

短寿命活性種の合成利用を志向した高速電解フローリアクターの開発

(京大院工¹・京大工学部²) ○宅見 正浩¹・阪上 穂高¹・柴崎 大輝²・永木 愛一郎¹
 Development of Rapid-Electrolysis-Flow Reactor for Synthetic Utilization of Short-Lived Reactive Intermediates (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*The Univ. of Kyoto*) ○Masahiro Takumi,¹ Hodaka Sakaue,¹ Daiki Shibasaki,² Aiichiro Nagaki¹

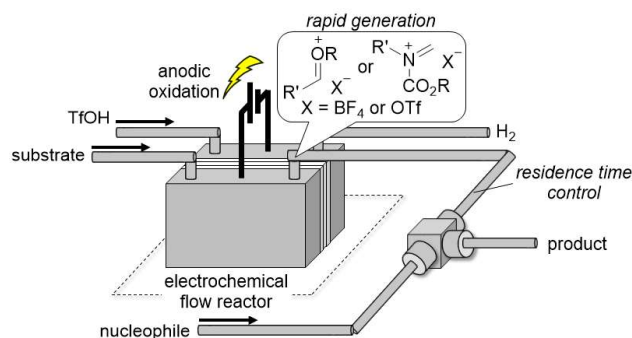
Electrochemical oxidation serves as a powerful method for generating short-lived organic cations in the irreversible manner and enables various chemical transformations. We have reported “cation pool” method¹⁾ that involves generation and accumulation of carbocations by low temperature electrolysis in the absence of nucleophiles using electrochemical batch reactor. Despite its great usefulness, the applicability of this method depends on the stability of the accumulated intermediates due to the need for the long electrolysis time.

In this presentation, we report the development of an electrolysis-flow reactor which can perform anodic oxidation under the condition of high flow rates. The combination of the present flow electrochemical reactor with the microreactor enables the rapid generation and direct use of alkoxycarbenium ions even at 0 °C, where the cations immediately decompose. Moreover, the application to other unstable intermediates such as *N*-acyliminium ions and glycosyl cation equivalents was also described.

Keywords : Anodic Oxidation; Carbocation; Flow Electrolysis; Flow Microreactor

電解酸化は、短寿命な有機カチオン種を不可逆的に発生させる有効な手法であり、様々な分子変換を可能にする。当研究室ではバッチ型電解セルを用いた低温電解酸化により、求核剤非共存下で炭素カチオン種を電気化学的に発生・蓄積させるカチオンプール法を開発・報告してきた。しかし、発生・蓄積には長時間の通電時間が必要となるため、その適用範囲は活性種の安定性に大きく依存する。

今回、我々は高流量なフロー条件下において電解酸化が可能な電解フローリアクターを開発した。これにより、アルコキシカルベニウムイオンを秒オーダーの電解時間で高速発生させ、活性種が速やかに分解する 0°C という高温条件であっても、続く求核剤との反応を実施することが可能となった。また、*N*-アシルイミニウムイオンやグリコシルカチオン等価体等の不安定活性種への適用事例も合わせて報告する。



1) Yoshida, J.; Kataoka, K.; Horcajada, R.; Nagaki, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265.