

Abstract

Project Code :MRG5580036

Project Title :Copper(II) Complexes Featuring “Click” Ligands as Efficient ARGET ATRP Catalysts

Investigator : Preeyanuch Sangtrirutnugul, Kritdikul Wised, Purmpoon Maisopa, Nisalak Trongsirawat, Pramuan Tangboriboonrat, and Vichai Reutrakul

E-mail Address :preeyanuch.san@mahidol.ac.th

Project Period :2 July 2012 – 12 June 2014 (2 years)

The tripodal “click” compound, tris(4-trimethylsilylmethyl-1,2,3-triazolylmethyl)amine (TTTA), was prepared and investigated as a ligand for copper-catalyzed single electron transfer-living radical polymerization (SET-LRP) of methyl methacrylate (MMA). Bulk polymerizations catalyzed by $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2/\text{TTTA}$ with the molar ratio of $[\text{MMA}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{CuBr}_2]_0/[\text{TTTA}]_0 = 200/2/1/1$ and a $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2 \text{ Cu}^0$ sheet afforded fast and well-controlled polymerization (76% conversion with $M_w/M_n = 1.19$ after 3.5 h). Higher amounts of added air generally gave slower polymerizations although the M_w/M_n values remained narrow (<1.3) even when the polymerization was carried out under aerobic conditions. Decreasing initial concentrations of the catalyst system $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2/\text{TTTA}$ or polymerization temperatures also resulted in slower polymerizations and yielded polymers with broader dispersity. Kinetic studies at the temperature range of $40\text{--}90^\circ\text{C}$ revealed the apparent activation energy (E_a) of 22.6 kJ/mol.

Keywords :SET-LRP; copper catalyst; triazole ligand; activation energy; kinetics

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5580036

หัวข้อโครงการ : สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์ “คลิก” สำหรับเร่งปฏิกิริยาเรดิคัล พอลิเมอร์ไรเซชัน

ชื่อนักวิจัย : ปรียานุช แสงไทรรัตน์กุลกฤตกุล วิเศษเพิ่มพูน ใหม่โสภานิสาลักษณ์ ตรงศิริวัฒน์
ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ และ วิชัย รุ่งตระกูล

E-mail Address : preeyanuch.san@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 กรกฎาคม 2555 – 12 มิถุนายน 2557 (2 ปี)

สารประกอบไตรโพรดอล “คลิก” tris(4-trimethylsilylmethyl-1,2,3-triazolylmethyl)amine (TTTA) ถูกเตรียมและนำมาศึกษาเป็นลิแกนด์ของคอปเปอร์ สำหรับการเร่งปฏิกิริยา single electron transfer-living radical polymerization (SET-LRP) ของเมทิล เมทาคริเลต (MMA) ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันใน MMA ด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2/\text{TTTA}$ เมื่อใช้อัตราส่วนของ $[\text{MMA}]_0/[\text{EBiB}]_0/[\text{CuBr}_2]_0/[\text{TTTA}]_0$ เท่ากับ 200/2/1/1 และแผ่นทองแดง (Cu^0) ขนาด 1.0x1.0 ตารางเซนติเมตร ให้ปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว และ ควบคุมการเกิดปฏิกิริยาได้ดี โดยหลังจาก 3.5 ชั่วโมง MMA ถูกใช้ไปร้อยละ 76 และ PMMA ที่ได้มีค่าดัชนีการกระจายตัว (M_w/M_n) ของพอลิเมอร์เท่ากับ 1.19 ปริมาณของอากาศที่เติมเข้าไปในระบบ ทำให้การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันช้าลง แต่ยังคงให้ค่า M_w/M_n ที่แคบ (<1.3) ถึงแม้ว่าปฏิกิริยาจะทำภายใต้อากาศ การลดความเข้มข้นเริ่มต้นของ $\text{Cu}^0/\text{CuBr}_2/\text{TTTA}$ หรือ อุณหภูมิปฏิกิริยา ส่งผลให้พอลิเมอร์ไรเซชันเกิดช้าลงเช่นกัน และยังให้พอลิเมอร์ที่มีค่าดัชนีการกระจายตัวกว้าง การศึกษาทางจลนศาสตร์ในช่วงอุณหภูมิ 40–90 องศาเซลเซียส ให้ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 22.6 กิโลจูล/โมล

คำหลัก : SET-LRP; ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์; ลิแกนด์ไตรเอโซล; พลังงานกระตุ้น; จลนศาสตร์