対称ジアセテートのリパーゼの選択的モノ加水分解による非対称化

（広島工大院工）○内田裕介・平賀良知

Lipase-catalyzed Desymmetrization by Mono-Hydrolysis of Symmetric 1,5-Diacetyl-3-O-silyl Protected Pentanetriol

(*Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology*) ○Yusuke UCHIDA, Yoshikazu HIRAGA

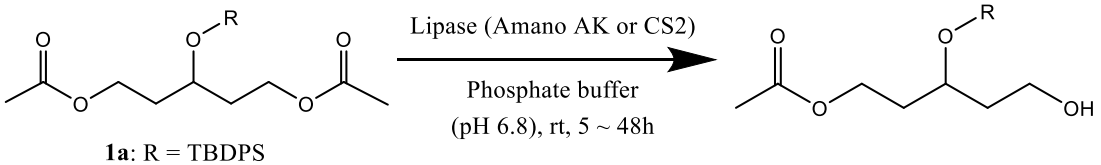
Enzyme as biocatalyst has high specificity and high selectivity to substrate and product in comparison with chemical catalyst. The lipase-catalyzed desymmetrization of symmetric 1,5-diacetyl-3-*O*-silyl protected pentanetriol derivatives were studied. The symmetric diacetate having 3-*O*-*tert*-butyl diphenyl silyl (TBDPS) group was converted to the mono-acetate by the lipase-catalyzed hydrolysis with 12% yield (28%ee, Amano AK) and 15% yieid (63%ee, CS2). On the other hand, the symmetric 1,5-diacetate having 3-*O*-*tert*-butyl dimethyl silyl (TBDMS) group was obtained the corresponding mono-acetate with 3.5% yield (Amano AK) and 21% yield (CS2). The enantioselectivities of the mono-acetates having 3-*O*-TBDMS group obtained from the reactions catalyzed by Amano AK and CS2 are under investigation.

Keywords: Desymmetrization, Lipase, Hydrolysis, Diacetate

生体触媒は，化学触媒と比較して，高い基質特異性や立体選択性を有している。これまでに，３位水酸基をシリル基（TBDPS および TBDMS）で保護した対称 1,5-ペンタンジオールのリパーゼによるモノアセチル化による非対称化について調査し，立体選択的にモノアセチル体が得られることを見出した。本研究では，３位水酸基をシリル基で保護した対称ジアセチル体を基質とし，リパーゼの選択的モノ加水分解による非対称化について調査した。

対称ジアセテートは，３位水酸基をシリル基で保護した 1,5-ペンタンジアセテート **1a** (R = TBDPS), **1b** (R = TBDMS）を用いた。リパーゼは，微生物由来のリパーゼ Amano AK (*Pseudomonas fluorescens*)と CS2（*Cryptococcus* sp. S-2）を用いた。加水分解による非対称化反応は，リン酸緩衝液（pH 6.8）中で，5～48 時間行った。

ジアセテート(**1a**)を基質とし，リパーゼ Amano AK を用いたとき，(+)の符号をもつモノアセチル体（収率 12%，28%ee）が得られた。CS2 においても同様に，(+)の符号をもつモノアセチル体（収率 15%，63%ee）が得られた。一方，ジアセテート(**1b**)からは，モノアセチル体がそれぞれ収率 3.5%（Amano AK）および 21%（CS2）で得られた。現在，ジアセテート(**1b**)から Amano AK および CS2 を用いて得られたモノアセチル体の立体選択性は調査中である。



1a: R = TBDPS
1b: R = TBDMS

© The Chemical Society of Japan