

การสังเคราะห์ 4-คตอโร-5-(3',4'-ไดไฮโดรฟีนิล)-2-(4-ไวนิลฟีนิล)ออกซาโซล

เพื่อเป็นมอนอเมอร์ตัวใหม่ สำหรับการเกิดพอลิเมอร์ร่วม

นาย สุธีรวัฒน์ สมิงพราย



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-601-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17791248

**SYNTHESIS OF 4-CHLORO-5-(3',4'-DINITROPHENYL)-2-  
-(4-VINYLPHENYL)OXAZOLE AS A NEW MONOMER FOR  
COPOLYMERIZATION**



**Mr. SUTHEERAWAT SAMINGPRAI**

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

**Chulalongkorn University**

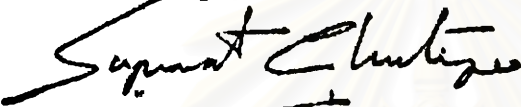
**Academic Year 1997**

**ISBN 974-638-601-8**

**Thesis Title**                    Synthesis of 4-Chloro -5-(3',4'-Dinitrophenyl)-2-(4-Vinylphenyl)oxazole as a New Monomer for Copolymerization  
**By**                                    Mr. Sutheerawat Samingprai  
**Department**                    Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor**                Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.  
**Thesis Co-Advisor**        Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D

---

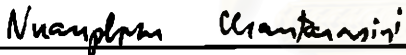
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for a Master's Degree.



Dean of Graduate School

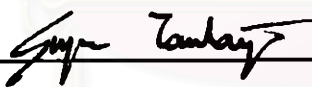
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

**Thesis Committee**



Chairman

(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)



Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)



Member

(Anucha Euapermkiati, Ph.D.)



Member

(Professor Bela Ternai, Ph.D.)

สุธีรวัฒน์ สมิงพราย : การสังเคราะห์ 4-คลอโร-5-(3',4'-ไดไนโตรฟีนิล)-2-(4-ไวนิลฟีนิล)ออกซาโซล เพื่อเป็นมอนอเมอร์ตัวใหม่ สำหรับการเกิดพอลิเมอร์ร่วม (Synthesis of 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-vinylphenyl)oxazole as a new monomer for copolymerization) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์: รศ. ดร. ศุภวรรณ ดันตยานนท์  
อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ. ดร. ประไพพิศ แจ่มสุกใส เทอร์โม, 96 หน้า.  
ISBN 974-638-601-8

การพัฒนาสารพลาสติกซินทิลเลเตอร์ ในการใช้งานด้านการตรวจนับกัมตภาพรังสี ได้รับความสนใจเป็นอย่างสูง ในช่วงต้นของการพัฒนาสารเหล่านี้ได้ถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในพลาสติกซินทิลเลเตอร์ แต่พบว่าอายุการใช้งานสั้น ต่อมาจึงได้มีการปรับปรุงให้มีคุณภาพดีขึ้นโดยการนำมาทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมกับมอนอเมอร์ตัวอื่นที่ไม่มีการเรืองแสง

การสังเคราะห์ 4-คลอโร-5-(3',4'-ไดไนโตรฟีนิล)-2-(4-ไวนิลฟีนิล)ออกซาโซล ซึ่งเป็นสารใหม่มีทั้งหมด 8 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ 3-ไนโตร-4-โทลูอิดีน ได้เป็น 3-ไนโตร-4-ไนโตรโซโทลูอิดีน และ 3,4-ไดไนโตรโทลูอิดีนได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 92% และ 96% ตามลำดับ หลังจากนั้นหมู่เมซิลได้ถูกเปลี่ยนให้เป็น กรดคาร์บอกซิลิก แอซิดคลอไรด์ และแอโรอิลไฮยาไนด์ โดยให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เป็น 89% 99% และ 20.2 กรัม ตามลำดับ ขั้นตอนสุดท้ายเป็นปฏิกิริยาการรวมตัวของ 3,4-ไดไนโตรเบนโซอิลไฮยาไนด์กับพาราเอธิลเบนซาลดีไฮด์ จะได้อนุพันธ์ของออกซาโซลเป็น 4-คลอโร-5-(3',4'-ไดไนโตรฟีนิล)-2-(4-เอธิลฟีนิล)ออกซาโซล (8.2 กรัม) จากนั้นหมู่เอธิลจึงถูกเติมหมู่โบรมีนด้วย เอ็น-โบรมอซัคซิมิไมด์ แล้วจึงตามด้วยการเปลี่ยนหมู่โบรมอเอธิลให้เป็นหมู่ไวนิลในขั้นตอนสุดท้ายซึ่งให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เป็น 6.4 กรัม และ 0.7 กรัม, ตามลำดับ ตลอดจนการทดลองนี้มีการยืนยันโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดด้วย เครื่องมือทางสเปกโทรสโคปี (เครื่องฟูรีเออร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (เอฟทีไออาร์) และ เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (เอ็นเอ็มอาร์))

ภาควิชา .....  
สาขาวิชา วิชาเคมีอินทรีย์  
ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ดันตยานนท์  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## C742523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: OXAZOLE/ PLASTIC SCINTILLATOR/ FLUORESCENT/POLYMER

Mr. Sutheerawat Samingprai: Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-Dinitrophenyl)-2-(4-Vinylphenyl)oxazole as a New Monomer for Copolymerization. Thesis Advisor: Associate Prof. Supawan Tantayanon, Ph.D., Thesis Co-Advisor: Assistant Prof. Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph. D., 96 pp. ISBN 974-638-601-8

Much attention has been paid recently to the development of plastic scintillators for radioactive counting. Initially, scintillator compounds have been employed as a plastic additive but the life-time of the plastic scintillator was short. Further development followed by co-polymerizing fluorescent molecule with an other non-fluorescent monomer.

The synthesis of 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-vinylphenyl)oxazole (which is a novel compound) has been carried out. Its synthesis consists of 8 steps. The oxidation of 3-nitro-4-toluidine afforded 3-nitro-4-nitrosotoluene in 92% yield. Further oxidation gave 3,4-dinitrotoluene in 96% yield. The methyl group was then converted sequentially into the carboxylic acid, acid chloride and aroylcyanide with the yields of 89%, 99% and 84%, respectively. The fifth step was the coupling reaction of the synthesized 3,4-dinitrobenzoyl cyanide with 4-ethyl benzaldehyde to yield 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole (8.2 g). Then the ethyl group was brominated with *N*-bromosuccinimide (NBS). Finally, the bromoethyl group was converted to the vinyl group. The percent yield of product was (6.4 g) and 0.7 g., respectively. The products were characterized by means of spectroscopic methods. ( Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR)).

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....  
สาขาวิชา..... ปี ๒๕๓๕ ๑๓๐ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๕  
ลายมือชื่อนิสิต..... Smit Singsi  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Prapaipit Chamsuksai Ternai  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



## ACKNOWLEDGMENTS

The author is so grateful to many individuals who participated during thesis preparation, and who has supported him during the course of study, in particular his advisor Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon for encouragement and advice. Sincere thanks and gratification are going to Assistant Professor Dr. Prapaipit Chamsuksai Ternai co-advisor, and Professor Dr. Bela Ternai for valuable and helpful guidance throughout the course of the research.

Furthermore, he would also like to thank Drs. Saw Myint and Roman Strauss who assisted him to translate German language to English, Mr. Sirisak Suksutcharitporn who was the fantastic typewriter as well as his seniors, subsidiaries and other colleagues. Especially, Mr. Pattanapong Aumpan, Mr. Suphot Rungcharoen, and Dr. Anucha Euapermkiati for their loving care and watchful eyes.

He would also like to acknowledge the Research and Development Department, Thai Petrochemical Industry Public Co., Ltd. allowing him to use the equipments and instruments during the course of study. Without the company support this thesis could not have been prepared.

Finally, he is indebt and thanks parents, brothers and sisters for their concern and cheer. To anyone else whose names are not mentioned here, he would like to thank them all.

## CONTENTS

	PAGE
<b>ABSTRACT (IN THAI)</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT (IN ENGLISH)</b> .....	<b>V</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	<b>VI</b>
<b>CONTENTS</b> .....	<b>VII</b>
<b>LIST OF TABLES</b> .....	<b>X</b>
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	<b>XI</b>
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION AND THEORY</b>	
1.1) Excited state of molecules .....	1
1.2) Organic Scintillators .....	7
1.3) Plastic Scintillators .....	9
1.4) Production of Plastic Scintillators .....	14
1.5) Vinyl-substituted 2,5-diaryloxazole as organic scintillator .....	16
1.6) The synthesis of 2,5-diphenyloxazole .....	18
<b>II EXPERIMENTAL</b>	
2.1) Material .....	22
2.2) Instrument .....	22
2.3) Experimental .....	23
2.3.1) Synthesis of 3-Nitro-4-nitroso Toluene .....	23
2.3.2) Synthesis of 3,4-dinitrotoluene .....	24



	<b>PAGE</b>
2.3.3) Synthesis of 3,4-Dinitrobenzoic acid	25
2.3.4) Synthesis of 3,4-Dinitrobenzoyl Chloride .....	26
2.3.5) Synthesis of 3,4-Dinitrobenzoyl Cyanide .....	27
2.3.6) Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitro phenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole ..	29
2.3.7) Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitro phenyl)-2-(4-bromoethylphenyl) Oxazole .....	31
2.3.8) Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitro phenyl)-2-(4-vinylphenyl)oxazole ..	32

### **III RESULTS AND DISCUSSION**

3.1) Preparation of 3,4-dinitrobenzoyl cyanide from 3-nitro-4-toluidine .....	36
3.2) Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl) -2-(4-ethylphenyl)oxazole using Ternai synthesis .....	44
3.3) The bromination of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitro phenyl)-2-(4-bromoethylphenyl)oxazole with <i>N</i> -bromosuccinimide .....	48
3.4) Synthesis of 4-Chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl) -2-(4-vinylphenyl)oxazole .....	51



	<b>PAGE</b>
<b>IV CONCLUSION</b>	
4.1) Conclusion.....	52
4.2) Difficulties Encountered in This Work.....	54
4.3) Suggestion for Further Work.....	54
<b>REFERENCES.....</b>	<b>57</b>
<b>APPENDIX A : DSC Thermogram.....</b>	<b>60</b>
<b>APPENDIX B : IR Spectra .....</b>	<b>69</b>
<b>APPENDIX C : <sup>1</sup>H-NMR Spectra .....</b>	<b>80</b>
<b>APPENDIX D : <sup>13</sup>C-NMR Spectra .....</b>	<b>89</b>
<b>VITA.....</b>	<b>96</b>


  
 สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
1.1 Basic Characteristics of photophysical processes	4
3.1 The comparison of <sup>1</sup> H-NMR of 3,4-dinitrobenzoic acid between theoretical and experimental data	39
3.2 The comparison of <sup>13</sup> C-NMR of 3,4-dinitrobenzoic acid between theoretical and experimental data	40
3.3 Interpretation of IR spectrum of 4-chloro-5-(3',4'-nitrophenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole	45
4.1 The starting material, physical properties and yield of each step	53

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Electronic and vibrational levels in a polyatomic molecule, and paths of radiative (straight arrows) and nonradioactive (wavy arrows) transitions . . . .	3
1.2 Relative arrangement of the singlet and triplet $\pi\pi^*$ and $\pi\pi^*$ levels in molecules of different types and the absorption (abs) and emission (fluorescence-fl, phosphorescence-phos) spectra corresponding to each type (1 to 5). . . . .	6
1.3 Scintillation counter system . . . . .	8
3.1 Comparison of IR spectra of 2,5-diphenyloxazole, 4-chloro-2,5-diphenyloxazole and 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole. . . .	45
3.2 $^1\text{H-NMR}$ chemical shift assignment of 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole .	46
3.3 $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shift assignment of 4-chloro-5-(3',4'-dinitrophenyl)-2-(4-ethylphenyl)oxazole .	47

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย