

การสังเคราะห์พอลิไทโอพีนที่เป็นพอลิเมอร์ชนิดลอกแบบโมเลกุล



นางสาวสุภัทรา ศุกระกาญจน์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5472139223

SYNTHESIS OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYTHIOPHENE

Miss Supattra Sukrakarn



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer

Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

สุภัทรา ศุภระกาญจน์ : การสังเคราะห์พอลิไทโอฟินที่เป็นพอลิเมอร์ชนิดลอกแบบโมเลกุล. (SYNTHESIS OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYTHIOPHENE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์, 101 หน้า.

ไดเอทิล 3,4-ไดแอลคอกซีไทโอฟิน-2,5-ไดคาร์บอกซีเลตด้วยปฏิกิริยาวิลเลียมสัน ของอีเทอร์ฟิเคชัน จะได้อนุพันธ์ของไทโอฟิน ไดคาร์บอกซีเลต (3) ชนิดต่างๆ ในปริมาณถึง 87% ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไดเอทิลเอสเทอร์เหล่านี้จะได้สารไดแอซิด (4) มากถึง 96% หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาที่รวมขั้นตอนดีคาร์บอกซีเลชันและเฮไลเจนชันด้วยกัน พบว่าได้ 2,5-ไดโบรโม-3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟิน (7b) มอนอเมอร์ 77% ซึ่งสูงกว่าปฏิกิริยาแบบแยกเป็นสองขั้นตอน พอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลชนิดพอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟิน) สังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์ (7b) ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเฟสของแข็งที่มีโมเลกุลแม่แบบคือ 2,4,6-ไตรโนโตรฟีนอลและ 2,4,6-ไตรโนโตรโทลูอีน พอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลนี้สามารถจดจำโมเลกุลแม่แบบได้โดยทำการติดตามด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี ผลการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลมีค่าการดูดซับจำเพาะ (ΔQ) สำหรับโมเลกุล 2,4,6-ไตรโนโตรฟีนอลเท่ากับ $128.41 \mu\text{mol/g}$ และสำหรับโมเลกุล 2,4,6-ไตรโนโตรโทลูอีนเท่ากับ $103.63 \mu\text{mol/g}$ นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลแต่ละชนิดมีความสามารถในการยึดจับ 2,4,6-ไตรโนโตรฟีนอลและ 2,4,6-ไตรโนโตรโทลูอีนเท่ากับ 38.64% และ 28.63% ตามลำดับ การศึกษาการสลั้บคูโมเลกุลแม่แบบยืนยันว่าพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลมีความจำเพาะในการเลือกจับโมเลกุลที่ลอกแบบมาเท่านั้น การศึกษาการสลั้บคูโมเลกุลแม่แบบยืนยันว่าพอลิเมอร์ลอกแบบโมเลกุลมีความจำเพาะเจาะจงในการเลือกจับโมเลกุลที่ลอกแบบมาเท่านั้น ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าพอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีไทโอฟิน) สามารถใช้เป็นโครงสร้างเพื่อการลอกแบบโมเลกุลและพัฒนาเพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดทางเคมีที่จำเพาะสำหรับสารบางชนิดได้

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ลายมือชื่อนิสิต

สุภัทรา ศุภระกาญจน์

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Lead

5472139223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: PEDOT / MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER / SOLID STATE
POLYMERIZATION / CHEMICAL SENSOR

SUPATTRA SUKRAKARN: SYNTHESIS OF MOLECULARLY IMPRINTED
POLYTHIOPHENE. ADVISOR: ASST. PROF. YONGSAK SRITANA-ANANT, Ph.D.,
101 pp.

Williamson etherifications of diethyl 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylate (DDTD) yielded the desired thiophene dicarboxylate derivatives (3) in up to 87% yield. Hydrolysis of these diethylesters afforded the diacids (4) in up to 96% yield. One pot synthesis by combining decarboxylation and bromination steps was carried out giving the dibromo product (7b) in 77% yield, higher than that was obtained from the corresponding separated steps. Molecularly imprinted polymers (MIPs) based on PEDOT were prepared from monomer (7b) by solid state polymerization (SSP) in the presence of templates molecules: 2,4,6-trinitrophenol (TNP) or 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). The resulting conjugated MIPs exhibited the recognition of its template molecules compared to non-imprinted polymers (NIPs) in the binding experiments monitored by UV-Vis spectroscopy. The result was found that the specific adsorption values (ΔQ) of TNP and TNT molecules bound to the MIPs were 128.41 and 103.63 $\mu\text{mol/g}$, respectively. The rebinding capacities of the TNP-MIPs were 38.64% for TNP-MIPs and 28.63% for TNT-MIPs. Cross binding experiments confirmed the selectivity of the MIPs only towards their template molecules. These results showed that PEDOT could be imprinted and developed to be sensors for specific detection of selected template compounds.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Supattra Sukrakarn

Advisor's Signature *Yongsak Sritana-Anant*



ACKNOWLEDGEMENTS

My utmost gratitude goes to my thesis advisor, Assist. Prof. Yongsak Sritananant, for his expertise, kindness, support, and most of all, for his patience during the course of research including completing this thesis.

I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Prof. Tharapong Vitidsant, Assoc. Prof. Mongkol Sukwattanasinitt and Assist. Prof. Rattaporn Thonggoom for their valuable comments and suggestions.

I would like to thank Assoc. Prof. Buncha Pulpoka for providing samples of tetraphenylporphyrin compound (TPP) used in this research.

I gratefully acknowledge the members of the research groups on the fourteenth floor, Mahamakut building for their companionship and friendship.

Finally, I would like to take this opportunity to express my sincere appreciation and thanks to my parents and Chulalongkorn University.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 A Brief History of Imprinting.....	1
1.2 General Principle of Molecularly Imprinting Technique	1
1.3 The Covalent Imprinting Approach.....	3
1.4 The Non-covalent Imprinting Approach.....	4
1.4.1 Functional monomers	5
1.4.2 Cross-linkers	6
1.4.3 Solvents	6
1.5 The Semi-covalent Imprinting Approach	8
1.6 Applications of Molecularly Imprinted Polymers (MIPs).....	9
1.7 Polythiophene	10
1.8 Solid State Polymerization of PEDOT	10
1.9 Literature Reviews	13
1.10 Objectives.....	16
CHAPTER II EXPERIMENTS.....	17
2.1 Chemicals	17
2.2 Instruments and equipment.....	18
2.3 Monomer synthesis	18
2.3.1 Ethyl chloroacetate 1	18
2.3.2 Diethyl thiodiglycolate 2	19



218555944

	Page
2.3.3 Diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (DDTD).....	19
2.3.4 Diethyl 3,4-dimethoxythiophene-2,5-dicarboxylate 3a.....	20
2.3.5 Diethyl 2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxine-5,7dicarboxylate 3b.....	20
2.3.6 Diethyl 2-(hydroxymethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxine-5,7- dicarboxylate 3c.....	21
2.3.7 3,4-Dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid 4.....	22
2.3.7.1 3,4-Dimethoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid 4a.....	22
2.3.7.2 2,3-Dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxine-5,7-dicarboxylic acid 4b.....	23
2.3.7.3 3,4-Dihydroxy-2,5-dicarboxylic acid 4d.....	23
2.3.8 3,4-Dialkoxythiophenes 5.....	24
2.3.8.1 3,4-Dimethoxythiophene 5a.....	24
2.3.8.2 2,3-Dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxine (EDOT, 5b).....	25
2.3.9 2,3-Dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxin-2-yl methanol (EDTM, 6).....	25
2.3.10 Brominations of thiophene derivatives 7.....	26
2.3.10.1 2,5-Dibromo-3,4-dimethoxythiophene (DBDMT, 7a).....	26
2.3.10.2 2,5-Dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (DBEDOT, 7b).....	27
2.3.10.3 2,5-Dibromo[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxin-2-yl methanol (DBEDTM, 7c).....	27
2.3.11 Bromodecarboxylation of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid (4)	28
2.3.11.1 2,5-Dibromo-3,4-dimethoxythiophene (DBDMT, 7a).....	28
2.3.11.2 2,5-Dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (DBEDOT, 7b).....	29
2.4 Preparations of template molecules.....	29
2.4.1 2,4,6-Trinitrophenol (TNP).....	29
2.4.2 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT).....	30
2.5 Preparation of molecularly imprinted polymers (MIPs).....	31
2.6 Binding experiments.....	32
2.7 Rebinding experiments.....	33
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	34



	Page
3.1 Monomer Synthesis.....	34
3.1.1 Diethyl thioglycolate 2	34
3.1.2 Diethyl 3,4-dihydroxythiophene-2,5-dicarboxylate (DDTD).....	35
3.1.3 Substitutions on DDTD.....	36
3.1.4 Hydrolysis of diethylester derivatives.....	38
3.1.5 Decarboxylations of dicarboxylic acid derivatives	40
3.1.6 2,3-Dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxin-2-yl methanol (EDTM, 6)	41
3.1.7 Brominations of thiophene derivatives	42
3.1.8 Bromodecarboxylation of 3,4-dialkoxythiophene-2,5-dicarboxylic acid	44
3.2 Preparations of template molecules.....	45
3.2.1 2,4,6-Trinitrophenol (TNP).....	45
3.2.2 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT).....	45
3.3 Preparation of molecularly imprinted polymers (MIPs).....	46
3.3.1 Tetraphenylporphyrin (TPP) imprinting	46
3.3.2 2,4,6-Trinitrophenol-molecularly imprinted polymers (TNP-MIPs)	49
3.3.3 2,4,6-Trinitrotoluene-molecularly imprinted polymers (TNT-MIPs).....	51
3.4 Rebinding experiments	52
3.4.1 2,4,6-Trinitrophenol-molecularly imprinted polymers (TNP-MIPs)	52
3.4.2 2,4,6-Trinitrotoluene-molecularly imprinted polymers (TNT-MIPs).....	53
3.5 Cross binding experiment.....	54
CHAPTER IV CONCLUSION	56
REFERENCES	59
APPENDIX A	64
APPENDIX B	94
VITA.....	101



LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Conditions for the synthesis of compound 3a	36
3.2 Conditions for the synthesis of compound 3b	37
3.3 Conditions for the synthesis of compound 3c	38
3.4 Hydrolysis of diethylester derivatives	39
3.5 Decarboxylations of the diacid compounds 4	40
3.6 Conditions for the synthesis of 6	41
3.7 Conditions for synthesis of 7b	42
3.8 Synthesis of 2,5-dibromo-3,4-dialkoxythiophene derivatives 7	43
3.9 Bromodecarboxylations of the diacid compounds 4	44



LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Schematic representation of imprinting process.....	2
1.2 Some functional monomers used in non-covalent imprinting approach.....	5
1.3 Some common cross-linkers used in non-covalent	6
1.4 Solid state polymerization of DBEDOT	12
1.5 Synthesis of PEDOT by acid-assisted polycondensation	13
3.1 The spectroscopic changes of TPP in dichloromethane with SSP-PEDOT at various times (0-9 h).....	47
3.2 The changes in absorption spectra of TPP in ethyl acetate with SSP-PEDOT at various times (0-9 h).....	48
3.3 The concentrations of TPP in ethyl acetate during binding process in the presence of TPP-MIPs and NIPs at various times	49
3.4 The concentrations of TNP in ethyl acetate solution in the presence of TNP-MIPs or NIPs at various times	50
3.5 The concentrations of TNT in ethyl acetate solution in the presence of TNT-MIPs or NIPs at various times	51
3.6 The concentrations of TNP in ethyl acetate solution in the presence of reused TNP-MIPs or NIPs at various times	53
3.7 The concentrations of TNT in ethyl acetate solution in the presence of reused TNT-MIPs or NIPs at various times	54
3.8 The concentrations of template solution in the presence of TNP-MIPs at various times.....	55
3.9 The concentrations of template solution in the presence of TNT-MIPs at various times.....	55



LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
3.1 Reagents and conditions for traditional synthesis	34
3.2 Mechanism of Hinsberg reaction to generate DDTD.....	35
3.3 Synthesis of compound 7b.....	42
3.4 One pot synthesis of compound 7	44
3.5 Synthesis of 2,4,6-trinitrophenol (TNP).....	45
3.6 Synthesis of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).....	45
4.1 Synthesis of compound 7	56
4.2 Ether exchange reactions of 5a to compound 6.....	57



LIST OF ABBREVIATIONS

^{13}C NMR	: carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy
cm^{-1}	: unit of wavenumber (IR)
d	: doublet (NMR), day (s)
DBEDOT	: 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene
DBEDTM	: 2,5-dibromo[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxin-2-yl methanol
DBDMT	: 2,5-dibromo-3,4-dimethoxythiophene
DMT	: 3,4-dimethoxythiophene
DMF	: <i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO- d_6	: hexadeuterated dimethyl sulfoxide
EDOT	: 3,4-ethylenedioxythiophene
EDTM	: 2,3-dihydrothieno[3,4- <i>b</i>]-1,4-dioxin-2-yl methanol
equiv	: equivalent (s)
EtOAc	: ethyl acetate
EtOH	: ethanol
g	: gram (s)
h	: hour (s)
HCl	: hydrochloric acid
Hz	: hertz (s)
^1H NMR	: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
IR	: infrared spectroscopy
<i>J</i>	: coupling constant
MIPs	: Molecularly imprinted polymers
M	: molar (s)
m	: multiplet (NMR)
MeOH	: methanol
min	: minute
mg	: milligram (s)
mL	: milliliter (s)
mmol	: millimole (s)

μmol	: micromole (s)
mM	: millimolar
m.p.	: melting point
m/z	: mass per charge ratio (s)
MS	: mass spectrometry
NIPs	: Non-imprinted polymers
NaOH	: sodium hydroxide
NBS	: <i>N</i> -bromosuccinimide
nm	: nanometer (s)
$^{\circ}\text{C}$: degree Celsius
ppm	: parts per million (unit of chemical shift)
PEDOT	: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PT	: polythiophene
q	: quartet (NMR)
Q	: The amounts of template molecules bound to the polymers
Q_{MIPs}	: The amounts of template molecules bound on the imprinted polymers
Q_{NIPs}	: The amounts of template molecules bound on the non-imprinted polymers
RT, rt	: room temperature
s	: singlet (NMR)
st	: stretching vibration (IR)
SSP	: solid-state polymerization
PTSA	: <i>p</i> -toluenesulfonic acid
t	: triplet (NMR)
TLC	: thin layer chromatography
UV-Vis	: ultra-violet and visible spectroscopy
V	: volume (mL)
W	: The mass of the dried polymers (g)
δ	: chemical shift
$\lambda_{\text{r,max}}$: maximum wavelength

