

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญภาพ	ฉ
รายการอักษรย่อ	ท
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 แหล่งที่มาและองค์ประกอบของไคติน และไคโตซาน	1
1.2 โครงสร้างทางเคมีของไคติน และไคโตซาน	8
1.3 สมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของไคติน และไคโตซาน	9
1.3.1 การละลาย	9
1.3.2 การหมุนจำเพาะ	9
1.3.3 ความร้อนในการกระตุ้นให้เกิดการสลายพันธะ	10
แบบไฮโดรไลซิส	
1.3.4 น้ำหนักโมเลกุล	10
1.3.5 อนุภาคของการกำจัดหมู่เอซิทิล	13
1.3.6 ความหนืด	18
1.3.7 ความสามารถในการตกตะกอน	18
1.3.8 โครงรูปโมเลกุล	19
1.3.9 การสลายตัว	22
1.4 การเตรียมไคติน และไคโตซาน	24
1.5 การเตรียมไคโตซาน	26
1.6 ปุ๋ย	27

เรื่อง	หน้า
1.7 จักจั่น	27
1.8 การสังเคราะห์ซัลเฟตโคโคซาน	29
1.9 การประยุกต์ใช้ซัลเฟตโคโคซาน	33
1.10 วัตถุประสงค์การวิจัย	36
บทที่ 2 การทดลอง และผลการทดลอง	37
2.1 เครื่องมือ วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี	37
2.1.1 เครื่องมือ และวัสดุอุปกรณ์	37
2.1.2 สารเคมี	37
2.2 แหล่งที่มา และการเตรียมวัตถุดิบ	39
2.3 การเตรียมตัวทำละลายที่ใช้ในการทดลอง	39
2.4 การเตรียมโคโคซานจากกระดองปูนา และคราบจักจั่น	41
2.5 การเตรียมโคโคซาน	43
2.6 การสังเคราะห์ซัลเฟตโคโคซานจากโคโคซานพาณิชย์	
โคโคซานจากกระดองปูนา และคราบจักจั่น	44
2.6.1. การสังเคราะห์ซัลเฟตโคโคซานแบบสุ่ม	
จากโคโคซานพาณิชย์	44
2.6.2. การสังเคราะห์ซัลเฟตพอลิแอลกอฮอล์	46
2.7 การศึกษาสมบัติทางกายภาพของโคโคซาน และซัลเฟตโคโคซาน	47
2.7.1 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของโคโคซานพาณิชย์	
โคโคซานจากกระดองปูนา และคราบจักจั่น	47
2.7.2. การแยกขนาดโมเลกุลของซัลเฟตโคโคซาน	
จากโคโคซานพาณิชย์	50

2.7.3 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของซัลเฟตโคโคซาน จากโคโคซานพาทิชัย โคโคซานจากกระดองปูนาและคราบจกจัน โดยใช้เทคนิคการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	54
2.8 การศึกษาสมบัติทางเคมีของโคโคซานและซัลเฟตโคโคซาน	68
2.8.1 การหาค่าการหมุนจำเพาะ	68
2.8.2 การหาค่าองศาของการก้ำจัดหมู่เอซิทิล โดยวิธีนินไฮดริน	69
2.8.3 การหาค่าองศาของหมู่ซัลเฟตโดยวิธีนินไฮดริน	71
2.8.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์	73
1. อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี	73
2. เครื่องวิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์	83
3. การวิเคราะห์หาปริมาณโซเดียมในตัวอย่าง ซัลเฟตโคโคซาน	85
4. ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	86
5. โปรตอน และคาร์บอนสิบสามนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี	89
2.9 การสังเคราะห์ซัลเฟตโคโคซานแบบเลือกเข้าในตำแหน่งที่จำเพาะเจาะจง	101
2.9.1 การสังเคราะห์ 2-Deoxy-2-phthalimido- (1→4)-β-D-glucopyranan (2)	102
2.9.2 การสังเคราะห์ 2-Deoxy-2-phthalimido-6-O- (triphenylmethyl)-(1→4)-β-D-glucopyranan (3)	102
2.9.3 การสังเคราะห์ 2-Amino-2-deoxy-6-O-(triphenylmethyl)- (1→4)-β-D-glucopyranan (4)	103

เรื่อง	หน้า
2.9.4 การสังเคราะห์ 2-Deoxy-2-sulfoamino-3-sulfo-6-O-(triphenylmethyl)-(1→4)-β-D-glucopyranan (5)	103
2.9.5 การสังเคราะห์ 2-Deoxy-2-sulfoamino-3-sulfo-(1→4)-β-D-glucopyranan (6)	104
บทที่ 3 วิจัย และสรุปผลการทดลอง	116
เอกสารอ้างอิง	134
ประวัติผู้เขียน	137

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1.1 แหล่ง และองค์ประกอบของไคตินในสิ่งมีชีวิต	2
2.1 ผลการเปรียบเทียบน้ำหนักไคติน และไคโตซานที่เตรียม จากกระดองปูนา และคราบจึกจั่น	42
2.2 ผลการเปรียบเทียบน้ำหนักซัลเฟตไคโตซาน ที่เตรียมจากไคโตซานจากแหล่งวัตถุดิบต่างๆ	63
ซัลเฟตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และซัลเฟตพอลิเอธิลีนกลัยโคล	46
2.3 ผลการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานโดย วิธีเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย(M_n) ของซัลเฟตไคโตซานโดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	49
2.4 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	55
2.5 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ พิก 1 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	57
2.6 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ พิก 2 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	58
2.7 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ พิก 3 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	59
2.8 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากกระดองปูนา โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	60
2.9 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากกระดองปูนา พิก 1 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	61
2.10 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตไคโตซาน จากกระดองปูนา พิก 2 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	62

ตาราง	หน้า
2.11 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตโคโคซาน จากกระดองปูนา พืช 3 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	63
2.12 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตโคโคซาน จากคราบจักจั่น โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	64
2.13 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตโคโคซาน จากคราบจักจั่น พืช 1 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	65
2.14 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตโคโคซาน จากคราบจักจั่น พืช 2 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	66
2.15 ผลการคำนวณหาค่าความหนืดแบบต่างๆของซัลเฟตโคโคซาน จากคราบจักจั่น พืช 3 โดยวิธีการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง	67
2.16 ผลของการหาค่าการหมุนจำเพาะในตัวอย่างโคโคซาน และซัลเฟตโคโคซาน	68
2.17 ผลการหาค่าองศาของการกำจัดหมู่แอซิติลในตัวอย่างโคโคซาน โดยวิธีนินไฮดริน	70
2.18 เปรียบเทียบผลของการหาค่าองศาของการกำจัดหมู่แอซิติล ในตัวอย่างโคโคซาน โดยวิธี ninhydrin และ potentiometric titration	71
2.19 ผลการหาองศาของหมู่ซัลเฟตในตัวอย่างซัลเฟตโคโคซาน	72
2.20 การแปลผล IR spectrum ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซานจากโคโคซานพาณิชย์	73
2.21 การแปลผล IR spectrum ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซานจากกระดองปูนา	76
3.22 การแปลผล IR spectrum ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซานจากคราบจักจั่น	78
2.23 การแปลผล IR spectrum ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และซัลเฟตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	80
2.24 การแปลผล IR spectrum ของพอลิเอธิลีนกลัยโคล และซัลเฟตพอลิเอธิลีนกลัยโคล	82

ตาราง	หน้า
2.25 ผลการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และ โซเดียมของไคติน ไคโตซาน และซัลเฟตไคโตซาน	84
2.26 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณโซเดียมในตัวอย่างซัลเฟตไคโตซาน	86
2.27 ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction spectrometry ที่ 2θ ในตัวอย่างไคโตซาน และซัลเฟตไคโตซาน	88
2.28 การแปลผล solid state CP-MAS ^{13}C -NMR spectroscopy สำหรับตัวอย่างไคโตซาน และ ^{13}C -NMR spectroscopy สำหรับตัวอย่างซัลเฟตไคโตซาน	94
2.29 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซานจากไคโตซานพาณิชย์	96
2.30 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซานจากกระดองปูนา	98
2.31 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซานจากคราบจักจั่น	100
2.32 ผลการวิเคราะห์ IR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2), (3), (4), (5) และ (6) (KBr)	106
2.33 ผลการวิเคราะห์ X-ray diffraction ที่ 2θ ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2), (3) และ (4) เปรียบเทียบกับไคโตซานพาณิชย์ (1)	107
2.34 ผลการวิเคราะห์ เปอร์เซ็นต์ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2), (3) และ (4)	108
2.35 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2)	114
2.36 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (3)	114
2.37 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (4)	114
2.38 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (5)	115
2.39 การแปลผล ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (6)	115

สารบัญภาพ

รูป	หน้า
1.1 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส (a) ไคติน(b) และไคโตซาน (c)	8
1.2 การแยกของพอลิเมอร์โดยผ่าน GPC คอลัมน์	11
1.3 กราฟจากการทำ extrapolation ระหว่างกราฟ η_{sp}/C กับ C และ $\ln \eta_{rel}/C$ กับ C ไปยังความเข้มข้นเท่ากับศูนย์	12
1.4 ปฏิกิริยาของไคโตซานกับคีโตนหรือแอลดีไฮด์ให้อนุพันธ์ alkylidene	14
1.5 ยูวีสเปกตรัมของ salicylaldehyde	15
1.6 baseline ของอินฟราเรดสเปกตรัมในการวิเคราะห์ระดับความเป็นไคโตซานรูปแบบของ Roberts	16
1.7 1H -NMR spectrum ของไคโตซานใน CD_3COOD/D_2O ที่อุณหภูมิ $70^\circ C$	17
1.8 แสดงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไคโตซานกับนินไฮดริน	18
1.9 โครงสร้างผลึกของแอลฟาไคติน (A) และเบต้าไคติน (B)	20
1.10 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของไคตินและไคโตซานด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectrometry	21
1.11 ปูนที่ใช้เป็นวัสดุดิบในการเตรียมไคติน และไคโตซาน	27
1.12 แมลงจักจั่น	28
1.13 คราบจักจั่นซึ่งใช้เป็นวัสดุดิบในการเตรียมไคติน และไคโตซาน	28
1.14 ขั้นตอนการเตรียมซัลเฟตไคโตซานของ Horton และ Just	30
1.15 ขั้นตอนการเตรียมซัลเฟตไคโตซานของ Holme และ Perlin	31
1.16 ขั้นตอนการเตรียมซัลเฟตไคโตซานของ Nishimura และคณะ	32
1.17 โครงสร้างของเฮพาริน	34
2.1 การเตรียมไคโตซานโดยรีฟลักซ์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	43
2.2 การโคเอลิซิสสารละลายซัลเฟตไคโตซานจากไคโตซานพามิซซ์	45
2.3 โครมาโทแกรมที่พล็อตระหว่างเวลากับน้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานพามิซซ์	48

รูป	หน้า
2.4 โครมาโตแกรมที่พลอตระหว่างเวลากับน้ำหนักโมเลกุล ของไอโตซานจากคราบจกัจัน	48
2.5 กราฟ calibrate sepharose ด้วยสารละลายมาตรฐาน blue dextran และ phenol red	51
2.6 กราฟ calibrate sepharose ด้วยสารละลายมาตรฐาน dextran sulfate ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 8, 40 และ 500 กิโลดาลตัน	51
2.7 กราฟแยกขนาดโมเลกุลซัลเฟตไอโตซานจากไอโตซานพาณิชย์	52
2.8 กราฟแยกขนาดโมเลกุลซัลเฟตไอโตซานจากกระดูกงู	52
2.9 กราฟแยกขนาดโมเลกุลซัลเฟตไอโตซานจากคราบจกัจัน	53
2.10 ระยะการจับเวลาของ Oswalld viscometer ที่ระดับ A ไปยังระดับ B	55
2.11 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากไอโตซานพาณิชย์	56
2.12 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากไอโตซานพาณิชย์ พิก 1	57
2.13 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากไอโตซานพาณิชย์ พิก 2	58
2.14 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากไอโตซานพาณิชย์ พิก 3	59
2.15 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากกระดูกงู	60
2.16 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากกระดูกงู พิก 1	61
2.17 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากกระดูกงู พิก 2	62
2.18 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตไอโตซานจากกระดูกงู พิก 3	63

รูป	หน้า
2.19 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตโคโคซานจากคราบจกจัน	64
2.20 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตโคโคซานจากคราบจกจัน พิค 1	65
2.21 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตโคโคซานจากคราบจกจัน พิค 2	66
2.22 กราฟความหนืดลด และความหนืดอินฮิเรนท์กับความเข้มข้น ของซัลเฟตโคโคซานจากคราบจกจัน พิค 3	67
2.23 กราฟมาตรฐาน phenylalanine ที่มีปริมาณ ในโตรเจน อยู่ในช่วง 10-80 มิลลิกรัมต่อลิตร	70
2.24 IR spectrum ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซาน จากโคโคซานพามิซ (KBr)	74
2.25 IR spectrum ของโคติน โคโคซานและซัลเฟตโคโคซาน จากกระดองปูนา(KBr)	75
2.26 IR spectrum ของโคติน โคโคซานและซัลเฟตโคโคซาน จากคราบจกจัน(KBr)	77
2.27 IR spectrum ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และซัลเฟตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์(KBr)	79
2.28 IR spectrum ของพอลิเอธีลีนกลัยโคล และซัลเฟตพอลิเอธีลีนกลัยโคล(KBr)	81
2.29 กราฟการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐานโซเดียม ในช่วงความเข้มข้น 2.5, 5 และ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร	85
2.30 X-ray diffractogram ที่ 2 θ ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซานจากโคโคซานพามิซ	87
2.31 X-ray diffractogram ที่ 2 θ ของโคติน โคโคซาน และซัลเฟตโคโคซานจากกระดองปูนา	87

รูป	หน้า
2.32 X-ray diffractogram ของไคติน ไคโตซาน และซัลเฟตไคโตซานจากคราบจึกจั่น	88
2.33 solid state CP-MAS ^{13}C -NMR spectrum ของไคโตซานจากไคโตซานพาณิชย์	90
2.34 solid state CP-MAS ^{13}C -NMR spectrum ของไคโตซานจากกระดองปูนา	91
2.35 ^{13}C -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ โดยใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย	92
2.36 ^{13}C -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซาน จากกระดองปูนา โดยใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย	93
2.37 ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซาน จากไคโตซานพาณิชย์ โดยใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย	95
2.38 ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซาน จากกระดองปูนา โดยใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย	97
2.39 ^1H -NMR spectrum ของซัลเฟตไคโตซาน จากคราบจึกจั่น โดยใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย	99
2.40 โครงสร้างของ 2-Deoxy-2-sulfoamino-3-O-sulfo-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranan (6)	101
2.41 IR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2), (3), (4), (5) และ (6) (KBr)	105
2.42 X-ray diffractogram ที่ 2θ ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2), (3) และ (4) เปรียบเทียบกับไคโตซานพาณิชย์ (1)	107
2.43 ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (2) โดยใช้ $\text{DMSO}-d_6$ เป็นตัวทำละลาย	109
2.44 ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (3) โดยใช้ $\text{DMSO}-d_6$ เป็นตัวทำละลาย	110
2.45 ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (4) โดยใช้ $\text{pyridine}-d_5$ เป็นตัวทำละลาย	111
2.46 ^1H -NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (5) โดยใช้ $\text{DMSO}-d_6$ เป็นตัวทำละลาย	112

รูป	หน้า
2.47 ¹ H-NMR spectrum ของอนุพันธ์ไคโตซาน (6)	
โดยใช้ D ₂ O เป็นตัวทำละลาย	113
3.1 สรุปขั้นตอนการเตรียมไคติน และไคโตซานจากกระดองปูนา	117
3.2 สรุปขั้นตอนการเตรียมไคติน และไคโตซานจากคราบจักจั่น	118
3.3 สรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ซัลเฟตไคโตซาน	
จากไคโตซานพาณิชย์	121
3.4 สรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ซัลเฟตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	122
3.5 สรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ซัลเฟตพอลิเอธิลีนกลัยโคล	123
3.6 แสดงกลไกการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนซัลเฟต	124
3.7 สรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ 2-Deoxy-2-sulfoamino-3-O-sulfo-	
(1→4)-β-D-glucopyranan (6)	128
3.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยา tranesterification โดยเอธิลีนกลัยโคล	129

รายการอักษรย่อ

$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส
%w/v	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
%v/v	เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรต่อปริมาตร
N	หน่วยความเข้มข้นเป็น นอร์มัล
δ	chemical shift
$^{\circ}\text{A}$	อังสตรอม
M	หน่วยความเข้มข้นเป็น โมลาร์
M.W.	น้ำหนักโมเลกุล