

## ピコ秒時間分解ラマン分光法で観測したビタミン D 生成反応の初期過程

(学習院大理) 鈴木 梨沙・時田 司・○岩田 耕一

Initial process of vitamin D formation observed by picosecond time-resolved Raman spectroscopy (*Faculty of Science, Gakushuin University*) Risa Suzuki, Tsukasa Tokita, ○Koichi Iwata

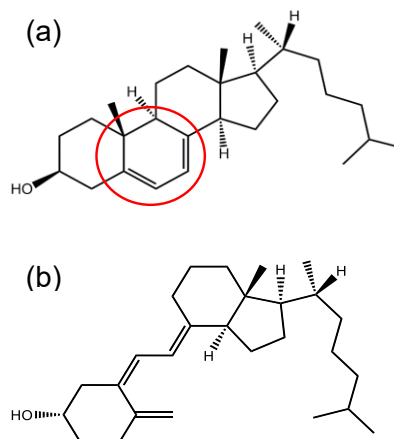
Vitamin D<sub>2</sub> and D<sub>3</sub> are biosynthesized from their starting materials, ergosterol and 7-dehydrocholesterol (DHC), respectively. The reactions are initiated by the UV photoirradiation that induces a series of reactions including the ring opening and rearrangement reactions of conjugated C=C bonds. We examine the initial process of the biochemical reactions for the formation of vitamins D<sub>2</sub> and D<sub>3</sub> with picosecond time-resolved Raman spectroscopy and femtosecond time-resolved visible absorption spectroscopy. The results suggest the presence of a reaction intermediate formed after the ring-opening in several picoseconds. The free energy difference between the intermediates is estimated from the Raman results.

**Keywords :** Vitamin D; Photochemical Reaction; Time-resolved Raman spectroscopy

皮膚の中で 7-デヒドロコレステロール (DHC) (図 1(a))が紫外光を吸収すると、ビタミン D<sub>3</sub> (図 1(b))が生成される。この化学反応の第一段階は、図 1(a)中の円で示したシクロブタジエン部位のウッドワード・ホフマン反応による開環であると考えられている。われわれは、DHC およびその類縁体でビタミン D<sub>2</sub> 合成の出発物質であるエルゴステロールの光化学反応の初期過程をそれぞれピコ秒時間分解自発ラマン分光法とフェムト秒時間分解可視吸収分光法によって観測して、その反応機構について考察した。

ピコ秒時間分解ラマンスペクトルの測定には、フェムト秒光パルス of 狭帯域化によって得たピコ秒パルスを探光光として用いる高安定時間分解ラマン分光計<sup>[1]</sup>を用いた。ポンプ光とプローブ光の波長はそれぞれ 290 nm と 532 nm だった。

エルゴステロールのピコ秒時間分解ラマンスペクトルでは、強度が大きいラマンバンドが 1550 cm<sup>-1</sup> に記録された。このバンドに重なって 1510 cm<sup>-1</sup> にも別のバンドが検出された。これらのラマンバンドの時間変化の解析から、開環後の中間体が約 6 ± 2 ps で異性化することが示唆された。異性化の前後での電子基底状態のエネルギー差は Δ*G* = -3 kJ/mol と見積もられた。



**Fig 1** Structure of 7-dehydrocholesterol (DHC) (a) and vitamin D<sub>3</sub> (b).

1) T. Tokita, T. Takaya, K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.* **2021**, 52, 2051.