

การสังเคราะห์พอลิเอปซิลอน-คาโพรแลคโตนแบบวงโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนดีบุก(II)

Synthesis of Cyclic Poly (ϵ -caprolactone) Using Tin(II) Complex

ทัศนารณ์ อึ้งพิชตะกุล (Thasanaporn Ungpittagul)* ดร.กัมภีร์ พรหมพราย (Dr.Khamphree Phomphrai)**

บทคัดย่อ

จากปัญหามลพิษทางสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้นจากขยะพลาสติกที่เพิ่มมากขึ้นในปัจจุบันทำให้นักวิจัยสนใจสังเคราะห์และพัฒนาพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองทางชีวภาพเพื่อเป็นวัสดุทดแทนและแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในปัจจุบัน โครงสร้างชนิดหนึ่งที่น่าสนใจคือพอลิเมอร์แบบวงเนื่องจากมีคุณสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างไปจากแบบเส้น ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของเอปซิลอน-คาโพรแลคโตน จากผลการวิจัยพบว่าสามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของดีบุก(II) ที่มีลิแกนด์ชิฟเบสและหมู่ฟังก์ชันเป็นไฮดรอกซิลได้และสารประกอบนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้อย่างมีประสิทธิภาพได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอปซิลอน-คาโพรแลคโตนแบบวง

ABSTRACT

Nowadays, a biodegradable polymer has been extensively used in various fields for decreasing plastic waste. Many researches have reported several polymer architectures and their synthetic methods. Cyclic structure is one of the most interesting structures due to their different physical properties compared to linear structure. In this study, we focused on the design of the catalyst for ring-expansion polymerization of ϵ -caprolactone. Tin(II) complexes supported by Schiff's base ligand containing thiol functional group was synthesized and shown to be effective for the controlled polymerization giving cyclic poly(ϵ -caprolactone).

คำสำคัญ: พอลิเอปซิลอน-คาโพรแลคโตนแบบวง สารประกอบเชิงซ้อนดีบุก(II)

Key Words: Cyclic poly (ϵ -caprolactone), Tin(II) complex

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอินทรีย์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

บทนำ

การบริโภคพลาสติกหรือพอลิเมอร์ที่เพิ่มมากขึ้นในปัจจุบันก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ย่อยสลายได้ยากเมื่อสะสมเป็นเวลานานจะทำให้เกิดปัญหาขยะมูลฝอยและการกำจัดขยะพลาสติกโดยวิธีการฝังกลบและวิธีการเผาทำให้เกิดปัญหาหมอกพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จากปัญหาดังกล่าวทำให้นักวิจัยสนใจที่จะสังเคราะห์และพัฒนาพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองทางชีวภาพ (biodegradable polymer) ในปัจจุบันมีพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองทางชีวภาพยกตัวอย่างเช่น พอลิเอปซิลอน-คาโพรแลคโตน (PCL) ได้รับความสนใจศึกษาอย่างกว้างขวางในด้านการแพทย์ เกษษกรรม และสิ่งแวดล้อม (Tian et al., 2012) เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีคุณสมบัติทางชีวภาพที่สำคัญคือสามารถเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) และไม่เป็นพิษ (Burt et al., 1999) ซึ่งพอลิเอปซิลอน-คาโพรแลคโตนสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Dijkstra et al., 2011)

ในปัจจุบันมีการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์โครงสร้างต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น แบบเส้น แบบกิ่งก้าน แบบดาว และแบบวงกลม เป็นต้น และการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ได้รับความสนใจศึกษาและพัฒนาจากนักวิจัยเป็นจำนวนมาก เนื่องจากพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างต่างกันจะมีคุณสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันออกไป (Sant et al., 2008) ซึ่งโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ที่ได้รับความสนใจเป็นพิเศษคือโครงสร้างแบบวง เนื่องจากพอลิเอสเทอร์แบบวงไม่มีหมู่แทนที่ปลายสายโซ่ (end group) จึงทำให้มีคุณสมบัติแตกต่างจากพอลิเมอร์แบบเส้นที่มีมวลโมเลกุลเท่ากัน ยกตัวอย่างเช่น ความหนาแน่น, ความหนืด, และอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ เป็นต้น

(Pangilinan, Advincula, 2014) นอกจากนี้ Nasongkla et al. (2009) ได้ศึกษาประสิทธิภาพของพอลิเมอร์แบบวงเปรียบเทียบกับแบบเส้นที่มีมวลโมเลกุลเท่ากันในระบบนำส่งยาเผยให้เห็นว่าพอลิเมอร์แบบวงสามารถอยู่ในกระแสเลือดได้ยาวนานกว่าแบบเส้น นำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพในการรักษาโรค อย่างไรก็ตามที่ผ่านมามีงานวิจัยจำนวนน้อยที่รายงานเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์แบบวงที่มีประสิทธิภาพในการควบคุมปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมในขณะนี้คือ การใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขยายวง (ring expansion polymerization) ปฏิกิริยานี้เกี่ยวข้องกับ การแทรกมอนอเมอร์ลงไปในตัวเริ่มต้นแบบวง (cyclic initiator) เพื่อขยายวงของพอลิเมอร์ ซึ่งข้อดีของวิธีนี้คือในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไม่จำกัดเฉพาะแต่ในสถานะที่ต้องเจือจางสูง จึงสามารถผลิตพอลิเมอร์ได้ในปริมาณมาก อีกทั้งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะรักษาโครงสร้างแบบวงคงไว้ตลอด ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์แบบวงบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามวิธีนี้จำเป็นต้องมีการออกแบบตัวเริ่มต้นแบบวงที่มีลักษณะเฉพาะ เพื่อควบคุมการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Laurent, Grayson, 2009)

จากงานวิจัยของ Jeong et al. (2007) ได้รายงานว่าเฮเทอโรไซคลิก คาร์บีน (N-heterocyclic carbene) สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขยายวงทั้งแลคโตนและแลคไทด์หลายชนิดได้อย่างรวดเร็วในตัวทำละลายอินทรีย์โดยที่เฮเทอโรไซคลิก คาร์บีนจะเริ่มต้นเปิดวงของมอนอเมอร์ที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลเกิดเป็นสวิตเทอร์ไอออนิก (Zwitterionic) ซึ่งที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์นั้นจะมีตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (active chain) เพื่อทำหน้าที่เปิดวงของมอนอเมอร์ต่อไปเรื่อยๆ ส่วนในขั้นตอนการปิดวงนั้น จะเกิดผ่านปฏิกิริยาแบค-ไบติง (back-biting reaction) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอสเทอร์แบบวงค่อนข้างบริสุทธิ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีค่าการกระจายตัวของน้ำหนักพอลิเมอร์อยู่ในช่วงแคบ (narrow dispersities) ต่อมางานวิจัยของ Phomphrai et al. (2011) และ

Piromjitpong et al. (2012) ได้ออกแบบสารประกอบโลหะดีบุก (II) เชิงซ้อนให้มีหลักการงานคล้ายกับคาร์บิน โดยอาศัยยอเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของโลหะดีบุก (II) เพื่อทำหน้าที่เริ่มต้นเปิดวงของแลคไทด์และแอปซิลอน-คาโพรแลคโตนด้วยวิธีการหลอมเหลวนำไปสู่พอลิเอสเทอร์แบบวง ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ด้วยวิธีการหลอมเหลวจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาระบบนี้สามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ปริมาณมากได้และมีลักษณะที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย และจากงานวิจัยของ Weil et al. (2012) ได้รายงานว่สารประกอบเชิงซ้อนอลูมิเนียมสามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแลคไทด์ให้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแลคไทด์แบบวง ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีลักษณะคล้ายคลึงกับกรับบ์คะตะลิสต์ (Grubb's catalyst) ที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของไซโคลออกทีน ซึ่งข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือสามารถนำมาใช้ได้ทั้งแบบวิธีใช้สารละลายและวิธีหลอมเหลว

ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ออกแบบเริ่มต้นแบบวงระบบใหม่เพื่อใช้สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแอปซิลอน-คาโพรแลคโตน ตัวเริ่มต้นแบบวงนี้ประกอบไปด้วยโลหะดีบุก(II) ซึ่งเป็นโลหะที่มีความซอฟต์ (soft metal) และลิแกนด์ในกลุ่มชิฟเบส (Schiff's base) ที่มีหมู่เริ่มต้นด้านข้างเป็นอะตอมซัลเฟอร์ซึ่งเป็นอะตอมที่มีความซอฟต์ (soft sidearm ligand) ด้วยเช่นกันเป็นองค์ประกอบดังรูปที่ 1 ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มต้น (initiator) และช่วยส่งเสริมให้พอลิเอสเทอร์เกิดการปิดวงได้อย่างรวดเร็ว (rapid cyclization)

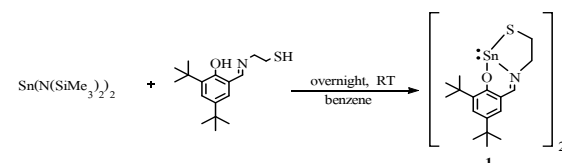
วัตถุประสงค์งานวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแอปซิลอน-คาโพรแลคโตนโดยใช้สารประกอบโลหะดีบุก(II) ที่มีลิแกนด์เป็นกลุ่มชิฟเบสและมีหมู่เริ่มต้นด้านข้างเป็นองค์ประกอบเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา

วิธีการวิจัย

การสังเคราะห์และวิเคราะห์หาคุณลักษณะของสารประกอบเชิงซ้อน 1

สารประกอบโลหะเชิงซ้อน 1 สามารถสังเคราะห์ได้โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (0.2172 g, 0.5 mmol) และลิแกนด์กลุ่มชิฟเบส (0.1450 g, 0.5 mmol) ในตัวทำละลายเบนซีน 20 mL ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของอาร์กอนดังแสดงในสมการ รูปที่ 1 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการระเหยตัวทำละลายออกภายใต้สูญญากาศที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเฮกเซนและทำการกรองเอาตัวทำละลายออกโดยใช้แคนูลาซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกทำให้แห้งภายใต้สูญญากาศที่อุณหภูมิห้องจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นของแข็งสีเหลืองซึ่งสามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน 1 ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และการวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN Analyzer) เพื่อหาปริมาณองค์ประกอบของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อน 1

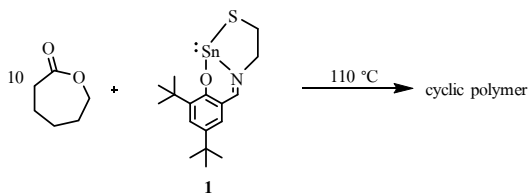


รูปที่ 1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 1

การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแอปซิลอน-คาโพรแลคโตนโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน 1

พอลิแอปซิลอน-คาโพรแลคโตนสังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงด้วยวิธีการหลอมเหลว โดยใช้แอปซิลอน-คาโพรแลคโตนมอนอเมอร์และสารประกอบเชิงซ้อน 1 เพื่อใช้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาในอัตราส่วนมอนอเมอร์ : ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา คือ 10:1 ที่อุณหภูมิ 110 °C ภายใต้บรรยากาศของ

อาร์กอน สมการการเตรียมแสดงดังรูป 2 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำพอลิเมอร์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) เพื่อใช้คำนวณหาร้อยละของผลผลิตและตรวจสอบหาหมู่แทนที่ปลายสายโซ่ (end group) ของพอลิเมอร์แบบเส้นในผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังยืนยันโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ที่เตรียมได้โดยการวิเคราะห์หมู่แทนที่ที่ปลายสายโซ่ด้วยแมสสเปกโตรสโกปี (Mass spectroscopy)



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของ แอปซิลอน-คาโปรแลคโตน โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน 1

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์หาร้อยละปริมาณของธาตุคาร์บอนไฮโดรเจน และไนโตรเจนของสารประกอบเชิงซ้อน 1

C ₁₇ H ₂₅ NOSSn	ร้อยละปริมาณของธาตุแต่ละชนิด		
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ออกซิเจน
ทางทฤษฎี	49.78	6.14	3.07
การทดลอง	49.47	6.38	3.59

ผลการวิจัย

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 1 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งสีเหลือง มีร้อยละผลผลิตเท่ากับ 32 ซึ่งสามารถวิเคราะห์หาโครงสร้างได้โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ โดยมีผลการวิเคราะห์ดังแสดงนี้ ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.75 (d, 1H, ArH), 7.30 (s, 1H, N=CHAr), 6.82 (d, 1H, ArH), 3.09 (br, 2H, -CH₂-), 2.71 (t, 2H, -CH₂-), 1.76 (s, 9H, -(CH₃)₃), 1.32 (s, 9H, -(CH₃)₃). ¹³C NMR (500 MHz,

C₆D₆): δ 170.14, 165.13, 141.33, 137.22, 130.69, 129.02, 128.23, 119.36, 64.05, 35.44, 33.83, 31.69, 31.30, 29.79, 29.16, 22.71, 14.04. เมื่อพิจารณาสัญญาณของโปรตอนที่ได้จากสารประกอบเชิงซ้อน 1 พบว่ามีการเลื่อนของสัญญาณเมื่อเปรียบเทียบกับสัญญาณโปรตอนที่ได้จากลิแกนด์ซีฟเบส และสัญญาณโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของลิแกนด์หายไปและเมื่อพิจารณาสัญญาณคาร์บอนที่ได้พบว่ามีจำนวนพีคตรงกับจำนวนของคาร์บอนในโครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อน 1

การวิเคราะห์หาร้อยละปริมาณองค์ประกอบของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อน 1 ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน โดยพิจารณาจากปริมาณของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนที่ได้จากทางทฤษฎีเปรียบเทียบกับที่ได้จากการวิเคราะห์โดยมีผลการวิเคราะห์ดังแสดงตารางที่ 1 จากผลการวิเคราะห์พบว่าสารประกอบเชิงซ้อน 1 ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณของธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจนใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎี

จากการศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแอปซิลอน-คาโปรแลคโตน โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน 1 เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาพบว่าสารประกอบเชิงซ้อน 1 สามารถเริ่มต้นเปิดวงแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงได้โดยวิธีหลอมเหลวในอัตราส่วนมอนอเมอร์ : ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา คือ 10:1 ที่อุณหภูมิ 110 °C เมื่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเสร็จสมบูรณ์ (แท่งแม่เหล็กที่ใช้สำหรับผสมสารหยุดหมุนและพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเป็นของแข็ง) ที่เวลา 30 นาทีและได้ร้อยละผลผลิตมีค่าเท่ากับ 97 โดยร้อยละผลผลิตสามารถคำนวณได้จากเทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโตรสโกปี (¹H NMR) ดังสมการที่แสดง

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{Integration of polymer}}{\text{Integration of polymer} + \text{monomer}} \times 100$$

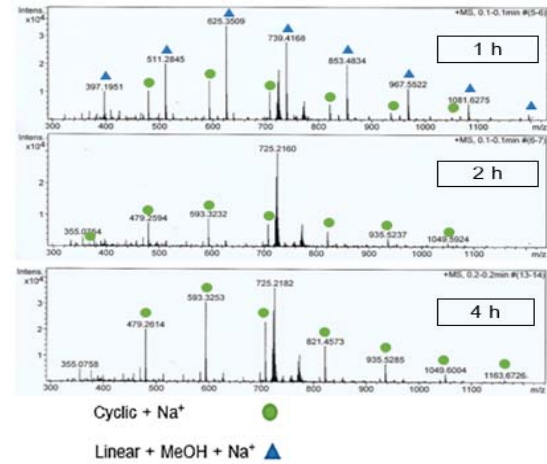
จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ที่ได้ด้วยแมสสเปกโตรสโกปี (รูปที่ 3) เพื่อหาหมู่แทนที่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่ได้พบว่าจะเกิดพอลิแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนทั้งแบบเส้นตรง (▲) และแบบวง (●) ในช่วงแรก และจะได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบวงบริสุทธิ์เมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนานขึ้น (ประมาณ 4 ชั่วโมง)

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

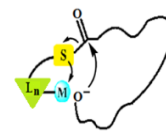
สารประกอบเชิงซ้อน 1 ที่สังเคราะห์ได้สามารถใช้เป็นตัวเริ่มต้นใน ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงของแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนแบบวงใกล้เคียงบริสุทธิ์ที่เวลา 4 ชั่วโมง โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงแสดงดังรูปที่ 4 ในขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยาอะตอมซัลเฟอร์ของสารประกอบเชิงซ้อน 1 จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) เริ่มต้นเปิดวงของแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนมอนอเมอร์ที่ตำแหน่งคาร์บอนิลเกิดเป็นสปีชีส์ของไอออนลบซึ่งจะทำหน้าที่เปิดวงมอนอเมอร์หน่วยอื่นต่อไปเรื่อยๆ ส่วนในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาปิดวงของพอลิเอสเทอร์จะเกิดผ่านปฏิกิริยาอินทราโมเลกุลาร์ ทรานเอสเทอริฟิเคชัน (intramolecular transesterification) โดยอาศัยแรงผลักดัน (driving force) ของอะตอมซัลเฟอร์และโลหะดีบุก(II) ที่มีความชอบฟอสต์ด้วยกันทั้งคู่ช่วยส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาปิดวงของพอลิแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนเกิดผลิตภัณฑ์เป็นโครงสร้างแบบวง

ในอนาคตผู้วิจัยจะทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับสารประกอบเชิงซ้อน 1 โดยทำการเปลี่ยนโลหะอะตอมกลางไปเป็นโลหะชนิดอื่นๆ ที่มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และปรับเปลี่ยนโครงสร้างของลิแกนด์จากเดิมเพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่

มีผลต่อขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาปิดวงของพอลิเอสเทอร์



รูปที่ 3 สัญญาณแมสของพอลิแอปซิลอน-คาโปรแลคโตนที่ได้จากอัตราส่วนของมอนอเมอร์ : ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เท่ากับ 10:1 ที่เวลา 1, 2, 4 ชั่วโมง ตามลำดับ



รูปที่ 4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขยายวงโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อน 1 เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนพัฒนานักวิจัย (RSA5680029) จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)และมหาวิทยาลัยมหิดลสำหรับทุนสนับสนุนการวิจัย และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลสำหรับอุปกรณ์ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Burt HM, Zhang X, Toleikis P, Embree L, Hunter WL. 1999. *Development of copolymers of poly (D, L-lactide) and methoxypolyethylene glycol as micellar carriers of paclitaxel. Colloids Surf Biointerfaces. 16: 161-171.*
- Dijkstra PJ, Du H, Feijen J. 2011. Single site catalysts for stereoselective ring-opening polymerization of lactides *Polym Chem. 2: 520-527.*
- Jeong W, Hedrick JL, Waymouth RM. 2007. Organic Spirocyclic Initiators for the Ring-Expansion Polymerization of β -Lactones. *J Am Chem Soc. 129: 8414-8415.*
- Laurent BA, Grayson SM. 2009. Synthetic approaches for the preparation of cyclic polymers. *Chem Soc Rev. 38: 2202-2213.*
- Nasongkla N, Chen B, Macaraeg N, Fox ME, Frechet JM, Szoka, FC. 2009. Dependence of pharmacokinetics and biodistribution on polymer architecture: effect of cyclic versus linear polymers. *J Am Chem Soc 131: 3842-3843.*
- Pangilinan K, Advincula R. 2014. Cyclic polymers and catenanes by atom transfer radical polymerization (ATRP). *Polym Int. 63: 803-813.*
- Phomphrai K, Pongchan-o C, Thumrongpatanaraks W, Sangtrirutnugul P, Kongsaree P, Pohmakotr, M. 2011. Synthesis of highmolecular-weight poly(ϵ -caprolactone) catalyzed by highly active bis(amidinate) tin(II) complexes. *Dalton Trans. 40: 2157-2159.*
- Piromjitpong P, Ratanapanee P, Thumrongpatanaraks W, Kongsaree P, Phomphrai K. 2012. Synthesis of cyclic polylactide catalyzed by bis(salicylaldiminato)tin(II) complexes. *Dalton Trans. 41: 12704-12710.*
- Sant S, Poulin S, Hildgen P. 2008. Effect of polymer architecture on surface properties, plasma protein adsorption, and cellular interactions of pegylated nanoparticles. *J Biomed Mater Res Part A. 87(4):885-895.*
- Tian H, Tang Z, Zhuang X, Chen X, Jing X. 2012. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Prog Polym Sci. 37: 237-280.*
- Weil J, Mathers RT, Getzler YDYL. 2012. Lactide cyclopolymerization by an alumatrane-inspired catalyst. *Macromolecules. 45: 1118-1121.*