

ボロン酸とジオールの錯形成による近接効果促進型トリアゾール形成反応の開発

(医科歯科大生材研) ○田口 純平・大畠 瑤平・丹羽 節・細谷 孝充

Proximity-accelerated triazole formation mediated by boronic acid–diol complexation

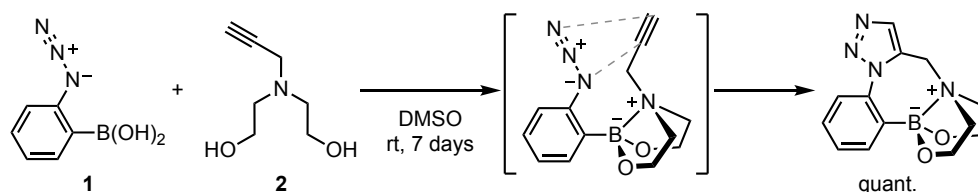
(IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ.)

○Jumpei Taguchi, Yohei Ohata, Takashi Niwa, Takamitsu Hosoya

A novel triazole forming reaction accelerated by the proximity effect through boronic acid–diol complexation is reported. We have found that just by mixing 2-azidophenylboronic acid (**1**) and *N*-propargyl diethanolamine (**2**) in DMSO solvent at room temperature, corresponding triazole was obtained quantitatively. Various azides and alkynes were designed and synthesized to improve the reactivity. Furthermore, the proximity-accelerated azide–alkyne cycloaddition (PAAAC) enabled sequential azido-type-selective triazole formation in combination with other click reactions.

Keywords : Boron; Azide, Click reaction; Triazole; Proximity effect

アジドとアルキン間のトリアゾール形成反応である Huisgen 反応のうち、銅触媒を用いる CuAAC や環状アルキンを用いる歪み促進型反応 (SPAAC) は、信頼性の高い分子連結が可能なクリック反応として幅広い分野で利用されている。我々はこれまでに、複数のアジド基の反応性の違いを利用することで、機能性分子の逐次集積を可能とするマルチアジドプラットフォーム分子を開発してきた¹⁾。今回我々は、アジド基のさらなる使い分けを可能にするために、ボロン酸とジオール間の錯形成によりアジドとアルキンが近接することで反応が促進される近接効果促進型 Huisgen 反応の開発に取り組んだ。検討の結果、2-アジドフェニルボロン酸 (**1**) と *N*-プロパルギルジエタノールアミン (**2**) を DMSO 中、室温で攪拌すると目的のトリアゾール形成が定量的に進行することを見出した。本分子連結法について、種々の誘導体を合成することで、連結用官能基の導入や反応速度の向上に取り組んだ。さらに、本手法と他のクリック反応とを組み合わせることにより、逐次連結も達成した。



- 1) (a) S. Yoshida, K. Kanno, I. Kii, Y. Misawa, M. Hagiwara, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 3705. (b) S. Yoshida, Y. Sakata, Y. Misawa, T. Morita, T. Kuribara, H. Ito, Y. Koike, I. Kii, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 899. (c) K. Sugiyama, Y. Sakata, T. Niwa, S. Yoshida, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 6235.