

高速電解フローリアクターによるグリコシルカチオン種の反応とO-C 転位の制御

(北大院理) ○姚 弋越・宅見 正浩・芦刈 洋祐・永木 愛一郎

Generation of glycosyl cation species and control of its O-C rearrangement (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Yiyue Yao, Masahiro Takumi, Yosuke Ashikari, Aiichiro Nagaki

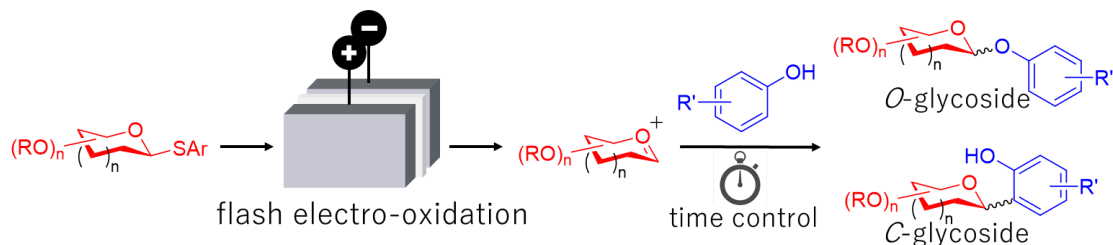
Phenolic *O*-glycosides and *C*-glycosides are common structure in natural compounds and pharmaceuticals. Many studies have been conducted, and it has been revealed that the *C*-glycoside could be generated by the corresponding *O*-glycoside via O-C rearrangement reaction with Lewis acids.¹⁾ In these studies, the reactions were controlled by the reaction temperature and the species and/or equivalent of the Lewis acids, and there are few examples controlling the reaction by time.

We have recently reported that our original device for a flash electrosynthesis, which utilized the flow synthesis, enabled the irreversible generation and reactions of glycosyl cations.²⁾ Herein, we report that the precise control of the residence time in the flow microreactors enabled the time-course study of the O-C rearrangement, leading to control the products of this reaction by time.

Keywords : *flow microreactor; anodic oxidation; glycosyl cation species; O-C rearrangement*

糖のアノマー位にフェノール類の酸素原子が結合した *O*-グリコシドと、フェノール類の炭素原子が置換した *C*-グリコシドは、それぞれ天然物や生理活性物質によく見られる構造である。これらの合成法はよく研究されており、中でも *C*-グリコシドは Lewis 酸触媒を用いる転位反応によって対応する *O*-グリコシドから生じることが知られている¹⁾。本転位反応においては、反応温度や Lewis 酸の種類および当量により転位反応の進行度を制御するのが一般的であり、経時的に O-C 転位反応を追跡した例はほとんどない。

我々は最近、独自に開発した高速電解フローリアクターを用い、不可逆的にグリコシルカチオンを発生可能であることを報告している²⁾。今回、フローマイクロリアクターの精密な時間分解能を活用することで、O-C グリコシド転位反応を制御できることを見出したため、これを報告する。



¹⁾ Suzuki, K. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2007**, 65, 175.

²⁾ Takumi, M.; Sakaue, H.; Nagaki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202116177.