

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E47300

การตั้งเครื่องและสมบัติของเบรชด์มาโคเนคทอดีเพอร์

นางสาวปิ่นนารวม หิรัญสกุลโชติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ฉบับสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๒๐๐๒๕๔๒๙๓

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



การสังเคราะห์และสมบัติของเบนซิลมาโลเนตพอลิเมอร์



นางสาวปิยะวรรณ หิรัญสุโขทัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา ๒๕๔๗

ISBN 974-53-1489-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



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

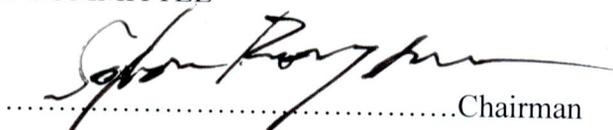
Thesis Title SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BENZALMALONATE
POLYMER
By Miss Piyawan Hirunsupachot
Field of Study Chemistry
Thesis Advisor Associate Professor Supason Wanichweacharungruang, Ph.D

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

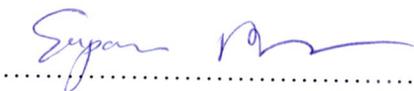


.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

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

E 47300

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารพอลิไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ จากสารไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ มอนอเมอร์ ด้วยวิธีฟรีเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน โดยได้ทำการสังเคราะห์สารไดเอซิล เบนซัลมาโลเนต ไวนิล อีเทอร์ มอนอเมอร์ จากการทำดีไฮโดรโบรินเนชันของสาร 4-((2-โบรโม) เอทอกซี) เบนซิลดีไฮด์ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยานิวคลีโอฟิลิกซับสติทิวชัน สาร 4-ไฮดรอกซี เบนซัลมาโลเนต ด้วยสาร 1,2- ไดโบรโมอีเทน โอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดกลืนรังสียูวีได้ดี และมีการละลายที่ดีเยี่ยมในตัวทำละลายอินทรีย์เกือบทั้งหมด การทดสอบความเสถียรของโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับออกซิล เมทอกซีซินนามต พบว่าโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรต่อแสงมากกว่า นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการกราฟต์โครโมฟอร์ 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามิกแอซิด ลงบนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่าพอลิ[ไวนิล 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามต](ไวนิลแอลกอฮอล์) โคลิโพลิเมอร์ สามารถดูดกลืนรังสียูวีเอและบีได้ดี โดยมีสเปกตรัมดูดกลืนแสงสอดคล้องกับสเปกตรัมดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ที่กราฟต์ลงไป นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ได้ยังมีสมบัติการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ ได้ดีขึ้นมากเมื่อเทียบกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตาม พอลิไวนิล 2,4,5-ไตรเมทอกซีซินนามตไวนิลแอลกอฮอล์ โคลิโพลิเมอร์ มีความเสถียรต่อแสงลดลงเมื่อเทียบกับโครโมฟอร์อิสระ

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต..... *ปิยะวรรณ หิรัญศุกโชติ*.....

สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *[ลายมือ]*.....

ปีการศึกษา.....2547.....

4572387323: MAJOR CHEMISTRY

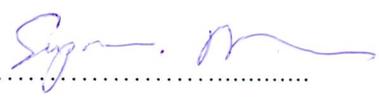
KEY WORD: BENZALMALONATE POLYMER/ POLY(VINYL ALCOHOL)/
SUNSCREENS

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

E 47300

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.

CONTENTS

Pages

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(diethylbenzmalonate 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

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) 5.43×10^{-5} M octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC) and b) 3.60×10^{-5} mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether) in ethanol.....	28
3.2 UV spectrum of 3.60×10^{-5} mol of chromophore/L of poly(diethyl benzalmalonate vinyl ether) in ethanol; the irradiation was done for 30 min at 1.10 mw/cm^2 UVA and 0.07 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 mw/cm^2 UVA and 0.07 mw/cm^2 UVB	29
◆ 5.43×10^{-5} M of octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC)	
■ 1.80×10^{-5} mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether)	
▲ 3.60×10^{-5} mol of chromophore/L of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether)	

Figure

3.4	UV spectrum of 4.00×10^{-5} M <i>trans</i> -2,4,5-trimethoxycinnamic acid in ethanol	31
3.5	UV spectrum of 1.24×10^{-4} mol of chromophore/L of the grafted product obtain from 90°C reaction in ethanol	33
3.6	¹ 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 mw/cm^2 UVA and 0.07 mw/cm^2 UVB.....	34
3.7	UV spectrum of 1.24×10^{-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 mw/cm^2 UVA and 0.07 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 mw/cm^2 UVA and 0.07 mw/cm^2 UVB.....	36
	◆ 5.00×10^{-5} M of 2,4,5-trimethoxycinnamic acid	
	■ 9.34×10^{-5} mol of chromophore/L of the grafted product	
	▲ 1.24×10^{-4} mol of chromophore/L of the grafted product	
	× 1.55×10^{-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 H-NMR spectrum of poly(diethylbenzalmalonate vinyl ether).....	49
B.2	¹³ 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	¹ H-NMR spectrum of poly[(vinyl 2,4,5-trimethoxycinnamate) (vinyl alcohol)]Copolymer.....	53
B.6	¹³ 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

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

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

List of Abbreviations

b.p.	boiling point	m	multiplet (NMR)
br	broad	m.p.	melting point
CDCl ₃	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 _f	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	δ	chemical shift
lit	literature	λ	wavelength
		ϵ	molar absorptivity

List of Units

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