

**AN APPROACH FOR OLIGOCHITOSAN VIA γ -RADIATION
SYSTEM AND THE CHEMICAL MODIFICATION**

Ms. Rangrong Yoksan

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2000

ISBN 974-334-191-9

I 19316094

Thesis Title : An Approach for Oligochitosan via γ -Radiation
System and the Chemical Modification

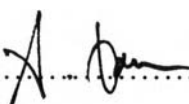
By : Ms. Rangrong Yoksan

Program : Polymer Science

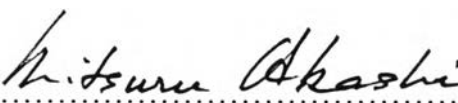
Thesis Advisors : Prof. Mitsuru Akashi

Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the
Degree of Master of Science.


.....College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....

(Prof. Mitsuru Akashi)


.....

(Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai)


.....

(Dr. Ratana Rujiravanit)

ABSTRACT

4172025063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORDS : Photodegradation/ γ -Radiation/ Oligochitosan/ Chemical Modification/ Phthaloylation/ *N,N'*-Carbonyl imidazolide/ Oxidation

Ms. Rangrong Yoksan: An Approach for Oligochitosan via γ -Radiation System and the Chemical Modification. Thesis Advisors: Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai, Prof. Mitsuru Akashi, 46 pp. ISBN 974-334-191-9

Photoreaction via γ -ray was applied to obtain the oligochitosan. The effects of γ -irradiation on chitosan induced changes in both molecular weight and chemical structure as characterized by Ubbelohde viscometer, UV, NMR and FTIR. The intrinsic viscosity decreased as a function of dose. UV spectra showed an increase in carbonyl and carboxyl groups as referred to the peaks at 247 and 290 nm, respectively. FT-IR and NMR revealed there are no destruction of pyranose ring. Two types of oligochitosan precursors were designed, i.e., the reaction with *N,N'*-carbonyl imidazolide (coupling agent) and the oxidation. In the former case, the ester bonds were formed. The product showed the ester peak at 1774 cm^{-1} observed by FT-IR technique while the elemental analysis implied 78% substitution of CDI. In the latter case, the TGA revealed there are some salt formation of chromium (oxidant) entrapped in the product.

บทคัดย่อ

นางสาวรุ่งรอง ยกสำน: การพัฒนาโครงสร้างไคโตซานให้เป็น โอลิโกเมอร์โดยกระบวนการฉายรังสีแกมมาและการปรับโครงสร้างทางเคมี (An Approach for Oligochitosan via γ -Radiation system and the Chemical Modification) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ ศ. ดร. มิตสึรุ อากาชิ (Prof. Mitsuru Akashi) 46 หน้า ISBN 974-334-191-9

ปฏิกิริยาการฉายรังสีด้วยรังสีแกมมาได้นำมาใช้ในการทำให้ได้โอลิโกไคโตซาน ผลของการฉายรังสีแกมมาบน ไคโตซาน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างทางเคมี จากการวิเคราะห์โดยอุปกรณ์วัดความหนืด อุบเบลล์เดวิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde viscometer), ยูวี สเปกโตรโฟโตมิเตอร์, นิวเคลียร์แมกเนติกส์เรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ และฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าความหนืดลดลงเมื่อปริมาณรังสีแกมมาเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี แสดงการเพิ่มขึ้นของหมู่คาร์บอนิลและคาร์บอกซิลจากการสังเกตที่ความยาวคลื่น 247 และ 290 นาโนเมตรตามลำดับ ผลของ FT-IR และ NMR ได้แสดงว่าหลังจากการฉายรังสี วงไพราโนสในโครงสร้างไม่ถูกทำลาย การปรับโครงสร้างทางเคมีของโอลิโกไคโตซานได้นำเสนอเพื่อให้ได้มาซึ่งอนุพันธ์สำหรับการควบคุมการปลดปล่อยยา ในงานวิจัยได้มีการสังเคราะห์อนุพันธ์ของโอลิโกไคโตซาน 2 ชนิดโดยการทำปฏิกิริยากับคาร์บอนิลอิมิดาโซลาไซด์ (สารคู่ควบ) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในปฏิกิริยาแรกพบว่ามีการสร้างพันธะเอสเทอร์ โดยสารประกอบที่ได้ปรากฏพิกที่ 1774 เลขคลื่น การศึกษาด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ (Elemental Analysis) พบว่าประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเข้าแทนที่อยู่ในระดับ 78 เปอร์เซ็นต์ ผลการวิเคราะห์ของสารประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analysis) พบว่ามีการสูญเสียมวลที่ อุณหภูมิ 574 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสูญเสียของเกลือโครเมียม (สารออกซิไดซ์) ที่ถูกจับอยู่ในโอลิโกไคโตซาน

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges all Professors who gave valuable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She would like to give a special thanks to her Japanese advisor, Professor Mitsuru Akashi, who gave recommendations on the research and the partial funding for this research work. She would like to express her sincere gratitude to her Thai advisor, Assistant Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this thesis work, but also provided her continuous guidance, intensive suggestion, and encouragement through this research work.

She wishes to thank Professor Suwalee Chandkrachang for chitin-chitosan starting materials. She is deeply indebted to Professor Seiichi Tokura, Professor Kohji Tashiro, Professor Yasuyuki Tanaka, and Associate Professor Takeshi Serizawa for their fruitful discussions and helpful suggestions to this work. Her appreciation also extends to the National Metal and Material Technology Center (MTEC) for funding this research including the analysis by solid state NMR.

She wishes to thank her seniors, Ms. Amornrat Lertworasirikul and Ms. Wanpen Tachaboonnyakiat, for their help and suggestion. In addition, she would like to thank Mr. Apirat laobuthee for his fruitful suggestion. She also would like to thank the college members, staff, and all her friends at the Petroleum and Petrochemical College.

Finally, the sincerest appreciation is dedicated to her family for the love, understanding, encouragement, and financial support.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
List of Schemes	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE SURVEY	
2.1 Chitin-Chitosan, Structure and the Unique Properties	4
2.2 Practical Research of Chitin-Chitosan	5
2.3 Limitations of Chitin-Chitosan and the Strategies to solve the Problem	6
2.4 γ -Radiation for Oligochitosan	7
2.4.1 The Condition on γ -Radiation for Oligochitosan	7
2.4.2 The Structural Changing of Oligochitosan after γ -Radiation	9

CHAPTER	PAGE
2.5 Chemical Modification of Oligochitosan	9
2.5.1 Chemical Modification on Hydroxyl Groups	10
2.5.2 Chemical Modification on Amino Group	10
2.5.3 Limitations of Chemical Modification on Chitin-Chitosan	12
2.6 The Scope of the Present Work	12
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	14
3.2 Instruments and Equipment	14
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)	14
3.2.2 Ultraviolet-Visible Spectrophotometer (UV-VIS)	15
3.2.3 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	15
3.2.4 X-ray Powder Diffraction (XRD)	15
3.2.5 Elemental Analysis (EA)	15
3.2.6 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR)	15
3.3 Experimental	16
3.3.1 Preparation of Oligochitosan	16
3.3.2 Preparation of N-Phthaloyl Oligochitosan	16
3.3.3 Preparation of Chitosan Precursors	17
3.3.3.1 Synthesis of N-Phthaloyl Oligochitosan-Carbonyl Imidazolidide	17

CHAPTER	PAGE
3.3.3.2 Synthesis of Carboxyl N-Phthaloyl Oligochitosan	18
IV RESULTS AND DISCUSSION	20
4.1 Determination of Degree of Deacetylation	20
4.2 γ -Radiation Effects on Chitosan	21
4.3 Preparation of N-Phthaloyl Oligochitosan	26
4.4 Preparation of Chitosan Precursors	33
4.4.1 Synthesis of the N-Phthaloyl Oligochitosan-Carbonyl Imidazolide	33
4.4.2 Synthesis of Carboxyl N-Phthaloyl Oligochitosan	37
V CONCLUSIONS	41
REFERENCES	42
CURRICULUM VITAE	46

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1 Intrinsic viscosity of chitosan irradiated in solid state as a function of γ -ray amount	22
4.2 Absorption spectra of chitosan irradiated in solid state, (a) 0 kGy; (b) 5.51 kGy; (c) 16.08 kGy; (d) 24.53 kGy; (e) 35.96 kGy, and (f) 47.33 kGy. Measurements were done for 0.2% chitosan solution in 0.04 M CH ₃ COOH	22
4.3 Increase in the amount of; (a) carboxyl groups, and (b) carbonyl groups as a function of absorbed dose	24
4.4 FT-IR spectra of chitosan irradiated in solid state, (a) 0 kGy; (b) 5.51 kGy; (c) 16.08 kGy; (d) 26.43 kGy; (e) 35.96 kGy, and (f) 47.33 kGy, and (g) 96.23 kGy	24
4.5 FT-IR Spectra of (a) chitosan (DD=71.32%), and (b) N-phthaloyl oligochitosan	27
4.6 400 MHz ¹ H-NMR spectrum of N-phthaloyl oligochitosan, in DMSO-d ₆ , at 25°C	29
4.7 400 MHz ¹³ C-NMR spectrum of N-phthaloyl oligochitosan, in DMSO-d ₆ , at 25°C	29
4.8 Absorption spectra of (a) phthalic anhydride; and (b) N-phthaloyl oligochitosan in 0.5 M NaOH	31
4.9 TGA and DTA diagrams of irradiated chitosan with dose 26.43 kGy	31
4.10 TGA and DTA diagrams of N-phthaloyl oligochitosan	32

4.11 XRD patterns of (a) oligochitosan (DD=71.32%), (b) N-phthaloyl oligochitosan	32
4.12 FT-IR spectra of (a) N-phthaloyl oligochitosan, and (b) N-phthaloyl oligochitosan-CDI	35
4.13 TGA and DTA diagrams of N-phthaloyl oligochitosan-CDI	35
4.14 XRD patterns of (a) n-phthaloyl oligochitosan, and (b) N-phthaloyl oligochitosan-CDI	38
4.15 FT-IR spectra of (a) N-phthaloyl oligochitosan, and (b) carboxyl N-phthaloyl oligochitosan	38
4.16 TGA and DTA diagrams of carboxyl N-phthaloyl oligochitosan	39
4.17 XRD patterns of (a) N-phthaloyl oligochitosan, and (b) carboxyl N-phthaloyl oligochitosan	39

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE	
1.1	Chemical structure of chitin-chitosan copolymer	1
2.1	Chemical structures of (a) cellulose, (b) chitin, and (c) chitosan	4
2.2	Mechanism of main chain scission	8
3.1	Preparation of N-phthaloyl oligochitosan	17
3.2	Preparation of N-phthaloyl oligochitosan-carbonyl-imidazolide	17
3.3	Preparation of carboxyl N-phthaloyl oligochitosan	19
4.1	Chemical structure of chitosan starting material	20
4.2	Real copolymer structure of chitosan starting material	21
4.3	Mechanism of carbonyl and carboxyl formation	25
4.4	Structure of N-phthaloyl oligochitosan obtained from chitosan with %DD=71.32. (a) ideal structure with completion of phthalimido group, and (b) 97.34% phthalimido group induced structure	28
4.5	Reaction mechanism of N-phthaloyl oligochitosan with CDI	34
4.6	Ideal structure of N-phthaloyl oligochitosan-carbonyl imidazolide	36