

## 光化学反応実験の教材化(2)：スチルベン類の光異性化反応

Photochemical Reaction for Experimental Teaching Material (2):  
Photochemical Isomerization of Stilbenes

鎌田 正喜\*・加藤 光昭\*\*・早川 潤\*

Masaki KAMATA\*, Mitsuaki KATOH\*\* and Jun HAYAKAWA\*

**Key words:** Photochemical reaction, Experimental teaching material, Isomerization, Stilbene

## 1. はじめに

化学分野では、最近、化学反応に光エネルギーを利用したり、有害な薬品に換えてより安全性の高い薬品を用いたりすることによって、自然環境への負荷に配慮したグリーンな化学反応やエコロジカルな化学反応の開発に関する研究が活発に展開されている。<sup>1)</sup>たとえば、有機合成反応では、重金属化合物や毒性の高い試薬など、自然環境に対して有害で好ましくない薬品を使用する頻度がかかなり高い。目的物の収率や反応の簡便性、コスト面などから考えると、このような薬品の利用価値が高いことは否定できないが、自然環境と化学が今後も共存していかねばならないことを考えると、逆に環境に優しい薬品や反応の開発・推進が望まれる。

光化学反応（光エネルギーの利用）で一般によく知られている反応は、ルミノールの化学発光やベンゾピナコールの光化学的合成である。これらの反応は現象的に興味深いだけでなく、学部学生の化学実験教材として利用できるという点や光化学反応のクリーンでエコロジカルな側面を教授できるという観点から価値がある。<sup>2)</sup>しかし、これ以外の光化学反応が学生実験教材として取り上げられることはほとんどない。その理由は、通常の熱化学反応に比べ光化学反応が特殊な反応と考えられていることや、学段落階の講義で光化学反応がほとんど取り扱われないこと、実験教材化された光化学反応が少ないことなどが挙げられる。また、光化学反応を行うには高価で特殊な光反応装置や器具を必要としたり、反応が比較的長時間に及んだりすることも理由として挙げられる。

一方、我々は、光エネルギーを化学反応に有効に活用するという立場から、触媒量の増感剤を用いた新しい光化学反応の開発をこれまで行ってきた。そして、1,3-ジチオアセタールという化合物からカルボニル化合物への官能基変換（脱保護反応）が、可視光を吸収するピリリウム塩という電子移動型光増感剤（5～10%程度）を用いることによって触媒的に進行することを見いだすとともに、<sup>3)</sup>光源として太陽光を利用することにより、この新規な光化学反応が学生実験教材として導入できることを明らかにした。<sup>4)</sup>これまでこの種の脱保護反応は、水銀化合物などの毒性の高い重金属化合物によって行われ、しかも基質に対して等モル以上の試薬を必要としてきた。我々の開発した光化学反応では、試薬は毒性のないピリリウム塩が触媒量で十分であり、おまけに、無尽蔵にある太陽光を利用できるという長所を持っている。環境に優しい試薬や光（太陽光）エネルギーの利用という立場から捉えると、この種の光触媒反応は、化学と環境教育を結びつけるのに好都合な題材である。本研究では、このような太陽光を利用する光化学反応を“環境教育を志向した

2010. 6.30 受理

\*新潟大学教育学部化学教室：Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, 950-2181 Japan

\*\*元新潟大学教育学部技官

エコロジカルな化学反応”の題材として捉え、化学専攻学生のための光化学実験として活用できるよう光化学反応の新たな教材化に取り組んだ。今回、我々は、trans-スチルベン (trans-1,2-ジフェニルエテン) の光異性化反応に着目し、太陽光を用いたtrans-スチルベンからcis-スチルベンへの光化学的変換を題材として設定することにした。この光異性化反応は従来、実験室レベルでは水銀ランプやキセノンランプを光源にして、スモールスケールで行われている反応である。そのため多人数の学生が同時に光照射を行うには、太陽光を光源に利用できることが最適である。本研究では、trans-スチルベンからcis-スチルベンへの光異性化反応を、太陽光を光源とする簡便な方法に改良し、大学の化学実験に利用できる光化学反応の実験教材を開発したので報告する。

## 2. スチルベンの光異性化反応：基礎情報

スチルベンの光異性化反応は、trans-体からもcis-体からも進行し、ある一定割合の光定常状態（平衡）に到達することが知られている。<sup>5)</sup> 例えば、trans-スチルベンのベンゼン溶液に313nm光を照射すると（一重項増感反応）、反応溶液中のcis-スチルベンの割合は92%に達する。しかし、366nm光を照射しても、この波長の光はいずれのスチルベンにも吸収されないため異性化反応はまったく起こらない。この異性化反応はスチルベンの励起一重項状態から進行する。一方、この溶液に三重項増感剤としてベンゾフェノン少量添加して366nm光を照射すると（ベンゾフェノンはこの366nm光を吸収する）、異性化反応がスムーズに進行し、cis-スチルベンの割合が60%に達する（三重項増感反応）。この反応では三重項増感剤からスチルベンへのエネルギー移動が起こり、スチルベンの励起三重項状態から異性化反応が進行する。詳しい機構は文献や成書に報告されているが、三重項増感反応では使用する増感剤の三重項エネルギーにより、光定常状態におけるcis-スチルベンとtrans-スチルベンの割合が変化する。cis-スチルベンとtrans-スチルベンの三重項エネルギー（ET）はそれぞれ240kJ/mol、210kJ/molであり、210kJ/mol程度の三重項エネルギーを持つ増感剤（ベンジル）を使用したときに、光定常状態でのcis-スチルベンの割合が90%にも達し、260kJ/mol（アントラキノン）や180kJ/mol（ベンズ[c,d]ピレン）の三重項エネルギーを持つ増感剤ではcis-スチルベンの割合は60%程度まで低下する。

一方、cis-スチルベンの紫外可視吸収スペクトルは、その極大吸収波長（ $\pi-\pi^*$ ）が283nm（ $\epsilon=12300$  エタノール中）に現れるが、trans-スチルベンでは、295nm（ $\epsilon=25000$  エタノール中）に現れ、cis-スチルベンに比べて長波長シフトと吸光係数の増大を示す。さらに、cis-スチルベンの長波長部の吸収末端は320nm程度であるのに対し、trans-スチルベンでは340nm付近まで吸収末端が続く。このことは、300nm以上の長波長部を選択的に光照射すれば、trans-スチルベンが選択的に光励起できることを示唆するものである。trans-スチルベンからcis-スチルベンへの光異性化を行うには好都合な物性である。光反応に用いるPyrex製試験管が290nm以上の長波長部のみしか透過しないことも、trans-スチルベンの光異性化には好都合な条件である。

## 3. 実験

### 3-1. 反応試材

trans-スチルベンは、市販品（東京化成，GR25g，¥2,900）を用いた。trans-スチルベン以外のp-置換-trans-スチルベン誘導体は文献<sup>6)</sup>に従って合成した。種々の増感剤およびジクロロメタンは和光純薬あるいは東京化成から購入したものを精製することなくそのまま用いた。光照射用のガラス容器は、市販の長さ160mm，外径16mmの共栓付Pyrex製試験管を使用した。

### 3-2. trans-スチルベンの光異性化反応：直接光照射反応（太陽光）

(1) 長さ160mm，外径16mmの共栓付Pyrex製試験管にtrans-スチルベン90mg (0.5mmol) を量りとり、ジクロロメタン (10ml) を加えて溶かす。反応溶液を超音波洗浄機で5分間脱気（酸素を除去する）し、次に窒素を5分間通じたのち、ガラス栓をする。溶媒の揮発によってガラス栓が飛ばないようにパラフィルムある

いはビニールテープ等でしっかりと固定する。これと同じ反応溶液を全部で9本準備する。

(2) (1)の9本の反応溶液を試験管立てにセットし、晴天の日に日当たりの良い場所に置く。反応には8時間を要するので朝から反応を開始するようにする。

(3) それぞれ0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8時間経過後に光照射をやめて回収する。

(4) 回収した試験管の反応溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。得られた粗生成物から完全に溶媒を除くため30分間真空ポンプで乾燥する。

(5) 真空乾燥後の粗生成物の重量を測定したのち、NMRスペクトルを測定する。

(6) NMRスペクトルでは、オレフィンプロトンの積分比を求めることにより、cis-スチルベンとtrans-スチルベンの割合を決定する。幸いなことに、cis-スチルベンでは6.58ppmに、trans-スチルベンでは7.15ppmにそれぞれのオレフィンピークが現れるので、両者は容易に識別できる。表1に太陽光を光源にした直接光照射実験の結果を示した。

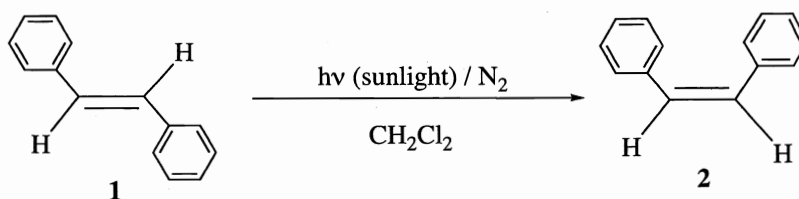


表1 trans-スチルベン1の光異性化反応：直接光照射反応（太陽光）

Run	光照射時間 (h)	Sensitizer	cis-スチルベン2の収率 (%)
1	0.5	none	12
2	1.0	none	13
3	2.0	none	27
4	3.0	none	37
5	4.0	none	45
6	5.0	none	50
7	6.0	none	54
8	7.0	none	54
9	8.0	none	56

1 = 0.5 mmol, hv = sunlight, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10 ml.

### 3-3. trans-スチルベンの光異性化反応：ベンジルを用いた三重項増感光反応（太陽光）

(1) 長さ160mm, 外径16mmの共栓付Pyrex製試験管にtrans-スチルベン90mg (0.5mmol) とベンジル10.5mg (0.05mmol: 三重項増感剤,  $E_T=213\text{kJ/mol}$ ) を量りとり、ジクロロメタン (10ml) を加えて溶かす。反応溶液を超音波洗浄機で5分間脱気(酸素を除去する)し、窒素を5分間通じたのち、ガラス栓をする。溶媒の揮発によってガラス栓が飛ばないようにパラフィルムあるいはビニールテープ等でしっかりと固定する。これと同じ反応溶液を全部で9本準備する。

(2) (1)の9本の反応溶液を試験管立てにセットし、晴天の日に日当たりの良い場所に置く。反応には

8時間を要するので朝から反応を開始するようにする。

(3) 直接光照射反応との比較のため、それぞれ0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8時間経過後に光照射をやめて回収する。

(4) 回収した試験管の反応溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。得られた粗生成物から完全に溶媒を除去するため30分間真空ポンプで乾燥する。

(5) 真空乾燥後の粗生成物の重量を測定したのち、NMRスペクトルを測定する。

(6) NMRスペクトルでは、cis-スチルベン $\text{1}$ のオレフィンプロトン (6.58ppm) とtrans-スチルベン $\text{2}$ のオレフィンプロトン (7.15ppm) の積分比を求めることにより、cis-スチルベンとtrans-スチルベンの割合を決定する。表2にベンジルを増感剤に用いた三重項増感光反応 (太陽光) の結果を示した。

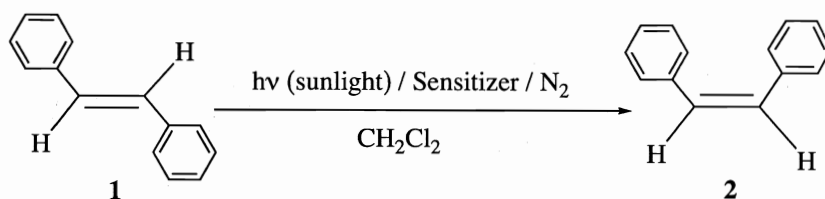


表2 trans-スチルベン $\text{1}$ の光異性化反応：ベンジルを用いた三重項増感光反応 (太陽光)

Run	光照射時間 (h)	Sensitizer	cis-スチルベン $\text{2}$ の収率 (%)
1	0.5	Benzil	47
2	1.0	Benzil	60
3	2.0	Benzil	88
4	3.0	Benzil	90
5	4.0	Benzil	88
6	5.0	Benzil	89
7	6.0	Benzil	88
8	7.0	Benzil	89
9	8.0	Benzil	89

$\text{1} = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $\text{hv} = \text{sunlight}$ ,  $\text{Benzil} = 0.05 \text{ mmol}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 10 \text{ ml}$ .

### 3-4. trans-スチルベンの光異性化反応：種々の増感剤を用いた三重項増感光反応 (太陽光)

(1) 長さ160mm, 外径16mmの共栓付Pyrex製試験管にtrans-スチルベン90mg (0.5mmol) と三重項増感剤 (0.05mmol) を量りとり、ジクロロメタン (10ml) を加えて溶かす。反応溶液を超音波洗浄機で5分間脱気 (酸素を除去する) し、窒素を5分間通じたのち、ガラス栓をする。溶媒の揮発によってガラス栓が飛ばないようにパラフィルムあるいはビニールテープ等でしっかりと固定する。三重項エネルギーの異なる他の8種類の増感剤も同様にして反応溶液を調整する。本研究で用いた三重項増感剤は、ベンジル ( $E_T=213\text{kJ/mol}$ ) 以外にアセトフェノン ( $E_T=308\text{kJ/mol}$ )、ベンゾフェノン ( $E_T=284\text{kJ/mol}$ )、アントラキノン ( $E_T=261\text{kJ/mol}$ )、2-アセトナフトン ( $E_T=246\text{kJ/mol}$ )、1-ナフトアルデヒド ( $E_T=236\text{kJ/mol}$ )、フルオレノン ( $E_T=224\text{kJ/mol}$ )、ベンズアントロン ( $E_T=199\text{kJ/mol}$ )、アントラセン ( $E_T=180\text{kJ/mol}$ ) である。

(2) (1)で調整した増感剤の異なる9本の反応溶液を試験管立てにセットし、晴天の日に日当たりの良い場所に8時間置き、その後回収する。反応には8時間を要するので朝から反応を開始するようにする。

(3) 回収した試験管の反応溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。得られた粗生成物から完全に溶媒を除くため30分間真空ポンプで乾燥する。

(4) 真空乾燥後の粗生成物の重量を測定したのち、NMRスペクトルを測定する。

(5) NMRスペクトルでは、cis-スチルベンのおレフィンプロトン(6.58ppm)とtrans-スチルベンのおレフィンプロトン(7.15ppm)の積分比を求めることにより、cis-スチルベンとtrans-スチルベンの割合を決定する。表3に種々の増感剤を用いた三重項増感光反応(太陽光, 8時間照射)の結果を示した。

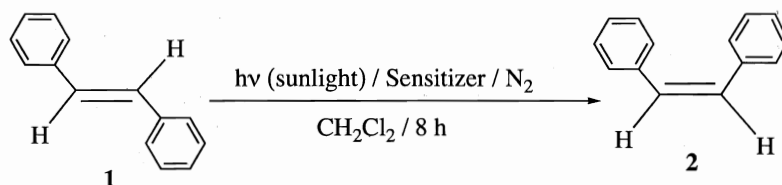


表3 trans-スチルベン1の光異性化反応: 各種増感剤を用いた三重項増感光反応(太陽光)

Run	Sensitizer	三重項エネルギー(kJmol <sup>-1</sup> )	cis-スチルベン2の収率 (%)	
			実験値	文献値
1	Acetophenone	308	59	54
2	Benzophenone	284	60	60
3	Anthraquinone	261	60	60
4	2-Acetonaphthone	246	71	69
5	1-Naphthaldehyde	236	76	73
6	Fluorenone	224	84	85
7	Benzil	213	88	92
8	Benzanthrone	199	69	86
9	Anthracene	180	66	69

1 = 0.5 mmol, hv = sunlight, sensitizer = 0.05 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10 ml.

### 3-5. p-置換-trans-スチルベン類の光異性化反応: 直接光照射反応と三重項増感光反応(太陽光)

これまでtrans-スチルベンが太陽光による直接光照射や三重項増感光反応によって効率良くcis-スチルベンに異性化することを明らかにしたが、種々のp-置換-trans-スチルベン類に対してもこの実験条件が適用できるかどうかを検討することにした。p-置換-transスチルベン類として、p-メトキシ体**1b**、p-メチル体**1c**、p-クロロ体**1d**を用いることにした。以下に実験方法を示した。

(1) 長さ160mm、外径16mmの共栓付Pyrex製試験管にp-置換-trans-スチルベン**1a-d**(0.5mmol)のうちの1つとベンジル(0.05mmol)を量りとり、ジクロロメタン(10ml)を加えて溶かす。各反応溶液を超音波洗浄機で5分間脱気(酸素を除去する)し、窒素を5分間通じたのち、ガラス栓をする。溶媒の揮発によってガラス栓が飛ばないようにパラフィルムあるいはビニールテープ等でしっかりと固定する。三重項増感光反

応との比較のために、ベンジルを添加しない **1a-d** の各反応溶液も同様に調整する。

(2) (1) で調整した 8 本の反応溶液を試験管立てにセットし、晴天の日に日当たりの良い場所に 8 時間置き、その後回収する。反応には 8 時間を要するので、天気の良い日に朝から反応を開始するようにする。

(3) 回収した試験管の反応溶液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去する。得られた粗生成物から完全に溶媒を除くため 30 分間真空ポンプで乾燥する。

(4) 真空乾燥後の粗生成物の重量を測定したのち、NMR スペクトルを測定し、*cis*-スチルベンと *trans*-スチルベンのオレフィンプロトンの積分比を求め両者の割合を決定する。結果を表 4 に示した。

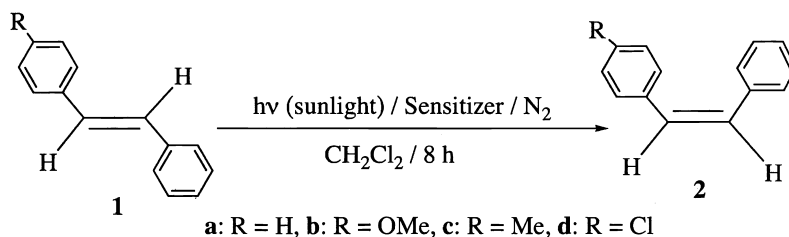


表 4 p-置換-*trans*-スチルベン**1a-d**の光異性化反応：直接光照射反応と三重項増感光反応（太陽光）

Run	<b>1</b>	Sensitizer	p-置換- <i>cis</i> -スチルベン <b>2</b> の収率 (%)
1	<b>1a: H</b>	none	56
2	<b>1b: OMe</b>	none	79
3	<b>1c: Me</b>	none	63
4	<b>1d: Cl</b>	none	67
-----			
1	<b>1a: H</b>	Benzil	88
2	<b>1b: OMe</b>	Benzil	82
3	<b>1c: Me</b>	Benzil	85
4	<b>1d: Cl</b>	benzil	90

**1** = 0.5 mmol,  $h\nu$  = sunlight, Benzil = 0.05 mmol,  $CH_2Cl_2$  = 10 ml.

### 3-6. *trans*-スチルベンの光異性化反応：三重項増感光反応による*cis*-スチルベンの大量合成（太陽光）

*cis*-スチルベンを合成するには種々の方法が知られているが、フィーザー有機化学実験<sup>2)</sup>では、亜クロム酸銅触媒 ( $2CuO \cdot Cr_2O_3$ ) を触媒にして、キノリン中  $230^\circ C$  で *E*- $\alpha$ -フェニルケイ皮酸を脱炭酸することにより合成している。*E*- $\alpha$ -フェニルケイ皮酸が非常に高価 (25g, ¥12,900) なことや重金属触媒の処理などに問題があり、グリーンな方法とは言えない。これに対して、*trans*-スチルベンの光異性化による *cis*-スチルベンの合成は、安価な *trans*-スチルベンと触媒量 (10% 程度) の三重項増感剤、それにリサイクル可能な低沸点溶媒 (ジクロロメタン) を反応試剤として用いるだけであり、非常にグリーンかつエコロジカルな方法である。以下に具体的な実験方法を示した。

(1) 1000ml 丸底フラスコ (共通摺り合わせ) に *trans*-スチルベン 4.51g (25.0mmol) とベンジル 525.6mg

(2.5mmol,  $E_T=213\text{kJ/mol}$ ) を入れ, ジクロロメタン (500ml) を加えて溶かす. 反応溶液を超音波洗浄機で10分間脱気(酸素を除去する)し, 窒素を10分間通じたのち, ガラス栓をする. 溶媒の揮発によってガラス栓が飛ばないようにビニールテープ等でしっかりと栓を固定する.

(2) 晴天の日, 日当たりの良い場所に置いた台座の上にアルミホイル (20cm角) を敷き, (1) の丸底フラスコを置く. 光照射 8 時間毎 (朝からの光照射で 1 日 8 時間が限度である) に 1 mL の反応溶液を取り出し, NMR スペクトルを測定し, スチルベンの cis 体と trans 体の生成比から反応を追跡する. その結果を表 5 に示した (Run 1-2).

(3) 光定常状態に達したら, 丸底フラスコをロータリーエバポレーターにセットして溶媒を減圧留去する. 得られた油状の粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (長さ 30cm, 外径 25mm のカラム管に 20cm の高さまでワコーゲル C-200 を充填; ジクロロメタン: *n*-ヘキサン = 1:4 の混合溶媒 400 mL を使用) を用いて増感剤のベンジルを除く (カラム後の粗生成物: 4.50g). カラムで分離した生成物を真空蒸留することにより, 無色油状の cis-スチルベン 3.82g (沸点: 79-82°C/1mmHg, 収率: 85%) と蒸留残渣 0.39g (cis-スチルベン: trans-スチルベン = 57:43) が得られる.

(4) 三重項増感光反応との比較のために, ベンジルを添加しない条件下の反応も検討した (表 5, Run 3-7).

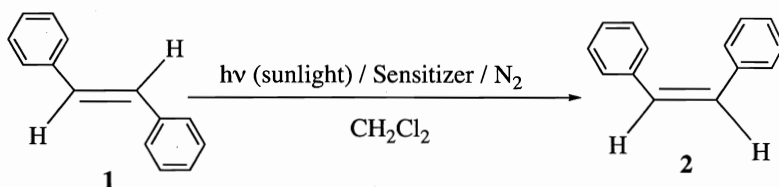


表 5 trans-スチルベン1の光異性化反応: 三重項増感光反応によるcis-スチルベンの大量合成 (太陽光)

Run	光照射時間 (h)	Sensitizer	cis-スチルベン2の収率 (%)
1	8	Benzil	90
2	16	Benzil	90
-----			
3	8	none	16
4	16	none	31
5	24	none	40
6	32	none	53
7	40	none	53

1 = 25.0 mmol,  $h\nu$  = sunlight, Benzil = 2.5 mmol,  $CH_2Cl_2$  = 500 ml.

### 3-7. trans-スチルベンの光異性化反応: 直接光照射反応と三重項増感光反応 (400W高圧水銀ランプ)

太陽光を用いた直接光照射反応および三重項増感光反応との比較のために, 400W高圧水銀ランプを用いた実験についてもそれぞれ検討を行った. 400W高圧水銀ランプを用いた場合にスチルベンが吸収する波長は313nm付近の単色光のみである. 反応溶液の調整や光照射, 生成物分析は, 実験3-2および実験3-3と同様にして行った. 結果を表6に示した.

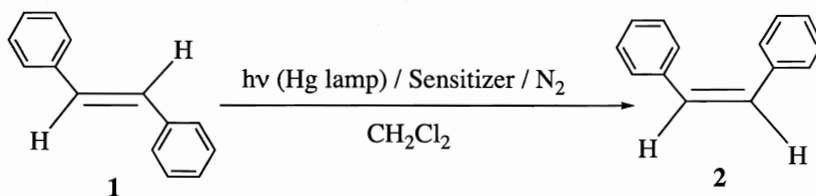


表6 trans-スチルベン1の光異性化反応：直接光照射と三重項増感（400W Hg lamp：313nm）

Run	光照射時間 (h)	Sensitizer	cis-スチルベン2の収率 (%)
1	0.5	none	11
2	1.0	none	21
3	2.0	none	38
4	3.0	none	48
5	4.0	none	57
6	5.0	none	61
7	6.0	none	65
8	7.0	none	66
9	8.0	none	64
-----			
10	0.5	Benzil	63
11	1.0	Benzil	88
12	2.0	Benzil	87
13	3.0	Benzil	88
14	4.0	Benzil	88
15	5.0	Benzil	86
16	6.0	Benzil	86
17	7.0	Benzil	85
18	8.0	Benzil	83

1 = 0.5 mmol, hv = 400W high pressure Hg lamp, Benzil = 0.05mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10 ml.

#### 4. 結果と考察

##### 4-1. 太陽光照射によるtrans-スチルベンの光異性化：直接光照射反応と三重項増感光反応

太陽光の直接光照射によるtrans-スチルベンの異性化反応は、8時間の光照射でほぼ光定常状態に到達し（表1, Run 7-9）、cis-スチルベンが56%（trans-スチルベンが44%）生成することがわかった（表1, Run 9）。実際に学生実験に適用する場合は、5月から9月頃に朝8時から光照射を開始して16時に終了する（8時間光照射）のが適当である。一方、ベンジルを用いた三重項増感光反応では、trans-スチルベンの



異性化反応は2時間の照射ではほぼ光定常状態に到達し(表2, Run 3), cis-スチルベンが88-90% (trans-スチルベンが12-10%) 生成することが判明した(表2, Run 3-9). ベンジルを用いた三重項増感光反応では直接照射反応のように長時間の照射は必要とせず, 2~3時間の照射で十分であることがわかった. 表1と表2の結果が比較しやすいようグラフに示した(図1参照). この三重項増感光反応を実際に学生実験に適用する場合には, 5月から9月頃の晴天の日に, 朝10時から照射を開始して13時に終了する(3時間照射)のように実験計画を立てるのが適当である.

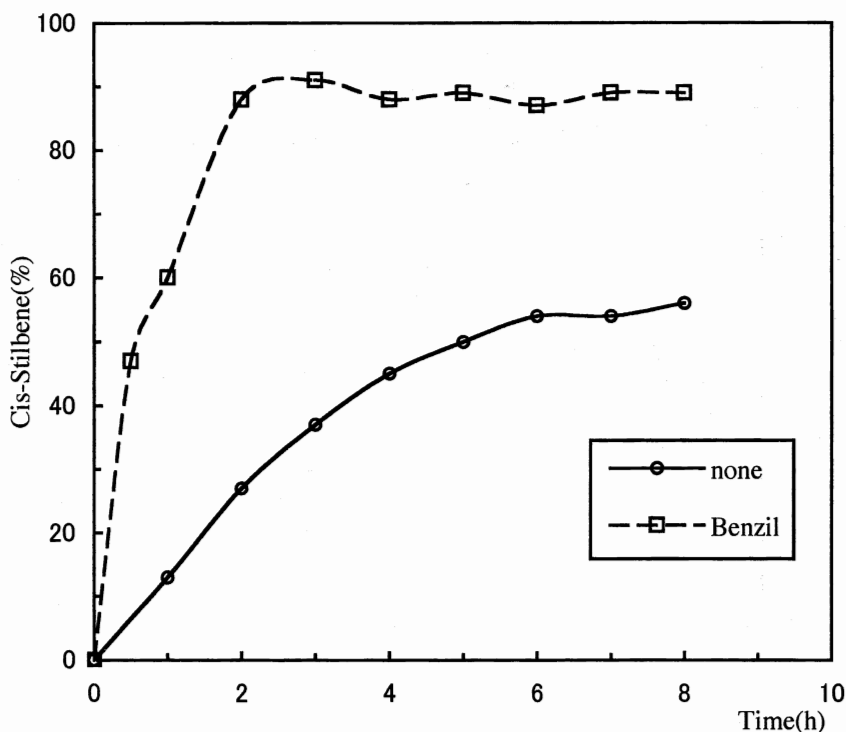


図1. 太陽光照射によるtrans-stilbeneの光異性化:  
直接照射反応 (none) と三重項増感光反応 (Benzil)

#### 4-2. 太陽光照射によるtrans-スチルベンの光異性化: 各種増感剤を用いた三重項増感光反応

三重項増感剤によるtrans-スチルベンの光異性化反応は, 光励起された三重項増感剤からtrans-スチルベンへのエネルギー移動が起こり, スチルベンの励起三重項状態が生成し, そこから異性化反応が進行する. また, cis-スチルベンとtrans-スチルベンの三重項エネルギー ( $E_T$ ) はそれぞれ240kJ/mol, 210kJ/molであり, 210kJ/mol程度の三重項エネルギーを持つ増感剤(ベンジル)を使用したときに, 光定常状態でのcis-スチルベンの割合がピークの90数%に達し, 308kJ/mol(アセトフェノン)や180kJ/mol(アントラセン)の三重項エネルギーを持つ増感剤ではcis-スチルベンの割合は60%程度まで低下する. そこで, 実際にそのような関係を示す曲線が再現できるのかどうかについて調べる目的で, 大きな三重項エネルギーを持つアセトフェノン ( $E_T=308\text{kJ/mol}$ ) から小さなエネルギーを持つアントラセン ( $E_T=180\text{kJ/mol}$ ) まで, 異なる三重項エネルギーを持つ9種類の増感剤を用いて8時間(確実に光定常状態に達するよう)の太陽光照射を行った. cis-スチルベン **2a** の生成収率は実験値と文献値でそれほど差はなかったが(表3, Run 1-9), ベンズアントロン ( $E_T=199\text{kJ/mol}$ ) を用いたときのcis-スチルベンの生成収率が文献値と大きく異なるこ

とがわかった (表3, Run 8). 溶媒をジクロロメタンからベンゼンに換えて一連の実験を行っても実験値の再現性が見られ, ベンズアントロン ( $E_T=199\text{kJ/mol}$ ) を用いた時だけが文献値と大きく異なった. 文献値に問題がある可能性が高い. 表3の結果が比較しやすいようグラフに示した (図2参照). この三重項増感光反応を実際に学生実験に適用する場合には, 5月から9月頃の晴天の日に, 朝8時から光照射を開始して16時に終了する (8時間光照射) ように実験計画を立てるのが適当である.

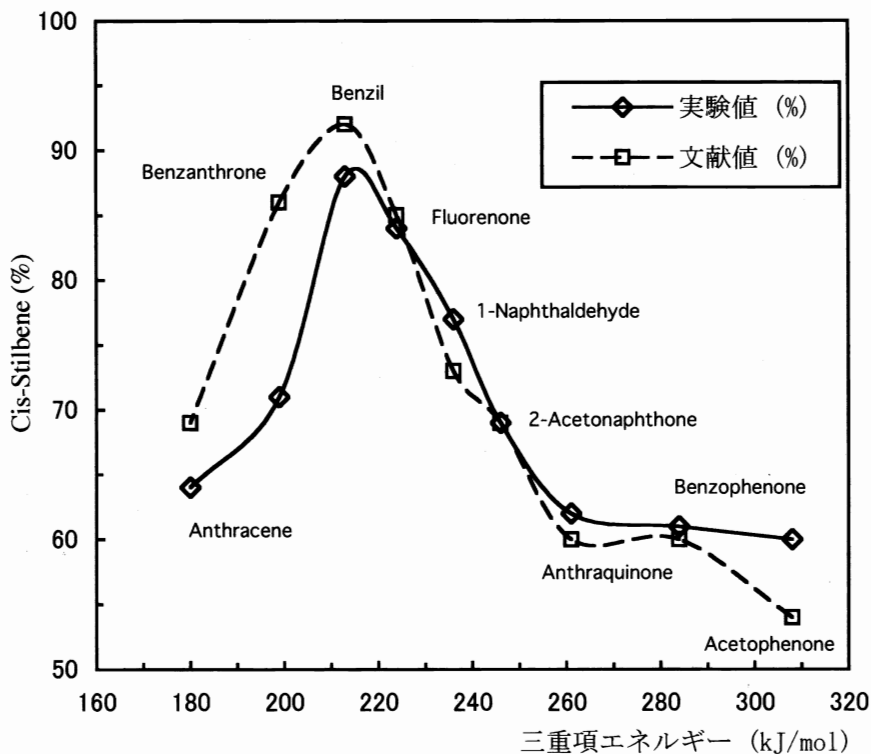


図2. 太陽光照射によるtrans-stilbeneの光異性化：  
各種増感剤による三重項増感光反応 (Benzene)

#### 4-3. 太陽光照射によるp-置換-trans-スチルベン 1a-dの光異性化反応：直接光照射反応と三重項増感光反応

種々のp-置換-trans-スチルベン類 1a-d に対しても, cis-体 2a-d への光異性化反応が起こるかどうかを検討したが, 直接光照射, 三重項増感ともに効率良く対応するcis-体 2a-d への異性化が進行することが明らかになった (表4). いずれも8時間の太陽光照射に対しての結果であるが, やはり三重項増感の方が直接光照射に比べて光定常状態に到達するのが速いことがわかった (表4, Run 1-4とRun 5-8). ベンジルによる三重項増感光反応では, trans-体 1a-d がcis-体 2a-d に82-90%の収率で異性化することがわかった. 電子供与性のOMe基を有する 1b では直接光照射と三重項増感で大差がないことがわかった. この光反応を実際に学生実験に適用する場合には, 8時間の光照射が必須なので, 5月から9月頃の晴天の日に, 朝8時から光照射を開始して16時に終了する (8時間光照射) ように実験計画を立てるのが適当である.

#### 4-4. 太陽光照射によるtrans-スチルベンの光異性化: 三重項増感光反応によるcis-スチルベンの大量合成

試験管を用いた分析スケールの光化学実験で、これまで種々のp-置換-trans-スチルベンがp-置換-cis-スチルベンへ効率良く異性化することを明らかにしてきたが、さらに、合成反応への利用が可能かどうかを明らかにする目的で、これまでの50倍スケールの反応を検討してみることにした。trans-スチルベン4.51g (25mmol) を500mlのジクロロメタンに溶かして丸底フラスコに入れ太陽光照射を行ったが、ベンジルを用いて三重項増感反応をすれば、この場合でも8時間で光定常状態に到達し、cis-スチルベン **2a** が90%の収率に到達することが明らかになった(表5, Run 1-2)。三重項増感との比較のために行った直接光照射では、40時間の光照射を行ってもcis-スチルベン **2a** は53%と低収率であった(表5, Run 3-7)。表5の結果が比較しやすいようグラフに示した(図3参照)。cis-スチルベン ( $E_T=240\text{kJ/mol}$ ) よりも三重項エネルギーが低く、trans-スチルベン ( $E_T=210\text{kJ/mol}$ ) の三重項エネルギーに近いベンジル ( $E_T=213\text{kJ/mol}$ ) を三重項増感剤として用いるのが最も好都合であることが確認できた。この合成化学的な光反応を実際に学生実験に適用する場合には、8時間の光照射が必須なので、5月から9月頃の晴天の日に、朝8時から光照射を開始して16時に終了する(8時間光照射) ように実験計画を立てるのが適当である。また、経費や器具の関係から個人実験として行うよりはグループ実験として行い、溶媒は回収してリサイクルすべきである。カラム精製によってベンジルを除去したり、真空蒸留によってcis-スチルベンを単離したりする実験は、総合的な合成実験として行わせるには好都合な教材である。

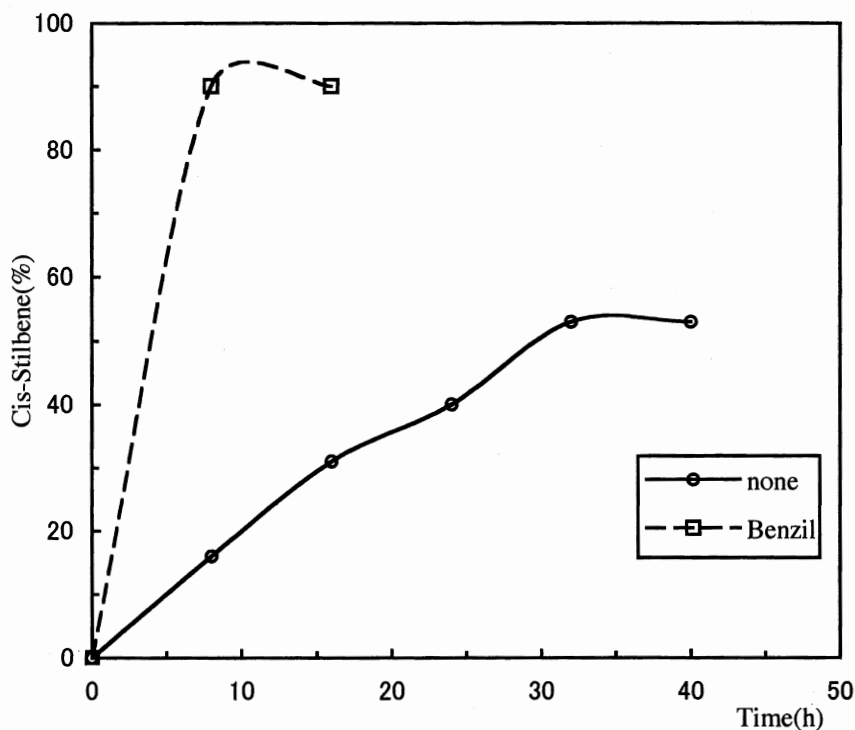


図3. 太陽光照射によるtrans-stilbeneの光異性化:  
グラムスケール合成

#### 4-5. trans-スチルベンの光異性化反応：直接光照射反応と三重項増感光反応（400W高圧水銀ランプ）

太陽光照射実験との比較のために400W高圧水銀ランプを光源にした実験も検討した。直接光照射反応（表6, Run 1-9）、三重項増感光反応（表6, Run 10-18）ともに太陽光を光源にした場合と同様な結果が得られた。表6の結果が比較しやすいようグラフに示した（図4参照）。図1と図4がほぼ同様な結果を示していることがわかる。試験管スケールの分析的な実験を行う場合ならば、400W高圧水銀ランプを光源にした実験は天候に左右されないので2~3人の少人数には対応できる。しかし、それ以上の人数になれば対応は難しく、太陽光にかなう光源はない。

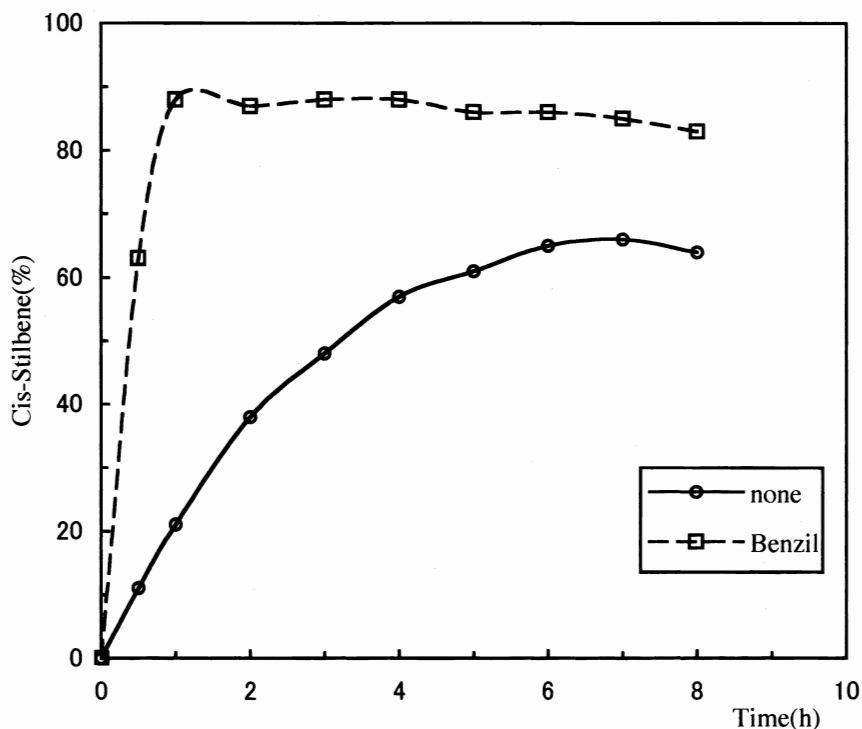


図4. 高圧水銀灯光照射によるtrans-stilbeneの光異性化：  
直接光照射反応（none）と三重項増感光反応（benzil）

#### 5. おわりに

trans-スチルベン **1a** は市販品で¥2,900 (25g), cis-スチルベン **2a** は¥9,300 (5g) である。cis-スチルベン **2a** がtrans-スチルベン **1a** に比べ16倍も高価であることがわかる。さらに、その他のp-置換-スチルベン類に至っては、trans体であっても数万円 (g) 程度する。ちなみに、本研究に登場したp-メチル-trans-スチルベン **1c** は¥29,800 (5g) である。trans-スチルベンからcis-スチルベンへの光異性化反応は、エコロジカルな光化学反応の実験教材として有用であるばかりでなく、グラムスケールの光異性化反応とそれに続くcis-スチルベンの単離が達成できたことにより、合成化学的にも非常に有用でクリーンな反応であることを実証できた。反応生成物の分析や精製、スペクトル測定などを含めた総合的な化学実験教材として、今後、本研究の成果を学生実験に導入して行く。

## 6. 文献

- 1) a) 「グリーンケミストリー 持続社会のための化学」, 御園生誠, 村橋俊一, **2001**, 講談社.  
b) P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2009-2023.
- 2) 「フィーザー/ウィリアムソン有機化学実験」, 磯部稔ら訳, 丸善.
- 3) a) M. Kamata, Y. Katoh, E. Hasegawa, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 4349.  
b) M. Kamata, Y. Murakami, Y. Tamagawa, M. Kato, E. Hasegawa, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 12821.
- 4) 「光化学反応実験の教材化: 環状チオアセタールの光脱保護反応」, 鎌田正喜, 加藤光昭, 永井哲, 長谷川英悦, 新潟大学教育学部紀要, **1996**, 第38巻, 第1号, pp7-12.
- 5) a) J. Saltiel, E. D. Megarity, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 2742.  
b) L. M. Stephenson, G. S. Hammond, *Angew. Chem.*, **1969**, *81*, 279.  
c) 「有機光化学反応論」, 徳丸克己, **1973**, 東京化学同人.  
d) 「光化学の世界」, 徳丸克己, **1993**, 大日本図書.  
e) 「増感剤」, 徳丸克己, 大河原信, **1987**, 講談社.  
f) 「有機光化学」, 松浦輝男, **1970**, 化学同人.  
g) 「有機光化学」, 杉森彰, **1991**, 裳華房.
- 6) a) F. Fisher, F. Schmutzler, E. Haak, *J. Prakt. Chem.* **1964**, *24*, 216.  
b) D. Y. Curtin, A. Bradley, Y. G. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4064.  
c) A. Orekhoff, M. Tiffenau, *Ber.*, **1925**, 1410.  
d) D. Jambotkar, R. Ketcham, *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 2182.  
e) R. Stoermer, L. Prigge, *Ann.*, **1915**, *409*, 30.  
f) O. H. Wheeler, H. N. Battle de Pabon, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 1473.