

2,3-ジオレオイル-1-ドデシルグリセリルエーテルのリパーゼによるアシル基分解機構

(阪工大工¹・大阪技術研²) ○橋本 尚樹¹・大高 敦¹・佐藤 博文*²

Mechanism of Acyl Group Degradation of 2,3-Dioleoyl-1-dodecylglyceryl Ether by Lipase
(¹Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Naoki Hashimoto,¹ Atsushi Ohtaka,¹ Hirofumi Sato*²

2,3-Diacyl-1-dodecylglyceryl ether is a kind of 1-ether bound lipid which is found in some fish oils, but the deacylation mechanism has not been well-studied. We synthesized 2,3-dioleoyl-1-dodecylglyceryl ether (C12-DOGE) as a structural lipid and the kinetics of the lipase-catalyzed ethanolysis was investigated for a model reaction. Time course analysis revealed that C12-DOGE was consumed after the addition of solid-supported lipase and the amount decreased to Ca. 10 % after 6 hours. The reduction was accompanied by the formation of 2-monooleoyl-1-dodecylglyceryl ether (C12-2-MOGE) as product (**Figure 1**). The amount of dodecylglyceryl ether (C12-GE) also gradually increased. To confirm the phenomena, solid-supported lipase was removed by filtration and the filtrate was allowed to stand at room temperature for 18 hours, and then ¹H-NMR was measured to be revealed that intermolecular acyl immigration occurred. We concluded that the mechanism was below: the *sn*-3 oleoyl group was released in the first step and then the remained *sn*-2 oleoyl group was immigrated to the empty position of *sn*-3 in the second step, finally the generated *sn*-3 oleoyl group was released to afford C12-GE.

Keywords: 2,3-Diacyl-1-alkylglyceryl Ether; Mechanism of Deacylation; Intermolecular Acyl Group Immigration; Ethanolysis Catalyzed by Lipase

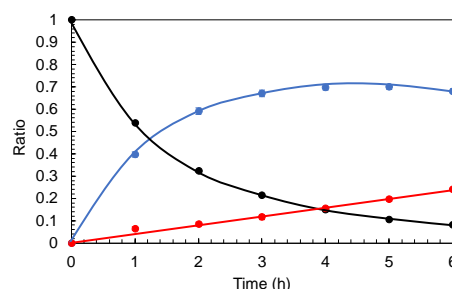


Figure 1. The amount ratio of C12-DOGE (-), C12-2-MOGE (-), C12-GE (-) in the course of lipase catalyzed ethanolysis.

2,3-ジアシル-1-ドデシルグリセリルエーテルは魚油などに含まれているエーテル脂質の1種であるが、そのアシル基分解機構に関する報告はない。我々はモデル反応の構造脂質として C12-DOGE を合成し、リパーゼ存在下でのエタノリシス生成物を経時的に追跡した (図 1)。その結果、リパーゼ添加後より C12-DOGE が消費され、6 時間後には 1 割程度にまで減少することがわかった (黒線)。また、この減少に伴って C12-2-MOGE が生成した (青線)。さらに、C12-GE の量も徐々に増加した (赤線)。これらの現象を確認するために、反応溶液から固定化リパーゼを濾過にて除去し、室温にて 18 時間静置後、¹H-NMR 測定を行った。その結果、反応中間体の分子内アシル基転移が観測された。以上のことから、リパーゼ添加後より *sn*-3 のオレオイル基が分解され、その後に *sn*-2 のオレオイル基が空いている *sn*-3 に分子内アシル基転移する。さらに *sn*-3 のオレオイル基が分解され、C12-GE が生成される。この 3 ステップが C12-DOGE から C12-GE が生じるメカニズムであると考えられる。