

**MOLECULAR IMPRINTING POLYBENZOXAZINES:
A STRUCTURALLY SPECIFIC SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE
AND ITS CHARACTERIZATION**



Mr. Chatchai Veranitisagul

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

2002

ISBN 974-03-1594-1

Thesis Title : Molecular Imprinting Polybenzoxazines: A Structurally Specific Supramolecular Architecture and its Characterization
By : Mr. Chatchai Veranitisagul
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai
Prof. Hatsuo Ishida

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

K. Bunyakiat.
.....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Suwabun Chirachanchai
.....
(Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai)

Hatsuo Ishida
.....
(Prof. Hatsuo Ishida)

Sujitra Wongkasemjit
.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

Ratana Rujiravanit
.....
(Dr. Ratana Rujiravanit)

ABSTRACT

4372006063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Chatchai Veranitisagul: Molecular Imprinting Polybenzoxazines: A Structurally Specific Supramolecular Architecture and its Characterization.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai,
Prof. Hatsuo Ishida, 48 pp. ISBN 974-03-1594-1

Keywords : Molecular imprinting/ Bisphenol A-based benzoxazine/ Cholic acid/ Template/ Mixing and curing/ Esterified bisphenol A/ Co-curing process/ Benzoic acid

Molecular design and modification of polybenzoxazines as molecular imprinting polymer (MIP) via two approaches, which are (i) curing of template molecules with benzoxazine monomer, and (ii) structure specific polybenzoxazines synthesis, are reported. In the case of (i), cholic acid as a template for a bisphenol A-based polybenzoxazine is demonstrated. After removing cholic acid template, the MIP phenomenon to rebind with other templates, such as amine and carboxylic acid derivatives is observed. In the case of (ii), bisphenol A is modified with benzoyl chloride in order to apply as a template molecule for co-curing with benzoxazine monomer. The removal of benzoyl group from polybenzoxazines network and the clarification of MIP by rebinding with templates, such as cholic acid, deoxycholic acid, chloramphenicol, carbaryl and pyridine are described. The MIP is characterized by FTIR, DSC and the rebinding property is evaluated by UV-visible spectrophotometry.

บทคัดย่อ

นาย ฉัตรชัย วีระนิติสกุล : โมเลกุลแม่พิมพ์ของพอลิเบนซอกซาซีน: การออกแบบโครงสร้างจำเพาะแบบซูพราโมเลกุล และการวิเคราะห์โครงสร้าง (Molecular Imprinting Polybenzoxazines: A Structurally Specific Supramolecular Architecture and its Characterization) อ. ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ ศาสตราจารย์ ดร. ฮัทสุโอะ อิชิดะ , 48 หน้า ISBN 974-03-1594-1

การออกแบบโมเลกุลและการปรับปรุงพอลิเบนซอกซาซีน เพื่อให้เป็น โมเลกุลแม่พิมพ์ โดยสองกระบวนการกล่าวคือ (1) การบ่มด้วยความร้อนของโมเลกุลแม่พิมพ์กับเบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ และ (2) การสังเคราะห์โมเลกุลของพอลิเบนซอกซาซีนให้มีโครงสร้างจำเพาะถูกนำเสนอ ในกรณี(1) ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการที่คอลิกแอซิดถูกใช้เป็นแม่พิมพ์สำหรับเบนซอกซาซีนประเภทบิสฟีนอลเอ หลังจากการกำจัดคอลิกแอซิดออกจากโครงร่าง ปรากฏการณ์โมเลกุลแม่พิมพ์ซึ่งเกิดจากการตรึงใหม่ของสารแม่พิมพ์อื่นๆ เช่น แอมิน และ คาร์บอกซิลิก แอซิดถูกประมวลไว้ในกรณี(2) อธิบายถึงวิธีการที่บิสฟีนอลเอ ถูกดัดแปลงด้วยเบนซอฮิลคลอไรด์ เพื่อใช้เป็นแม่แบบสำหรับการบ่มร่วมกับเบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ การกำจัดหมู่เบนซอฮิลออกจากโครงร่างของพอลิเบนซอกซาซีน และการพิสูจน์ปรากฏการณ์แม่พิมพ์ของสารแม่แบบกับแม่พิมพ์อื่นๆ เช่น คอลิกแอซิด ไดออกซีคอลิกแอซิด คลอแรมเฟนิคอลล คาร์บาริล และ ฟิริดีน โครงสร้างของโมเลกุลแม่พิมพ์ถูกวิเคราะห์โดย เทคนิค FTIR และ DSC ส่วนปรากฏการณ์แม่พิมพ์ถูกประเมินด้วยเทคนิค UV-vis

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to give special thanks to his Thai advisor, Assistant Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also gave him intensive suggestions, invaluable guidances, constructive criticisms, constant encouragements, inspirations and vital helps throughout this research work. He also would like to express his thanks to his U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida for recommendations on the research.

He greatly appreciates all Professors who have tendered invaluable knowledge to him at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

He wishes to extend his appreciation to Assistant Professor Sanong Ekgasit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for UV-visible and Fourier transform infrared measurements. He also would like to thank Ms. Suttinun Phongtamrug for measuring UV-visible measurement.

He would like to thank AG-GRO (THAILAND) Co., Ltd. for supporting insecticide of 1-naphthyl methylcarbamate (carbaryl).

In addition, he wishes to thank Mr. Apirat Laobuthee for invaluable guidances, suggestions and encouragements throughout this research work. He also would like to thank the college members, staff, and all his best friends at the Petroleum and Petrochemical College.

Finally, he wishes to express his gratitude to his family for their love, understanding, encouragement and financial support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Schemes	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I	INTRODUCTION 1
	Limitation of Traditional Host-Guest Compound 1
	Molecular Imprinting Polymer 2
	Polybenzoxazines network 3
	Polybenzoxazines: A Potential MIP 4
	Scope of the Present Work 5
 II	 MOLECULAR IMPRINTING OF BISPHENOL A-BASED POLYBENZOXAZINES VIA MIXING CURING PROCESS 8
	Abstract 8
	Introduction 9
	Experimental Section 10
	Results and Discussion 11
	Conclusions 14
	Acknowledgements 14
	References 15

CHAPTER		PAGE
III	MOLECULAR IMPRINTING OF BISPHENOL A-BASED POLYBENZOXAZINES VIA STRUCTURE SPECIFIC DESIGN	28
	Abstract	28
	Introduction	29
	Experimental	30
	Results and Discussion	32
	Conclusions	34
	Acknowledgements	34
	References	35
VI	CONCLUSIONS	46
	REFERENCES	47
	CURRICULUM VITAE	48

LIST OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
Chapter I		
1	Scheme I	2
2	Scheme II	3
3	Scheme III	4
4	Scheme IV	5
5	Scheme V	6
6	Scheme VI	7
Chapter II		
1	Scheme I	16
2	Scheme II	17
Chapter III		
1	Scheme I	36
2	Scheme II	37
3	Scheme III	38

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
Chapter II		
1	FTIR spectra of, (a); and 1 under the curing at, (b) 130; (c) 150; (d) 170; and (e) 190°C.	19
2	DSC thermograms of 1 under the curing at, (a) 130; (b) 150; (c) 170; and (d) 190°C.	20
3	DTA thermograms of template molecules, (a) cholic acid (b) carbaryl; and (c) chloramphenicol.	21
4	FTIR spectra of, (a) chloramphenicol; (b) chloramphenicol after curing at 190 °C; and (c) curing product of 1 mixed with chloramphenicol.	22
5	FTIR spectra of, (a) cholic acid; (b) cholic acid cured at 190 °C; (c) curing product of 1 mixed with cholic acid; and (d) curing product of 1 mixed with cholic acid after refluxing in MeOH.	23
6	DSC thermograms of, (a) 1 ; and (b) curing product of 1 mixed with cholic acid.	24
7	FTIR spectra of curing product of 1 mixed with cholic acid, (a) before extraction; and (b) after extraction in MeOH.	25
8	DSC thermograms of curing product of 1 mixed with cholic acid, (a) before extraction; and (b) after extraction in MeOH.	26
9	Rebinding percentage of template molecules by MIP polybenzoxazines.	27

FIGURE		PAGE
Chapter III		
1	FTIR spectra of, (a) 1 ; and 1 after curing at, (b) 130; (c) 150; (d) 170; and (e) 190°C.	40
2	DSC thermograms of 1 after curing at, (a) 130; (b) 150; (c) 170; and (d) 190°C.	41
3	FTIR spectra of, (a) bisphenol A; (b) esterified bisphenol A.	42
4	FTIR spectra of curing product of 1 , (a) before modification; (b) after modification with benzoyl chloride without hydrolysis; and (c) after modification with benzoyl chloride after hydrolysis in NaOH.	43
5	Rebinding percentage of template molecules by polybenzoxazines.	44
6	Effect of external stimuli conditions to rebinding percentage of template molecules by MIP polybenzoxazines.	45