

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสลายของลิกนินทางชีวภาพ

วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาเคมี)

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ 2523

ชื่อผู้ทำ ประเวทย์ มงคลศิริ

บทคัดย่อ

สาร  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ -3,4-Diethoxyphenylglycol- $\beta$ -guaiacyl ether ( $V_D$ ) และ  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ -3,4-Diethoxyphenylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether ( $VI_D$ ) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นจาก Catechol (I) เพื่อใช้เป็นลิกนินโมเดลในการศึกษากลไกการตัดบนกระหว่าง  $\alpha$  และ  $\beta$ -คาร์บอนอะตอม โดย white rot basidiomycetes, Phanerochaete chrysosporium Burds (ME-446) ทั้ง  $V_D$  และ  $VI_D$  ถูกสังเคราะห์โดยขั้นตอนดังนี้ ทำ Ethylation ของ I จะได้ Catechol diethyl ether (II) (ปริมาณที่ได้ = 93 %) เมื่อทำ Friedel-Crafts acetylation ของ II โดย anhydrous aluminium chloride เป็นตัว catalyst จะได้ 3,4-Diethoxyacetophenone (III) (ปริมาณที่ได้ = 79.76 %) 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -bromoacetophenone (IV) ได้จากการเติม Bromine ลงไปในสารละลายของ III ซึ่งละลายอยู่ใน Carbon tetrachloride (ปริมาณที่ได้ = 51 %) เมื่อนำ IV ไปทำปฏิกิริยากับ Guaiacol สภาวะต่างจะได้ 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -O-(guaiacyl)acetophenone (V) (ปริมาณที่ได้ 72.4 %) เมื่อทำ Formylation ของ V ด้วย Formaldehyde จะได้ 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -O-(guaiacyl)- $\beta$ -(hydroxy)propiophenone (VI) (ปริมาณที่ได้ 60 %)  $V_D$  และ  $VI_D$  ได้จากการทำ Reduction ของ V และ VI ด้วย  $LiAlH_4$

เมื่อนำ  $VI_D$  ไปเลี้ยงเชื้อรา *P. chrysosporium* เป็นเวลา 16 วัน ที่อุณหภูมิ  $33^\circ C$  โดยไม่มีการเขย่า (shaking) และเลี้ยงภายใต้บรรยากาศของ 21 %  $O_2$  พบว่า 3,4-Diethoxybenzyl alcohol เป็น product ตัวหนึ่งที่แยกได้ และจำนวนของ 3,4-Diethoxybenzyl alcohol ที่เกิดขึ้นประมาณ 0.2 % ของ  $VI_D$  ที่ใช้ เมื่อเลี้ยงเชื้อด้วย  $V_D$  ภายใต้สภาวะเดียวกัน พบว่าจำนวนของ 3,4-Diethoxybenzyl alcohol เกิดขึ้นน้อยมากจนเกือบจะตรวจสอบไม่ได้ จากผลการทดลองดังกล่าวคาดว่า บอนคาร์บอน  $\alpha$  และ  $\beta$  -Carbon อะตอมเป็นเบอนคหนึ่งที่ถูกตัดโดยเชื้อรานี้ และการตัดบอนคนี้เกิดขึ้นโดยไม่ต้องการฟีนอลอิสระก่อนการตัด

ปริมาณของ 3,4-Diethoxybenzyl alcohol ก่อนข้างสูงเมื่อเลี้ยงเชื้อด้วย  $VI_D$  เป็นไปได้ที่  $VI_D$  อาจจะเป็นโมเดลที่สำคัญสำหรับศึกษากลไกการตัดบอนคาร์บอน  $\alpha$  และ  $\beta$  -Carbon อะตอมต่อไป

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University

All rights reserved

Title Biodegradation of lignin  
Thesis Master of Science (Chemistry)  
Chiang Mai University 1980  
Name PRAVATE MONGKOLSIRI

Abstract

Two lignin model compounds,  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ -3,4-Diethoxyphenylglycol- $\beta$ -guaiacyl ether ( $V_D$ ) and  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ -3,4-Diethoxyphenylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether ( $VI_D$ ), were synthesized from Catechol (I) for the study of the mechanism of  $C_\alpha$ - $C_\beta$  cleavage by white rot basidiomycetes Phanerochaete chrysosporium Burds (ME-446). Both  $V_D$  and  $VI_D$  were synthesized as follows: Ethylation of I gave Catechol diethyl ether (II) (yield, 93 %). Friedel-Crafts acetylation of II in the presence of anhydrous Aluminium chloride gave 3,4-Diethoxyacetophenone (III) in 79.76 % yield. The 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -bromoacetophenone (IV) was obtained by careful addition of Bromine to a solution of III in Carbon tetrachloride (yield, 51 %). Treatment of IV with Guaiacol under alkaline condition gave 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -O-(guaiacyl)acetophenone (V) (yield, 72.4 %). 3,4-Diethoxy- $\alpha$ -O-(guaiacyl)- $\beta$ -(hydroxy) propiophenone (VI) was received in 60 % yield by the formylation of V

with formaldehyde.  $V_D$  and  $VI_D$  were obtained by reduction of V and IV with  $LiAlH_4$ .

When the culture of P. chrysosporium was incubated together with  $VI_D$  for 16 days at  $38^\circ C$  without shaking and under atmosphere of 21 %  $O_2$ , 3,4-Diethoxybenzyl alcohol was isolated. The amount of 3,4-Diethoxybenzyl alcohol was approximately 0.2 % of the original amount of  $VI_D$ . When the culture was incubated together with  $V_D$  under the same condition only trace amount of 3,4-Diethoxybenzyl alcohol could be detected. The result suggested that the bond between  $\alpha$  and  $\beta$  -Carbon atom was cleaved by this fungus and the cleavage of this bond was occurred without a free phenolic group.

The amount of 3,4-Diethoxybenzyl alcohol was relatively high in cultured incubated with  $VI_D$ . Conceivably  $VI_D$  may be a good model for the study of the mechanism of the  $\alpha, \beta$  -bond cleavage.