ชื่อเรื่อง การสลายคัวทางชีวภาพของลิกนินและเอทธิลแอนนาลอก ของลิกนินโดยเชื้อรา

ชื่อผู้เขียน นายจิระศักดิ์ เกษร์สุวรรณ

วิทยานิพนช์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมื่ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2524

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ตอน ตอนที่หนึ่งเป็นการเตรียมลีกนึน สังเคราะห์ Dehydropolymer (DHP) และ Ethyl Zehydropolymer (Ethyl DHP) ตอนที่สองเป็นการศึกษาโครงสร้างของ DHP และ Ethyl DHP ก่อนและหลังการย่อยสลายโดยเชื้อรา P.chrysosporium

การเครียมสิกนินสังเคราะห์ DHP เริ่มจากปฏิกิริยา condensation ของ 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (MHB) กับ Malonie acid (MA) ให้ 3-Methoxy-4-hydroxycinnamic acid (MHCA) ปฏิกิริยา esterification ของ MHCA ให้ Ethyl 3-Methoxy -4-hydroxycinnamate (EMHC) ปฏิกิริยา reduction ของ EMHC ให้ 3-Methoxy-4-hydroxycinnamyi alcohol (MHC) และปฏิกิริยา polymerization ของ MHC ค้ายเอ็นไซม์ Horseradish peroxidase และ hydrogen peroxide ให้ DHP

การเครียมสิกนินสังเคราะห์ Ethyl DHP เริ่มจากปฏิกริยา ethylation ซอง Pyrocatechol (PC) ให้ 2-Ethoxy phenol (EP) ปฏิกิริยา formylation ซอง EPให้ 3-Ethoxy-4-hydroxy benzalde - hyde (EHB) ปฏิกริยา Partial alkaline hydrolysis ของ Diethyl malonate (DM) ให้ Potassium ethyl malonate ตามค้วยปฏิกริยา acidification ให้ Ethyl hydrogen malonate (EHM)ปฏิกริยา condensation ระหวาง EHB กับ EHM ให้ Ethyl 3-ethoxy-4-hydroxycinnamate (EEHC) ปฏิกริยา reduction ของ EEHC ให้ 3-Ethoxy-4-hydroxycinnamyl alcohol (EHC) และปฏิกริยา polymerization ของ EHC ด้วยเอ็นไซม์ Horseradish peroxidase และ hydrogen peroxide ให้ Ethyl DHP

ใช้ DHP และ Ethyl DHP เพราะเลี้ยงเชื้อรา P.chrysosporium
นาน 30 วัน purify โปลีเมอร์ที่เหลือจากการย่อยสลายโดยเชื้อราด้วย sephadex
LH-20 gel chromatography ทำการศึกษาโครงสร้างของโปลีเมอร์ก่อนและหลัง
การย่อยสลายโดยเชื้อราด้วย UV spectra และ Differential UV spectra:พบวา
phenolic hydroxyl group บนโปลีเมอร์ที่เหลือจากการย่อยสลายโดยเชื้อรามี
จำนวนเพิ่มมากขึ้น และจากการศึกษาโครงสร้างด้วยวิธี alkaline permanganateperiodate oxidation พบวาโครงสร้างของ DHP และ Ethyl DHP ส่วนที่เป็น
uncondensed aromatic unit สามารถย่อยสลายโดยเชื้อราได้ดี และโครงสร้าง
ส่วนที่เหลืออนู่เป็นพวก carbon-carbon bond ของสารประกอบพวก aryl-alkyl
และสารประกอบพวก biphenyl ซึ่งเป็นส่วนที่เป็น condensed aromatic unit
เหลืออนู่เป็นจำนวนมาก

Copyright<sup>©</sup> by Chiang Mai University All rights reserved อยางไรก็ตาม การวิจัยในครั้งนี้ไม่อาจแยก Dimethyl-5, 5′, 6,6′ tetra methoxy-(1, 1′biphenyl)-3, 3′ di-carboxylate และ Dimethyl-6, 6′-dimethoxy-5, 5′-diethoxy-(1, 1′biphenyl)-3, 3′-dicarboxylate ออกจากกันได้ ทำให้ไม่อาจทราบได้วามี Dimethyl-6, 6′-dimethoxy-5-ethoxy-5′-methoxy-(1, 1′biphenyl)-3, 3′-dicarboxylate อยู่ในโครงสร้างของโปลีเมอร์ภายหลังการขอยสลายโดยเชื่อราหรือไม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ Copyright<sup>©</sup> by Chiang Mai University All rights reserved

E Chair

Thesis Title

Biodagradation of Lignin and Its Ethyl

Analog by Fungi

Name

JIRASAK KATSUWON

Thesis For

Master of Science in Chemistry

Chiang Mai University

## Abstract

The main objectives of this study were twofold: 1) to prepare of Dehydropolymer (DHP) and Ethyl dehydropolymer (Ethyl DHP) and 2) to study on the structure of DHP and Ethyl DHP before and after decayed by P. chrysosporium.

The synthesis of DHP was started by condensing 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (MHB) with malonic acid (MA) to form 3-methoxy 4-hydroxycinnamic acid (MHCA). Esterification of MHCA gave Ethyl 3-methoxy-4-hydroxycinnamate (EMHC). Reduction of EMHC gave 3-methoxy-4-hydroxycinnamyl alcohol (MHC). Polymerization of MHC with Horseradish peroxidase in the presence of hydrogen peroxide gave DHP.

The synthesis of Ethyl DHP was started by ethylation of pyrocatechol with ethyl bromide to form 2-ethoxyphenol (EP). Formy-lation of EP gave 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde. Partial alkaline hydrolysis of diethylmalonate gave potassium ethyl malonate. Careful-acidification of potassium hydrogen malonate gave ethyl hydrogen

malonate (EHM). Condensation of EHB with EHM gave Ethyl 3-ethoxy-4-hydroxycinnamate (EEHC). Reduction of EEHC gave 3-ethoxy-4-hydroxy-cinnamyl alcohol (EHC). Polymerization of EHC with Horseradish peroxidase in the presence of hydrogen peroxide gave Ethyl DHP.

P. chrysosporium was grown on the medium containing DHP and Ethyl DHP for 30 days. Degradative polymers were purified by sephadex LH-20 gel chromatography. The structure of intact and degraded polymers were studied by UV spectra and differential UV spectra. It was found that total phenolic hydroxyl groups on degraded polymer were increased.

Investigation on the polymers structure by alkaline permanganate-periodate oxidation showed that uncondensed aromatic units of DHP and Ethyl DHP were removed by the fungal, but carbon-carbon bond of aryl-alkyl compounds and biphenyl units have been degraded with much slower rate than uncondensed aromatic units.

Attempts to separate dimethyl-5,5,6,6 tetramethoxy-1, 1-biphenyl-3, 3 dicarboxylate from dimethyl-6, 6-dimethoxy-5, 5-diethoxy-1, 1 biphenyl-3, 3-dicarboxylate was unsuccessful. Consequently dimethyl-6, 6-dimethoxy-5-methoxy-5-ethoxy-1, 1-biphenyl-3, 3-dicarboxylate could not be detected in this studies.