DEVELOPMENT OF BENZOXAZINE MACROCYCLES FOR SUPRAMOLECULES/MOLECULAR NECKLACE VIA CLICK CHEMISTRY

Pronsiva Rungswang

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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
2014

I28570539

Thesis Title:	Develeopment of Benzoxazine Macrocycles for Supramolecules/Molecular Necklace via Click Chemistry
By:	Pronsiva Rungswang
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Prof. Suwabun Chirachanchai

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

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....
(Prof. Suwabun Chirachanchai)

.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

.....
(Asst. Prof. Apirat Laobuthee)

57ดก77

ABSTRACT

5572017063: Polymer Science Program
Pronsiva Rungswang: Develeopment of Benzoxazine Macrocycles for Supramolecules/Molecular Necklace via Click Chemistry.
Thesis Advisor: Prof. Suwabun Chirachanchai 29 pp.
Keywords: Benzoxazine macrocycles/ Supramolecules/ Molecular necklace/ Click chemistry

Molecular necklace is the development of supramolecular structure based on connected mocrocycles. The preparation of molecular necklace was reported in terms of molecular interlocking, molecular assembly, etc. In the past, our group succeeded in preparing a series of benzoxazine macrocycles by esterification and etherification as simple and effective reaction. In this work, a novel type of benzoxazine macrocycle based molecular necklace was prepared by Click chemistry. The propargylamine was used for preparing of benzoxazine macrocycle containing alkyne and 1,4-dibromobutane was modified with sodium azide to obtain 1,4-dizidobutane. In the final step, Click chemistry was applied to link benzoxazine macrocycle containing alkyne and 1,4-diazidobutane by triazole linkage. The FTIR spectrum shows a decreasing of azide peak implying that the azide group is developed to be triazole linkage. Moreover, the ESI mass spectrum shows m/z = 2358 referring to connecting of benzoxazine macrocycle via triazole linkage.

บทคัดย่อ

พรศิวะ รุ่งสว่าง : การพัฒนาเบนซอกซาซีนวงแหวนสู่ ซุปราโมเลกุล/โมเลกุลสร้อยคอโดยการใช้ปฏิกิริยาคลิก (Develeopment of Benzoxazine Macrocycles for Supramolecules/Molecular Necklace via Click Chemistry) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 29 หน้า

โมเลกุลสร้อยคอ คือ การพัฒนาของโครงสร้างซุปราโมเลกุลบนพื้นฐานการเชื่อมต่อกันของโมเลกุลวงแหวน ซึ่งการเตรียมโมเลกุลสร้อยคอได้ถูกรายงานเกี่ยวข้องกับโมเลกุลแบบล็อกตาย (Molecular interlocking), การรวมตัวของโมเลกุล (Molecular assembly) และอื่นๆ ในอดีตกลุ่มวิจัยของเราประสบความสำเร็จในการเตรียมชุดเบนซอกซาซีนวงแหวนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) และ ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชัน (Etherification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ง่ายและมีประสิทธภาพ โดยวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสนอโมเลกุลสร้อยคอชนิดใหม่ซึ่งมีพื้นฐานมาจากเบนซอกซาซีนวงแหวนโดยถูกเตรียมขึ้นด้วยปฏิกิริยาคลิก ในขั้นตอนแรกโพรพาจิลเอมีนถูกใช้เพื่อการเตรียมเบนซอกซาซีนวงแหวนที่ประกอบด้วยหมู่แอลไคน์และ1,4-ไดโบรโมบิวเทนถูกดัดแปลงด้วยโซเดียมเอไซด์เพื่อการเตรียม1,4-ไดอซิโดบิวเทน ในขั้นตอนสุดท้ายปฏิกิริยาคลิกถูกใช้เพื่อการเชื่อมเบนซอกซาซีนวงแหวนที่ประกอบด้วยหมู่แอลไคน์กับ1,4-ไดอซิโดบิวเทนด้วยพันธะไตรเอโซ จากการพิสูจน์โครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR พบว่าการลดลงของพีคเอไซด์ที่ 2058 ซม$^{-1}$ แสดงถึงการเปลี่ยนรูปของหมู่เอไซด์เป็นพันธะไตรเอโซ นอกจากนั้น ESI สเปคตรัมแสดง m/z ที่ 2358 ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของเบนซอกซาซีนวงแหวนด้วยพันธะไตรเอโซ

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, the author would like to acknowledge his supervisor, Professor Suwabun Chirachanchai who provided the invaluable suggestion and discussion, guidance, intensive recommendation and constructive criticism. This thesis would not have been possible without his help and support.

He would like to thank thesis committees, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Asst. Prof. Apirat Laobuthee, for their comments and suggestion.

He is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, and by The Center of Excellence on Petrochemicals and Materials Technology, Thailand. He also appreciates Basic Research Grant (BRG5380010), The Thailand Research Fund (TRF) for the financial support.

Special thanks are extended to SWB members not only for their help, support and encouragement but also for their taking care and friendship.

Last but not least, he is deeply grateful to his parents for their love, support, and understanding throughout his life. Without their encouragement, he would not have finished his master degree.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Scheme		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Supramolecular Chemistry	3
	2.2 Molecular Necklace	4
	2.3 Benzoxazines	5
	2.3.1 Benzoxazine Chemistry	5
	2.3.2 Development of Supramolecule Benzoxazine	7
	2.4 Click Chemistry	8
	2.5 Points of the Present Work	9
III	**EXPERIMENTAL**	10
	3.1 Materials	10
	3.2 Instruments	10
	3.3 Methodology	11
	3.3.1 Preparation of Benzoxazine	11
	3.3.1.1 Preparation of Benzoxazine Monomer	11
	3.3.1.2 Preparation of Benzoxazine Dimer	11

CHAPTER		PAGE
	3.3.2 Preparation of Macrocyclic Benzoxazine	12
	3.3.2.1 Interfacial Polycondensation	12
	3.3.3 Preparation of 1,4-diazidobutane	12
	3.3.4 Preparation of Molecular Necklace	13
	3.4 Characterization	13
IV	**DEVELOPMENT OF BENZOXAZINE MACROCYCLES FOR SUPRAMOLECULES/MOLECULAR NECKLACE VIA CLICK CHEMISTRY**	14
	4.1 Abstract	14
	4.2 Introduction	14
	4.3 Experimental	15
	4.3.1 Chemical	15
	4.3.2 Intreuments	15
	4.3.3 Syntheses	16
	4.3.3.1 Preparation of Benzoxazine Monomer	16
	4.3.3.2 Preparation of Benzoxazine Dimer	16
	4.3.3.3 Preparation of Benzoxazine Macrocycle	16
	4.3.3.4 Preparation of Molecular Necklace based on Benzoxazine Macrocycle	16
	4.4 Results and discussion	17
	4.4.1 Benzoxazine Dimer	17
	4.4.2 Benzoxazine Macrocycle	18
	4.4.3 1,4-diazidobutane	20
	4.4.4 Molecular Necklace based on Benzoxazine Macrocycle	22
	4.5 Conclusions	22
	4.6 Acknowledgements	23
	4.7 References	23
V	**CONCLUSIONS**	25

CHAPTER		PAGE
	REFERENCES	26
	CURRICULUM VITATE	29

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
2.1	6
2.2	6
2.3	8
2.4	9
3.1	11
3.2	12
3.3	12
3.4	13
4.1	17

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	The structures of (a) acyclic structure, (b) cyclic structure and (c) hierarchical structure	4
2.2	The structure of rotaxanes.	5
2.3	The pearl-necklace-like" morphology of micelle PS-*b*-PEO associated PAA.	5
2.4	Inter- and intramolecular molecular hydrogen bonding.	7
2.5	[2+2] macrocyclic dimer via (a) esterification (b) etherification.	8
2.6	The structure of novel main chain azobenzene polymer, PEAPA.	9
	CHAPTER IV	
4.1	FT-IR spectra of :(a) **1**, and (b) **2**.	18
4.2	^{1}H-NMR spectra of :(a) **1**, and (b) **2**.	18
4.3	^{1}H-NMR spectrum of **3**.	19
4.4	^{13}C-NMR spectrum of **3**.	20
4.5	ESI mass spectrum of **3**.	20
4.6	FT-IR spectra of (a) -the product obtained from Click chemistry and (b) 1,4-diazidobutane.	21
4.7	^{1}H-NMR spectra of :(a) 1,4-dibromobutane, (b) 1,4-diazidobutane.	21
4.8	ESI mass spectrum of **4**.	22