A NOVEL ION EXTRACTION MATERIALS DERIVED FROM MOLECULAR RECOGNITION PROPERTIES OF SILICA SURFACE MODIFIED BENZOXAZINE LOCAL STRUCTURE

Ms. Nungruethai Yoswathananont

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
1999

ISBN 974-331-930-1

Thesis Title	:	A Novel Ion Extraction Materials Derived from Molecular Recognition Properties of Silica Surface Modified Benzoxazine Local structure
By	:	Ms. Nungruethai Yoswathananont
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors:		Prof. Hatsuo Ishida
		Dr. Suwabun Chirachanchai

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:

(Prof. Hatsuo Ishida)

(Dr. Suwabun Chirachanchai)

(Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

ABSTRACT

972014 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS: Silylbenzoxazine / Ion extraction/ Silica surface modified benzoxazine

Nungruethai Yoswathananont : A Novel Ion Extraction Materials Derived from Molecular Recognition Properties of Silica Surface Modified Benzoxazine Local Structure. Thesis Advisors : Prof. Hatsuo Ishida and Dr. Suwabun Chirachanchai, 36 pp. ISBN 974-331-930-1

A series of silylbenzoxazines with different bulky group on benzene ring, i.e., 3-triethoxysilyl-n-propyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine (**1**), 3-triethoxysilyl-n-propyl-3,4-dihydo-6-methyl-2H-1,3-benzoxazine(**2**), and 3-triethoxysilyl-n-propyl-3,4-dihydo-6,8-dimethyl-2H-1,3-benzoxazine(**3**), were prepared. Silica surface modified benzoxazine was successfully achieved via silylbenzoxazine derivatives coupling onto silica gel in solventless system. The subtracted FTIR spectra between the silica surface modified silylbenzoxazine derivatives show two bands near 1050 and 770 cm^{-1} which are assigned to the formation of Si-O-Si linkages. Elemental analysis shows that almost all alkoxysilanes are coupled onto silica surface. The ion extraction studies of various alkali and alkaline earth metal ions by the column chromatography packed with silica-benzoxazine resin show that 3-triethoxysilyl-n-propyl-3,4-dihydo-6,8-dimethyl-2H-1,3-benzoxazine coupled with silica(**6**) exhibits ion extraction efficiency at 82-95% while 3-triethoxysilyl-n-propyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine coupled with silica(**4**) performs only 65-83%.

บทคัดย่อ

หนึ่งฤทัย ยศวัฒนานนท์ : การศึกษาวัสดุจำแนกไอออนประเภทใหม่โดยอาศัยสมบัติการรับรู้ระหว่างโมเลกุลโดยโครงสร้างที่ได้จากการปรับพื้นผิวซิลิกาด้วยเบนซอกซาซีน (A Novel Ion Extraction Materials Derived from Molecular Recognition Properties of Silica Surface Modified Benzoxazine Local Structure) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ฮัทสุโอะ อิชิดะ (Prof. Hatsuo Ishida) และ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 36 หน้า ISBN 974-331-930-1

อนุพันธ์ของไซลิลเบนซอกซาซีนที่มีความแตกต่างของหมู่เกะกะบนวงเบนซีน ได้แก่ 3-ไตรเอททอกซีไซลิล-เอ็น-โพรพิล-3,4-ไดไฮโดร-2เอช-1,3-เบนซอกซาซีน (1), 3-ไตรเอททอกซีไซลิล-เอ็น-โพรพิล-3,4-ไดไฮโดร-6-เมทธิล-2เอช-1,3-เบนซอกซาซีน(2), และ 3-ไตรเอททอกซีไซลิล-เอ็น-โพรพิล-3,4-ไดไฮโดร-6,8-ไดเมทธิล-2เอช-1,3-เบนซอกซาซีน(3) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้น การพัฒนาโครงสร้างเบนซอกซาซีนบนพื้นผิวซิลิกาได้เตรียมขึ้นโดยผ่านอนุพันธ์ของไซลิลเบนซอกซาซีนในระบบที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ผลจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) โดยวิธีการขจัดพีก พบพีก 2 ช่วงที่ 1050 และ 770 เลขคลื่น ซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะระหว่าง Si-O-Si ผลจากเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ พบว่า เกือบทุกหมู่ของแอลคอกซีไซเลนถูกตรึงบนพื้นผิวซิลิกา การศึกษาการจับไอออนทั้งหมู่ 1 และ หมู่ 2 โดยวิธีคอลัมโครมาโตกราฟฟี ซึ่งมีสารที่เตรียมได้ บรรจุเป็นเรซิน พบว่า เรซิน 3-ไตรเอททอกซีไซลิล-เอ็น-โพรพิล-3,4-ไดไฮโดร-6,8-ไดเมทธิล-2เอช-1,3-เบนซอกซาซีนที่เชื่อมบนพื้นผิวซิลิกา(6) แสดงประสิทธิภาพในการจับไอออนเท่ากับ 82-95 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เรซิน 3-ไตรเอททอกซีไซลิล-เอ็น-โพรพิล-3,4-ไดไฮโดร-2เอช-1,3-เบนซอกซาซีนที่เชื่อมบนพื้นผิวซิลิกา(4) เพียง 65-83 เปอร์เซนต์

ACKNOWLEDGMENTS

The author gratefully gives special thanks to her U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida for precious recommendation on the research. She is also deeply indebted to her Thai advisor, Dr. Suwabun Chirachanchai, who not only originated this thesis work, but also gave her intensive suggestion, invaluable guidance, constructive advice and vital help throughout this research work.

She greatly appreciates all professors who have tendered invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

She would like to express her thanks to Prof. Koichi Kondo from Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Japan, for not only his helps in the synthesis part, but also his precious suggestions and knowledge.

She wishes to extend her appreciation to Mr. Hiroshi Hirano, from the Osaka Municipal Technical Research Institute, Japan and Dr. Buncha Pulpoka, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for NMR measurement.

In addition, she would like to thank Mr. Apirat Laobuthee who gave invaluable guidance and suggestion throughout this research work. She would like to thank the entire college members, staff, and all her best friends at the Petroleum and Petrochemical College who gave her warm supports throughout this research.

Finally, the sincerest appreciation is for her family for the love, understanding, encouragement and financial support.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

LIST OF SCHEMES