S.; Goldberg, I.; Goldschmidt, Z.; Kol, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4783–4790.
- [30] Chmura, A. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F. *Dalton Trans.* **2006**, 887–889.
- [31] Atkinson, R. C. J.; Gerry, K.; Gibson, V. C.; Long, N. J.; Marshall, E. L.; West, L. J. *Organometallics* **2006**, *26*, 316–320.
- [32] Kim, Y.; Verkade, J. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 2395–2399.
- [33] Kim, Y.; Jnaneshwara, G. K.; Verkade, J. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1437–1447.
- [34] Lee, J.; Kim, Y.; Do, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7701–7703.
- [35] Chmura, A. J.; Cousins, D. M.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Lunn, M. D.; Mahon, M. F. *Dalton Trans.* **2008**, 1437–1443.

- [36] Tsai, Y.-H.; Lin, C.-H.; Lin, C.-C.; Ko, B.-T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4927–4936.
- [37] Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832–4846.
- [38] Huang, Y.; Hung, W.-C.; Liao, M.-Y.; Tsai, T.-E.; Peng, Y.-L.; Lin, C.-C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2318–2329.
- [39] Hung, W.-C.; Lin, C.-C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 728–734.
- [40] Wu, J.; Chen, Y.-Z.; Hung, W.-C.; Lin, C.-C. *Organometallics* **2008**, *27*, 4970–4978.
- [41] Tang, H.-Y.; Chen, H.-Y.; Huang, J.-H.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8855–8860.
- [42] Sanchez-Barba, L. F.; Garc\_es, A.; Fajardo, M.; Alonso-Moreno, C.; Fernandez-Baeza, J.; Otero, A.; Antinolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sanchez, A.; Lopez-Solera, M. I. *Organometallics* **2007**, *26*, 6403–6411.
- [43] Lian, B.; Thomas, C. M.; Casagrande, O. L., Jr.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3817–3824.
- [44] Sanchez-Barba, L. F.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1012–1020.
- [45] Wu, J.-C.; Huang, B.-H.; Hsueh, M.-L.; Lai, S.-L.; Lin, C.-C. *Polymer* **2005**, *46*, 9784–9792.
- [46] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–8010.
- [47] Yu, T.-L.; Wu, C.-C.; Chen, C.-C.; Huang, B.-H.; Wu, J.; Lin, C.-C. *Polymer* **2005**, *46*, 5909–5917.
- [48] Ejfler, J.; Michal, K.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P. *Dalton Trans.* **2005**, 2047–2050.
- [49] Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570–578.
- [50] Chisholm, M. H.; Phomphrai, K. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 121–125.
- [51] Du, H.; Velders, A. H.; Dijkstra, P. J.; Sun, J.; Zhong, Z.; Chen, X.; Feijen, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9836–9845.
- [52] Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellicchia, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6056–6062.
- [53] Alaaeddine, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2009**, *28*, 1469–1475.
- [54] Du, H.; Velders, A. H.; Dijkstra, P. J.; Zhong, Z.; Chen, X.; Feijen, J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1058–1066.
- [55] Bouyahyi, M.; Grunova, E.; Marquet, N.; Kirillov, E.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Organometallics* **2008**, *27*, 5815–5825.
- [56] Iwasa, N.; Fujiki, M.; Nomura, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *292*, 67–75.

- [57] Zhang, C.; Wang, Z.-X. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3151–3158.
- [58] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Quisenberry, K. T.; Zhou, Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2613–2624.
- [59] Wu, J.; Pan, X.; Tang, N.; Lin, C.-C. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 5040–5046.
- [60] Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433–4451.
- [61] Du, H.; Pang, X.; Yu, H.; Zhuang, X.; Chen, X.; Cui, D.; Wang, X.; Jing, X. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1904–1913.
- [62] Tang, Z.; Gibson, V. C. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 150–155.
- [63] Tang, Z.; Pang, X.; Sun, J.; Du, H.; Chen, X.; Wang, X.; Jing, X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4932–4938.
- [64] Tang, Z.; Yang, Y.; Pang, X.; Hu, J.; Chen, X.; Hu, N.; Jing, X. *J. App. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 102–108.
- [65] Ma, H.; Melillo, G.; Oliva, L.; Spaniol, T. P.; Englert, U.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2005**, 721–727.
- [66] Doherty, S.; Errington, R. J.; Housley, N.; Clegg, W. *Organometallics* **2004**, *23*, 2382–2388.
- [67] Tang, Z.; Chen, X.; Pang, X.; Yang, Y.; Zhang, X.; Jing, X. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 965–970.
- [68] Li, H.; Wang, C.; Bai, F.; Yue, J.; Woo, H.-G. *Organometallics* **2004**, *23*, 1411–1415.
- [69] Hornnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688–2689.
- [70] Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291–11298.
- [71] Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510–4513.
- [72] Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938–5939.
- [73] Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4072–4073.
- [74] Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552–1553.
- [75] Cameron, P. A.; Jhurry, D.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Williams, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 616–618.
- [76] Zhong, Z.; Schneiderbauer, S.; Dijkstra, P. J.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Polym. Bull.* **2003**, *51*, 175–182.
- [77] Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Richers, C. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3521–3523.
- [78] Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3493–3502.
- [79] Chen, H.-Y.; Tang, H.-Y.; Lin, C.-C. *Polymer* **2007**, *48*, 2257–2262.

- [80] Chen, H.-Y.; Zhang, J.; Lin, C.-C.; Reibenspies, J. H.; Miller, S. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1038–1040.
- [81] Hsueh, M.-L.; Huang, B.-H.; Wu, J.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9482–9487.
- [82] Borner, J.; Flörke, U.; Huber, K.; Döring, A.; Kuckling, D.; Herres-Pawlis, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362–2376.
- [83] Jones, M. D.; Davidson, M. G.; Keir, C. G.; Hughes, L. M.; Mahon, M. F.; Apperley, D. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 635–642.
- [84] Labourdette, G.; Lee, D. J.; Patrick, B. O.; Ezhova, M. B.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 1309–1319.
- [85] Hung, W.-C.; Huang, Y.; Lin, C.-C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6466–6476.
- [86] Borner, J.; Herres-Pawlis, S.; Flörke, U.; Huber, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [87] Bunge, S. D.; Lance, J. M.; Bertke, J. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 6320–6328.
- [88] Chen, C.-T.; Chen, C.-Y.; Huang, C.-A.; Chen, M.-T.; Peng, K.-F. *Dalton Trans.* **2007**, 4073–4078.
- [89] Chen, H.-Y.; Tang, H.-Y.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3745–3752.
- [90] Jensen, T. R.; Schaller, C. P.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5881–5891.
- [91] Bukhaltsev, E.; Frish, L.; Cohen, Y.; Vigalok, A. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5123–5126.
- [92] Chen, H.-Y.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5400–5405.
- [93] Che, C.-M.; Huang, J.-S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 97–113.
- [94] Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350–11359.
- [95] Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4694–4702.
- [96] Williams, C. K.; Brooks, N. R.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Chem. Commun.* **2002**, 2132–2133.
- [97] Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785–2794.
- [98] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Zhen, H.; Huffman, J. C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051–5054.
- [99] Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229–3238.
- [100] Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Phomphrai, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222–224.

- [101] Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583–11584.
- [102] Jensen, T. R.; Breyfogle, L. E.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Chem. Commun.* **2004**, 2504–2505.
- [103] Labourdette, G.; Lee, D. J.; Patrick, B. O.; Ezhova, M. B.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, *28*, 1309–1319.
- [104] Douglas, A. F.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2290–2293.
- [105] Peckermann, I.; Kapelski, A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5526–5534.
- [106] Pietrangelo, A.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Chem. Commun.* **2009**, 2736–2737.
- [107] Kobayashi, K.; Sumitomo, H.; Itoigawa, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 906–908.
- [108] Tsuji, H.; Ikada, Y. *Polymer* **1999**, *40*, 6699–6708.
- [109] Sarasua, J.-R.; Prud'homme, R. E.; Wisniewski, M.; Le Borgne, A.; Spassky, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3895–3905.
- [110] Spinu, M.; Jackson, C.; Keating, M. Y. *J. Macromol. Sci., Pure, Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1497–1530.

---

<sup>(1)</sup> (ภาษาไทย) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ภาษาอังกฤษ) *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University*

<sup>(2)</sup> (ภาษาไทย) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ภาษาอังกฤษ) *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University*