

## ホウ素触媒と可視光による脱炭酸を利用した 1,3-ジケトンのアルキル化反応の開発

(北大院理<sup>1</sup>・WPI-ICReDD<sup>2</sup>) ○吉田 薫穂<sup>1</sup>・清水 洋平<sup>1,2</sup>・澤村 正也<sup>1,2</sup>

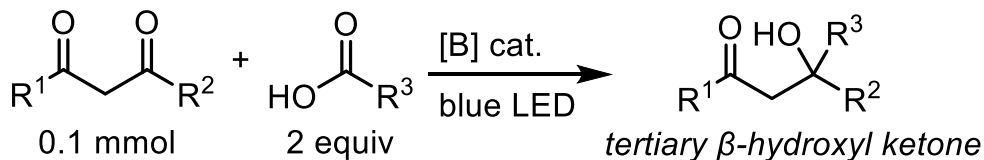
Visible-Light-Driven Boron-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of 1,3-Diketones

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>WPI-ICReDD, Hokkaido University,) ○Yukiho Yoshida,<sup>1</sup> Yohei Shimizu,<sup>1,2</sup> Masaya Sawamura<sup>1,2</sup>

In recent years, novel photochemical reactions utilizing stoichiometric organoboron compounds have been developed. We have developed a visible light-driven carboxylic acid functionalization using boron compounds as catalysts. Herein, we have developed a visible light-driven decarboxylative alkylation of 1,3-diketones by extending the reported boron catalysis. A boron catalyst with blue LED irradiation promoted the reaction, giving tertiary  $\beta$ -hydroxy ketones. Control experiments confirmed that both the boron catalyst and photoirradiation are indispensable for the reaction. Several mechanistic studies suggested that the in situ generated boron-diketone complex, which shows visible light absorption, is considered to be the active species. The boron-diketone complex possessing high oxidative potential in its excited state would oxidize a carboxylate via single-electron transfer. Subsequent formation of an alkyl radical by decarboxylation would result in alkylation of the diketone, affording the tertiary  $\beta$ -hydroxy ketone.

**Keywords :** boron catalysis; radical; carboxylic acid; decarboxylation; photochemical reaction

近年、有機ホウ素化合物が示す特徴的な光特性を利用した反応開発が進んでいる。我々も、ホウ素化合物を触媒として用いる可視光駆動型カルボン酸修飾反応を開発してきた<sup>1,2</sup>。今回、このホウ素触媒系を発展させ、カルボン酸の脱炭酸を利用した1,3-ジケトンのアルキル化反応を開発した。青色LED照射下、ホウ素触媒を用いることで反応が進行し、第3級 $\beta$ -ヒドロキシケトンが得られる。いくつかの機構解析実験から、本反応ではカルボン酸ではなく1,3-ジケトンがホウ素触媒と可逆的に錯体を形成し、これの可視光励起を経由して反応が進行することが示唆された。励起状態で高い酸化力を有するホウ素-ジケトン錯体がカルボキシレートを一電子酸化し、脱炭酸を経て生成するアルキルラジカルがジケトンに付加してアルキル化が進行したと考えられる。



[1] K. Sun, M. Ueno, K. Imaeda, K. Ueno, M. Sawamura, Y. Shimizu, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9722.

[2] K. Sun, Y. Heike, M. Sawamura, C.-Y. Huang, Y. Shimizu, *ChemRxiv.* **2024**, doi:10.26434/chemrxiv-2024-6vjqd