

Thesis Title	Synthesis and Applications of Polymeric Modified Silica Magnetic Nanoparticles
Author	Mr. Bannarak Khumraksa
Degree	Master of Science (Chemistry)
Thesis Advisor	Assistant Professor Dr. Mookda Pattarawarapan

ABSTRACT

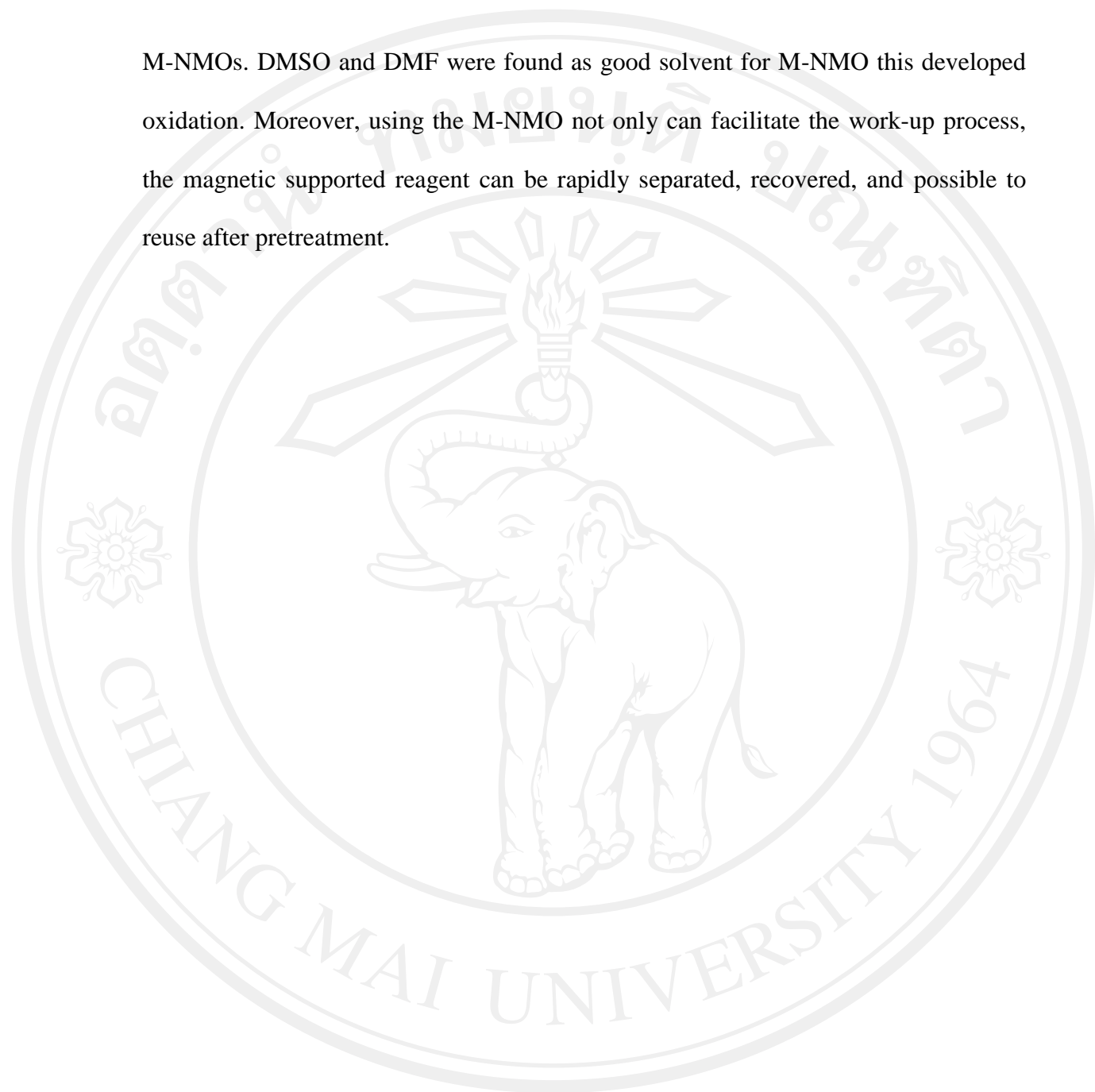
In the present study, magnetic nanoparticles (MNPs), Fe_3O_4 , were synthesized, chemically modified with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES), then applied in the preparation of magnetic-molecularly imprinted material and in the synthesis of magnetic supported NMO oxidizing agent.

The magnetic-molecularly imprinted silica (M-MIS) was developed as a selective sorbent for nicotinic acid (NA) using the modified MNPs as a magnetic core. APTES and tetraethoxy orthosilicate (TEOS) were used as the functional imprint precursor to form NA-imprinted silica. Various M-MISs were synthesized via a sol-gel method using NA and its structural related compounds, nicotinamide (NAM) and 3-aminopyridine (3-APY), as the templates to obtain M-MIS 1, M-MIS 2 and M-MIS 3, respectively. Preliminary study showed that among the M-MIS synthesized, M-MIS 1 having NA as a template exhibited the highest selectivity to its corresponding

template, thus its recognition properties were further investigated using UV binding experiment. When using ethanol as medium, M-MIS **1** showed the highest %Bound to NA with good imprinting factor and provided high selectivity. Fast kinetic adsorption of M-MIS **1** was also observed. Langmuir isotherm of NA adsorption to M-MIS estimated the maximum adsorption capacity (Q_m) and affinity constant (K_d) as 1,666.67 $\mu\text{mol/g}$ and 0.0382 $\mu\text{mol/ml}$, respectively. Whilst scatchard analysis showed equivalent binding sites formed in the M-MIS **1** with Q_m was 345.43 $\mu\text{mol/g}$ and K_d of binding sites was 0.5208 $\mu\text{mol/ml}$. In addition, the binding efficiency of M-MIS **1** was still remained after four repeated cycles.

Poly(allylmorpholine *N*-oxide) grafted silica magnetic nanoparticles (M-NMO) were synthesized for use in oxidation of organic halide. Different types of M-NMO were synthesized by grafting the polymeric chain of allylmorpholine *N*-oxide using various reaction conditions to obtained M-NMO **1**, M-NMO **2** and M-NMO **3**. The reaction involves the oxidation of benzyl halides in dimethyl sulfoxide (DMSO) under ultrasonic irradiation at room temperature were performed for the estimation of effective loading of synthesized M-NMOs as an oxidizing agent compared to those obtained with the standard NMO reagent. M-NMO **2**, prepared by polymerization of allylmorpholine monomer in 1,4-dioxane in the presence of acetic acid followed by *m*-chloroperbenzoic acid oxidation, gave the highest effective loading 2.0 and 2.2 mmol/g for oxidation of benzyl bromide and benzyl chloride, respectively. Therefore, the preparation method was proven to have a great influence to oxidative efficiency of

M-NMOs. DMSO and DMF were found as good solvent for M-NMO this developed oxidation. Moreover, using the M-NMO not only can facilitate the work-up process, the magnetic supported reagent can be rapidly separated, recovered, and possible to reuse after pretreatment.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการประยุกต์ของพอลิเมอร์ตัดแปรรูภาค นาโนแม่เหล็กซิลิกา
ผู้เขียน	นายบรรณรักษ์ คุ่มรักษา
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มุกดา ภัทราราวพันธ์

บทคัดย่อ

ในการศึกษาครั้งนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (เอ็มเอ็นพี) หรือ Fe_3O_4 แล้วนำมาตัดแปรรูภาคด้วย 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (เอพีทีอีเอส) จากนั้นนำมาใช้ในการเตรียมวัสดุลอกแบบโมเลกุลแม่เหล็ก และในการสังเคราะห์แม่เหล็กสนับสนุนตัวออกซิโดซ์

ซิลิกาลอกแบบโมเลกุลแม่เหล็ก (เอ็ม-เอ็มไอเอส) ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับจำเพาะสำหรับนิโคตินิก แอซิด (เอ็นเอ) ซึ่งใช้เอ็มเอ็นพีตัดแปรรูภาคเป็นแกนกลางแม่เหล็ก เอพีทีอีเอสและเตตระเอทอกซีออร์โธซิลิเกต (ทีอีไอเอส) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นที่ทำหน้าที่ลอกแบบเพื่อทำให้เกิดเป็นซิลิกาลอกแบบของนิโคตินิก แอซิด เอ็ม-เอ็มไอเอสชนิดต่างๆ ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้นิโคตินิก แอซิด และสารที่มีโครงสร้างคล้ายกับนิโคตินิก แอซิด ได้แก่ นิโคตินาไมด์ (เอ็นเอเอ็ม) และ 3-อะมิโนไพรีดีน (3-เอพีวาย) เพื่อให้ได้เป็น เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 เอ็ม-เอ็มไอเอส 2 และ เอ็ม-เอ็มไอเอส 3 ตามลำดับ ในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าในบรรดาเอ็ม-เอ็มไอเอสที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งหมด เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ซึ่งมีนิโคตินิก แอซิด เป็นสารตั้งต้นแบบสามารถแสดงความจำเพาะเจาะจงต่อสารต้นแบบมากที่สุด ดังนั้นคุณสมบัติการจำเพาะเจาะจงของเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 จึงถูก

ทำการศึกษาต่อไปโดยการทดสอบการจับกันด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตสเปกโตรสโกปี ผลที่ได้พบว่าเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 แสดงร้อยละของการจับกับนิโคตินิก แอซิดสูงที่สุด ด้วยอิมพริ้นท์ฟลายแฟคเตอร์ที่ดี และแสดงค่าความจำเพาะเจาะจงสูง การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับของเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 พบว่ามีการดูดซับอย่างรวดเร็ว จากแลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับนิโคตินิก แอซิด บนเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 พบว่าค่าความสามารถของการดูดซับสูงสุด (Q_m) และค่าสัมพรรคภาพของการดูดซับ (K_d) คือ 1,667.67 ไมโครโมลต่อกรัม และ 0.0382 ไมโครโมลต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ขณะที่จากการวิเคราะห์ด้วยสแคตชาร์ดแสดงจำนวนของตำแหน่งยึดจับที่เกิดขึ้นในเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ด้วยค่า Q_m เท่ากับ 345.43 ไมโครโมลต่อกรัม และค่า K_d เท่ากับ 0.5208 ไมโครโมลต่อมิลลิลิตร นอกจากนี้เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีหลังจากผ่านการนำมาใช้ซ้ำแล้ว 4 ครั้ง

พอลิ(อัลลิลมอร์โฟลีน เอ็นออกไซค์) เชื่อมต่ออนุภาคนาโนแม่เหล็กซิลิกา (เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ) ถูกสังเคราะห์ขึ้นสำหรับการออกซิไดซ์สารไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์ เอ็ม-เอ็นเอ็มไอชนิดต่างๆ ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์ของอัลลิลมอร์โฟลีนเอ็นออกไซค์ในสภาวะการทำปฏิกิริยาแบบต่างๆ ทำให้ได้ เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 1 เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 2 และเอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลไฮดรอกไซด์ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ภายใต้การให้คลื่นอัลตราโซนิก ที่อุณหภูมิห้องถูกนำมาใช้เพื่อหาความจุประสิทธิภาพของเอ็ม-เอ็นเอ็มไอที่สังเคราะห์ขึ้นในการเป็นตัวออกซิไดซ์ โดยเปรียบเทียบการใช้เอ็นเอ็มไอรีเอเจนต์มาตรฐาน เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 2 ซึ่งเตรียมได้จากการพอลิเมอไรเซชันของอัลลิลมอร์โฟลีน มอนอเมอร์ ใน 1,4-ไดออกเซนที่เติมกรดแอซิดิก ตามด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเมตา-คลอโรเปอร์เบนโซอิก แอซิด มีความจุประสิทธิภาพสูงสุด คือ 2.0 และ 2.2 mmol/g สำหรับการออกซิไดซ์เบนซิลโบรไมด์ และเบนซิลคลอไรด์ตามลำดับ ดังนั้นจึงเป็นข้อพิสูจน์ได้ว่ากระบวนการเตรียมมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของเอ็ม-เอ็นเอ็มไอ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และไดเมทิลฟอร์มามิดถูกทดสอบพบว่าเป็นตัวทำ

ละลายที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พัฒนาขึ้นนี้ นอกจากนี้การใช้แม่เหล็กสนับสนุนตัวออกซิไดซ์ไม่เพียงจะเอื้อให้ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาสิ้นสุดได้ง่ายขึ้นเท่านั้น แต่ยังสามารถแยกออกได้รวดเร็ว สามารถเก็บกลับคืน และเป็นไปได้ที่จะนำมากลับมาใช้ใหม่หลังจากผ่านกรรมวิธีบำบัดแล้ว



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved