

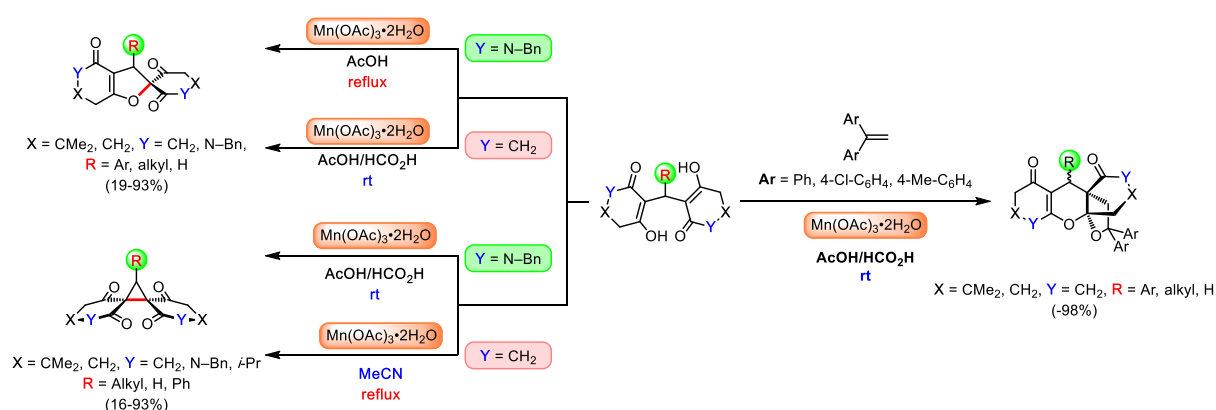


# テトラカルボニル化合物の Mn(III)酸化反応を利用した スピロ、ジスピロ化合物やジオキサ[4.4.3]プロペラン類の合成 Synthesis of Spiro, Dispiro Compounds and Dioxa[4.4.3]propellanes Using Mn(III)-Based Oxidation of Tetracarbonyl Compounds

渋谷 佳佑、近松 郁香、横手 鈴香、西川 里美、久野 和樹、  
西野 宏 (熊本大院自然)

一電子酸化剤である酢酸マンガン(III)を用いた酸化ラジカル反応は、炭素-炭素結合形成を行う上で極めて有効な手段である。酢酸マンガン(III)は活性メチレンや活性メチン部位を有する 1,3-ジカルボニル化合物と容易に配位子交換を起こし、エノラート錯体を形成する。次に、配位子の一電子酸化が起こり形式的な 1,3-ジカルボニルラジカルを生成し、電子豊富な 1,1-二置換アルケン類と速やかに反応して新しい炭素-炭素結合を形成する。その後、二次的に生成した三級ラジカルは、新たな炭素-炭素結合形成や酸化環化反応などの連鎖反応を起こし、様々な分子骨格を形成する。そこで今回、テトラカルボニル化合物を用いた反応を検討した。まず、プロトン性溶媒中で反応を行った結果、スピロジヒドロフランとジスピロシクロプロパンの混合物を得た。反応溶媒や反応温度を種々検討し、スピロジヒドロフランとジスピロシクロプロパンの選択的合成に成功した<sup>2)</sup>。

次に、1,1-ジアリールエテン類存在下での反応を検討した。テトラカルボニル化合物と 1,1-ジアリールエテン類との混合物を酢酸/ギ酸混合溶媒中室温で反応したところ、ジオキサ[4.4.3]プロペラン化合物を良い収率で合成する事に成功した。また、様々な置換基を持つテトラカルボニル化合物と 1,1-ジアリールエテン類について同様の反応を検討し、基質一般性を調べた。



## <参考文献>

- Huynh, T.-T.; Yamakawa, H.; Nguyen, V.-H.; Nishino, H. *ChemistrySelect* **2018**, 3, 6414-6420.
- Yokote, Y.; Nishikawa, S.; Shibuya, K.; Hisano, K.; Nishino, H. *Tetrahedron* **2020**, submitted.

## 発表者紹介

氏名 渋谷 佳佑 (しぶや けいすけ)  
 所属 熊本大学大学院 自然科学教育部  
 理学専攻 化学コース  
 学年 M2  
 研究室 有機化学 西野研究室

