

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E42105

THEORETICAL STUDIES OF THE RING-OPENING POLYMERIZATION  
OF  $\epsilon$ -CAPROLACTONE INITIATED BY TIN(II) ALKOXIDES

CHANCHAI SATTAYANON

MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL  
CHIANG MAI UNIVERSITY  
APRIL 2011

b00256165

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E42105

**THEORETICAL STUDIES OF THE RING-OPENING POLYMERIZATION  
OF  $\epsilon$ -CAPROLACTONE INITIATED BY TIN(II) ALKOXIDES**



**CHANCHAI SATTAYANON**

**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN  
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMISTRY**

**THE GRADUATE SCHOOL  
CHIANG MAI UNIVERSITY**

**APRIL 2011**

## ACKNOWLEDGEMENTS

The word “finally is done” should be getting along well with this situation. Without support and inspiration, this thesis may not be completed.

As the first essential part of grateful words, I would like to thank Dr. Nawee Kungwan, my thesis advisor, for his kind and encouragement passing through all the problems and obstacles. Warm guidance and instruction from him made me feel relieved. I also truly thank my co-advisor, Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom for suggestion and spending her time advising my work. I am also sincerely thankful to Asst. Prof. Dr. Puttinan Meepowpan for fruitful discussion in details of mechanism.

Loads of gratefulness is dedicated to Asst. Prof. Dr. Thawalrat Ratanadachanakin from Mae Jo University for serving on my thesis examination as a chairperson and proofreading my thesis.

Nonetheless, these words of thanks must also go to people in my research group: Mr. Rathawat Daengngern, one of my best friends who always supports and helps me, Mr. Thanisorn Yakhantip, Ms. Tammarat Piansawan and all members at Computational Simulation and Modeling Laboratory (CSML) for their sharing knowledge and new ideas, participation and friendship. The time with you all was so fun and gave me strength to carry on. As never be forgotten, I am sincerely thankful to all friends who are working in the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University.

Next full-hearted thank goes to all teachers at Walailak University for their excellent guidance, constant encouragement and also offering me the opportunity to

study in an exciting field of science, especially, in sensation of computational chemistry filed.

For graduate fellowship support, I really thank to the Center of Excellent for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Department of Chemistry, Faculty of Science and the Graduate School of Chiang Mai University. This work is also supported by Biomedical Polymers Technology Unit for usefully experimental results and the University of Utah for their remote computational facilities.

My biggest gratitude word gives to my lovely family: my parents, my brother and my relatives. Their love and tenderness are flawless. Their support and cheering are precious. Many words of thanks are not enough to express my deepest gratitude to them.

Finally, I would like to acknowledge and say “Thank you” again to everybody who concerns with my life for their valuable supports. The word “Keep working hard!” should be getting along well in the future.

Chanchai Sattayanon

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

### บทคัดย่อ

## E 42105

การคำนวณทางเคมีควอนตัมด้วยทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นกับเบสิคเซตแบบผสมถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอปไซลอนแคโพรแลกโทนที่ริเริ่มโดยทิน (II) แอลคอกไซค์ เมื่อหมู่แอลคิลคือ นอร์มอล-บิวทิล ไอโซ-บิวทิล เทอเทียรี-บิวทิล นอร์มอล-เฮกซิล และนอร์มอล-ออกทิล ข้อมูลจากการคำนวณ (โครงสร้าง พลังงานและความถี่การสั่น) สันนิษฐานกลไกปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน-อินเสิร์ตชันที่ริเริ่มโดยทิน (II) แอลคอกไซค์กับสองสถานะแทรนซิชัน และหกขั้นตอนของปฏิกิริยาก่อนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง การโคออร์ดิเนชันระหว่างคลอรีนไปยังศูนย์กลางของโลหะทิน (II) นำไปสู่ความเป็นนิวคลีโอไฟล์บนหมู่คาร์บอนิลของแคโพรแลกโทน ตามด้วยการแลกเปลี่ยนแรงยึดเหนี่ยวภายใน โมเลกุลของลิแกนด์แอลคอกไซค์ และการอินเสิร์ตชันของมอนอเมอร์จะสำเร็จโดยการเปิดวงของแคโพรแลกโทนผ่านการแตกพันธะเอซิล-ออกซิเจน ค่าพลังงานสัมพัทธ์ในทุกจุดสถานะบนการดำเนินไปของปฏิกิริยาถูกคำนวณจากค่าพลังงานศักย์พื้นผิว จากแผนภาพพลังงานแสดงให้เห็นว่าตัวริเริ่มทุกตัวเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อนและมีขั้นกำหนดปฏิกิริยาคือการเข้าจับกันด้วยแรงนิวคลีโอไฟล์บนทิน (II) แอลคอกไซค์กับหมู่คาร์บอนิลคาร์บอนของแคโพรแลกโทนที่สถานะแทรนซิชันลำดับหนึ่ง และทิน (II) แอลคอกไซค์ที่มีหมู่แอลคิลเป็นนอร์มอล-บิวทิลมีค่าพลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วที่สุดภายใต้สภาวะเดียวกัน เนื่องจากความระเกะระกะที่น้อยที่สุดและความยาวลิแกนด์ที่สั้นที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับหมู่แอลคิลอื่นๆ ทำให้คุณสมบัติอิเล็กทรอนิกส์และความระเกะระกะของมอนอเมอร์กระทบต่อค่าพลังงานด้านการเกิดปฏิกิริยา ข้อมูลทางอิเล็กทรอนิกส์และโครงสร้างของสถานะแทรนซิชันบนการดำเนินไปของปฏิกิริยาถูกนำมาใช้คำนวณค่าคงที่อัตราโดยทฤษฎีสถานะแทรนซิชันด้วยโปรแกรมเดอะเรท ทั้งนี้ค่าคงที่อัตรา

**E 42105**

ของทุกตัวริเริ่มปฏิกิริยาซึ่งได้จากการคำนวณให้ผลสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการทดลอง  
การศึกษาครั้งนี้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงที่ริเริ่ม  
โดยทิน (II) แอลคอกไซด์และตัวริเริ่มโลหะอื่นๆ

<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

**E 42105**

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.

**TABLE OF CONTENTS**

	<b>Page</b>
<b>Acknowledgements</b>	iii
<b>Abstract in Thai</b>	v
<b>Abstract in English</b>	vii
<b>List of Tables</b>	xii
<b>List of Figures</b>	xiii
<b>Abbreviations and Symbols</b>	xvi
<b>Chapter I Introduction</b>	1
1.1. Biodegradable polymers	1
1.1.1. Background	1
1.1.2. The definition of biodegradable polymers	3
1.1.3. Degradation mechanism of biodegradable polymer	4
1.1.4. Aliphatic polyester as biodegradable polymer	6
1.2. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)	8
1.2.1. Property of poly( $\epsilon$ -caprolactone)	8
1.2.2. Ring-opening polymerization of poly( $\epsilon$ -caprolactone)	9
1.2.3. Degradation phenomena and application of poly( $\epsilon$ -caprolactone)	13
1.3. Theoretical study survey of this thesis	15
1.4. Thesis objectives	18

<b>Chapter II</b>	<b>Methodology: Model of chemistry</b>	20
2.1.	Quantum chemistry Study	22
2.1.1.	Background of quantum chemical calculation	22
2.1.1.1.	Schrödinger equation	23
2.1.1.2.	Born-Oppenheimer approximation	24
2.1.2.	<i>Ab initio</i> method	26
2.1.2.1.	Hatree-Fock approximation	26
2.1.3.	Density functional theory	28
2.1.3.1.	Hohenberg-Khon theorems	28
2.1.3.2.	Khon-Sham equations	29
2.1.3.3.	B3LYP model	30
2.1.4.	Basis set function	30
2.2.	Chemical kinetics study	32
2.2.1.	Background of chemical kinetics	32
2.2.2.	Transition State Theory	34
2.2.3.	TheRate program	37
2.3.	Computational techniques	38
2.3.1.	Method level/basis set calculation	39
2.3.2.	Geometry calculation	40
2.3.3.	Vibrational frequency calculation	41
2.3.4.	Reaction energy calculation	42
2.3.5.	Rate constant calculation	43
2.3.6.	Natural bond orbital calculation	43

<b>Chapter III Results and Discussion</b>	45
3.1. Geometry optimization	46
3.1.1. Structure Mechanism analysis	46
3.1.2. Natural bond orbital charge analysis	56
3.1.3. Molecular orbital band gap analysis	60
3.1.4. Intrinsic reaction coordination analysis	61
3.2. Energy minimization	62
3.3. Kinetics rate reaction	71
<b>Chapter IV Conclusion</b>	74
<b>References</b>	76
<b>Appendices</b>	83
<b>Appendix A</b> Key words in route section of gaussian03 program used in this calculation	84
<b>Appendix B</b> The details of gaussian basis set order form used in this calculation	85
<b>Appendix C</b> Presentations in international conferences concerned with this thesis	86
<b>Curriculum Vitae</b>	95

**LIST OF TABLES**

<b>Table</b>		<b>Page</b>
3.1	The relative energy comparison of all state in ROP of CL initiated by tin(II) alkoxide series	68
3.2	The theoretical and experimental rate coefficient of all initiators	71

## LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Scheme of polymer classification	2
1.2	Simple hydrolysis of aliphatic polyester	6
1.3	The classification and example of polyesters	7
1.4	The structures and properties of $\epsilon$ -caprolactone (CL) and PCL	9
1.5	Principle reaction of PCL synthesizing	10
1.6	The coordination-insertion mechanism for the ROP of a cyclic ester using the $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$ as initiator/co-initiator and alkoxide formation (old mechanism)	12
1.7	Scheme of new purpose mechanism for ROP of CL initiated by tin(II) alkoxide	13
1.8	The enzyme degradation of PCL	14
2.1	Genealogy of quantum chemical models	23
2.2	Overview of computing step	39
2.3	The structures of five target initiators used in this study	41
3.1	The structural mechanism in each state of ROP of CL initiated by tin(II) alkoxides using in this calculation	46
3.2	ROP mechanism of CL initiated with $\text{Sn}(n\text{-OBut})_2$ . Bond lengths are in Å and energies formation are in $\text{kcal mol}^{-1}$	49
3.3	ROP mechanism of CL initiated with $\text{Sn}(n\text{-OHex})_2$ . Bond lengths are	51

	in Å and energies formation are in kcal mol <sup>-1</sup>	
3.4	ROP mechanism of CL initiated with Sn( <i>n</i> -OOct) <sub>2</sub> . Bond lengths are in Å and energies formation are in kcal mol <sup>-1</sup>	52
3.5	ROP mechanism of CL initiated with Sn( <i>i</i> -OBut) <sub>2</sub> . Bond lengths are in Å and energies formation are in kcal mol <sup>-1</sup>	53
3.6	ROP mechanism of CL initiated with Sn( <i>t</i> -OBut) <sub>2</sub> . Bond lengths are in Å and energies formation are in kcal mol <sup>-1</sup>	54
3.7	NBO charges of selected atoms involved in the reaction intermediates in the ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OBut) <sub>2</sub>	57
3.8	NBO charges of selected atoms involved in the reaction intermediates in the ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OHex) <sub>2</sub>	58
3.9	NBO charges of selected atoms involved in the reaction intermediates in the ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OOct) <sub>2</sub>	58
3.10	NBO charges of selected atoms involved in the reaction intermediates in the ROP of CL initiated by Sn( <i>i</i> -OBut) <sub>2</sub>	59
3.11	NBO charges of selected atoms involved in the reaction intermediates in the ROP of CL initiated by Sn( <i>t</i> -OBut) <sub>2</sub>	59
3.12	The energy differences of HOMO-LUMO band gap of each initiators	60
3.13	The IRC results of tin(II)- <i>n</i> -butoxide at <b>TS1</b> step	61
3.14	Relative energy profile for ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OBut) <sub>2</sub> , calculated at B3LYP method	63
3.15	Relative energy profile for ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OHex) <sub>2</sub> , calculated at B3LYP method	64

3.16	Relative energy profile for ROP of CL initiated by Sn( <i>n</i> -OOct) <sub>2</sub> , calculated at B3LYP method	65
3.17	Relative energy profile for ROP of CL initiated by Sn( <i>i</i> -OBut) <sub>2</sub> , calculated at B3LYP method	66
3.18	Relative energy profile for ROP of CL initiated by Sn( <i>t</i> -OBut) <sub>2</sub> , calculated at B3LYP method	67
3.19	The combination of relative energy of all reactions in ROP of CL initiated by tin(II) alkoxide series	70
3.20	The rate coefficient of all reaction in ROP of CL initiated by tin(II) alkoxide series, calculated at 120 °C	72

**ABBREVIATIONS AND SYMBOLS**

MW	molecular weight
g/mol	Unit: gram per mole
ASTM	The American society for testing of materials
ISO	The international standards organization
ROP	Ring-opening polymerization
PBS	Polybutylene succinate
PCL	Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Poly(caprolactone)
PHA	Polyhydroxyalkanoates
PLA	Poly(lactide), Poly(lactic acid)
LL	L-lactide
DL	D-lactide
DLL	D,L-lactide
CL	$\epsilon$ -caprolactone
FDA	Food and Drug Administration
MALDI-TOF	Matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry
DXO	1,5-dioxepan-2-one
TS1	Transition state 1
Int1	Intermediate 1
TS2	Transition state 2

Int2	Intermediate 2
QM	Quantum mechanics
$\Psi$	Wave function
$\hat{H}$	Hamiltonian
$E$	Total energy
BOA	Born-Oppenheimer approximation
PES	Potential energy surface
$Z_A, Z_B$	Nuclear charges
$M_A$	Mass of nucleus $A$
$R_{AB}$	Distance between nuclei $A$ and $B$
$r_{ij}$	Distance between electrons $i$ and $j$
$r_{iA}$	Distance between electron $i$ and nuclei $A$
$\epsilon_0$	Permittivity of free space
$\hbar$	Planck constant
$\psi$	Wavefunction associated with solving the electron part
$\chi$	Wavefunction associated with nuclear motion
HF	Hartree-Fock
SCF	Self-consistent field
$\hat{h}^F$	Hartree-Fock operator
$\alpha, \beta$	Electron spin
$\psi_A, \psi_B$	Wavefunction of $A$ and $B$
$\chi_1(x_1)$	Position and spin of the singular electron
CI	Configuration interaction

MCSCF	Multireference configuration self-consistency field
DFT	Density functional theory
MP2	Second order Møller–Plesset perturbation
$\rho(r)$	Electron density
$E_{T, V, U}[\rho]$	T: Kinetics, V: Potential and U: External energy respectively
$E_{xc}$	Exchange-correlation energy
$V_{xc}$	Exchange-correlation potential
LDA	local density approximation
B3LYP	Becke's three parameters and Lee-Yang-Parr correlation function
ECP	Electron core potential
VTZ2P	Valence triple zeta with polarization function
cc-pVNZ	Correlation-consistent polarized split-valence N-zeta When N= D: double-zeta, T: triple-zeta
k	Rate constant
$E_a$	Activation energy
R	Gas constant
T, $T$	Temperature
TST	Transition state theory
MEP	Minimum energy path
$k_B$	Boltzmann's constant
$h$	Planck's constant
$\Delta V^\ddagger$	Classical barrier height

$Q, q$	partition functions
$m$	Molecular mass
$V$	Volume
$I$	Moments of inertia
$\sigma$	Rotational symmetry number
$\nu_i$	Vibrational frequencies
HO	Harmonic oscillator
$g_i$	The degeneracy of the $i^{\text{th}}$ electronic state
TheRate	THEoretical RATEs program
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
NBO	Natural bond orbital
ZPE	Zero point energy
NPA	Natural population analysis
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
$\text{kcal.mol}^{-1}$	Kilocalorie per mole
Å	Angstrom
°	Degree
eV	Electron volt