

## 硝酸銀担持シリカゲルの吸着特性を活用した中員環アルケンのE選択的光異性化反応の開発と応用

吉田, 祐樹  
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 : 博士課程

町田, 康平  
九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 : 博士課程

井川, 和宣  
九州大学先導物質化学研究所分子集積化学部門

友岡, 克彦  
九州大学先導物質化学研究所分子集積化学部門

<https://doi.org/10.15017/4479149>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 42 (2), pp.22-26, 2021-02. 九州大学大学院総合理工学府  
バージョン :  
権利関係 :

# 硝酸銀担持シリカゲルの吸着特性を活用した 中員環アルケンの *E* 選択的光異性化反応の開発と応用

吉田 祐樹\*1・町田 康平\*1・井川 和宣\*2・友岡 克彦\*2,†

(令和3年1月19日 受理, 令和3年1月25日 掲載決定)

## *E*-Selective Photochemical Isomerization of Medium-sized Alkene using Adsorption Property of AgNO<sub>3</sub>-Impregnated Silica-Gel

Yuki YOSHIDA, Kouhei MACHIDA,  
Kazunobu IGAWA and Katsuhiko TOMOOKA

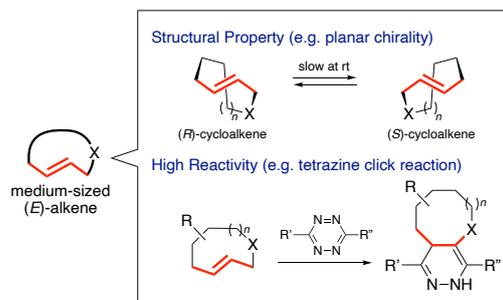
†E-mail of corresponding author: ktomooka@cm.kyushu-u.ac.jp

Medium-sized (*E*)-alkenes have aroused interest in structural organic chemistry and synthetic organic chemistry because of their unique stereochemical properties and reactivity. However efficient synthetic methods to approach medium-sized (*E*)-alkenes have been quite limited owing to their high strain. To this end, we have developed *E*-selective photochemical isomerization using selective adsorption property of AgNO<sub>3</sub>-impregnated silica-gel toward strained (*E*)-alkene, which allows efficient synthesis of medium-sized (*E*)-alkenes from more accessible *Z* isomers.

**Key words:** photochemical isomerization, medium-sized alkene, AgNO<sub>3</sub>-impregnated silica-gel

### 1. 結 言

高度に歪んだ(*E*)-アルケンを環内に有する中員環分子 [以下, 中員環(*E*)-アルケンと称する] は面不斉などの特異な構造特性と高い反応性を有することから古くから構造有機化学的研究の対象として注目されてきた (図1) <sup>1,2)</sup>. また, 近年ではその高い反応性を活用したクリック反応が開発されたことから, クリック反応素子として生化学研究や材料開発研究の分野において様々な応用がなされている<sup>3)</sup>. しかしながら, 中員環(*E*)-アルケンは, そのアルケン部位が高度に歪んでいるために, 合成が困難であることが問題とされていた. 例えば, 環状分子の合成法として優れているring closing olefin metathesis (RCM)を用いて合成を行っても, 熱力学的に安定な中員環(*Z*)-アルケンが得られる場合がほとんどであり, 中員環(*E*)-アルケンを得ることは難しい<sup>4)</sup>.



**Fig. 1** Structural and chemical properties of medium-sized (*E*)-alkenes

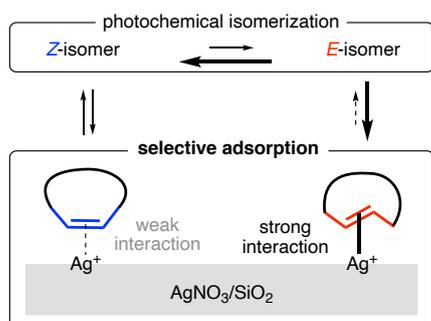
この合成的問題の解法の一つとして, 調製容易な中員環(*Z*)-アルケンをもとに異性化させる手法が考えられる. 中でも, 光増感剤(sens.)を用いた*Z/E*光異性化反応は簡単な操作で一段階で行えることから魅力的である<sup>5)</sup>. しかしながら, その光定常状態においても中員環(*Z*)-アルケンの生成が有利であるために必ずしも効率的ではなかった.

これに対して今回我々は, 歪んだアルケンとの親和性が高い銀イオンを含む硝酸銀担持シリカゲル [以下, 銀シリカゲル(Ag silica-gel)と称する]<sup>6)</sup>の共存下に*Z/E*

\*1 物質理工学専攻博士課程

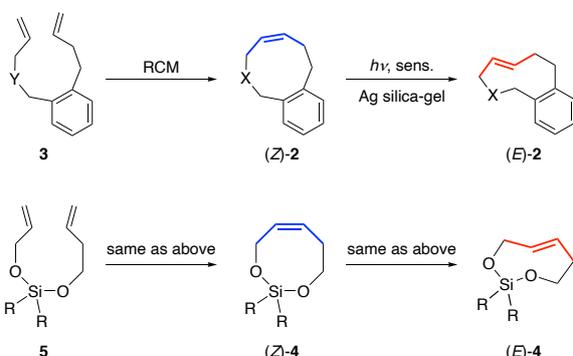
\*2 先端物質化学研究所分子集積化学部門

光異性化反応を行うことでこの問題の解決を図った。すなわち、銀シリカゲルの共存下に $Z/E$ 光異性化反応を行うと、親和性がより高い( $E$ )-アルケンが選択的に吸着されて光異性化反応の系外に出る<sup>7</sup>。一方、( $Z$ )-アルケン系中に残り光異性化が進行するために総じて反応の平衡が( $E$ )-アルケンに偏るというものである(図2)<sup>8</sup>。



**Fig. 2** Concept of photochemical isomerization in the presence of Ag silica-gel.

本論文ではこの新しい $E$ 選択的光異性化反応について、基質としてシクロオクテン(**1**)を用いて反応条件を検討した結果と、RCMと $E$ 選択的光異性化反応を組み合わせた面不斉オルトシクロフェン( $E$ )-**2**<sup>9</sup>および、面不斉ジアルコキシシラン( $E$ )-**4**<sup>10</sup>の合成を検討した結果について報告する(図3)。



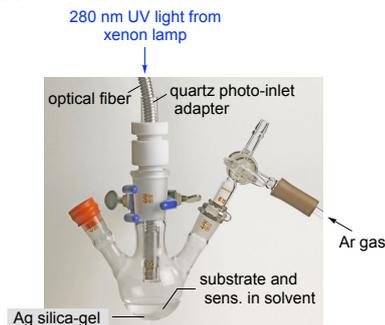
**Fig. 3** Synthetic plan for orthocyclophenes and dialkoxysilanes using photochemical isomerization.

## 2. 結果と考察

### 2.1 光反応装置と反応操作の概要

反応には三口の反応容器を用い、中央の口に石英ガラス製の光導入管を取り付けた(図4)。その内部にキセノンランプに接続した光ファイバーを設置した。キセノンランプからの紫外光は280 nmのショートパスフィルターを通して反応管内に導入した。他の口にはセプタム栓と三方コックを取り付けた。反応容器内には基質と溶媒、光増感剤、銀シリカゲルを入れ、室温下、三方コックからアルゴンガスを導入しつつ、テ

フロン被覆した攪拌子でゆっくりと攪拌しながら紫外光を照射した。



**Fig. 4** Reaction apparatus for photochemical isomerization in the presence of Ag silica-gel.

### 2.2 シクロオクテンの光異性化

市販の( $Z$ )-**1** (0.27 mmol)をペンタンに溶解させて、光増感剤であるイソフタル酸ジエチル (DEIP, 2.0 eq.)の共存下に280 nmの紫外光を42時間照射し、収率と $E/Z$ 選択性をGC分析で定量した (Table 1)。まず、銀シリカゲルを加えずに反応を行った結果、 $E/Z = 23:77$ の混合物が収率87%で得られた (entry 1)。これに対して硝酸銀の担持量がシリカゲルの5 wt%となるように調製した銀シリカゲルを400 mg添加して同様な反応を行った結果、期待したように $E$ 選択性が大きく向上して $E/Z = 75:25$ の混合物として得られた (entry 2)。シリカゲルに対する硝酸銀の担持量を10 wt%<sup>11</sup>、さらには20 wt%に増やした銀シリカゲルを用いた結果、10 wt%の銀シリカゲルを用いた場合に $E/Z = 93:7$ まで選択性が向上したが、20 wt%銀シリカゲルを用いた場合には $E/Z = 77:23$ に低下した (entries 3,4)。これは、大量の硝酸銀によりシリカゲルの吸着能が損なわれたことが原因と考えられる。

**Table 1** Photochemical isomerization of cyclooctene (**1**) in the presence of Ag silica-gel.

entry	Ag silica-gel		time (h)	(E)-1/(Z)-1	yield (%) <sup>a</sup>
	AgNO <sub>3</sub> -content	amount (mg)			
1	–	none	42	23:77	87
2	5 wt%	400	42	75:25	81
3	10 wt%	400	42	93: 7	81
4	20 wt%	400	42	77:23	73
5	10 wt%	500	42	97: 3	88
6	10 wt%	500	24	67:33	72

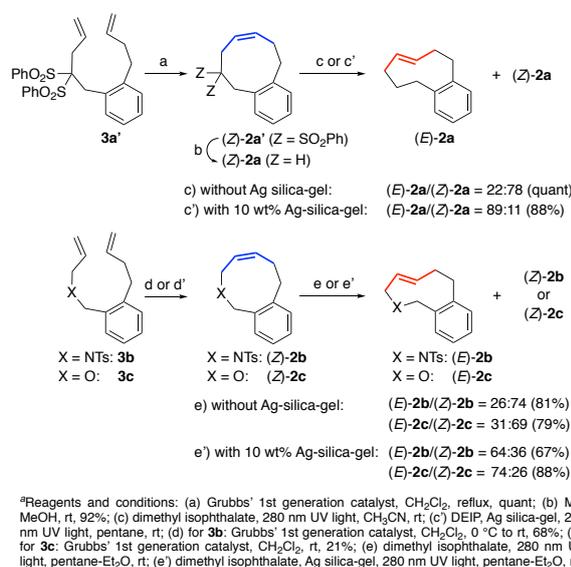
<sup>a</sup> Combined yields of (E)-1 and (Z)-1. Determined by GC analysis.

そこで、10 wt%の銀シリカゲルの添加量を500 mgに増やした結果、選択性が97:3に向上した (entry 5)。なお、照射時間を24時間に減じて同様な反応を行っ

た場合には選択性が  $E/Z = 67:33$  に低下したことから、本条件では光異性化が定常状態に達するには42 時間程度の反応時間が必要と考えられる (entry 6) .

### 2.3 オルトシクロフェンの光異性化とその立体化学的安定性

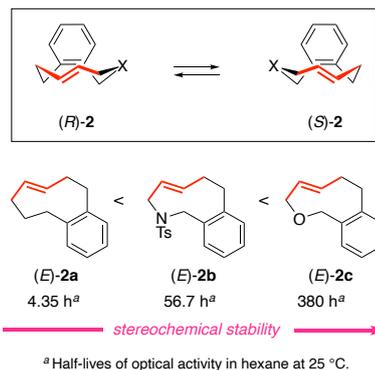
炭素9員環で構成されたオルトシクロフェン (*E*)-**2a** ( $X = \text{CH}_2$ )<sup>12)</sup> および、その環内に窒素、あるいは酸素を含むヘテロ環分子 (*E*)-**2b** ( $X = \text{NTs}$ ) と (*E*)-**2c** ( $X = \text{O}$ ) について<sup>9)</sup>、対応する鎖状ジエン**3**のRCMと *E* 選択的光異性化を組み合わせることを検討した。 (*E*)-**2a**の環化前駆体としては市販のビスベンゼンスルホニルメタンから容易に調製することのできる**3a'** [ $Y = \text{C}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ ] を選択した (図5) . これに第一世代 Grubbs 触媒を作用させることで (*Z*)-**2a'** ( $Z = \text{SO}_2\text{Ph}$ ) を調製した。そのベンゼンスルホニル基を金属マグネシウムで還元的に除去して得られた (*Z*)-**2a** に光増感剤共存下、紫外光を照射した。銀シリカゲルを添加せずに反応をおこなった場合には、*E* 体の選択性が低く、 $E/Z = 22:78$  (定量的)であったが、10 wt% 銀シリカゲルの共存下に反応を行うと  $E/Z = 89:11$  (収率88%) と *E* 選択性が大きく向上した<sup>13)</sup>。



**Fig. 5** Synthesis of (*Z*)-**2** and its photochemical isomerization.<sup>a</sup>

同様にして、鎖状ジエン**3b** ( $X = \text{NTs}$ ) と **3c** ( $X = \text{O}$ ) に第一世代 Grubbs 触媒を作用させて調製した (*Z*)-**2b** と (*Z*)-**2c** に対して光増感剤の共存下、紫外光を照射した。その結果、**2a**と同様に銀シリカゲルを添加しない場合には *E* 体の選択性が低い [(*E*)-**2b**/(*Z*)-**2b** = 26:74, (*E*)-**2c**/(*Z*)-**2c** = 31:69] のに対して、銀シリカゲルを添加した場合には *E* 体が主異性体として得られた [(*E*)-**2b**/(*Z*)-**2b** = 64:36, (*E*)-**2c**/(*Z*)-**2c** = 74:26]<sup>14,15)</sup>。

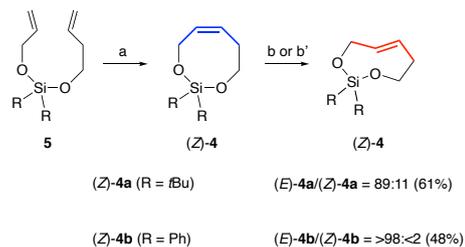
光異性化反応で得られた (*E*)-**2a** は (*E*)-**2b** や (*E*)-**2c** に比べて立体化学的に不安定であるが、室温下にエナンチオマーを分離することに成功した。そこで、そのヘキサン中 25 °C における光学純度の経時変化を分析した結果、(*E*)-**2a** の半減期が 4.35 h と求まった。これを、(*E*)-**2b**、(*E*)-**2c** の光学純度の半減期と比較すると、それらの序列は (*E*)-**2a** < (*E*)-**2b** < (*E*)-**2c** であり、環構成元素  $X$  の原子半径が小さくなるに従って立体化学的安定性が顕著に高くなることが明らかになった (図6) .



**Fig. 6** Stereochemical behavior of orthocyclophene **2**.

### 2.4 環状ジアルコキシシランの光異性化

8員環ジアルコキシシラン (*E*)-**4** は立体化学的に安定な面不斉分子である [ヘキサン中 25 °C における光学純度の半減期; (*E*)-**4a** ( $R = t\text{Bu}$ ): 1.9年, (*E*)-**4b** ( $R = \text{Ph}$ ): 1,375年]<sup>10)</sup>。その合成を RCM で行うのは難しく、実際、鎖状ジエン**5**の RCM は (*Z*)-**4**のみを与えた (図7) . そこで、前述の銀シリカゲル共存法で光異性化を行ったところ、(*Z*)-**4a**からは  $E/Z = 89:11$  (収率61%) の混合物を得ることに<sup>16)</sup>、また、(*Z*)-**4b**からはほぼ *E* 体のみ (収率48%) を得ることに成功し<sup>17)</sup>、本法の有効性が示された。



**Fig. 7** Synthesis of (*Z*)-**4** and its photochemical isomerization.<sup>a</sup>

## 3. 結 言

以上、本研究では高度に歪んだ中員環 (*E*)-アルケンを効率に合成する新手法として銀シリカゲル共存下の光異性化反応を開発し、これを RCM と組み合わせることで面不斉オルトシクロフェン (*E*)-**2** や面不斉

ジアルコキシシラン(*E*)-**4**を効率的に合成することに成功した。本法は多様な面不斉中員環(*E*)-アルケンの合成に有用と考えられる。

## 謝 辞

本研究は科学研究費補助金(20H05677)の支援のもとで実施されました。また、文部科学省先端研究基盤共用促進事業(JPMXS0422300120)で共用された機器を利用した成果です。ここに感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) For reviews, see: (a) J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 213. (b) M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Naemura, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 1–25. (c) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander in *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, pp. 1172–1175.
- 2) For representative reports, see: (a) A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. C. Bohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3643. (b) A. C. Cope, R. A. Pike, C. F. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3212. (c) J. A. Marshall, V. H. Audia, T. M. Jenson, W. C. Guida, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1703. (d) J. A. Marshall, J. Lebreton, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4108. (e) A. Sudau, U. Nubbemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1140. (f) K. Tomooka, N. Komine, D. Fujiki, T. Nakai, S. Yanagitsuru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12182. (g) K. Tomooka, M. Suzuki, M. Shimada, S. Yanagitsuru, K. Uehara, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 963. (h) K. Tomooka, M. Suzuki, K. Uehara, M. Shimada, T. Akiyama, *Synlett* **2008**, 2518. (i) K. Uehara, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1028. (j) K. Tomooka, K. Uehara, R. Nishikawa, M. Suzuki, K. Igawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9232. (k) K. Igawa, N. Ichikawa, Y. Ano, K. Katanoda, M. Ito, T. Akiyama, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7294. (l) J. Hayashi, K. Uehara, Y. Ano, Y. Kawasaki, K. Igawa, K. Tomooka, *Heterocycles* **2019**, *99*, 856. (m) K. Igawa, Y. Kawasaki, Y. Ano, T. Kashiwagi, K. Ogawa, J. Hayashi, R. Morita, Y. Yoshioka, K. Uehara, K. Tomooka, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 726.
- 3) For representative reports on tetrazine click reaction of medium-sized (*E*)-cycloalkenes, see: (a) J. L. Seitchik, J. C. Peeler, M. T. Taylor, M. L. Blackman, T. W. Rhoads, R. B. Cooley, C. Refakis, J. M. Fox, R. A. Mehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2898. (b) R. Selvaraj, J. M. Fox, *Current Opinion in Chemical Biology* **2013**, *17*, 753. For representative reviews on tetrazine click reaction of medium-sized cycloalkenes, see: (c) S. Liu, K. T. Dicker, X. Jia, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5218. (d) J. Escorihuela, A. T. M. Marcellis, H. Zuillhof, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500135. (e) R. Bucci, N. L. Sloan, L. Topping, M. Zanda, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5278.
- 4) For representative reports on RCM for synthesis of medium-sized cycloalkenes, see: (a) For representative reviews, see: (a) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285. (b) L. Yet, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2963. (c) A. Michaut, J. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5740.
- 5) Pioneering works on photochemical isomerization of (*Z*)-cycloalkenes: (a) J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3217. (b) Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 7. (c) Y. Inoue, S. Takamuku, Y. Kunitomi, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1980**, 1672.
- 6) For a representative review on chromatographic separation of (*E*)-(*Z*)-alkenes using Ag silica-gel, see: C. M. Williams, L. N. Mander, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 425.
- 7) M. A. Muhs, F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4697.
- 8) 関連研究として、Foxらは(*Z*)-シクロアルケンの光異性化の際に反応溶液を銀シリカゲルを充填したカラムを通して循環させることで(*E*)-シクロアルケンを選択的に吸着する手法を報告している: (a) M. Royzen, G. P. A. Yap, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3760. (b) M. Royzen, M. T. Taylor, A. DeAngelis, J. M. Fox, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2162.
- 9) (a) K. Tomooka, C. Iso, K. Uehara, M. Suzuki, R. Nishikawa-Shimono, K. Igawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10355. (b) K. Igawa, K. Machida, K. Noguchi, K. Uehara, K. Tomooka, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11587.
- 10) K. Tomooka, S. Miyasaka, S. Motomura, K. Igawa, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7598.
- 11) 10 wt%銀シリカゲルの調製方法:アルミホイルで覆った300 mLの丸底フラスコに蒸留水(100 mL)と硝酸銀(1.0 g)を入れて均一になるまで攪拌し、そこにシリカゲル(9.0 g)を加える。その懸濁液を20分間攪拌した後に、ロータリーエバポレーターを用いて55 °Cで水を減圧留去した。さらに、オイルバスで90–110 °Cに加熱しつつ、油回転式真空ポンプで2時間乾燥させて銀シリカゲルを調製した。
- 12) Pioneering works on (*E*)-**2a**: A. C. Cope, M. W. Fordice, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6187.
- 13) (*E*)-**2a**の各種スペクトルデータ: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 7.20–7.04 (m, 4H), 5.52 (ddd, *J* = 15.4, 10.7, 5.0 Hz, 1H), 4.65 (ddd, *J* = 15.4, 11.0, 3.9 Hz, 1H), 2.81–2.75 (m, 1H), 2.59–2.47 (m, 3H), 2.45–2.24 (m, 3H), 2.05–1.86 (m, 2H), 1.77–1.65 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 145.3, 138.2, 131.37, 131.31, 130.7, 130.5, 126.2, 125.6, 36.01, 35.99, 34.1, 33.6, 29.7; IR (neat) cm<sup>-1</sup>: 3012, 2929, 2856, 1488, 1443, 976, 801, 754; Analytical HPLC [column: CHIRALCEL OD-H (4.6 mm × 25 cm), eluent: hexane, flow rate: 0.5 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: rt, retention time: 14.7 min for (-)-(*S*)-isomer and 16.3 min for (+)-(*R*)-isomer]; HRMS (EI, positive): calcd for C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> [M]<sup>+</sup> 172.1252, found 172.1252.
- 14) (*E*)-**2b**の各種スペクトルデータ: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 7.78–7.75 (m, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32–7.19 (m, 2H), 7.06 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H), 5.62 (ddd, *J* = 15.8, 11.1, 5.4 Hz, 1H), 4.70 (ddd, *J* = 15.8, 10.5, 4.5 Hz, 1H), 4.54 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 4.32 (dd, *J* = 9.9, 4.5 Hz, 1H), 3.40 (d, *J* = 14.1

- Hz, 1H), 3.07 (dd,  $J = 10.5, 9.9$  Hz, 1H), 2.86–2.78 (m, 1H), 2.60–2.52 (m, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.45–2.35 (m, 1H), 1.82–1.70 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 143.3, 138.9, 138.1, 136.7, 134.9, 131.6, 131.1, 129.8, 127.9, 127.4, 127.1, 126.1, 53.1, 46.6, 34.1, 34.0, 21.7; IR (crystal using a diffuse reflector)  $\text{cm}^{-1}$ : 2938, 1926, 1721, 1598, 1447, 1271, 1187, 1017, 985; Analytical HPLC [column: CHIRALCEL OD-H (4.6 mm  $\times$  25 cm), eluent: hexane/EtOH = 1/1, flow rate: 0.5 mL/min, detection: UV 254 nm, temperature: rt, retention time: 13.9 min for (+)-(*S*)-isomer, 27.7 min for (-)-(*R*)-isomer];  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +221.2$  ( $c$  1.37,  $\text{CHCl}_3$ ) for (*S*)-isomer (>98% ee); HRMS (EI, positive): calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$   $[\text{M}]^+$ : 327.1293, found: 327.1295.
- 15) (*E*)-**2c**の各種スペクトルデータ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.38–7.33 (m, 1H), 7.28–7.19 (m, 2H), 7.14–7.09 (m, 1H), 5.91 (ddd,  $J = 15.6, 11.4, 5.4$  Hz, 1H), 4.84 (ddd,  $J = 15.6, 10.8, 3.9$  Hz, 1H), 4.43 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 4.36 (dd,  $J = 10.1, 3.9$  Hz, 1H), 4.16 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 3.89 (dd,  $J = 10.8, 10.1$  Hz, 1H), 2.94–2.86 (m, 1H), 2.70–2.55 (m, 2H), 1.87–1.74 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 142.7, 137.9, 136.7, 131.8, 131.2, 129.5, 127.8, 126.7, 72.6, 64.1, 35.1, 34.0; IR (neat)  $\text{cm}^{-1}$ : 3015, 2953, 2859, 1460, 1446, 1345, 1222, 1187, 1026, 985, 812, 766, 750; Analytical HPLC [column: CHIRALCEL OD-H (4.6 mm  $\times$  25 cm), eluent: hexane/*i*PrOH = 98/2, flow rate: 0.5 mL/min, detection: UV 230 nm, temperature: rt, retention time: 11.4 min for (-)-(*S*)-isomer, 18.6 min for (+)-(*R*)-isomer];  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -96.3$  ( $c$  0.92,  $\text{CHCl}_3$ ) for (*S*)-isomer (>98% ee); HRMS (EI, positive): calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$   $[\text{M}]^+$ : 174.1045, found 174.1050.
- 16) (*E*)-**4a**の各種スペクトルデータ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 6.17 (ddd,  $J = 15.3, 9.3, 5.7$  Hz, 1H), 5.75 (ddd,  $J = 15.3, 8.1, 6.3$  Hz, 1H), 4.31–4.21 (m, 2H), 4.18–4.12 (m, 1H), 3.87–3.78 (m, 1H), 2.30–2.23 (m, 2H), 0.99 (s, 9H), 0.97 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 139.0, 134.5, 65.6, 65.5, 36.6, 28.6, 28.0, 21.7, 21.3; IR (neat)  $\text{cm}^{-1}$ : 2930, 2857, 1652, 1473, 1358, 1240, 1099, 1047, 904, 827; HRMS (EI, positive): calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}]^+$ : 242.1702, found 242.1704.
- 17) (*E*)-**4b**の各種スペクトルデータ :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 7.68–7.63 (m, 4H), 7.43–7.39 (m, 3H), 7.36–7.30 (m, 3H), 6.37 (ddd,  $J = 15.0, 9.9, 4.5$  Hz, 1H), 5.65 (ddd,  $J = 15.0, 11.7, 4.5$  Hz, 1H), 4.67 (dd,  $J = 9.9, 9.9$  Hz, 1H), 4.50 (dd,  $J = 9.9, 4.5$  Hz, 1H), 4.33 (dd,  $J = 10.5, 5.7$  Hz, 1H), 3.88 (ddd,  $J = 11.7, 10.5, 3.3$  Hz, 1H), 2.44 (dddd,  $J = 11.7, 11.7, 11.7, 5.7$  Hz, 1H), 2.25 (ddd,  $J = 11.7, 4.5, 3.3$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 140.5, 135.4, 135.0, 134.9, 134.2, 133.7, 130.0, 129.8, 128.1, 127.7, 66.0, 65.8, 35.9; IR (neat)  $\text{cm}^{-1}$ : 3069, 2932, 1652, 1590, 1429, 1240, 1125, 1072, 1027, 903, 715, 643; HRMS (EI, positive): calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}]^+$ : 282.1076, found 282.1071.