

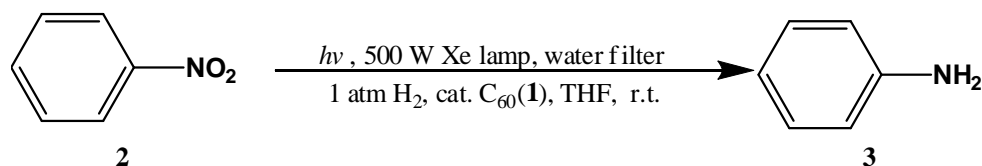
## フラーレンを用いるニトロベンゼンの光水素化反応 Photochemical hydrogenation of nitrobenzene using C<sub>60</sub>

○ 増山裕之<sup>1</sup>, 早川麻美子<sup>2</sup>, 青山忠<sup>2</sup>, 大内秋比古<sup>2</sup>\*Hiroyuki Masuyama<sup>1</sup>, Mamiko Hayakawa<sup>2</sup>, Tadashi Aoyama<sup>2</sup>, Akihiko Ouchi<sup>2</sup>

In the photohydrogenation of nitrobenzene using C<sub>60</sub> catalyst and a Xe lamp, the conversion of nitrobenzene increased with the light irradiation time, but the yield of aniline, azobenzene and azoxybenzene was low. In addition, the recovery of C<sub>60</sub> decreased with prolonged irradiation time.

### 1. 緒言

C<sub>60</sub> (**1**)の大きなπ電子系は金属との錯体により水素化触媒としての性質を示すことが報告されている。Staroubtsevaらは**1**とPdやRhとの錯体触媒を用いたアセチレン化合物への水素化反応を報告した<sup>[1]</sup>。しかしこの反応は使用金属が高価な点や、水素を高圧で反応させる必要があるなどの問題点があった。一方Liらは**1**単体を触媒とした光水素化反応によるnitrobenzeneからanilineへの変換を報告した<sup>[2]</sup>。この反応の特徴として金属を必要とせず、光照射により温和な条件で反応が進行する点が挙げられる。しかし、この報告では**1**が光照射により変化しないという点で従来認められてきた**1**の光反応と矛盾する点や最適条件が解明されていないという問題がある。そこで本研究では500W Xeランプを光源とし、**1**単体を触媒とするnitrobenzeneの光水素化反応の最適条件を明らかにすると共に**1**の誘導体を触媒として用いる光水素化反応を行い、触媒構造とその活性について検討した。



Scheme 1. Photochemical hydrogenation of nitrobenzene (**2**) to aniline (**3**) using C<sub>60</sub> and its derivatives

### 2. 実験方法

#### 2.1 GC と HPLC 分析のためのキャリブレーション

まず光水素化反応による基質及び生成物のGCとHPLC分析による定量のためのキャリブレーションを行い、それぞれの物質の相対感度を決定した。基質 nitrobenzene 37.0 mg (0.30 mmol), 目的物 aniline 28.0 mg (0.30 mmol), 予想される副生成物 azobenzene 56.7 mg (0.31 mmol) と azoxybenzene 59.8 mg (0.302 mmol), 標準物質 cis-decalin 41.6 mg (0.301 mmol) を 10 mL メスフラスコを用いて THF (10 mL) に溶解し各成分のモル濃度約 30 mM の混合溶液を調製した。この混合溶液を GC および HPLC 分析によりピーク面積を求め、相対感度を決定した。また C<sub>60</sub> についても HPLC 分析のためのキャリブレーションを行った。25 mL メスフラスコを用いて C<sub>60</sub> 2.26 mg (3.10 μmol) を carbon disulfide (25 mL) に溶解し約 0.12 mM の溶液を調製した。この溶液を HPLC 分析によりピーク面積を求めた。

#### 2.2. 光反応

25 mL メスフラスコを用いて nitrobenzene (0.75 mmol) と cis-decalin (0.75 mmol) を THF (25 mL) に溶解し、そのうち 10 mL をホールピペットを用いて C<sub>60</sub> (3.00 μmol) を入れた内径 3 cm の石英製円筒型反応容器に加えた。この溶液を氷浴中で減圧下、超音波処理 (<0.02 MPa, 5 s) を行った後、反応容器を 1 気圧まで水素置換する操作を 10 回繰り返して脱気を行った。ガス採集袋に水素を充填し反応容器につないだ後、15 cm の水フィルターを通した 500 W Xe ランプを光源とし、光強度 15.0 mWcm<sup>2</sup> の光を所定時間照射した。光反応後メンブランフィルターを用いて C<sub>60</sub> をろ過し、ろ液を 10 mL メスフラスコを用いて THF で 10 mL にメスアップし、GC および HPLC 分析を行い生成物の定量を行った。またろ過した C<sub>60</sub> を 25 mL メスフラスコを用いて carbon disulfide (25 mL) にメスアップした溶液と上記のろ液の HPLC 分析を行い、光照射前の溶液の GC および HPLC 分析結果の比較により C<sub>60</sub> の回収率を求めた。

1 : 日大理工・院(前)・応化、CST., Nihon-U. 2 : 日大理工・教員・応化、CST., Nihon-U.

## 3. 結果および考察

## 3.1. 光照射時間の検討

光照射により反応溶液の色は無色から橙色に変化し、nitrobenzene (**2**)の変換率は照射時間を延ばすとともに向上した(Table 1). しかし目的物 aniline (**3**)の収率は照射時間が2時間で最大となった後減少した.

また副生成物 azobenzene (**4**)と azoxybenzene (**5**)の収率も照射時間を延ばしても収率が低いままだった.

目的物 **3** の収率が低い原因として **4** と **5** 以外の副生成物のピークが GC, HPLC, GC-MS 分析により検出されているので、予想外の副反応が進行しているためと考えられる. 一方, C<sub>60</sub> の回収率は光照射時間と共に低下した.これは光照射により **1** の構造が変化したことを示している<sup>[3]</sup>. よって C<sub>60</sub> の構造が光照射によって変化し, 光水素化反応の触媒として作用していない可能性がある.

3.2. C<sub>60</sub> 触媒の有無についての検討

本反応における **1** の触媒としての性能を確認するために **1** を添加しないで光照射を行った(Table 2). 光照射により反応溶液は無色から黄色に変化し, **2** の変換率と **3** の収率は **1** を添加した場合とほぼ同様の結果となった. また, 副生成物 **4** と **5** の収率も低いまま変化は見られなかった. この反応でも **4** と **5** 以外の副生成物のピークを GC, HPLC, GC-MS 分析により検出した. この結果から, 本反応では **1** が触媒として作用せず, 別の反応プロセスで光水素化反応が起きていることが判った.

## 4. 結言

500W Xe ランプを光源とした光水素化反応において, 光照射時間と共に **2** の変換率は向上したが, **3** の収率は約 10%前後に留まり大きな変化はなく, **4** と **5** の収率も低かった. この原因は GC, HPLC, GC-MS 分析により検出された予想外の副生成物の生成によるものと考えられる. また C<sub>60</sub> の回収率は光照射を延ばすとともに低下していた. C<sub>60</sub> を添加しない光反応でも C<sub>60</sub> を触媒として用いた場合とほぼ同様の結果が得られた.

## 5. 参考文献

- [1] Staroubtseva, E.; Sokolov, V.; Bashilov, V.; Novikov, Y.; Martynova, E.; Vinogradov, M.; Turova, O., "Fullerene complexes with palladium and rhodium as catalysts for acetylenic bond hydrogenation", *Mendeleev Commun.*, **2008**, *18*, 209-210.
- [2] Li, B.; Xu, Z., "A Nonmetal Catalyst for Molecular Hydrogen Activation with Comparable Catalytic Hydrogenation Capability to Noble Metal Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16380-16382.
- [3] Fujitsuka, M.; Luo, C.; Ito, O.; Murata, Y.; Komatsu, K., "Triplet Properties and Photoinduced Electron-Transfer Reactions of C<sub>120</sub>, the [2+2] Dimer of Fullerene C<sub>60</sub>", *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, *103*, 7155-7160.

Table 1. Photochemical hydrogenation of nitrobenzene using C<sub>60</sub> (**1**)<sup>a)</sup>

Run	Time(h)	Conv.(%)	Yield (%) <sup>b)</sup>			C <sub>60</sub> Recovery(%) <sup>e)</sup>	
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>		
1	1	GC <sup>c)</sup>	35	12.5	0.24	1.42	35.0
		HPLC <sup>d)</sup>	46	3.70	0.00	0.92	
2	2	GC	45	16.2	0.47	1.69	2.91
		HPLC	46	11.6	0.00	1.96	
3	3	GC	52	14.5	0.81	1.80	15.1
		HPLC	67	9.26	0.12	0.54	
4	4	GC	79	13.0	0.52	0.03	3.12
		HPLC	84	9.20	0.02	0.32	
5	5	GC	83	4.54	0.39	0.01	7.16
		HPLC	82	8.14	0.07	0.45	

a) Photolysis condition, substrate:**2** (0.30 mmol) in solvent (10 mL), light source:500W Xe lamp (15.0 mWcm<sup>-2</sup>), H<sub>2</sub> atmosphere, room temperature. Reactions were conducted using a quartz cylindrical vessel (diameter: 3 cm). b) Yields are based on the consumed starting material. c) Calculated by using peak area of GC. d) Calculated by using peak area of HPLC. e) Calculated by using C<sub>60</sub> peak area of HPLC.

Table 2. Photochemical hydrogenation of nitrobenzene without C<sub>60</sub> (**1**)<sup>a)</sup>

Run	Time(h)	Conv.(%)	Yield(%) <sup>b)</sup>			
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	
1	1	GC <sup>c)</sup>	38	9.26	0.62	1.68
		HPLC <sup>d)</sup>	30	11.7	0.78	2.13
2	2	GC	39	13.2	1.47	3.13
		HPLC	62	8.20	0.03	0.34
3	3	GC	69	4.15	0.41	0.61
		HPLC	71	8.02	0.02	0.25
4	4	GC	70	7.08	0.61	0.68
		HPLC	79	10.4	0.02	0.22
5	5	GC	96	11.0	0.65	0.19
		HPLC	96	12.5	0.00	0.28

a) Photolysis condition, substrate:**2** (0.30 mmol) in solvent (10 mL), light source:500 W Xe lamp (15.0mWcm<sup>-2</sup>), H<sub>2</sub> atmosphere, room temperature. Reactions were conducted using a quartz cylindrical vessel (diameter:3 cm). b) Yields are based on the consumed starting material. c) Calculated by using peak area of GC. d) Calculated by using peak area of HPLC.