

酵素固定化マイクロリアクターを利用したエステル交換反応

(産総研) ○(正)片岡 祥*・竹内 康隆・原田 敦弘・
山田 満彦・(正)大森 隆夫・(正)遠藤 明

1. 緒言: 微小空間を反応場として利用するマイクロリアクターは、化学産業をはじめとする幅広い分野で注目されている。特徴の一つである、マイクロリアクターの体積当たりの比表面積が大きいことによって、不均一触媒反応への応用が考えられる。しかし実際には、このような微小空間に高機能な触媒を担持する手法は限られている。そこで、当グループではこれまでに、触媒担体層として規則的な細孔構造を持つメソポーラスシリカ(MPS)薄膜を内壁に形成したマイクロリアクターを開発した。^{1,2)} 本報では、このマイクロリアクターを利用して、酵素(リパーゼPS)を固定化し、有機溶媒中でのエステル交換反応を行う。

2. 実験: MPS薄膜の細孔構造による固定化酵素活性への影響を調べるために、既報^{1,2)}を基に2種類の細孔構造を持つMPS薄膜をマイクロリアクター内壁に形成した。また、MPS薄膜の表面親水性による酵素活性への影響を調べるために、ヘキサメチレンジシラザンを用いて、それぞれのMPS膜を疎水化処理した。これらの反応管にリパーゼPSを固定化後、40°Cで反応実験を行った。モデル反応として、ジイソプロピルエーテル中で、1-フェニルエタノールによる酢酸ビニルのエステル交換反応を行った。この反応は、2級アルコールの光学分割法としても利用されており、ラセミ体の1-フェニルエタノールを基質として使用するが、R体のみが反応し、(R)-酢酸フェニルエチルとなる。原料をシリンジポンプで連続的に送液し、出口での反応物、生成物の濃度をHPLC(Shimadzu LC-10A, Kyoto, Japan)で測定した。

3. 結果と考察: Fig. 1 には、反応管内壁のMPS薄膜の表面電子顕微鏡(SEM)像を示す。表面に開いたメソ孔(細孔径8 nm)を持つ3D Cubic型MPS膜(膜厚45 nm)と、基板に対して平行にメソ孔チャンネルが配列する2D Hexagonal型MPS膜(膜厚45 nm)が形成されていることが分かった。これらの細孔は、リパーゼより僅かに小さいため、効率良く固定化することができる。Cubic型とHexagonal型に対して、それぞれ疎水化処理したものをH-cubic型、H-hexagonal型とし、4種の反応管を使用してエステル交換反応を行い、酵素活性を評価した。それぞれの反応管に流速1.2 μl/minで流したときの反応率をFig. 2 に示す。いずれの反応管においても、(R)-酢酸フェニルエチルが生成され、酵

素の活性が維持されていることが分かった。また、疎水化したMPS薄膜を持つ反応管では、未処理のものに比べて、反応が10倍以上進行している。これにより、リパーゼのMPS薄膜への固定化には、疎水化処理が有効であることが分かった。一方、H-Cubic型とH-Hexagonal型を比較すると、H-Cubic型の膜厚が薄いにも関わらず、反応が進行している。これは、H-Hexagonal型の表面に開いたメソ孔がないため、細孔内に固定化されたリパーゼへの基質の物質移動が制限されたことによると考えられる。以上より、4種のMPS薄膜のうち、疎水化したCubic型のMPS薄膜に固定化したリパーゼが最も高い活性を示すことが分かった。

【引用文献】

- 1) Kataoka *et al.*, *Applied Catalysis A*, **342**, 107-112 (2008)
- 2) Kataoka *et al.*, *Applied Catalysis A*, **359**, 108-112 (2009)

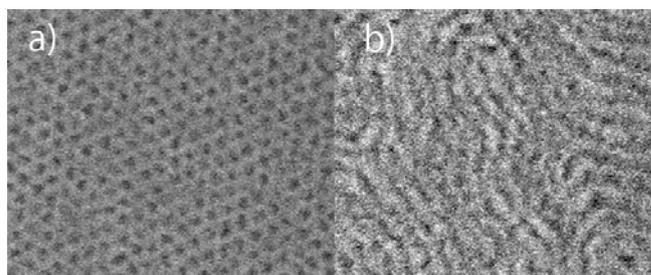


Fig.1 反応管内壁のMPS薄膜の表面SEM像:

1) 3D cubic, 2) 2D hexagonal.

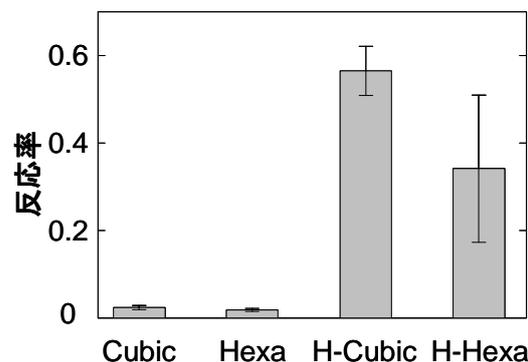


Fig.2 MPS薄膜へ固定化したリパーゼを用いたエステル交換反応における反応率

謝辞: 本研究はNEDO「革新的マイクロ反応場利用部材技術開発」プロジェクトの支援を受け行われた。

*Tel:029-861-4587, E-mail:s-kataoka@aist.go.jp