

การสังเคราะห์ควอเทอร์นารีแอม โมเนียมไคโตซานและการประยุกต์เพื่อเคลือบผลไม้



นางสาว โสภิตา หิรัญโชติพงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546
ISBN : 974-17-5416-7
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF QUATERNARY AMMONIUM CHITOSAN AND ITS
APPLICATION TO FRUIT COATING

Miss Sopida Hirunshotipong

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

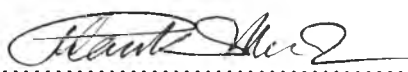
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN : 974-17-5416-7

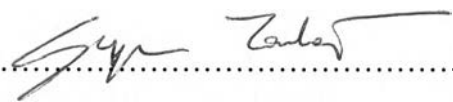
Thesis Title Synthesis of quaternary ammonium chitosan and its application to
fruit coating
By Miss Sopida Hirunshotipong.
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.


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

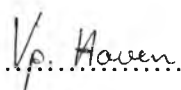
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member
(Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

โสภิตา หิรัญโชติพงศ์: การสังเคราะห์ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมไคโตซานและการประยุกต์เพื่อเคลือบผลไม้ (SYNTHESIS OF QUATERNARY AMMONIUM CHITOSAN AND ITS APPLICATION TO FRUIT COATING) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล; 45 หน้า. ISBN: 974-17-5416-7

ได้สังเคราะห์เกลือควอเทอร์นารีแอมโมเนียมของเอ็น-บิวทิลและเอ็น-เบนซิลไคโตซาน โดยขั้นแรกทำอัลคิลเลชันกับไคโตซาน และขั้นที่สองทำเมทิลเลชันกับเอ็น-อัลคิลไคโตซานที่ได้ ได้ศึกษาภาวะของปฏิกิริยาโดยการแปรเปลี่ยนปริมาณสารอัลดีไฮด์ในชั้นอัลคิลเลชันและเมทิลไฮโดรไคตในชั้นเมทิลเลชันจนได้ผลิตภัณฑ์ที่ละลายน้ำได้ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อมีปริมาณอัลคิลเลชันสูง จะส่งผลให้ปริมาณการเกิดหมู่ควอเทอร์นารีต่ำลง และเฉพาะอนุพันธ์ควอเทอร์นารีของเอ็น-บิวทิลไคโตซานเท่านั้นที่ละลายน้ำได้ จากนั้นศึกษาการเคลือบผลไม้โดยใช้สารละลายของไคโตซานและอนุพันธ์ควอเทอร์นารีทาบนเปลือกกล้วยดิบ มีการตรวจสอบลักษณะและน้ำหนักตลอดระยะเวลาการทดลองเป็นเวลา 10 วัน ณ บรรยากาศปกติ เปลือกและเนื้อของกล้วยที่ถูกเคลือบด้วยไคโตซานและอนุพันธ์ควอเทอร์นารีปรากฏจุดดำและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลช้ากว่ากล้วยที่ไม่ได้ถูกเคลือบ การศึกษานี้ได้แสดงให้เห็นว่า ทั้งไคโตซานและอนุพันธ์ควอเทอร์นารีนี้สามารถนำมาใช้ยืดอายุการเกิดสีจุดน้ำตาลของกล้วยสุกได้

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....โสภิตา


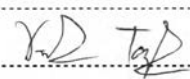
ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4473409623: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: QUATERNARY AMMONIUM CHITOSAN; CHITOSAN; FRUIT COATING

SOPIDA HIRUNSHOTIPONG: SYNTHESIS OF QUATERNARY AMMONIUM CHITOSAN AND ITS APPLICATION TO FRUIT COATING. THESIS ADVISOR: VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D.; 45 pp. ISBN: 974-17-5416-7

Quaternary ammonium salts of *N*-butyl and *N*-benzyl chitosan were synthesized by, first, reductive alkylation of chitosan and, second, methylation of *N*-alkyl chitosan. The reaction condition was studied by varying the amounts of aldehydes in the first step and methyl iodide in the second step to obtain products that are soluble in water. It is also found that when the degree of *N*-alkylation is high, the degree of quaternization is low. Only the quaternized derivatives of *N*-butyl chitosan can dissolve in water. Fruit-coating study was performed by applying solutions of chitosan and its quaternized derivatives on the peel of green bananas. Appearance and weight change were monitored throughout the period of 10 days at ambient atmosphere. Black spots and browning of the peel and fruit texture of the banana coated with chitosan and quaternized derivatives took place at a slower rate than those of the non-coated ones. This study therefore shows that chitosan and its quaternized derivatives can be considered suitable for use to delay browning of ripe banana.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature 
 Academic year 2003 Advisor's signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to my advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, for his invaluable guidance and generous encouragement throughout the course of this work.

I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Associate Professor Supawan Tantayanon; Assistant Professor Warinthorn Chavasiri; and Dr. Vipavee P. Hoven for their suggestion and time.

I would like to especially thank all members of Organic Synthesis Research Unit, and all my friends, for contributing their assistance, suggestions, comments, concerning, experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, I would like to affectionately give all gratitude to my family for their care, love, inspiration, patient support and endless encouragement throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	ix
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF SCHEMES.....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS	xii
CHAPTER I : INTRODUCTION AND LITERATURE REVIEW	1
1.1 Statement of problems.....	1
1.2 Objectives.....	1
1.3 Scope of this research.....	2
1.4 Theory and Literature review.....	2
1.4.1 Chitosan.....	2
1.4.2 Chemical modification of chitosan.....	3
1.4.3 Antimicrobial activities of chitosan and their derivatives.....	5
1.4.4 Chitosan in the edible film industry.....	6
1.5 Statement of hypotheses.....	7
CHAPTER II : EXPERIMENTAL.....	8
2.1 Materials.....	8
2.2 Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.....	9
2.3 Synthesis of <i>N</i> -alkyl chitosan derivatives.....	9
2.4 Quaternization <i>N</i> -alkyl chitosan.....	9
2.5 Estimation of solubility of QAC in water.....	10
2.6 Determination of degree of methyl substitution.....	11

CONTENTS (Continued)

	Page
2.6.1 <i>N</i> -alkyl chitosan derivatives.....	11
2.6.2 Quaternization of <i>N</i> -alkyl chitosan.....	11
2.7 Fruit coating study.....	12
 CHAPTER III : RESULTS AND DISCUSSION.....	 13
3.1 Synthesis of <i>N</i> -alkyl chitosan.....	13
3.1.1 Structure characterization.....	15
3.2 Synthesis of quaternary ammonium salt of <i>N</i> -alkyl chitosan.....	18
3.2.1 Structure characterization.....	20
3.3 Solubility of quaternized <i>N</i> -alkyl chitosan.....	24
3.4 Fruit coating study for quaternary ammonium chitosan derivatives.....	 25
3.4.1 Weight loss during storage.....	25
3.4.2 Appearance change during storage.....	26
 CHAPTER IV : CONCLUSION AND FUTURE DIRECTION.....	 32
4.1 Conclusion.....	32
4.2 Future direction.....	32
REFERENCES.....	34
APPENDICES.....	37
APPENDIX A.....	38
APPANDIX B.....	40
APPANDIX C.....	43
VITAE.....	45

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Structure of chitin and chitosan.....	2
3.1 ¹ H NMR spectra of <i>N</i> -butyl chitosan.....	15
3.2 ¹ H NMR spectra of <i>N</i> -benzyl chitosan.....	17
3.3 ¹ H NMR spectra of quaternized <i>N</i> -butyl chitosan.....	21
3.4 ¹ H NMR spectra of quaternized <i>N</i> -benzyl chitosan.....	22
3.5 Comparison of weight loss of banana samples coated with various chemicals.....	26
3.6 The appearance of banana at 0 time point.....	28
3.7 The appearance of bananas after 2 days.....	28
3.8 The appearance of bananas after 4 days.....	29
3.9 The appearance of bananas after 6 days.....	29
3.10 The appearance of bananas after 8 days.....	30
3.11 The appearance of bananas after 10 days.....	30
3.12 The appearance of texture banana after 10 days.....	31
3.13 Comparison of banana texture after 10 days.....	31
B-1 Q1 <i>N</i> -butyl (1) chitosan with methyl iodide 12 folds	40
B-2 Q2 <i>N</i> -butyl (1) chitosan with methyl iodide 12 folds	40
B-3 Q3 <i>N</i> -butyl (1) chitosan with methyl iodide 12 folds	41
B-4 Q1 <i>N</i> -butyl (2) chitosan with methyl iodide 12 folds	41
B-5 Q2 <i>N</i> -butyl (2) chitosan with methyl iodide 12 folds.....	42
B-6 Q3 <i>N</i> -butyl (2) chitosan with methyl iodide 12 folds	42

LIST OF TABLES

Table	
1.1	Gas permeability of edible coating..... 7
3.1	Physical appearance and yield of <i>N</i> -alkyl chitosan, prepared by reductive alkylation of chitosan 14
3.2	Signal assignment for <i>N</i> -butyl chitosan..... 15
3.3	Degree of substitution (DS) of butyl group on chitosan..... 16
3.4	Signal assignment of <i>N</i> -benzyl chitosan..... 17
3.5	Degree of substitution (DS) of benzyl group on chitosan..... 18
3.6	Appearance and yield of quaternized <i>N</i> -alkyl chitosan..... 20
3.7	Signal assignment for quaternized <i>N</i> -butyl chitosan..... 21
3.8	Signal assignment for quaternized <i>N</i> -benzyl chitosan..... 22
3.9	Degree of methylation of quaternized <i>N</i> -butyl and <i>N</i> -benzyl chitosan... 23
3.10	The solubility of quaternized of <i>N</i> -alkyl chitosan..... 24
3.11	Averages of % weight loss during storage of banana samples coated with various chemicals (4 repetitions) 25
3.12	Physical appearance of banana samples coated with various chemicals 27
3.13	Appearance of banana flesh after 10 days of storage 27
C-1	The weight of banana without coating..... 43
C-2	The weight of banana with 1% acetic acid..... 43
C-3	The weight of banana with 20 % chitosan in 0.5 % acetic acid..... 43
C-4	The weight of banana with 20% Q1 <i>N</i> -butyl chitosan (0.5) in 0.5 % acetic acid..... 44
C-5	The weight of banana with 20 % Q1 <i>N</i> -benzyl chitosan (0.5) in 0.5 % acetic acid..... 44
C-6	The weight of banana with 20 % Q1 <i>N</i> -butyl chitosan (0.5) in DI water..... 44

LIST OF SCHEME

Scheme	
1.1	Nucleophilic reaction of chitosan..... 3
1.2	Synthesis of quaternary ammonium chitosan (QAC)..... 4
1.3	Synthesis of quaternary ammonium salt of <i>N</i> -alkyl chitosan..... 5
2.1	Synthesis of <i>N</i> -alkyl chitosan..... 9
2.2	Synthesis of quaternized <i>N</i> -alkyl chitosan..... 10
3.1	<i>N</i> -alkylation mechanism of chitosan via Schiff's base intermediate..... 14
3.2	Reaction scheme and mechanism Methylation of <i>N</i> -alkyl chitosan..... 19

LIST OF ABBREVIATIONS

QAC	: Quaternary ammonium chitosan
NMR	: Nuclear magnetic resonance spectroscopy
NMP	: <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone
NaOH	: Sodium hydroxide
NaCNBH ₃	: Sodium cyanoborohydride
NaBH ₄	: Sodium borohydride
CH ₃ I	: Sodium iodide
QX <i>N</i> -but (M)	: Quaternized <i>N</i> -butyl chitosan (equivalents of butyraldehyde) (when X = 1, 2 and 3 ; M = 0.5, 1 and 2)
QX <i>N</i> -ben (M)	: Quaternized <i>N</i> -benzyl chitosan (equivalents of benzaldehyde) (when X = 1, 2 and 3 ; M = 0.5, 1 and 2)
°C	: Degree Celcius
h	: Hour
d	: Day
ml	: Milliliter