

<b>Thesis Title</b>	Synthesis and Characterisation of Some Novel Tin(II) Alkoxides for Use as Initiators in the Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Esters	
<b>Author</b>	Miss Pimpanitpa Kunthadong	
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>	Dr. Robert Molloy	Chairperson
	Dr. Winita Punyodom	Member
	Dr. Puttinan Meepowpan	Member

### ABSTRACT

In this research project, the synthesis and characterisation of some novel tin(II) alkoxides ( $\text{Sn}(\text{OR})_2$ ) for use as initiators in the ring-opening polymerisation of L-lactide (LL) and  $\epsilon$ -caprolactone (CL) were studied. The  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  synthesized were tin(II) *n*-propoxide ( $\text{Sn}(n\text{-OPr})_2$ ), tin(II) *iso*-propoxide ( $\text{Sn}(iso\text{-OPr})_2$ ), tin(II) *n*-butoxide ( $\text{Sn}(n\text{-OBU})_2$ ) and tin(II) *tert*-butoxide ( $\text{Sn}(tert\text{-OBU})_2$ ). This was achieved via the reactions between anhydrous tin(II) chloride, the respective alcohols and triethylamine. The  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  products obtained were characterised by a range of analytical techniques combining together spectroscopy (IR, Raman and  $^1\text{H-NMR}$ ) and thermal analysis (DSC and TGA). The main problem with the  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  products was their difficult solubility in organic solvents. This was due to their molecular

aggregation in the solid state. The efficiencies of the four Sn(OR)<sub>2</sub> compounds as initiators in the ring-opening polymerisation LL and CL were evaluated and compared. Polymerisations were carried out in bulk at 120 °C for 72 hrs using Sn(OR)<sub>2</sub> initiator concentrations ranging from 0.005-0.400 mol %. The molecular weights of the poly(L-lactide) (PLL) and poly(ε-caprolactone) (PCL) products were characterised by dilute-solution viscometry and GPC. For all four of the initiators, the results showed that, under same conditions used, an initiator concentration of 0.02 mol % gave the highest  $\bar{M}_v$  values from dilute-solution viscometry (PLL in the range of 3.8-5.0 x 10<sup>4</sup>, PCL in the range of 5.0-8.0 x 10<sup>4</sup>). Lower initiator concentrations gave lower  $\bar{M}_v$  values, slower reaction rates and higher residual monomer concentrations in the crude polymer. Comparing the efficiencies of the four initiators, in the case of LL polymerization, Sn(*n*-OPr)<sub>2</sub>, Sn(*iso*-OPr)<sub>2</sub> and Sn(*n*-OBu)<sub>2</sub> gave similar  $\bar{M}_v$  values. In contrast, Sn(*tert*-OBu)<sub>2</sub> gave a lower  $\bar{M}_v$  which appeared to be due to its lower solubility in the LL monomer. In the case of CL polymerisation, the  $\bar{M}_v$  values from dilute-solution viscometry suggested that the tin(II) butoxides were more reactive than the propoxides due to their greater solubility in the CL monomer. Overall, it appeared that Sn(*n*-OBu)<sub>2</sub> at a concentration of 0.02 mol% was the most efficient initiator for the polymerisation of LL and CL in terms of combining a fast reaction with a high molecular weight product. Although the Sn(OR)<sub>2</sub> compounds were effective as initiators, their slow and incomplete solubility in the monomer remains a problem which needs to be resolved.

**ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์**

การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของทิน(II)อัลคอกไซด์ใหม่บางชนิดสำหรับใช้เป็นสารริเริ่มในการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของไซคลิกเอสเตอร์

**ผู้เขียน**

นางสาวพิมพ์นิภา กันทาตง

**ปริญญา**

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)

**คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์**

ดร. โรเบิร์ต มอลลอย	ประธานกรรมการ
ดร. วินิตา บุญโยคม	กรรมการ
ดร. พุฒินันท์ มีเผ่าพันธ์	กรรมการ

**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของทิน(II) อัลคอกไซด์ ( $\text{Sn}(\text{OR})_2$ ) ใหม่บางชนิดเพื่อใช้เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของแอลแลคไทด์ (LL) และแอปซิลอน-คาโพรแลคโตน (CL)  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ที่สังเคราะห์ได้แก่ ทิน(II) นอร์มอล-โพรพอกไซด์ ( $\text{Sn}(n\text{-OPr})_2$ ) ทิน(II)ไอโซ-โพรพอกไซด์ ( $\text{Sn}(iso\text{-OPr})_2$ ) ทิน(II) นอร์มอล-บิวทอกไซด์ ( $\text{Sn}(n\text{-OBu})_2$ ) และ ทิน(II) เทอร์เชียรี-บิวทอกไซด์ ( $\text{Sn}(tert\text{-OBu})_2$ ) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮดริสทิน(II)คลอไรด์ แอลกอฮอล์และไตรเอทิลเอมีน การหาลักษณะเฉพาะของ  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ทำได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายวิธีร่วมกันคือ วิธีทางสเปกโทรสโกปี (ไออาร์ รามาน และโปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์) และการวิเคราะห์ทางความร้อน (ดีเอสซี และทีจีเอ) ปัญหาหลักของ  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ที่สังเคราะห์ได้คือละลายได้ยากในตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากการรวมตัวกันของโมเลกุลในสถานะของแข็ง ได้ทำการหาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ทั้ง 4 ชนิด ในการริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของ LL และ CL การพอลิเมอไรเซชันทำแบบบัลค์ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  ที่มีความเข้มข้นระหว่าง 0.005-0.400 โมลเปอร์เซ็นต์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา หาน้ำหนักโมเลกุลของผลผลิต

พอลิ(แอล-แลคไทด์) (PLL) และพอลิ(แอปซิลอน-คาโปรแลคโตน) (PCL) ทำโดยการวัดความหนืดของสารละลายเจือจางและจีพีซี จากผลการวิเคราะห์โดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 4 ตัวภายใต้สภาวะการทดลองเดียวกันพบว่าที่ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยา 0.02 โมลเปอร์เซ็นต์ทำให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ( $\bar{M}_v$ ) สูงที่สุด (PLL อยู่ในช่วง  $3.8-5.0 \times 10^4$  และ PCL อยู่ในช่วง  $5.0-8.0 \times 10^4$ ) เมื่อความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าจะได้ค่า  $\bar{M}_v$  ตกลงและอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าและมีปริมาณมอนอเมอร์ที่เหลือในพอลิเมอร์มากกว่า เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 4 ชนิดพบว่าในกรณีของพอลิเอโรเซชันของ LL นั้น  $\text{Sn}(n\text{-OPr})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{iso-OPr})_2$  และ  $\text{Sn}(n\text{-OBu})_2$  ให้ค่า  $\bar{M}_v$  ที่ใกล้เคียงกัน ในทางตรงข้ามกับ  $\text{Sn}(\text{tert-OBu})_2$  ให้ค่า  $\bar{M}_v$  ที่น้อยกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากการที่  $\text{Sn}(\text{tert-OBu})_2$  สามารถละลายใน LL มอนอเมอร์ได้น้อยกว่า ในกรณีของพอลิเอโรเซชันของ CL ค่า  $\bar{M}_v$  จากการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง แสดงให้เห็นว่าทิน(II) บิวทอกไซด์มีความว่องไวมากกว่าทิน(II) โพรพอกไซด์เนื่องจากละลายใน CL มอนอเมอร์ได้ดีกว่า โดยรวมแล้วแสดงให้เห็นว่า  $\text{Sn}(n\text{-OBu})_2$  ที่ความเข้มข้น 0.02 โมลเปอร์เซ็นต์เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุด สำหรับพอลิเอโรเซชันของ LL และ CL โดยพิจารณาจากการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วและให้น้ำหนักโมเลกุลสูงถึงแม้ว่าสารประกอบ  $\text{Sn}(\text{OR})_2$  จะมีประสิทธิภาพในการเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา แต่การที่ละลายในมอนอเมอร์ได้ช้าและละลายได้ไม่สมบูรณ์ ยังเป็นปัญหาที่ต้องทำการแก้ไขต่อไป