

## アリールケトンの炭素-炭素 $\sigma$ 結合ホウ素化反応

(東工大理) ○藤巻 友樹・岩澤 伸治・鷹谷 絢

Borylation of carbon-carbon  $\sigma$  bonds of aryl ketones (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuki Fujimaki, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya

The development of new arylation reactions utilizing easily available aromatic compounds as an arylating reagent instead of aryl halides has been extensively studied. Although several compounds such as aryl ethers, amines, and carboxylic acid derivatives have been employable, utilization of aryl ketones as an aryl source for intermolecular arylation reactions has rarely been reported due to the difficulty of cleaving inert C-C bonds.

We report herein that the reaction of alkyl aryl ketones and pinacolborane (HBpin) in the presence of a rhodium catalyst under light irradiation and heating conditions affords arylboronates in good yields via cleavage of the carbon-carbon  $\sigma$ -bond. The borylation product was scarcely obtained without light irradiation or the rhodium catalyst, thus indicating that both the light energy and the transition metal catalysis are necessary for this reaction. We tentatively propose that the reaction proceeds through rhodium-promoted borylation utilizing an acyl radical intermediate, which is generated by homolytic cleavage of the C-C bond between the carbonyl group and the alkyl group ( $R^2$ ) via photoexcitation of the ketone (Norrish Type I reaction).

*Norrish Type I reaction; Photoreaction; C-C bond cleavage; Borylation; Rhodium*

ハロゲン化アリールに代わるアリール源の開発は、新たな芳香族化合物合成法を切り拓くものとして重要である。これまでに、アリールエーテルやアミン、カルボン酸誘導体などを用いた遷移金属触媒反応が報告されているが、その一方でアリールケトンを経質として用い、そのアシル基炭素-炭素結合を直接切断して、分子間アリール化反応を実現した例はほとんどない。

今回我々は、アルキルアリールケトンとピナコールボランに対し、光照射かつ加熱条件下でロジウム触媒を作用させると、ケトンの炭素-炭素  $\sigma$  結合の切断とホウ素化が進行し、アリールボロン酸エステルが良好な収率で生成することを見出した。光照射なしの加熱条件やロジウム触媒非存在下では、ホウ素化体はほとんど得られなかった。本反応は、ケトンの光励起によってカルボニル基の  $sp^2$  炭素とアルキル基の  $sp^3$  炭素間の結合が均等開裂 (Norrish Type I 反応) を起こしてアシルラジカルが生じ、これがロジウム触媒と反応することでアリール基のホウ素化が進行しているものと考えている。

