

希土類金属トリフラートを用いる *trans*-ケイ皮酸エステルの光異性化

長原 滋*, 坂口亜紀, 中川 茜, 水谷友美, 富澤好太郎

鈴鹿工業高等専門学校 生物応用化学科 (〒510 - 0294 三重県鈴鹿市白子町)

*nagahara@chem.suzuka-ct.ac.jp

Photoisomerization of *trans*-Cinnamate Using Rare-Earth Metal TriflatesShigeru NAGAHARA,* Aki SAKAGUCHI, Akane NAKAGAWA, Yumi MIZUTANI,
and Kohtaro TOMIZAWA

Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology

(Shiroko-cho, Suzuka, Mie 510-0294, Japan)

(Received November 21, 2006; Accepted December 12, 2006)

Abstract

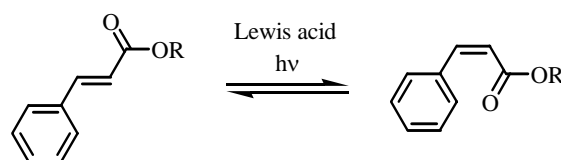
Irradiation of *trans*-methyl cinnamate in dry CH₃CN solvent under argon in a Pyrex reactor with a high-pressure mercury lamp resulted in the formation of a photostationary state consisting of 49% *cis*- and 51% *trans*-isomer. In the presence of Sc(OTf)₃ (molar ratio of Sc(OTf)₃ / *trans*-methyl cinnamate = 2.0), a photostationary state mixture of 88% *cis*- and 12% *trans*-isomer was obtained under the same irradiation condition. After this photoisomerization, Sc(OTf)₃ could be recovered quantitatively and reused with no loss of activity. In the use of other rare-earth metal triflates, Yb(OTf)₃ and Y(OTf)₃, the conversion of the photoisomerization of *trans*-methyl cinnamate to *cis*-isomer increased slightly. The irradiation of *trans*-ethyl cinnamate and *trans*-benzyl cinnamate in the presence of Sc(OTf)₃ (molar ratio of Sc(OTf)₃ / *trans*-cinnamate = 2.0) afforded *cis*-ethyl cinnamate (88%) and *cis*-benzyl cinnamate (83%), respectively. Even in commercial CH₃CN solvent without any treatment under the atmosphere, the irradiation of these *trans*-cinnamates in the presence of Sc(OTf)₃ resulted in the optimum conversion to the corresponding *cis*-isomers.

Key words: isomerization, *trans*-cinnamate, rare-earth metal triflate, photoreaction

1. 緒言

種々の有機合成反応の触媒あるいは反応剤としてルイス酸が広く用いられているが、光異性化などの光化学反応においても、ルイス酸を添加することによって選択性や反応性が著しく向上することが報告されている[1~3]。例えば、*trans*-ケイ皮酸メチルのベンゼンあるいは塩化メチレン溶媒中での光異性化では *cis* 体は46%しか得られない。しかし、三フッ化ホウ素のエーテル錯体 (BF₃ · OEt₂) や塩化アルミニウム (AlCl₃) などのルイス酸を添加することにより、*cis* 体への光異性化比率は83~88%に増大する。本反応は *trans*-α, β-不飽和エステルの *cis* 体への簡便な変換法であるとともに、光異性化を経由するルイス酸触媒反応の開発など有機合成反応への応用においても興味深い手法で

ある。



しかし、BF₃ · OEt₂などの通常のルイス酸は、水分に不安定なために不活性ガス雰囲気下、無水条件で反応を行う必要があり、反応を停止する際には加水分解されて廃棄物となる。ところが、最近、スカンジウムトリフラート (Sc(OTf)₃) などの希土類元素を中心金属とする塩が、含水溶媒中でも種々の有機合成反応に対するルイス酸触媒あるいは反応剤として機能し、さらに反応

後に分離回収して再使用できることが明らかになり、環境にやさしいものづくりの化学である「グリーンケミストリー」を指向する有機合成プロセス開発の切り札の1つとして期待されている[4-6]。

本研究では、グリーンケミストリーを指向する有機合成反応を開発するための基礎的研究として、*trans*-ケイ皮酸エステルの光異性化に対する Sc(OTf)₃ などの希土類金属トリフラートの添加効果について調べた。

2. 実験

2.1 試薬および測定装置

無水アセトニトリルは Aldrich 製のものをアルゴンガス雰囲気下で使用した。*trans*-ケイ皮酸メチル、*trans*-ケイ皮酸エチル、*trans*-ケイ皮酸ベンジルは東京化成工業製のものをそのまま用いた。希土類金属トリフラート Sc(OTf)₃、Yb(OTf)₃ および Y(OTf)₃ は Aldrich 製のものを 200 °C、0.5mmHg の条件で 40 時間乾燥し、無水アセトニトリルで 0.1M 溶液を調製して用いた。Sc(OTf)₃ の再使用では、光異性化後に分離回収した Sc(OTf)₃ の水溶液を減圧下で濃縮したのち 200 °C、0.5mmHg の条件で 40 時間乾燥し、0.1M 無水アセトニトリル溶液を調製して用いた。

¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルの測定は、日本電子製 -400 核磁気共鳴スペクトル測定装置 (400MHz) を用いた。紫外吸収スペクトルの測定には、島津製作所製 UV-1650PC 紫外可視分光光度計を用いた。*trans*-ケイ皮酸エステルの光異性化比率は、島津製作所製 GC-14B ガスクロマトグラフ装置およびキャピラリーカラム Ultra ALLOY plus-17 (30m) を用いて定量した。

2.2 希土類金属トリフラートを用いた *trans*-ケイ皮酸エステルの光異性化

アルゴンガス雰囲気下、三方コックを備えた光反応管に、所定量の 0.1M 希土類金属トリフラートの無水アセトニトリル溶液、*trans*-ケイ皮酸エステル (0.1mmol) を加え、無水アセトニトリル溶媒により最終溶液量を 10mL にした。10 分間攪拌したのち、メリーゴーランド方式により UV 照射した。UV 照射の光源は、英光社製 300W 高圧水銀灯を用いた。UV 照射後、アセトニトリル溶媒を減圧下で留去し、塩化メチレンおよび水を加えて希土類金属トリフラートを分離回収した。*trans*-ケイ皮酸エステルの *cis* 体への光異性化比率はガスクロマトグラフィーで定量した。

大気条件下での光異性化の場合は、市販のアセトニトリルをそのまま溶媒として用いた。

3. 結果および考察

最初に、希土類金属トリフラートを添加せずに、*trans*-ケイ皮酸メチルの *cis* 体への光異性化比率を調べた。溶媒は希土類金属トリフラートが可溶なアセトニトリルを用いた。BF₃·OEt₂ や AlCl₃ などのルイス酸を用いる *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化

は、ベンゼンあるいは塩化メチレン溶媒中、パイレックス製反応管および高圧水銀灯を用いて行われている[2, 3]。*trans*-ケイ皮酸メチルのアセトニトリル溶媒中での最大吸収波長は 273 nm であった。パイレックス製反応管の有効な光透過波長が 280nm 以上であることから、パイレックス製および石英製反応管を用いて UV 照射した。その結果を表 1 に示す。アルゴンガス雰囲気下、パイレックス製反応管中で *trans*-ケイ皮酸メチル (0.1mmol) の無水アセトニトリル溶液 (10mL) を高圧水銀灯 (300W) を用いて UV 照射したところ、光異性化は 2 時間で光定常状態に達し *cis* 体への光異性化比率は平均 49% であった (entry 1)。一方、石英製反応管を用いた *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化比率は平均 54% で、パイレックス製反応管を用いた場合よりも *cis* 体への光異性化比率が増加した (entry 2)。したがって、以下に述べる希土類金属トリフラートを用いる *trans*-ケイ皮酸エステル類の光異性化においても、パイレックス製および石英製反応管を用いて調べた。

Table 1. Photoisomerization of *trans*-methyl cinnamate^{a)}

Entry	Lewis acids	Irradiation time / h	<i>cis</i> / mol% ^{b)}
1	none	2	49
2	none	2	54 ^{c)}
3	Sc(OTf) ₃ , 0.25 ^{d)}	2	68
4	Sc(OTf) ₃ , 0.5	2	81
5	Sc(OTf) ₃ , 0.5	2	75 ^{c)}
6	Sc(OTf) ₃ , 0.75	2	81
7	Sc(OTf) ₃ , 1.0	1	82
8	Sc(OTf) ₃ , 1.0	1	80 ^{c)}
9	Sc(OTf) ₃ , 2.0	1	88
10	Sc(OTf) ₃ , 2.0	1	81 ^{c)}
11	Sc(OTf) ₃ , 3.0	1	86
12	Sc(OTf) ₃ , 2.0	1	88 ^{e)}
13	Sc(OTf) ₃ , 2.0	1	88 ^{f)}
14	Yb(OTf) ₃ , 2.0	3	68
15	Yb(OTf) ₃ , 2.0	3	69 ^{c)}
16	Y(OTf) ₃ , 2.0	2	71
17	Y(OTf) ₃ , 2.0	2	71 ^{c)}

a) Unless otherwise noted, dry CH₃CN solution (10 mL) of ester (0.1mmol) and rare earth metal triflates was irradiated under argon at room temperature in a Pyrex test tube with a high-pressure mercury lamp. b) Determined by GC analysis. c) In a quartz test tube. d) Equivalents of rare earth metal triflate. e) In commercial CH₃CN solvent without any treatment under the atmosphere. f) Using reused Sc(OTf)₃.

希土類金属トリフラート中、最も強力なルイス酸性を示し[7]、種々の有機合成反応において高い触媒活性を示すことが知られている Sc(OTf)₃ を用い[4-6]、*trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化に対する添加効果を調べた。BF₃·OEt₂ や AlCl₃ などのルイス酸を用

いる *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化では、ルイス酸の種類によって最適添加量は異なるが、ルイス酸を *trans*-ケイ皮酸メチルに対して 0.25 当量添加することにより *cis* 体への光異性化比率が 80% 以上に増加する[2, 3]。そこで、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を *trans*-ケイ皮酸メチル (0.1mmol) に 0.25 当量添加したアセトニトリル溶液 (10mL) を、アルゴンガス雰囲気下、パイレックス製反応管を用いて UV 照射したところ、2 時間で光定常状態に達して *cis* 体への光異性化比率は平均 68% となった (entry 3)。さらに、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の添加量を 0.5 ~ 2 当量まで増加させると *cis* 体への光異性化比率が増大し、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を 2 当量添加した場合には、1 時間で光定常状態に達して *cis* 体への光異性化比率は平均 88% となった (entries 4, 6, 7, 9) しか、3 当量の $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加すると *cis* 体への光異性化比率はわずかに低下した (entry 11)。一方、石英製反応管中での光異性化では、いずれの添加量でもパイレックス製反応管を用いた場合より低い光異性化比率であった (entries 5, 8, 10)。以上の結果から、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を用いる *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化は、パイレックス製反応管を用い、2 当量の $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加することにより、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ や AlCl_3 などのルイス酸を用いる光異性化 (83 ~ 88%) に匹敵する高い *cis* 体への光異性化比率を示すことを見出した。

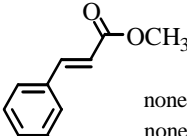
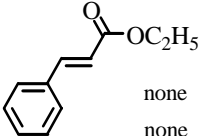
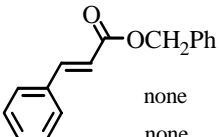
同様に、強力なルイス酸性を有する希土類金属トリフラート $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ および $\text{Y}(\text{OTf})_3$ を用い [7]、*trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化を行った。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を用いた *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化の最適条件に基づいて、パイレックス製反応管を用い、2 当量の $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ あるいは $\text{Y}(\text{OTf})_3$ を添加して UV 照射した。 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ では、3 時間で光定常状態に達して *cis* 体への光異性化比率は平均 68% となった (entry 14)。一方、 $\text{Y}(\text{OTf})_3$ では、2 時間で光定常状態に達して *cis* 体への光異性化比率は平均 71% であった (entry 16)。 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ および $\text{Y}(\text{OTf})_3$ を用いる光異性化では、石英製反応管中での UV 照射でも *cis* 体への光異性化比率は同程度であった (entries 15, 17)。以上のことから、光異性化に要する時間および光異性化比率ともに $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ が優れていることがわかった。

$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ などの希土類金属トリフラートは、含水溶液中でも種々の有機合成反応のルイス酸触媒あるいは反応剤として機能し、反応後に分離回収して再使用できることが知られている [4~6]。そこで、大気下、市販のアセトニトリル溶媒をそのまま用い、2 当量の $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加して、パイレックス製反応管中で *trans*-ケイ皮酸メチルの光異性化を行った。その結果、1 時間の UV 照射で *cis* 体の比率は平均 88% となり、アルゴンガス雰囲気下、無水条件下での光異性化と同じ光異性化比率を示した (entry 12)。さらに、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ は、光異性化後に塩化メチレンおよび水を加えることにより、水層からほぼ定量的 (97%) に分離回収することができ、200 ~ 0.5mmHg の条件で 40 時間乾燥することにより、再利用できることがわかった (entry 13)。

trans-ケイ皮酸メチルの *cis* 体への光異性化において優れた添

加効果を示した $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ が、他の *trans*-ケイ皮酸エステル類の光異性化に対しても機能するかを調べるため、*trans*-ケイ皮酸エチルおよび *trans*-ケイ皮酸ベンジルの光異性化を試みた。その結果を *trans*-ケイ皮酸メチルの結果を含めて表 2 に示した。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在下での *trans*-ケイ皮酸エチルおよび *trans*-ケイ皮酸ベンジルの光異性化においても *cis* 体への光異性化比率が増大し、パイレックス製反応管を用いて 2 当量の $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加した場合に *cis* 体への光異性化比率が最大値を示した。ただし、石英製反応管中での UV 照射による光異性化比率の低下はわずかであった。また、大気下、市販のアセトニトリル溶媒をそのまま用いた光異性化でも、*cis* 体への光異性化比率は低下しなかった。

Table 2. Photoisomerization of *trans*-cinnamate^{a)}

Lewis acids	Irradiation time / h	<i>cis</i> / mol% ^{b)}		
	none	49		
	none	54 ^{c)}		
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0^d)$	1	88	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	1	81 ^{e)}	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	1	88 ^{e)}	
		none	49	
		none	53 ^{c)}	
		$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 1.0$	2	81
		$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	2	88
		$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	2	87 ^{c)}
$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$		2	88 ^{e)}	
$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 3.0$		2	76	
	none	50		
	none	53 ^{c)}		
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 1.0$	2	75	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	2	83	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	2	79 ^{c)}	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 2.0$	2	83 ^{e)}	
	$\text{Sc}(\text{OTf})_3, 3.0$	2	80	

a) Unless otherwise noted, dry CH_3CN solution (10 mL) of ester (0.1mmol) and $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ was irradiated at room temperature in a Pyrex test tube with a high-pressure mercury lamp. b) Determined by GC analysis. c) In a quartz test tube.

d) Equivalents of $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. e) In commercial CH_3CN solvent without any treatment under the atmosphere.

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ や AlCl_3 などのルイス酸を用いる *trans*- α , β -不飽和エステルの光異性化における *cis* 体への光異性化比率の増大は, エステルとルイス酸がルイス酸 - 塩基複合体を形成することにより, 励起波長におけるモル吸光係数が変化することなどによって説明されている[2, 3]。さらに, エステルとのルイス酸 - 塩基複合体の形成を, 紫外吸収スペクトルおよび ^1H NMR スペクトルの測定などにより調べている[3]。例えば, 塩化メチレン溶媒中, *trans*-ケイ皮酸メチルに BF_3 を飽和させると, 最大吸収波長は 277 nm から 313 nm ヘシフトし, *cis*-ケイ皮酸メチルでは 269 nm から 303 nm ヘシフトする。そこで, *trans*-ケイ皮酸メチルに $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (1~3 当量) を添加してスペクトル特性の変化を調べた。しかし, ルイス酸 - 塩基複合体の形成に基づく最大吸収波長ならびに吸収スペクトルの変化は認められなかった。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ および $\text{Y}(\text{OTf})_3$ は強力なルイス酸性を有し, カルボニル基などの官能基を活性化することが知られている[6]。また, 本光異性化における最適条件が, 完全にルイス酸 - 塩基複合体を形成していると考えられる 2 当量の希土類金属トリフラートの添加であることから, 希土類金属トリフラートが *trans*-ケイ皮酸エステルとルイス酸 - 塩基複合体を形成し, 光化学的挙動が変化するために *cis* 体への光異性化比率が増大したと考えられる。

4. まとめ

trans-ケイ皮酸のメチル, エチルあるいはベンジルエステルに 2 当量の希土類金属トリフラート $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を添加した無水アセトニトリル溶液を, アルゴンガス雰囲気下, パイレックス製反

応管中で高圧水銀灯を用いて UV 照射すると, *cis* 体への光異性化比率が平均 83~88%に増大することを見出した。さらに, 市販のアセトニトリル溶媒をそのまま用いる大気下での光異性化においても, アルゴンガス雰囲気下, 無水条件と同様な光異性化比率を示した。また, 光異性化後に分離回収した $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ は, 加熱乾燥することにより再使用することができた。

これらの結果は, *trans*- α , β -不飽和エステルの光異性化を経由するルイス酸触媒反応の開発などのグリーンケミストリーを指向する有機合成反応への応用においても貴重な知見となった。

参考文献

- 1) 北川文彦, 喜多村 昇, *光化学*, Vol. 32, pp. 153-155 (2001).
- 2) F. D. Lewis, J. D. Oxman, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 103, pp. 7345-7347 (1981).
- 3) F. D. Lewis, J. D. Oxman, L.L. Gibsion, H.L. Hampsch, S.L. Quillen, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 108, pp. 3005-3015 (1986).
- 4) 小林 修, 眞鍋 敬, *PETROTECH*, Vol. 8, pp. 641-645 (2001).
- 5) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, *Chem. Rev.*, Vol. 102, pp. 2227-2302 (2002).
- 6) S. Luo, L. Zhu, A. Talukdar, G. Zhang, X. Mi, J.-P. Cheng, P. G. Wang, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, Vol. 2, pp. 177-202 (2005).
- 7) H. Tsuruta, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *Chem. Comm.*, pp. 1703-1704 (1999).