

MOLECULAR DESIGN OF AZA-METHYLENE PHENOL COMPOUNDS



Mr. Chanchai Theeraworakul

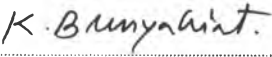
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2002


ISBN 974-03-1593-3


Thesis Title: Molecular Design of Aza-methyl Phenol Compounds
By: Mr. Chanchai Theeraworakul
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai
Assoc. Prof. Steven D. Hudson

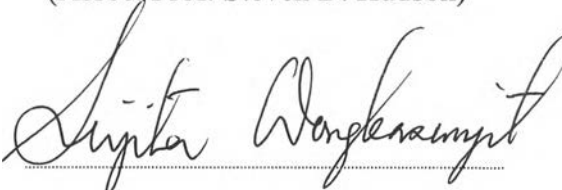
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

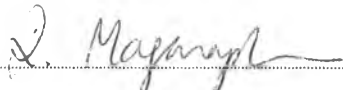

..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:


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


.....
(Assoc. Prof. Steven D. Hudson)


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


.....
(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

ABSTRACT

4372005063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Chanchai Theeraworakul: Molecular Design of Aza-methylene
Phenol Compounds

Thesis Advisors: Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai and Assoc.
Prof. Steven D.Hudson, 56 pp. ISBN 974-03-1593-3

Keywords: Aza-methylene phenol compounds/ Molecular assembly/ Molecular
alignment/ Polyethylene glycol methyl ether

The molecular designs and syntheses of aza-methylene phenol compounds enhanced with (i) hydrophobic and (ii) hydrophilic groups are proposed. The ring opening reaction of benzoxazine is applied to prepare the aza-methylene backbone. The strategies are (i) to use different types of amine and (ii) the coupling of tosylated methyl ether polyethylene glycol onto the backbone at hydroxyl group. Molecular alignments induced from both strategies are detailed under the analyses of TGA, DSC, WAXD and optical microscope. In the case of (i), the changing in packing structure is evaluated by the high temperature attachment wide-angle X-ray diffraction system. The effects of the bulky group and the hydrophobic interaction at aza position of the backbone are comparatively studied based on the performance of aza-methylene backbone. In the case of (ii), the molecular alignment induced by polyethylene glycol chain is clarified by optical microscope. The spherulite phenomenon induced from the polyethylene glycol chain is reported.

บทคัดย่อ

นายชาญชัย ชีระวรกุล : การออกแบบโมเลกุลของสารประกอบอะซา-เมทีลีนฟีนอล (Molecular Design of Aza-methylene Phenol Compounds) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ รศ. ดร. สตีฟเวน ฮัดสัน (Assoc. Prof. Steven D. Hudson) 56 หน้า ISBN 974-03-1593-3

การออกแบบโมเลกุลและการสังเคราะห์สารอะซา-เมทีลีนฟีนอล ด้วยการเพิ่ม (1) ความไม่เป็นขั้ว และ (2) ความเป็นขั้ว ถูกนำเสนอ การเปิดวงแหวนเบนซอกซาซีนถูกนำมาประยุกต์เพื่อเตรียมโครงสร้างหลักของอะซา-เมทีลีนฟีนอล แนวทางการสังเคราะห์สำหรับ (1) คือ การใช้أمينประเภทต่าง ๆ กัน และ สำหรับ (2) คือการควบสารทอซิล เมทิล อีเทอร์ พอลิเอททีลีน ไกลคอล เข้าในโครงสร้างหลัก อะซา-เมทีลีน ฟีนอล การเรียงตัวของโมเลกุลซึ่งเหนี่ยวนำโดยทั้งสองกระบวนการนั้นถูกอธิบายในรายละเอียดภายใต้การศึกษาวเคราะห์ด้วย TGA, DSC, WAXD และ ออปติคัล ไมโครสโคป ในกรณีที่ (1) การเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวได้ตรวจสอบด้วยเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ที่ติดตั้งด้วยระบบอุณหภูมิสูง ผลของหมู่เกาะและการทำพันธะแบบไม่มีขั้วที่ตำแหน่งอะซาของโครงสร้างหลักถูกศึกษาในเชิงเปรียบเทียบจากรูปแบบปรกติของโครงสร้างหลักของโมเลกุล ในกรณีที่ (2) การจัดเรียงตัวของโมเลกุลด้วยการเหนี่ยวนำของสายโซ่พอลิเอททีลีนถูกศึกษาด้วยออปติคัล ไมโครสโคป ปรัชญาการที่สารเรียงโครงสร้างสเฟียร์รูไรท์จากการเหนี่ยวนำด้วยสายโซ่พอลิเอททีลีน ไกลคอลถูกรายงานไว้ด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation would never have achieved without his Thai advisor, Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai, who gave intensive suggestions, useful guidances, laboratory skills, constant encouragement, and vital helps throughout this research work. He also would like to give the great appreciation to his U.S. advisor, Assoc. Prof. Steven Hudson for recommendation on the research.

He gratefully acknowledges all Professors and teachers for tendered invaluable knowledge at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. He would like to give his appreciation to Prof. Mitsuru Akashi, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University, for polyethylene glycol methyl ether, Asst. Prof. Sanong Ekgasit, Department of Chemistry, Chulalongkorn University for his helps in FT-IR measurement and Dr. Buncha Pulpoka, Department of Chemistry, Chulalongkorn University for ^1H NMR measurement.

He would like to extend his thanks to Mr. Apirat Laobuthee, Ms. Rangrong Yoksan, Ms. Bussarin Ksapabutr, and Ms. Dutchanee Chokpattananon for intensive guidance, suggestion, and encouragement throughout this work. In addition, he also wishes to express his appreciation to entire college members, his friends at the Petroleum and Petrochemical College for warm support.

Last but not least, the sincerest appreciation is to his family whose love, encouragement, and understanding played the greatest role in his success.

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 Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
	Nanoarchitecture and Nanomaterials	1
	Supramolecular Chemistry for Nanomaterials	1
	Aza-methylene Phenol: A Unique Structured Molecule	4
	Development of Aza-methylene Phenols: From a Simple Backbone to Molecular Assembly	5
	Scope of the Present Work	6
II	CONTROLLED MOLECULAR ALIGNMENT VIA MOLECULAR DESIGN ON AZA-METHYLENE PHENOL (1): ETHYL-4-HYDROXYBENZOATE BASED AZA-METHYLENE PHENOL COMPOUNDS	8
	Abstract	8
	Introduction	9
	Experimental	10
	Results and Discussion	13
	Conclusions	16
	Acknowledgements	16

	References	16
III	CONTROLLED MOLECULAR ALIGNMENT VIA MOLECULAR DESIGN ON AZA-METHYLENE PHENOL (2): POLYETHYLENE GLYCOL METHYL ETHER BASED AZA-METHYLENE PHENOL COMPOUNDS	32
	Abstract	32
	Introduction	33
	Experimental	34
	Results and Discussion	36
	Conclusions	38
	Acknowledgements	39
	References	39
IV	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	54
	REFERENCES	55
	CURRICULUM VITAE	56

LISTS OF SCHEMES

SCHEME		PAGE
Chapter I		
1	Scheme I	2
2	Scheme II	3
3	Scheme III	4
4	Scheme IV	7
Chapter II		
1	Scheme I	30
2	Scheme II	31
Chapter III		
1	Scheme I	52
2	Scheme II	53

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
Chapter I		
1	Thermal stability of compounds 8-13	29
Chapter II		
1	Thermal stability of mPEG and compounds 1, 4, and 5	51

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
Chapter I		
1	Individual molecules and the induced supramolecular structured assembly of: (a) micelle, (b) Langmuir-Blodgett membrane, (c) liquid crystal, (d) dendrimer, and (e) inclusion compound.	3
2	Crystal structure of N, N-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl) cyclohexylamine.	5
3	Unique molecular designs for aza-methylene phenol compounds.	6
Chapter II		
1	FTIR spectra of: (a) 4-hydroxybenzoic acid, and (b) 1 .	19
2	¹ H NMR spectrum of 1 .	20
3	FTIR spectra of: (a) 2 , (b) 4 , and (c) 7 .	21
4	¹ H NMR spectrum of 4 .	22
5	FTIR spectra of: (a) 8 , (b) 10 , and (c) 13 .	23
6	¹ H NMR spectrum of 10 .	24
7	XRD diffraction patterns of: 8 at (a) 30 °C, (b) 60 °C, (c) 90 °C, (d) 120 °C, and (e) 150 °C.	25
8	XRD diffraction patterns of: 10 at (a) 30 °C, (b) 60 °C, (c) 90 °C, (d) 120 °C, and (e) 150 °C.	26
9	XRD diffraction patterns of: 13 at (a) 30 °C, (b) 60 °C, (c) 90 °C, (d) 120 °C, and (e) 150 °C.	27
Chapter III		
1	FTIR spectrum of 1 .	41
2	¹ H NMR spectrum of 1 .	42

FIGURE		PAGE
Chapter III		
3	FTIR spectra of: (a) mPEG ₅₅₀ , (b) <i>p</i> -toluenesulfonyl chloride, and (c) 2 .	43
4	¹ H NMR spectrum of 2 .	44
5	FTIR spectra of: (a) 1 , (b) 2 , and (c) 3 .	45
6	¹ H NMR spectrum of 4 .	46
7	DSC thermograms of: (a) mPEG ₂₀₀₀ , (b) 1 , and (c) 5 .	47
8	XRD patterns of: (a) 1 at 30°C, (b) 5 at 30°C, (c) 5 at 30°C after melt, (d) mPEG ₂₀₀₀ at 30°C 5 , and (e) mPEG ₂₀₀₀ at 30°C after melt.	48
9	Optical micrographs of: (a) 1 at 30°C, (b) 1 at 30°C after melt, (c) 5 at 30°C, (d) 5 at 30°C after melt, (e) mPEG ₂₀₀₀ at 30°C, and (f) mPEG ₂₀₀₀ at 30°C after melt.	49