

2007 年 1 月 11 日

環境・生命工学専攻	学籍番号	049402
申請者氏名	MUHAMMAD FAISAL	

指導教員氏名	大門 裕之
--------	-------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	熱水を用いた技術による生化学的に重要な化合物の反応に関する研究
------	---------------------------------

(要旨 1,200字程度)

本研究では、水熱反応による直鎖ジペプチドの脱水環化反応、アミノ酸の脱アミノ反応、光学活性を有する有機酸の光学異性化反応について、それらの反応速度および反応経路を検討した。対象物は、直鎖ジペプチドとしてグリシルグリシン、グリシルロイシン、グリシルアラニン、グリシルセリン、アミノ酸としてアスパラギン酸、有機酸として乳酸を用いた。これらは、全て生化学的に重要な化合物として、現在注目が高まっている。

直鎖ジペプチドの脱水環化反応について、反応温度 240 度から 300 度の範囲で検討を行った。反応後の液相成分を分析した結果、ジペプチドの加水分解物であるアミノ酸以外に、環状のジペプチドの存在が確認された。これは、本研究で対象とした直鎖ジペプチドのいずれも同様の結果を示した。ジペプチドの水熱反応による反応経路を実験結果から推測すると、直鎖ジペプチド、環状ジペプチド、アミノ酸それぞれが可逆反応の関係であると考えられる。

アミノ酸の脱アミノ化反応について、反応温度200度から260度の範囲で検討を行った。脱アミノ化反応は、一次反応であり生成物中のアンモニア、フマル酸、マレイン酸が主な生成物であった。他の反応生成物としては、ピルビン酸、リンゴ酸、微量のコハク酸と乳酸を確認した。さらに、微量のアラニンの存在を確認した事から、アスパラギン酸のような分子量の大きいアミノ酸の分解によってグリシンやアラニンのような分子量の小さいアミノ酸が生成することが示された。また、水熱反応によるアスパラギン酸の分解は、温度に大きく依存する。実験結果から200度から260度の60度の温度差によって一次反応速度定数が0.003 から0.231 s<sup>-1</sup>に増加することを明らかにした。

光学活性を有する乳酸の光学異性化反応について、反応温度230度から350度の範囲で検討を行った。その結果、光学純度の低下が発生する条件下においてピルビン酸が生成することを確認した。このことから、水熱反応場において、L体とD体の乳酸の間にピルビン酸を中間体とした可逆反応が存在することが推測される。また、L体の乳酸の光学純度は、反応温度の上昇、反応時間の経過に伴い低下することを確認した。更に、水酸化ナトリウムを反応場に添加することによって光学異性化反応の抑制が可能であることを明らかにした。

本研究で得られた上記の結果は、水熱反応を用いたタンパク質系廃棄物の有価物化あるいは、バイオプラスチックの一つであるポリ乳酸のモノマー化などの再資源化の際の重要な基礎情報となる。

2007 年 1 月 11 日

環境・生命工学専攻	学籍番号	049402
申請者氏名	MUHAMMAD FAISAL	

指導教員氏名	大門 裕之
--------	-------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Study of Hydrothermal-Based Technologies for the Reaction of some Biochemically Important Compounds
------	---

(要旨 1,200字程度)

This work dealt with the utilization of hydrothermal-based technologies for the reaction involving hydrolysis, cyclodehydration and decomposition of selected biochemically important compounds (i.e. linear dipeptides of glycylglycine, glycylleucine, glycylalanine and glycylserine; aspartic acid and lactic acid). On the basis of identified liquid products, the reaction kinetics and pathway of their decomposition were elucidated. The interest of these compounds have generated since these are important compounds that have been used in many applications.

The hydrothermal reaction of glycylglycine (Gly-Gly) and other linear dipeptides was investigated over a temperature range of 240 to 300°C at a constant pressure of 20 MPa. An interesting reaction phenomenon relating to the production of amino acids from hydrolysis of proteins in high-temperature water was observed. Other than hydrolysis of Gly-Gly to produce glycine (Gly), cyclodehydration also took place producing cyclo(Gly-Gly). The product of Gly from cyclo(Gly-Gly) was also verified. The same reactions were also observed in the case of other dipeptides such as glycylleucine, glycylalanine and glycylserine. The reaction pathway of hydrothermal reaction of dipeptides was speculated based on the experimental results to consist of consecutive reversible reactions involving cyclo-dipeptides, linear dipeptides and amino acids.

The kinetics and pathway of hydrothermal decomposition of aspartic acid were studied using a continuous-flow tubular reactor. The reaction was carried out in the temperature range of 200-260°C and at a pressure of 20 MPa. Deamination was the primary reaction, indicated by the presence of significant amount of ammonia, fumaric acid or maleic acid in the products. Other reaction products were pyruvic acid, malic acid, and traces of succinic and lactic acid. Traces of alanine were also detected, showing the possibility of decomposing high-molecular-weight amino acids to obtain simple amino acids such as glycine or alanine. Results on the effect of reaction parameters demonstrated that decomposition of aspartic acid is highly temperature-dependent under hydrothermal conditions. For a slight temperature difference of 60°C (from 200 to 260°C), the first-order reaction rate constants of 0.003 significantly increased to 0.231 s<sup>-1</sup>.

The racemization mechanism of lactic acid was investigated under hydrothermal conditions at the temperature range of 230-350°C and for a period of 30 min. Experiments were performed using a continuous flow tubular reactor made of SUS 316. Under the tested conditions, it was observed that pyruvic acid was formed as an intermediate, which subsequently transformed to both L- and D-lactic acids. The results suggested the hydrothermal racemization of L-lactic acid consists of consecutive-reversible reactions (i. e. L-lactic acid ↔ pyruvic acid ↔ D-lactic acids). The optical purity of L-lactic acid decreased with increasing reaction time and temperature. Further, the addition of NaOH slightly increased the purity of L-lactic acid.

Results of this study provided important basic information need in development of hydrothermal-based technology for chemical recycling; such as recovery of valuable materials from proteinaceous wastes and recycling of monomers from bio plastics of poly lactic acid.