

# マンガン(III)に基づくアルケン類のペルオキシ化反応

## Manganese(III)-Based Peroxidation of Alkenes

熊本大学 理学部理学科 反応化学講座 教授 西野 宏

HIROSHI NISHINO

Kumamoto University, Faculty of Science, Department of Science, Professor

### 1. はじめに

マンガンは2価、3価、4価の酸化状態を経ながら、生体内では電子移動型の各種酸化還元反応にうまく利用されている<sup>1)</sup>。また、光合成系のようにマンガンは鉄や銅と同様に、酸素分子のキャリアーとしても使われている。このように、マンガンは酸素分子と特異的に反応する性質を持っている。

酢酸マンガン(III)・2水和物、 $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、酢酸を除いて有機溶媒には溶けにくい。水と接触させると不均化反応を起こし、 $\text{Mn}(\text{II})$ と $\text{Mn}(\text{IV})$ に分解してしまう。また、酢酸溶媒でも熱酢酸でなければ溶けない。

均一系になる沸騰酢酸中で有機化学反応に $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ を用いると、電子豊富な基質からの一電子移動型酸化反応と、酢酸配位子の酸化により生成されるカルボキシメチルラジカル、 $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ のラジカル型酸化反応が競争的に同時に起こる(図1)。従って、反応制御が難しく、反応は大変複雑となるため、 $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ を用いる反応は有機合成的に有用とは必ずしも言えない。唯一、アルケン類からの $\gamma$ -ラク톤の合成のみが有用であった<sup>2,3)</sup>。しかし、その後、いろいろな工夫がなされ、天然物の合成にも使われるようになった<sup>4,5)</sup>。

それに対して、(2,4-ペンタンジオナト)マンガン(III)、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ は有機溶媒中で極めて安定に存在する。し

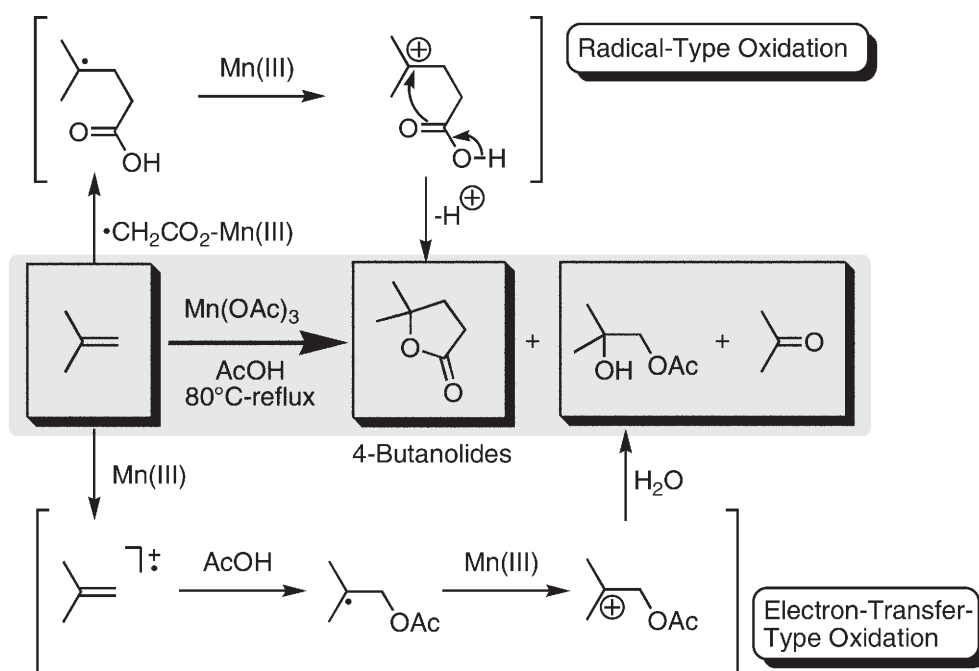


図1  $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ によるアルケン類の酸化—ラジカル機構と電子移動機構

かし、配位性溶媒(プロトン性溶媒)中では溶媒分子との配位子交換反応を起こす(置換活性)。特に、酢酸溶媒中では酸化還元を伴って速やかに配位子交換反応が起こることを見いだした<sup>6)</sup>。もし、1電子酸化を伴って配位子交換反応が起これば、配位子の炭素ラジカルが形成される。従って、その炭素ラジカルを利用した新しい炭素-炭素結合形成反応の開発が可能であると考えられた。Mn(acac)<sub>3</sub>の有機化合物に対する酸化力はMn(OAc)<sub>3</sub>ほど強くはない。しかし、Mn(OAc)<sub>3</sub>とは違って、室温でほとんどすべての有機溶媒に溶けて均一となる。そこで、Mn(acac)<sub>3</sub>を使ったアルケン類との反応を空気下室温で行ってみたところ、偶然にも1,2-ジオキサン生成反応(エンドペルオキシ化反応)を発見することができた<sup>6-8)</sup>。ここでは、Mn(acac)<sub>3</sub>を用いるアルケン類からの1,2-ジオキサン類の生成をきっかけに、Mn(OAc)<sub>3</sub>-1,3-ジカルボニル化合物系を用いるアルケン類のペルオキシ化反応へと発展できたので、それらを紹介する<sup>9)</sup>。

## 2. Mn(acac)<sub>3</sub>を用いる1,2-ジオキサン類の生成

反応は実に簡単で、酢酸を入れたナス型フラスコにアルケン1とMn(acac)<sub>3</sub>を1:1のモル比で加え、蓋をせずに空气中室温で12時間攪拌するだけである。反応後は溶媒を留去し、水で処理すると、結晶性の1,2-ジオキサン-3-オール2が得られる(図2)。構造決定は最終的にX線単結晶解析で行った。その結果、酸素-酸素結合距離は1.470Åであり、これまでに報告されたエンドペルオキシド類のそれとほぼ同じ値であった<sup>10)</sup>。

その他のアルケン類と同様の反応を行ったところ、図3に示す結果が得られた<sup>8)</sup>。1,1-二置換アルケン類との反応では、相当する1,2-ジオキサン-3-オール類を高収率で与えた。しかし、脂肪族末端アルケン類やシクロアルケン類ではさほど良い結果を与えず、反応は複雑となった。また、生成物の官能基について、反応の組み合わせによりアルケン類はいろいろ変えることが可能であるが、配位子である2,4-ペンタンジオンに由来する3位のメチル基と4位のアセチル基は変えることができない。

そこで、マンガン(III)錯体は溶液中で容易に配位子を交換する性質(置換活性)があることに着目し、室温では酢酸にほとんど溶解しないMn(OAc)<sub>3</sub>と2,4-ペンタンジオンを酢酸中で混ぜてみた。結果として、Mn(OAc)<sub>3</sub>

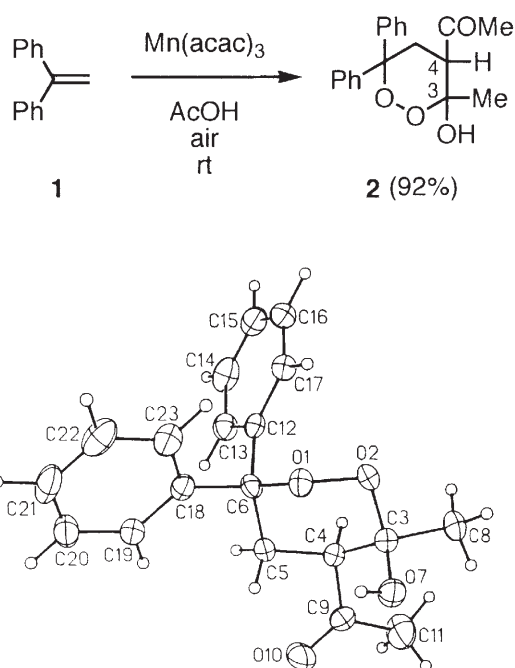


図2 アルケン1とMn(acac)<sub>3</sub>の反応による1,2-ジオキサン-3-オール2の生成とそのX線単結晶構造

はマンガン(III)-2,4-ペンタンジオンエノレート錯体として徐々に酢酸中に溶解することを見いだした。このことは反応系中で新たに生成したマンガン(III)-2,4-ペンタンジオンエノレート錯体が、Mn(acac)<sub>3</sub>の反応と同様に空気下室温でエンドペルオキシ化反応を引き起こすことを示唆した。

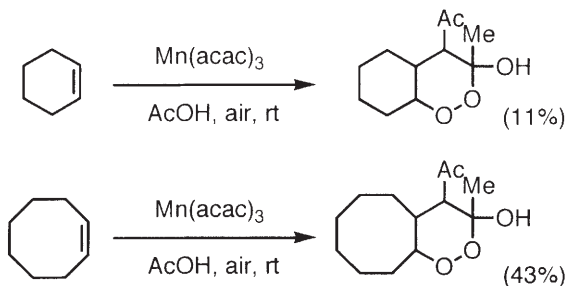
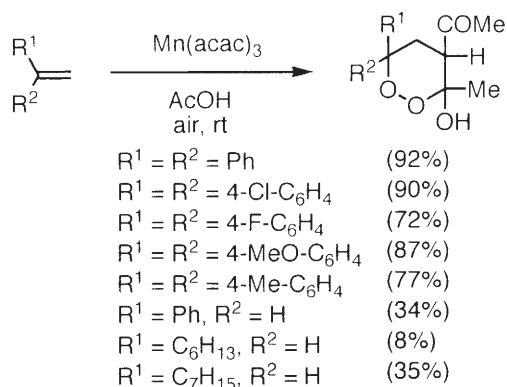


図3 Mn(acac)<sub>3</sub>によるアルケン類のエンドペルオキシ化反応

### 3. Mn(OAc)<sub>3</sub>-1,3-ジカルボニル化合物系を用いる1,2-ジオキサン類の合成

アルケン類と2,4-ペンタンジオンを酢酸に溶かし、アルケン類に対して1当量のMn(OAc)<sub>3</sub>を加え、Mn(acac)<sub>3</sub>の時と同様に空気下室温で攪拌した。Mn(OAc)<sub>3</sub>はすぐには溶けないが、1時間ほど攪拌すると酢酸に溶け、反応溶液はコーヒー色となった。反応基質によって異なるが、約12時間でアルケン類は消費されて反応は終了した。Mn(acac)<sub>3</sub>の時と同様の後処理を行ったところ、同様の1,2-ジオキサン-3-オール類が得られた。アルケン類と1,3-ジカルボニル化合物との幾つかの反応例を図4に示す<sup>8,11)</sup>。

これによって、2,4-ペンタンジオンのかわりにいろいろな1,3-ジカルボニル化合物の使用が可能となり、いろいろな種類の官能基を1,2-ジオキサン骨格に導入できるようになった。環状1,3-ジカルボニル化合物をこの反応系に用いると、二環性のジオキサン類が収率よく生成した<sup>12)</sup>。また、1,3-シクロペンタンジオンを用いると、アルケン類と1:2で反応したビスジオキサン類が得られた<sup>12)</sup>。β-ケトエステル類とアルケン類の同様の反応でも、高収率で相当する1,2-ジオキサン類が生成した(図5)<sup>13)</sup>。さらに、スル

フィニル基、スルホニル基やホスフィノイル基を持った活性メチレン化合物との反応でも、相当する1,2-ジオキサ

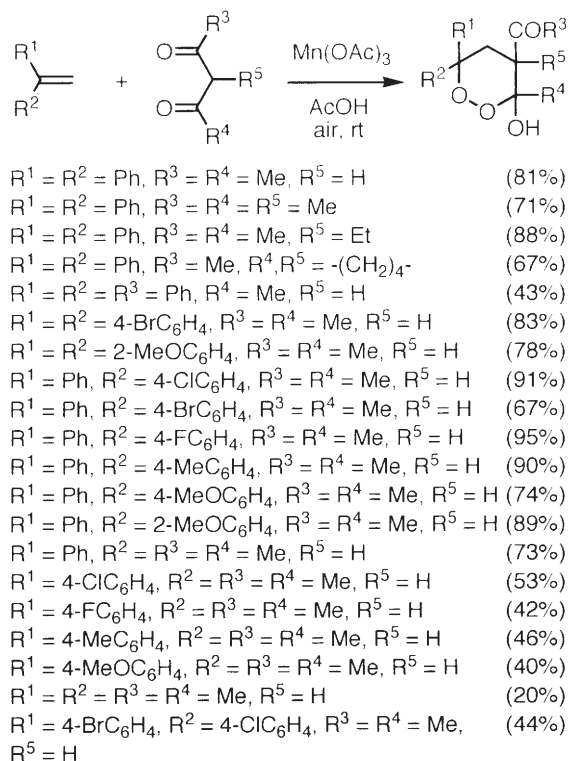


図4 Mn(OAc)<sub>3</sub>-1,3-ジカルボニル化合物系を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

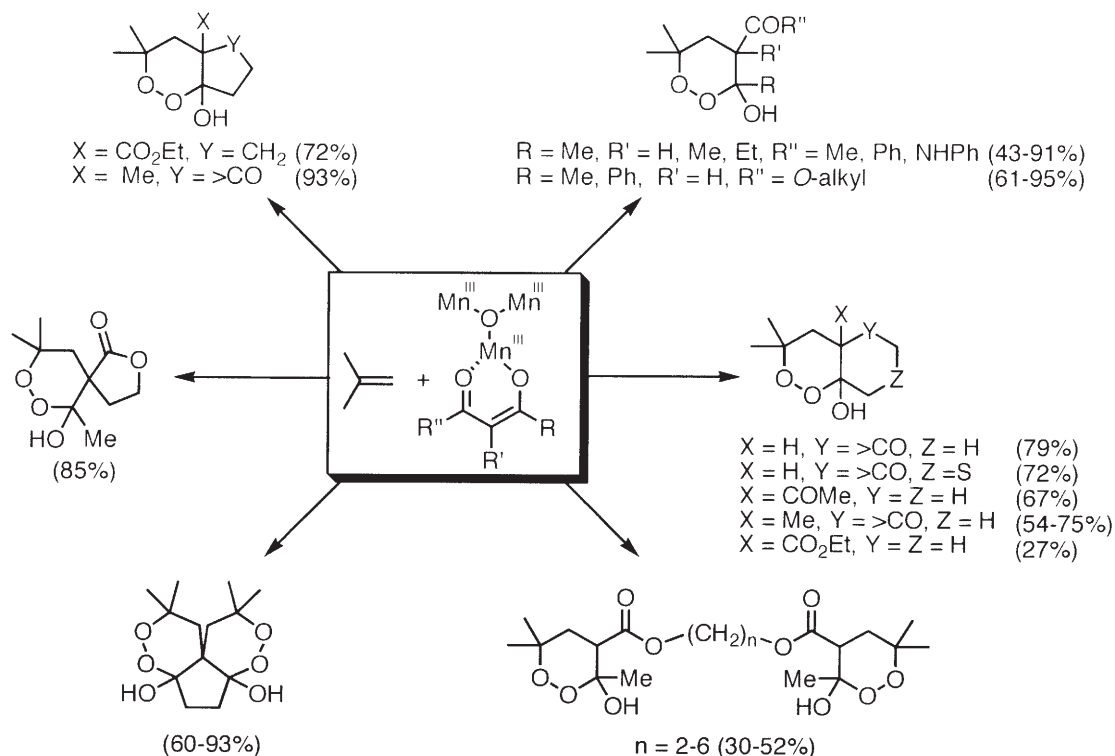


図5 種々のアルケン類と1,3-ジカルボニル化合物を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

ン-3-オール類が生成した(図6)<sup>14)</sup>。

この反応で得られたジオキサンの3位のヒドロキシル基はアノマー効果のため、アキシャル位にあるものが優先する<sup>8)</sup>。しかし、4位にカルバモイル基が導入されると、3位のヒドロキシル基はアミド窒素と分子内水素結合を作りやすくなる。そのため、極性溶媒中では平衡がずれ、一

定時間の後に新たな平衡に達し、ヒドロキシル基はエクアトリアル位を取るようになる(図7)<sup>15)</sup>。その結果、4-カルバモイル-1,2-ジオキサン-3-オール類はアノマーの混合物として得られる(図8)<sup>15)</sup>。また、ジオキサン類の3位のヒドロキシル基を酸触媒存在下メタノール中でメチル化すると、アノマーの関係にある2種類のメチルエーテルが生成



R<sup>1</sup> = Aryl or alkyl, R<sup>2</sup> = SOPh (51-76%)  
 R<sup>1</sup> = Aryl, R<sup>2</sup> = SO<sub>2</sub>Ar (47-63%)  
 R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = PO(OMe)<sub>2</sub> (46%)

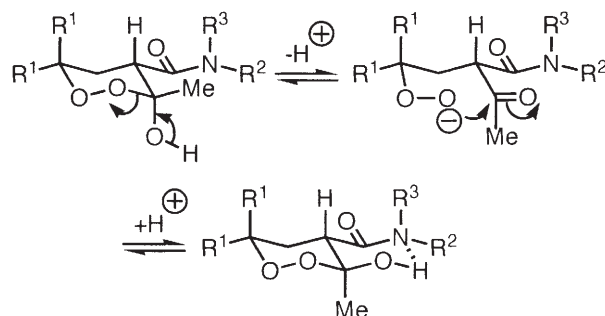
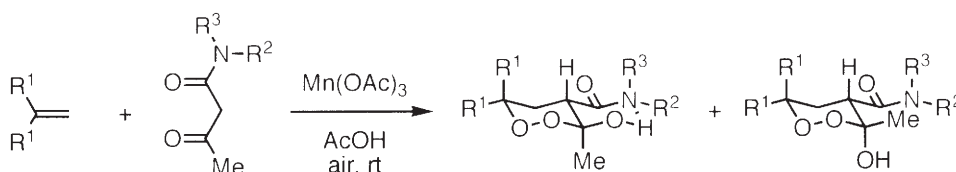


図6 イオウヤリンを含む活性メチレン化合物との反応による1,2-ジオキサン類の合成

図7 4-カルバモイル-1,2-ジオキサン-3-オール類の相互変換



R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(92%)	59:41
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H	(96%)	62:38
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(82%)	63:36
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(84%)	73:27
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(94%)	83:17
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(94%)	57:43
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(93%)	74:26
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H	(88%)	56:44
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Me, R <sup>3</sup> = H	(85%)	58:42
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Me	(87%)	95:5
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Et	(89%)	96:4
R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	(88%)	100:0
R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(99%)	54:46
R <sup>1</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H	(98%)	56:44
R <sup>1</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(100%)	77:23
R <sup>1</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(99%)	67:33
R <sup>1</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(100%)	94:6
R <sup>1</sup> = 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = H	(96%)	59:41
R <sup>1</sup> = 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H	(94%)	53:47
R <sup>1</sup> = 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Me	(59%)	94:6
R <sup>1</sup> = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(87%)	91:9
R <sup>1</sup> = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Me	(89%)	94:6
R <sup>1</sup> = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(83%)	91:9
R <sup>1</sup> = 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Me	(78%)	96:4
R <sup>1</sup> = Et, R <sup>2</sup> = Ph, R <sup>3</sup> = H	(68%)	56:44
R <sup>1</sup> = Et, R <sup>2</sup> = 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , R <sup>3</sup> = H	(62%)	54:46

図8 アセトアセトアミド類を用いる1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

し、分別再結晶によってそれぞれを単離することができる(図9)<sup>16)</sup>。

1,3-ジカルボニル化合物のかわりにアシルアセトニトリル類を使用しても、良好な収率で4-シアノ-1,2-ジオキサン-3-オール類が生成した<sup>17)</sup>。このことはアシルアセトニトリル類もまたMn(OAc)<sub>3</sub>と反応系中でマンガン(III)-エノレート錯体を形成することを意味する(図10)<sup>18)</sup>。

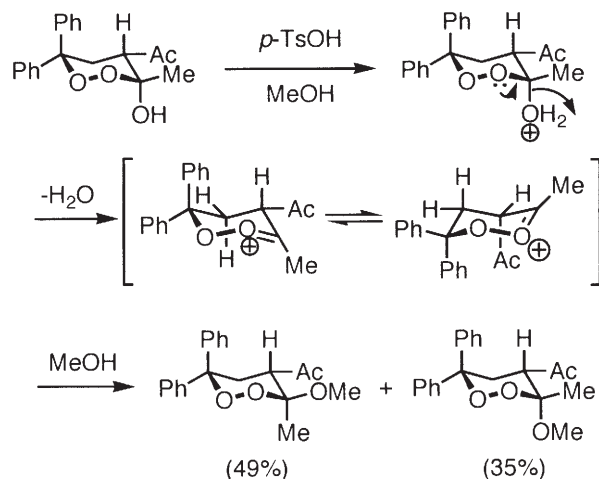


図9 1,2-ジオキサン-3-オールの酸触媒によるヒドロキシル基のメチル化

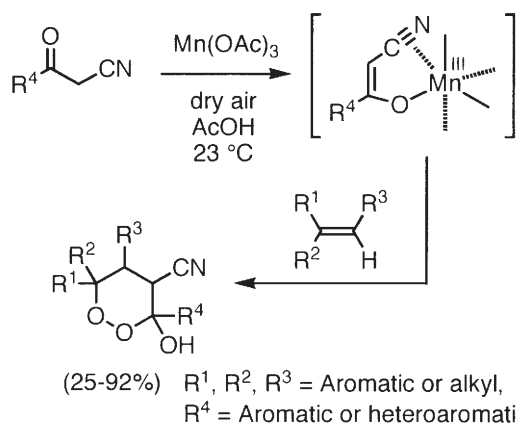


図10 アシルアセトニトリル類を用いる4-シアノ-1,2-ジオキサン-3-オール類の合成

#### 4. ヘテロ環を縮環したエンドペルオキシド類の合成

ヘテロ環1,3-ジカルボニル化合物である2,3-ピロリジンジオン類<sup>19,20)</sup>、2,4-ピロリジンジオン類<sup>21,22)</sup>、4-ピペリドン-3-カルボキシレート類<sup>23)</sup>、2,4-ピペリジンジオン類<sup>24,25)</sup>や4-ヒドロキシ-2-キノリノン類<sup>26)</sup>を用いてアルケン類とのエンドペルオキシ化反応を行ったところ、ヘテロ環を縮環した1,2-ジオキサン類が高収率で得られた(図11-13)。こ

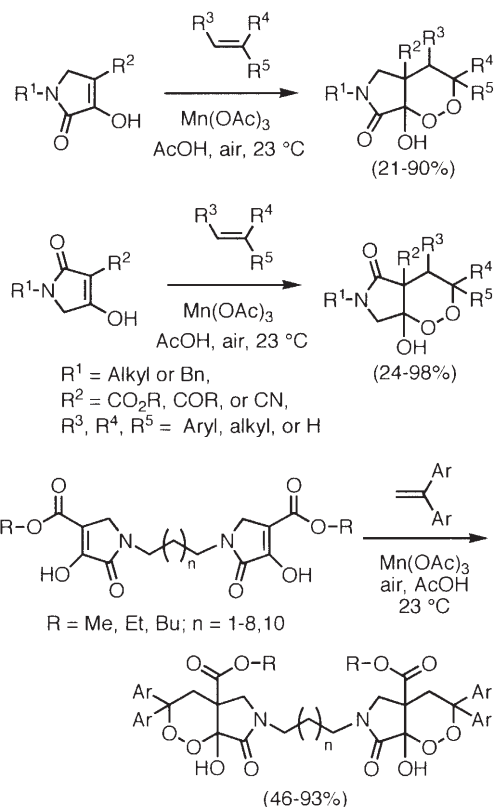


図11 ピロリジンジオン類を用いるアザジオキサピシクロ[4.3.0]ノナン類の合成

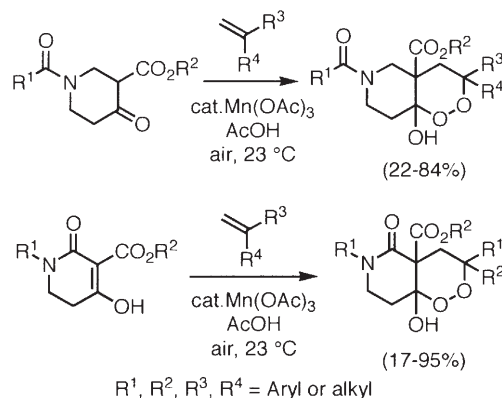


図12 ピペリドン類を用いるアザジオキサピシクロ[4.4.0]デカン類の合成

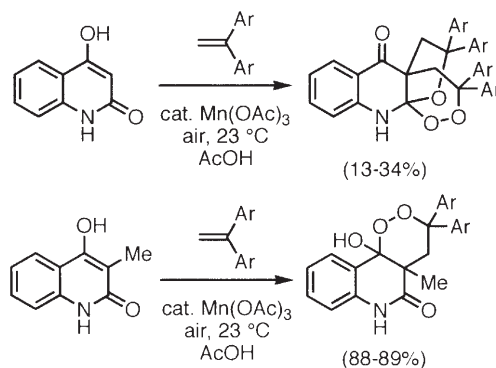


図13 4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を用いるアザジオキサピシクロ[4.4.0]デカン類の合成



ここで用いられたヘテロ環化合物は、エンドセリン拮抗作用、抗生作用、抗ウイルス作用、抗真菌作用や抗がん作用などの生理活性をもつアルカロイドの基本骨格を成し、また、1,2-ジオキサン誘導体も発根阻害作用、抗がん作用や抗マラリア作用などの生理活性を持つ化合物が多数知られている。従って、これらのアルカロイドと1,2-ジオキサン骨格が縮環した化合物には新たな生理活性発現の可能性が期待される。

## 5. Mn(OAc)<sub>3</sub>を用いるヒドロペルオキシ化反応

睡眠・鎮痛作用を示すバルビツール酸誘導体もまたアミドカルボニル基ではさまれた活性メチレンをもつ化合物である。そこで、バルビツール酸類を用いてアルケン類とのエンドペルオキシ化反応を試みた。しかしながら、アミドカルボニル基で閉環して1,2-ジオキサン類を生成することはなく、ビスヒドロペルオキシアルキル化が起こり、ヒドロペルオキシ基を持つ安定な結晶がよい収率で得られた(図14)<sup>27)</sup>。一般に、炭素-炭素結合エネルギーは98kcal/mol であるのに対して、酸素-酸素結合エネルギーは約35kcal/molしかなく、不安定である。しかし、この反

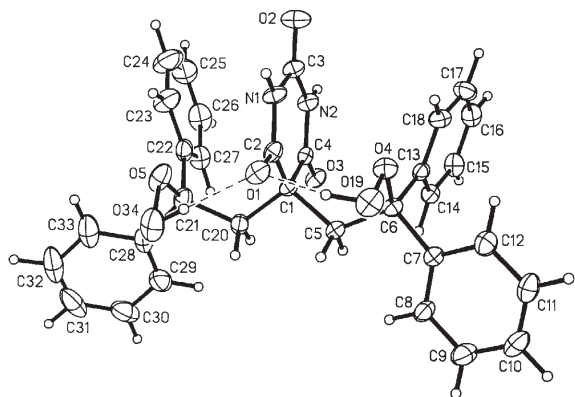
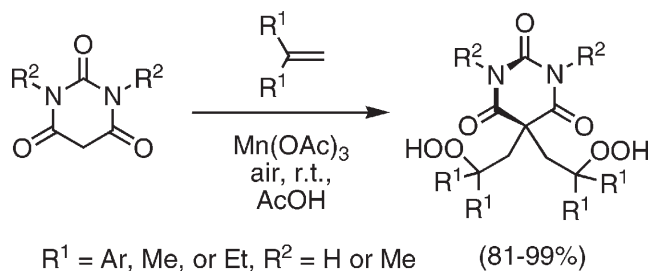


図14 バルビツール酸類を用いたビスヒドロペルオキシアルキル化反応

応で得られたビスヒドロペルオキシド類はヒドロペルオキシ基がバルビツール酸のアミドカルボニル基と分子内水素結合を形成することによって安定化していることが、X線単結晶解析により明らかとなった(図14)<sup>27)</sup>。

AT<sub>1</sub>アンギオテンシンIIレセプター拮抗作用やPGH合成酵素活性阻害作用など、さまざまな生物活性や薬理作用を示すピラゾリジンジオン誘導体は、感光性や感熱性材料としても使われている。そこで、ピラゾリジンジオン類について、Mn(OAc)<sub>3</sub>による反応を詳しく調べてみた。その結果、空气中室温におけるアルケン類との反応ではバルビツール酸類の反応と同様のビスヒドロペルオキシアルキル化が起こり、相当するビスヒドロペルオキシド類が定量的に得られた(図15)<sup>28,29)</sup>。

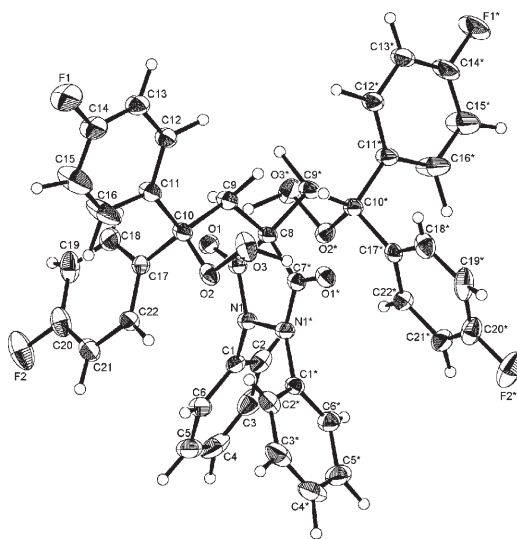
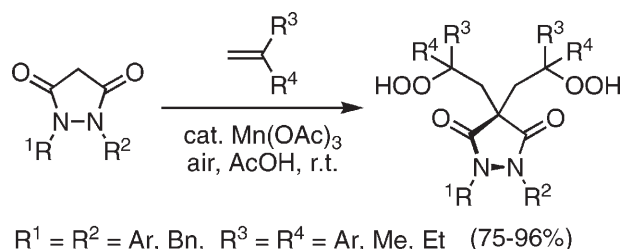


図15 ピラゾリジンジオン類を用いたビスヒドロペルオキシアルキル化反応

4-ヒドロキシ-2-キノリノン類とアルケン類の反応では珍しい[4.4.3]プロペラン型の化合物であるアザトリオキサベンゾトリシクロ[4.4.3.0]トリデセノン類が得られた<sup>26)</sup>。しかし、キノリノン環の窒素をアルキル基で保護した4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を同様の反応に用いると、閉環は起こりにくくなり、バルビツール酸やピラゾリジンジオン類と同様のビスヒドロペルオキシド類が主生成物として得られ

た(図16)<sup>26</sup>。また、キノリノン環の窒素を保護しなくても、3位に嵩高い置換基を導入したキノリノン類をこの反応にかけると、やはり閉環は起こりにくくなった(図17)<sup>26</sup>。

さて、フェニルブタゾン(4-ブチル-1,2-ジフェニルピラゾリジン-3,5-ジオン)は非ステロイド系抗炎症剤として使われている。この抗炎症性発現には、相当するヒドロペルオキシラジカルとヒドロペルオキシドが関与している。また、フェニルブタゾンヒドロペルオキシドには強い *cardiodepressive* 効果や冠動脈成長作用なども確かめられており、この化合物を化学的に合成することには意味がある。しかしながら、フェニルブタゾンヒドロペルオキシド

を合成した報告はなかった。そこで、 $Mn(OAc)_3$ を用いるヒドロペルオキシ化反応が使えるかもしれないと考え、アルケン類が存在しない系でフェニルブタゾンとの反応を試みた。その結果、予想通りの直接ヒドロペルオキシ化が起こり、フェニルブタゾンヒドロペルオキシドが定量的に得られた(図18)<sup>30</sup>。この反応はアルキル置換ピラゾリジンジオン類に適応でき、ほとんどすべての反応で相当するヒドロペルオキシド類を定量的に生成した。また、5位に置換基をもつバルビツール酸類や3位に置換基を持つヒドロキシキノリノン類との反応でも、直接ヒドロペルオキシ化が起こった(図18)<sup>30</sup>。

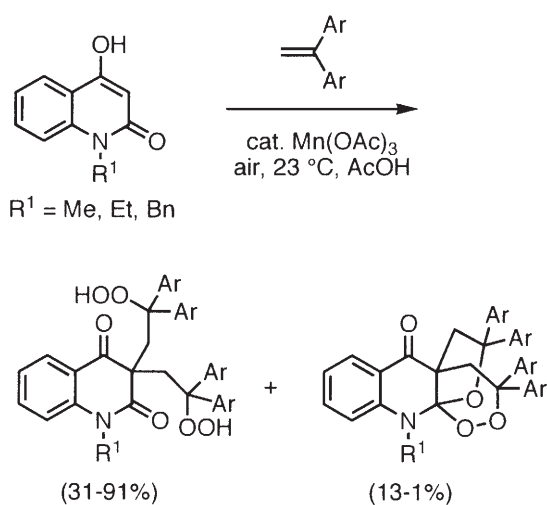


図16 N-アルキル置換4-ヒドロキシ-2-キノリノン類を用いたビスヒドロペルオキシド類の生成

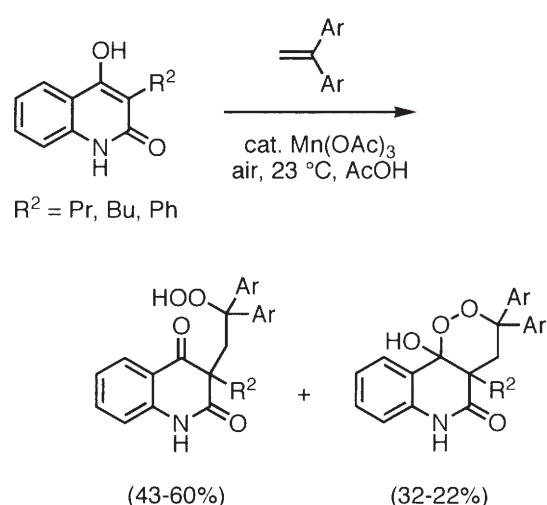


図17 3位に置換基をもつ4-ヒドロキシ-2-キノリノン類の反応

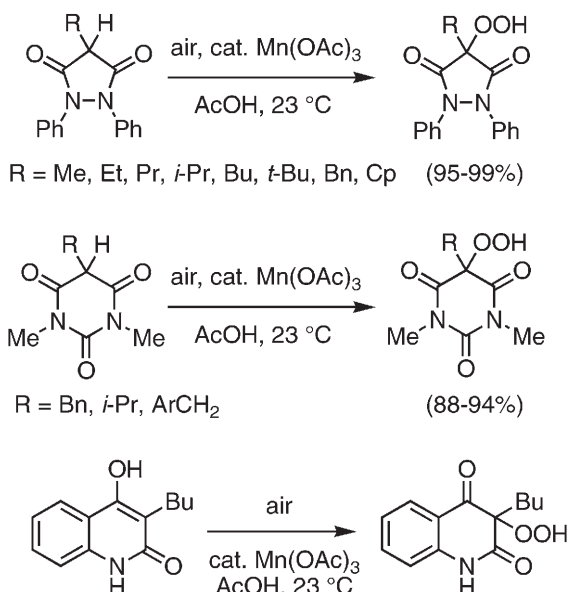
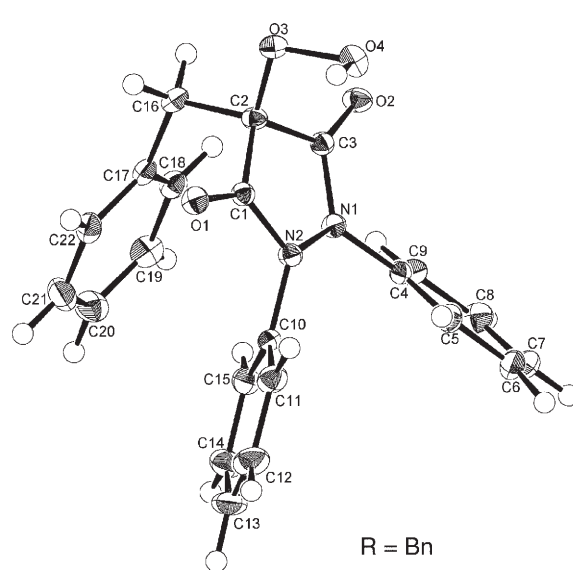


図18 ピラゾリジンジオン類、バルビツール酸類、およびヒドロキシキノリノン類の直接ヒドロペルオキシ化反応とピラゾリジンジオンヒドロペルオキシドのX線単結晶構造



## 6. ペルオキシ化反応機構

Mn(OAc)<sub>3</sub>によるペルオキシ化の反応機構は、Mn(OAc)<sub>3</sub>と1,3-ジカルボニル化合物との配位子交換反応によるMn(III)–エノレート錯体1の形成に始まる。このMn(III)–エノレート錯体1の生成が律速段階である<sup>4,31</sup>。アルケン類がこの反応系に存在すると、アルケン類(electron-rich)とMn(III)–エノレート錯体1(electron-poor)との間でドナー–アクセプター型錯体(donor-acceptor-like complex)が形成され、容易に一電子移動が起こると考えられる。その結果、炭素ラジカル2とMn(OAc)<sub>2</sub>ができる。炭素ラジカル2は酢酸に溶け込んでいる酸素分子を捕捉してペルオキシラジカル3を生成する。Mn(OAc)<sub>2</sub>は反応系中に存在する1,3-ジカルボニル化合物と配位子交換反応を起すことによって、新たなMn(II)錯体4を生成する。ペルオキシラジカル3はこのMn(II)錯体4によって還元され、ペルオキシアニオン5を生じる。結果として、Mn(II)錯体4は酸化されて再びMn(III)–エノレート錯体1となり、完全なMn(III)–Mn(II)を触媒とする自動酸化反応系が完成する。一方、生成したペルオキシアニオン5は都合の良い位置にカルボニル基があるので、求核的環化反応を起してジオキサン-3-オール類6を最終的に与える(図19)。従って、このペルオキシ化反応ではMn(II)からスタートしても、反応は進行する<sup>12,27</sup>。た

だし、触媒系が回るためにはMn(II)–エノレート錯体4の形成が必須である。Mn(II)錯体4をMn(III)錯体1に酸化するためには、空気中の酸素を利用してもよいし、積極的にMn(III)以外の金属酸化剤、例えば、Co(OAc)<sub>3</sub>、CrO<sub>3</sub>、KMnO<sub>4</sub>、Tl(OAc)<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>、Cu(OAc)<sub>2</sub>、Pb(OAc)<sub>4</sub>、Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を用いてもよい<sup>13</sup>。この触媒酸化系を効率良く回すには、空気中の酸素濃度をもっとも効果的である。環状アミド類で起こるヒドロペルオキシアルキル化反応も、同様の機構で進むと考えられる。ペルオキシアニオン5が閉環せずにヒドロペルオキシ化する理由は、カルバモイル基のカルボニル炭素の求電子性が低いためと考えられる。これらのMn(III)に基づくペルオキシ化反応で最も理想的な反応モル比は、アルケン類:1,3-ジカルボニル化合物:Mn(OAc)<sub>3</sub>=1:1:0.1である。

この反応系に化学量論量のMn(III)が存在し、加熱により酢酸溶媒中の溶存酸素量が少なくなると、炭素ラジカル2はカルボカチオン7に酸化される。引き続き分子内環化反応が起こると、ジヒドロフラン類8が高収率で得られる<sup>32,33</sup>。また、加熱条件下でマロン酸やマロンアミドを1,3-ジカルボニル化合物として用いると、スピロラクトン類9などが生成される<sup>34,35,36</sup>。空気下室温で得られる1,2-ジオキサン-3-オール類6と加熱条件下で生成されるジヒドロフラン類8は、反応条件を制御することで完全に作りわけることが可能である。

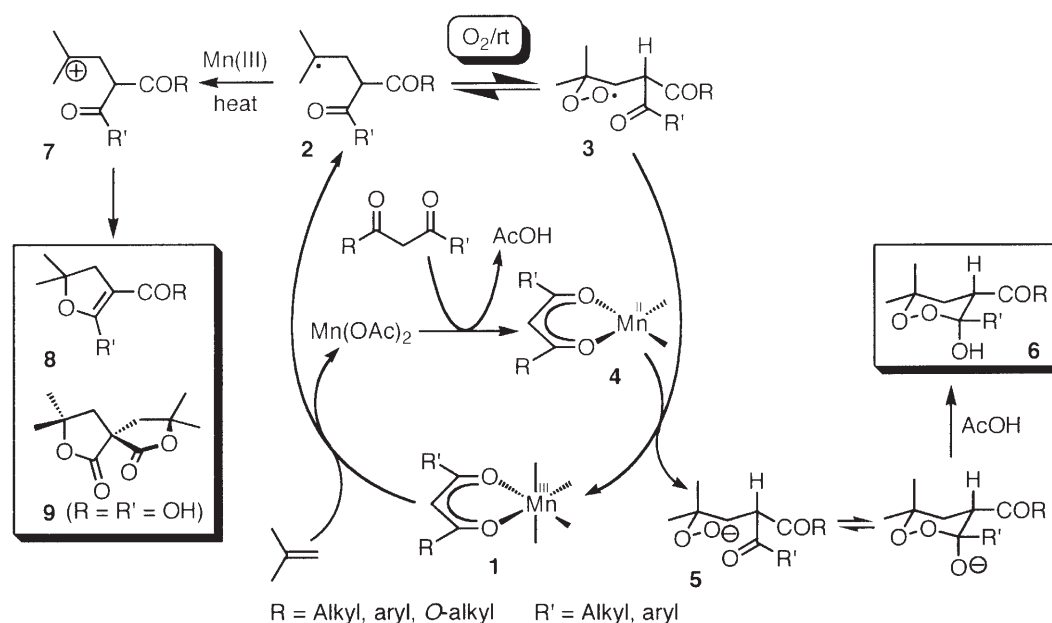


図19 マンガン(III)によるペルオキシ化反応機構



## 7. おわりに

ここで紹介したエンドペルオキシ化反応やヒドロペルオキシ化反応は、過酸化水素(危険物第6類、劇物)やその他の過酸化物(危険物)、また、高価な金属触媒を使用せずに、室温でしかも空気中の酸素を使う安価なMn(III)触媒自動酸化反応である。この反応により、1,2-ジオキサン-3-オール類やヒドロペルオキシド類が高収率で合成でき、しかも安定に取り出せる。また、一重項酸素を使う光酸素化反応と比較しても、エンドペルオキシド類の収率はMn(III)触媒自動酸化反応を用いる方が格段に優れている。しかしながら、すべてのアルケン類にこの反応が応用できる訳ではない。Mn(III)-エノレート錯体1により酸化されにくいアルケン類や、酸化されて生成する炭素ラジカル2が安定化されないような場合には反応は起こらないか、または複雑になる(図19)。共酸化剤としてMn(OAc)<sub>3</sub>酸化系にCu(OAc)<sub>2</sub>を用いると<sup>4)</sup>、生成した炭素ラジカル2は直ちに酸化されて相当するカルボカチオン7となり、エンドペルオキシ化反応やヒドロペルオキシ化反応は起こらない。最後に、Mn(OAc)<sub>3</sub>はHeibaらの方法に従って簡単に合成され<sup>37)</sup>、再結晶では1週間程度熟成させる方がよい。新鮮なMn(OAc)<sub>3</sub>は明るい茶色をしており、溶媒の酢酸は完全に除去できない方が活性は落ちない。Mn(acac)<sub>3</sub>もChaudhuriらの簡便な方法に従い、直接合成したものを使用する方がよい<sup>38)</sup>。

## 謝辞

ここでまとめた研究は文部科学省および日本学術振興会からの科学研究費補助金による支援を受けており、感謝致します。また、X線単結晶解析や高分解能質量分析に便宜を図っていただいている新名主輝男教授(九州大学先導物質化学研究所)に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 日本化学会編、化学総説23「光が関わる触媒化学」、学会出版センター(1994)。
- 2) J. B. Bush, Jr, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5903 (1968)。
- 3) E. I. Heiba, R.M. Dessau, W. J. Koehl, Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5905 (1968)。
- 4) B. B. Snider, *Chem. Rev.*, **96**, 339 (1996)。
- 5) G. G. Melikyan, *Org. React.*, 427 (1997)。
- 6) H. Nishino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1922 (1985)。

- 7) S. Tategami, T. Yamada, H. Nishino, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6371 (1990)。
- 8) H. Nishino, S. Tategami, T. Yamada, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1800 (1991)。
- 9) 西野 宏, *オレオサイエンス*, **1** (5), 491 (2001)。
- 10) S. Patai ed, *The Chemistry of Peroxides*, Wiley, New York (1983)。
- 11) M. I. Colombo, S. Signorella, M. P. Mischne, M. Gomzalez-Sierra, E. A. Ruveda, *Tetrahedron*, **46**, 4149 (1990)。
- 12) C.-Y. Qian, T. Yamada, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1371 (1992)。
- 13) T. Yamada, Y. Iwahara, H. Nishino, K. Kurosawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 609。
- 14) C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 209 (1993)。
- 15) C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3557 (1991)。
- 16) M. Sakata, Y. Shirakawa, N. Kamata, Y. Sakaguchi, H. Nishino, J. Ouyang, K. Kurosawa, *J. Heterocycl. Chem.*, **37**, 269 (2000)。
- 17) V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4949 (1996)。
- 18) V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis*, **1997**, 899。
- 19) V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1773 (1997)。
- 20) V.-H. Nguyen, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis*, **1998**, 465。
- 21) F. A. Chowdhury, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7931 (1998)。
- 22) F. A. Chowdhury, H. Nishino, K. Kurosawa, *Synthesis*, **1999**, 575。
- 23) R. Kumabe, H. Nishino, M. Yasutake, V.-H. Nguyen, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 69 (2001)。
- 24) K. Asahi, H. Nishino, *Heterocycl. Commun.* **2005**, *11*, 379-384。
- 25) K. Asahi, H. Nishino, *Tetrahedron*, **61**, 11107 (2005)。
- 26) K. Kumabe, H. Nishino, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 703 (2004)。
- 27) C.-Y. Qian, H. Nishino, K. Kurosawa, J. D. Korp, *J. Org. Chem.*, **58**, 4448 (1993)。
- 28) M. T. Rahman, H. Nishino, K. Kurosawa, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5225 (2003)。
- 29) M. T. Rahman, H. Nishino, *Tetrahedron*, **59**, 8383 (2003)。
- 30) M. T. Rahman, H. Nishino, *Org. Lett.*, **5**, 2887 (2003)。
- 31) H. Nishino, V.-H. Nguyen, S. Yoshinaga, K. Kurosawa, *J. Org. Chem.*, **61**, 8264 (1996)。
- 32) F. A. Chowdhury, Hiroshi Nishino, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 1337-1344。
- 33) R. Fujino, Hiroshi Nishino, *Synthesis*, **2005**, 731-740。
- 34) N. Ito, H. Nishino, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3527 (1983)。
- 35) H. Nishino, H. Hashimoto, J. D. Korp, K. Kurosawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1999 (1995)。
- 36) H. Nishino, K. Ishida, H. Hashimoto, K. Kurosawa, *Synthesis*, **1996**, 888。
- 37) E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 138 (1969)。
- 38) M. N. Bhattacharjee, M. K. Chaudhuri, D. T. Khathing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 669。