

VCD 分光法による柔軟な酸化脂質の立体配置決定

(北大院先端生命¹・北大院生命²) ○谷口 透¹・井田 南加²・AGBO Davidson²・門出 健次¹

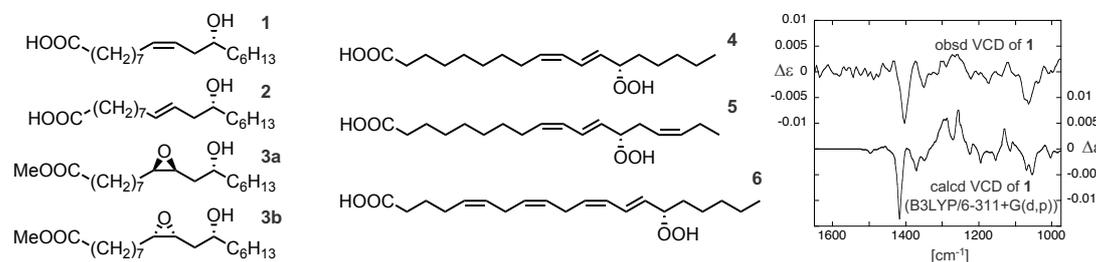
Stereochemical Analysis of Flexible Oxidized Lipids by VCD Spectroscopy (¹Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University, ²Graduate School of Life Science, Hokkaido University) ○Tohru Taniguchi,¹ Naka Ida,² Davidson Agbo,² Kenji Monde¹

Polyunsaturated fatty acids are, under oxidative stress, converted to myriad oxidized molecular species. Such modifications install chiral center(s) to the lipids, but their absolute configuration has rarely been studied in relation to their biological activities, especially for autoxidized lipids. Due to the extreme flexibility, lipids represent one of the most challenging molecular classes for structural elucidation. In continuation of our VCD studies¹⁾ on lipids,²⁾ we applied VCD spectroscopy to oxidized lipids. In this paper, we show that VCD spectroscopy elucidates the absolute configuration and conformation of hydroxy fatty acids and lipid peroxides.

Keywords : Lipid; Chirality; VCD spectroscopy; DFT calculations

多価不飽和脂肪酸は各種の酸化ストレスによって酵素的あるいは非酵素的に酸化脂質へと変換される。水酸基、エポキシ基、ヒドロペルオキシ基などの導入はいずれも新たな不斉炭素の発生を伴うものの、そのキラリティーが詳細に調べられることはほとんどない。脂質は極めて高い柔軟性のため構造解析が困難である。我々は赤外円二色性 (VCD) 分光法¹⁾を用いた脂質の構造解析研究を以前より進めてきた²⁾。今回酸化脂質の構造解析にも本法が有効であることを見出したのでここに報告する。

本研究ではキラルな酸化脂質 **1**~**6** について VCD スペクトルを測定し、DFT 計算による理論 VCD スペクトルと比較することで、そのキラリティーならびに立体配座を決定した (図)。実測スペクトルと理論スペクトルの比較では、両スペクトルの一致度を統計学的に算出し、全ての脂質について 99%以上の確からしきでキラリティーを決定できることを見出した。



1) T. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1005.

2) T. Taniguchi, D. Manai, M. Shibata, Y. Itabashi, K. Monde, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12191.