

การสังเคราะห์และสมบัติของเบนซัลมา โลเนตพอลิเมอร์



นางสาวปิยะวรรณ หิรัญสุกโชติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1489-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 5 7 2 3 8 7 3 2 3

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BENZALMALONATE POLYMER



Miss Piyawan Hirunsupachot

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

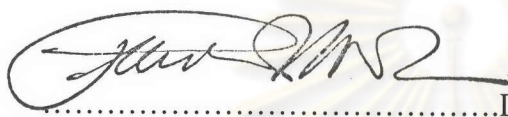
Academic Year 2004

ISBN 974-53-1489-7

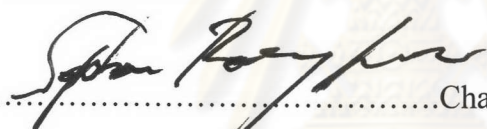
Thesis Title           SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BENZALMALONATE  
POLYMER  
By                       Miss Piyawan Hirunsupachot  
Field of Study        Chemistry  
Thesis Advisor       Associate Professor Supason Wanichweacharungruang, Ph.D


---


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.


  
.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

THESIS COMMITTEE

  
.....Chairman  
(Professor Sophon Roengsumran, Ph.D)

  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Supason Wanichweacharungruang, Ph.D)

  
.....Member  
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D)

  
.....Member  
(Assistant Professor Polkit Sangvanich, Ph.D)

ปิยะวรรณ หิรัญศุกุโชติ : การสังเคราะห์และสมบัติของเบนซัลมาโลเนตพอลิเมอร์  
(SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BENZALMALONATE POLYMER),  
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภสร วณิชเวหารุ่งเรือง; 58 หน้า; ISBN 974-53-1489-7

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารพอลิไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ จากสารไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ มอนอเมอร์ ด้วยวิธีฟรีเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน โดยได้ทำการสังเคราะห์สารไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ มอนอเมอร์ จากการทำคีไฮโดรโบรมิเนชันของสาร 4-((2-โบโรโม) เอทอกซี) เบนซัลดีไฮด์ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกซับสติวชัน สาร 4-ไฮดรอกซี เบนซัลมาโลเนต ด้วยสาร 1,2- ไดโบโร โมอีเทน โอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดกลืนรังสียูวีได้ดี และมีการละลายที่ดีเยี่ยมในตัวทำละลายอินทรีย์เกือบทั้งหมด การทดสอบความเสถียรของโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับออกซิล เมทอกซีซินนามेट พบว่าโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรต่อแสงมากกว่า นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการกราฟต์โครโมฟอร์ 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามิกแอซิด ลงบนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่าพอลิ[(ไวนิล 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามेट)(ไวนิลแอลกอฮอล์)] โคลิโพลิเมอร์ สามารถดูดกลืนรังสียูวีเอและบีได้ดี โดยมีสเปกตรัมดูดกลืนแสงสอดคล้องกับสเปกตรัมดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ที่กราฟต์ลงไป นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ได้ยังมีสมบัติการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ ได้ดีขึ้นมากเมื่อเทียบกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตาม พอลิไวนิล 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามेटไวนิลแอลกอฮอล์ โคลิโพลิเมอร์ มีความเสถียรต่อแสงลดลงเมื่อเทียบกับโครโมฟอร์อิสระ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ปิยะวรรณ หิรัญศุกุโชติ.....

สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..........

ปีการศึกษา.....2547.....

## 4572387323: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: BENZALMALONATE POLYMER/ POLY(VINYL ALCOHOL)/  
SUNSCREENS

PIYAWAN HIRUNSUPACHOT: SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
BENZALMALONATE POLYMER. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.  
SUPASON WANICHWEACHARUNGRUANG, Ph.D. 58 pp. ISBN 974-53-  
1489-7

In this work, poly(diethylbenzal malonate vinyl ether) was synthesized from diethylbenzal malonate vinyl ether monomer via free radical polymerization. The diethylbenzal malonate vinyl ether monomer was obtained from dehydrobromination of 4-((2-bromo)ethoxy)benzaldehyde which was the product from nucleophilic substitution reaction between 4-hydroxybenzaldehyde and 1,2-dibromoethane. The synthesized oligomer possesses UVB absorption property and showed excellent solubilities in most organic solvents. Photostability test indicated that the oligomer was more photostable than the commonly used UVB filter, octyl methoxycinnamate. In addition to the preparation of poly(diethylbenzal malonate vinyl ether), in this work, grafting of the UVA-B chromophore 2,4,5-trimethoxycinnamic acid onto polyvinyl alcohol (PVA) was also done. The poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate) (vinyl alcohol)] copolymer showed UVA-B absorption property. Its UV absorption spectrum was similar to that of the grafted chromophore. Moreover, the grafted polymer showed better solubility in organic solvents comparing to PVA. However, the poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate)(vinyl alcohol)] copolymer showed less photostability comparing to the free chromophore.

Department.....Chemistry.....Student's signature..... Piyawan Hirunsupachot

Field of study.....Chemistry.....Advisor's signature..... 

Academic year.....2004.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my gratefulness to my research advisor, Associate Professor Dr. Supason Wanichweacharungruang for her kindly helpful suggestion, precious assistance and encouragement throughout the entire period of this research. Sincere thanks are also extended to Professor Sophon Roengsumran, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk and Assistant Professor Polkit Sangvanich, attending as the chairman and members of my thesis committee, respectively, for their valuable comments and suggestion.

Gratefully thanks are extended to Thailand Research Fund, Graduate School of Chulalongkorn University and Chulalongkorn University Ratchadathisak Somphot for their financial supports of this research.

Moreover, special thanks go to the member of my research group for their discussion and support.

Finally, I would like to dedicate this research to my parents and family members with all my love. Thanks for their encouragement and understanding throughout the entire study. Without them, I would never have been able to achieve this goal.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	<b>Pages</b>
Abstract in Thai .....	iv
Abstract in English .....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents .....	vii
List of Figures.....	x
List of Schematic .....	xiii
List of Tables .....	xiv
List of Abbreviations .....	xv
List of Units .....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Classification of Sunscreen Chemicals.....	2
1.1.1 Physical Blockers.....	3
1.1.2 Organic Absorbers .....	3
1.2 Mechanism of Sunscreen Action.....	6
1.3 Absorption of Sunscreens .....	6
1.4 Sunscreen Polymers.....	7
1.5 Poly(Vinyl Alcohol).....	9
1.6 Poly(Vinyl Cinnamate).....	11
1.7 Literature Reviews.....	12
1.8 Research Goal.....	15
CHAPTER II EXPERIMENTAL .....	16
2.1 Instruments and Equipments.....	16
2.2 Chemicals .....	16
2.3 Synthesis of Poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	17
2.3.1 Preparation of 4-((2-halo)ethoxy)benzaldehyde and 4-((2-hydroxy)ethoxy)benzaldehyde.....	17

2.3.2 Preparation of 4-Vinyloxybenzaldehyde .....	18
I. Dehydration .....	18
II. Dehydrohalogenation .....	19
- 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN).....	19
- Potassium <i>tert</i> -butoxide .....	19
2.3.3 Preparation of diethylbenzalmalonate vinyl ether monomer ....	20
2.3.4 Synthesis of Poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	21
2.3.4.1 Recrystallization of an initiator;	
dibenzoyl peroxide.....	21
2.3.4.2 Polymerization of diethylbenzalmalonate	
vinyl ether monomer .....	21
2.4 Grafting of 2,4,5-Trimethoxycinnamic Acid on Poly(Vinyl Alcohol).....	22
2.4.1 Preparation of <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid.....	22
2.4.2 Grafting of <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid	
onto poly(vinyl alcohol).....	23
2.4.3 Purification the grafted product by dialysis .....	23
2.5 General Procedure for Molar Absorptivity Measurements.....	24
2.6 General Procedure for Photostability Test.....	24
CHAPTER III RESULT AND DISCUSSION .....	26
3.1 Synthesis of Poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	26
3.1.1 Synthesis of diethylbenzalmalonate vinyl ether.....	26
3.1.2 Synthesis of Poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	27
3.2 Grafting of <i>trans</i> -2,4,5-Trimethoxycinnamic Acid	
on Poly(Vinyl Alcohol).....	30
3.2.1 Preparation of <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid.....	30
3.2.2 Grafting of <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid	
on Poly(vinyl alcohol).....	31



3.3 Spectroscopic Data of all Synthesized Compounds .....	36
3.3.1 Infrared Spectroscopy .....	37
3.3.2 NMR Spectroscopy .....	37
3.3.3 Gel Permeation Chromatography .....	38
CHAPTER IV CONCLUSION .....	39
REFERENCES .....	41
APPENDICES .....	45
Appendix A .....	46
Appendix B .....	50
VITA .....	58



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Figures

Figure	Pages
1.1	Electromagnetic spectrum.....2
1.2	UV penetration into the skin.....2
1.3	Groups of organic sunscreen filters currently used in sunscreen industry .....4
1.4	Schematic representation of the photophysical process of a sunscreen molecule .....6
1.5	Chemical structure of [3-( <i>p</i> -methoxycinnamido)propyl] (methyl)-dimethylsiloxane copolymer, G-AS and poly[(methyl) (octyl) (methyl) (propyl-4-methoxy cinnamatesiloxane)], G-MHS .....9
1.6	Describes the properties obtained by varying the hydrolysis and molecular weight of PVA ..... 10
1.7	Synthesis of poly(vinyl cinnamate) by esterification of poly(vinyl alcohol)..... 11
1.8	Photochemical reactions in PVCN [2+2] photocycloaddition..... 12
1.9	Conversion of <i>trans</i> -OMC to <i>cis</i> -OMC after exposure to UV radiation ..... 14
1.10	Chemical structure of 2-ethylhexyl-2,4,5-trimethoxycinnamate and all dialkyl-2,4,5-trimethoxy benzalmalonates..... 14
3.1	UV spectrum of a) $5.43 \times 10^{-5}$ M octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC) and b) $3.60 \times 10^{-5}$ mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether) in ethanol .....28
3.2	UV spectrum of $3.60 \times 10^{-5}$ mol of chromophore/L of poly(diethyl benzalmalonate vinyl ether) in ethanol; the irradiation was done for 30 min at $1.10 \text{ mw/cm}^2$ UVA and $0.07 \text{ mw/cm}^2$ UVB .....29
3.3	Photostability of octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC) and poly(diethyl benzalmalonate vinyl ether) in ethanol; the irradiation was done for 30 min at $1.10 \text{ mw/cm}^2$ UVA and $0.07 \text{ mw/cm}^2$ UVB .....29
	◆ $5.43 \times 10^{-5}$ M of octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC)
	■ $1.80 \times 10^{-5}$ mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether)
	▲ $3.60 \times 10^{-5}$ mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether)

## Figure

3.4	UV spectrum of $4.00 \times 10^{-5}$ M <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid in ethanol .....	31
3.5	UV spectrum of $1.24 \times 10^{-4}$ mol of chromophore/L of the grafted product obtain from 90°C reaction in ethanol .....	33
3.6	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of the grafted product obtains from 90°C reaction after UVA/UVB irradiation ethanol; the irradiation was done for 30 min at $1.10 \text{ mw/cm}^2$ UVA and $0.07 \text{ mw/cm}^2$ UVB.....	34
3.7	UV spectrum of $1.24 \times 10^{-4}$ mol of chromophore/L of the grafted product obtain from 90°C reaction in ethanol before and after irradiation; the irradiation was done for 30 min at $1.10 \text{ mw/cm}^2$ UVA and $0.07 \text{ mw/cm}^2$ UVB.....	35
3.8	Photostability of 2,4,5-trimethoxycinnamic acid and the of the grafted product in ethanol a) UVA region ( $\lambda = 342 \text{ nm}$ ) and b) UVB region ( $\lambda = 284 \text{ nm}$ ); the irradiation was done for 30 min at $1.10 \text{ mw/cm}^2$ UVA and $0.07 \text{ mw/cm}^2$ UVB.....	36
	◆ $5.00 \times 10^{-5}$ M of 2,4,5-trimethoxycinnamic acid	
	■ $9.34 \times 10^{-5}$ mol of chromophore/L of the grafted product	
	▲ $1.24 \times 10^{-4}$ mol of chromophore/L of the grafted product	
	× $1.55 \times 10^{-4}$ mol of chromophore/L of the grafted product	
4.1	Structure of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether) and poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate)(vinyl alcohol)] copolymer .....	39
A.1	Structure of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	45
A.2	Structure of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate)(vinyl alcohol)] Copolymer .....	47
A.3	Structure of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate)(vinyl alcohol)] Copolymer .....	48
B.1	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	49
B.2	$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	50
B.3	IR spectrum of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	51
B.4	GPC chromatogram of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether) .....	52

**Figure**

B.5	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate) (vinyl alcohol)] Copolymer.....	53
B.6	<sup>13</sup> C-NMR spectrum of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate) (vinyl alcohol)] Copolymer.....	54
B.7	IR spectrum of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate)(vinyl alcohol)] Copolymer .....	55
B.8	GPC chromatogram of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate) (vinyl alcohol)] Copolymer.....	56



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Schematic

Scheme	Pages
3.1	Trails for the synthesis of 4-vinyloxybenzaldehyde .....26
3.2	Grafting of the UV filter chromophore; <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxy cinnamic acid onto poly(vinyl alcohol) .....31



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Table

Table	Pages
3.1 Solubility of the poly(vinyl alcohol); PVA and three grafted products .....	32
3.2 $\bar{M}_w$ of products.....	38



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Abbreviations

b.p.	boiling point	m	multiplet (NMR)
br	broad	m.p.	melting point
CDCl <sub>3</sub>	deuterated chloroform	$\bar{M}_w$	weight average
d	doublet (NMR)		molecular weight
dd	doublet of doublets (NMR)	NMR	nuclear magnetic
DCC	N,N'- dicyclohexylcarbodiimide		resonance
DMF	N,N- dimethylformamide	q	quartet (NMR)
EtOAc	ethylacetate	R <sub>f</sub>	retardation factor
DMSO	dimethylsulfoxide	s	singlet (NMR)
GPC	gel permeation chromatography	t	triplet (NMR)
Hex	hexane	THF	tetrahydrofuran
IR	infrared	UV	ultraviolet
J	coupling constant	$\delta$	chemical shift
lit	literature	$\lambda$	wavelength
		$\epsilon$	molar absorptivity

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**List of Units**

$^{\circ}\text{C}$	degree Celsius
$\text{cm}^{-1}$	per centimeter (s)
g	gram (s)
Hz	hertz
mL	milliliter (s)
mmol	millimole
nm	nanometer (s)
ppm	parts per million



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย