

Pickering エマルションを反応場とする油水二相系での動的速度論的光学分割

(阪大院薬¹) ○鹿又 喬平¹・文 志勲¹・金 澤昇¹・水野 花鈴¹・赤井 周司¹
 Oil/water-biphasic dynamic kinetic resolution in a Pickering emulsion (¹*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Osaka University*) ○Kyohei Kanomata,¹ Jihoon Moon,¹ Takusho Kin,¹ Karin Mizuno,¹ Shuji Akai¹

A new strategy of dynamic kinetic resolution (DKR) using a Pickering emulsion is reported. A water-in-oil emulsion was prepared from octane, 1.0 M H₂SO₄, and amphiphilic silica nanoparticles. A lipase-catalyzed DKR of (±)-1-phenylethanol was investigated using vinyl decanoate as an acyl donor, in which acid-catalyzed alcohol racemization proceeded inside the emulsion droplets and lipase-catalyzed kinetic resolution proceeded outside. The reaction gave the desired ester with 91% yield in an optically pure form.

Keywords : *Pickering emulsion; Dynamic Kinetic Resolution; Lipase; Asymmetric Synthesis; Alcohol*

速度論的光学分割 (KR) とラセミ化反応を同一系内で行う動的速度論的光学分割 (DKR) は、高い収率かつ光学純度で光学活性化合物を合成する優れた手法である。しかしラセミ化に伴う副反応や、KR とラセミ化それぞれの触媒の共存性に課題を抱えている。当研究室では、細孔径 4 nm のメソポーラスシリカ担持オキソバナジウムをアルコールのラセミ化触媒として独自に開発し、多孔質構造によりラセミ化と KR の反応場を分離した DKR を報告している。¹ しかしラセミ化に伴う副反応が依然として課題となっていた。今回演者らは、両親媒性ナノ粒子が形成する Pickering エマルションを利用し、触媒の共存性や副反応などの諸課題を解決する研究に取り組んだ。

疎水化処理したシリカナノ粒子を乳化剤とし、オクタンと 1 M 硫酸から water-in-oil エマルションを調製した。エマルション外部にリパーゼを加えることで、エマルション外部でリパーゼによる KR、内部で酸触媒によるラセミ化が進行するアルコールの DKR を達成した。基質に(±)-1-phenylethanol、アシル化剤にデカン酸ビニルを用いた場合、収率 91% (>99%ee) で目的のエステルが得られた。Pickering エマルションを形成することで、リパーゼと硫酸という本来は共存し得ない組み合わせを同一系内で用いることが可能となった。

1) Sugiyama, K.; Akai, S. et al., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 5023–5030.

