

量子ドットを光酸化還元触媒とするアシルヒドラジンとアミンの光駆動型アミド化反応

(阪大産研¹・阪大院工²・阪大 ICS-OTRI³) ○伊藤 美海¹・七條 慶太^{1,3}・上松 太郎^{2,3}・藤塚 守^{1,3}Light-Driven Amidation of Acyl Hydrazines with Amines Promoted by Quantum Dots (¹SANKEN, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University, ³ICS-OTRI, Osaka University) ○Miu Ito,¹ Keita Shichijo,^{1,3} Taro Uematsu,^{2,3} Mamoru Fujitsuka^{1,3}

Oxidative C–N bond formations, converting acyl hydrazines into valuable amides, have gained significant attention in the field of synthetic organic chemistry. However, conventional methods require harsh conditions^{1,2}. Herein, we report a visible light-driven amidation of acyl hydrazines with amines catalyzed by CdSe quantum dots (QDs) without using excessive chemical oxidants (**Fig. 1**). The visible light-driven amide synthesis was performed using benzoyl hydrazine, piperidine and CdSe QDs ($d_{\text{ave}} = 3.74 \text{ nm}$) at room temperature in ambient pressure under blue LED irradiation for 24 hr. The *N*-benzoylpiperidine was formed in 74% yield with turnover number (TON) of 828. When the larger sized QDs were used as photocatalyst, the yield of *N*-benzoylpiperidine decreased, indicating that the smaller QDs exhibit superior catalytic activity. Control experiments confirmed crucial roles of both the light irradiation and QDs. These findings highlight the potential of QDs as visible light-driven photocatalysts for developing environmentally-friendly amides synthesis from acyl hydrazines.

Keywords : Quantum Dots; Acyl Hydrazines; Amides; Photo-redox

近年、アシルヒドラジンから有用なアミドへの変換を可能とする酸化的 C–N 結合形成反応が熱心に研究されているが、さらなる環境調和性の向上が望まれている^{1,2}。本研究では、過剰な化学酸化剤を用いることなく、持続可能な光エネルギーを利用してアシルヒドラジンをアミドへと変換する可視光駆動型反応の開発を行った。具体的には、可視光応答性を有する CdSe 量子ドット (QDs) を触媒とし、アシルヒドラジンとアミンからアミドを効率的に合成する方法を確立した。ベンゾイルヒドラジンとピペリジン、CdSe QDs ($d_{\text{ave}} = 3.74 \text{ nm}$) を含む溶液に、室温・常圧で青色 LED を 24 時間照射して反応を行った。その結果、目的の *N*-ベンゾイルピペリジンが収率 74%、触媒回転数 (TON) 828 で得られた。また、サイズが大きい QDs を利用すると、目的物の収率が減少した。これは、粒子径が小さい QDs ほど触媒能が高い優れた触媒であることを指示している。光照射や QDs を省くと反応はほとんど進行せず、光触媒作用の有用性が示された。本成果は、光をエネルギー源とするグリーンかつ持続可能なプロセスであり、環境調和型アミド合成手法の新たな可能性を示すものである。

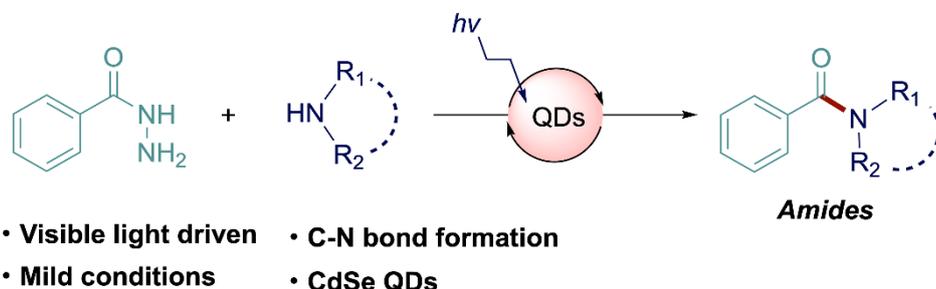


Figure 1. CdSe QDs を触媒とするアシルヒドラジンとアミンの可視光駆動型アミド化

1) S. Wang, G. Zhang, A. Shoberu, J. Zou *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9067–9075.

2) T. Alam, A. Rakshit, H. N. Dhara, A. Palai, B. K. Patel *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6619–6624.