

Supporting Information

Reduction of aromatic compounds with Al powder using noble metal catalysts in water under mild reaction condition.

Ummey Rayhan, Hyeokmi Kwon and Takehiko Yamato*

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga
University, Honjo-machi 1 Saga, 840-8502, Japan*

E-mail: yamatot@cc.saga-u.ac.jp

Table of Contents

1. Experimental section.....	S3
2. Fig S1: GC of Table-1, Entry-1	S4
3. Fig S2: GC of Table-1, Entry-2.....	S5
4. Fig S3: GC Mass of Table-1, Entry-2.....	S6-S7
5. Fig S4: GC of Table-1, Entry-3.....	S8
6. Fig S5: GC Mass of Table-1, Entry-3.....	S9
7. Fig S6: GC of Table-1, Entry-4.....	S10
8. Fig S7: GC Mass of Table-1, Entry-4.....	S11
9. Fig S8: GC of Table-1, Entry-5.....	S12
10. Fig S9: GC of Table-1, Entry-6.....	S13
11. Fig S10: GC of Table-1, Entry-7.....	S14
12. Fig S11: GC of Table-1, Entry-8.....	S15
13. Fig S12: GC Mass of Table-1, Entry-8.....	S16-S17
14. Fig S13: GC of Table-1, Entry-9.....	S18
15. Fig S14: GC of Table-3, Entry-2.....	S19
16. Fig S15: GC Mass of Table-3, Entry-2.....	S20-S21
17. Fig S16: GC of Table-3, Entry-3.....	S21
18. Fig S17: GC of Table-3, Entry-4.....	S22
19. Fig S18: GC Mass of Table-3, Entry-4.....	S23-S24
20. Fig S19: GC of Table-3, Entry-4.....	S25
21. Fig S20: GC Mass of Table-3, Entry-4.....	S26-S27
22. Fig S21: GC of Table-4, Entry-2.....	S28
23. Fig S22: GC Mass of Table-4, Entry-2.....	S29-S30
24. Fig S23: GC of Table-4, Entry-3.....	S31
25. Fig S24: GC Mass of Table-4, Entry-3.....	S32-S33
26. Fig S25: GC of Table-4, Entry-4.....	S34
27. Fig S26: GC Mass of Table-4, Entry-4.....	S35-S36
28. Fig S27: GC of Table-4, Entry-5	S36
29. Fig S28: GC Mass of Table-4, Entry-5	S37-S38
30. Fig S29: GC of Table-4, Entry-6	S38

31. Fig S30: GC Mass of Table-4, Entry-6	S39
32 Fig S31: Fluorene reduction.....	S40
33. Fig S32: GC of Table-5, Entry-2	S40
34. Fig S33: GC Mass of Table-5, Entry-2	S41-S42
35. Fig S34: GC of Table-5, Entry-3	S43
36. Fig S35: GC Mass of Table-5, Entry-3.....	S44-S46
37. Fig S36: GC of Table-5, Entry-4.....	S47
38. Fig S37: GC Mass of Table-5, Entry-4.....	S48-S49

Experimental section

General Remarks: All melting points are uncorrected. ¹H NMR spectra were recorded at 300 MHz on a Nippon Denshi JEOL FT-300 NMR spectrometer in CDCl₃ with Me₄Si as an internal reference. IR spectra were measured as KBr pellets on a Nippon Denshi JIR-AQ20M spectrometer. Mass spectra were obtained on Shimadzu GCMS-QP5050A Ultrahigh Performance Mass Spectrometer AOC-20I, 100V using a direct-inlet system. G.L.C. analyses were performed by Shimadzu gas chromatograph, GC-2010.

Reagent list:

Al powder (53-150 μm, 99.5%) (Wako); Pt/C, Pd/C, Ru/C, Rh/C (5 %); Distilled water (Wako)

Typical procedure

The mixture of substrate (20 mg, 0.13 mmol) (Wako), Al powder (500 wt%) (53–150 μm, 99.5%) (Wako) and Pt/C, Pd/C, Ru/C and Rh/C (20mg) (4.5 mole % metal) were added to water (0.5 mL) (Wako distilled water). After heating the mixture at 60–80 °C for 12–24 h, it was cooled to room temperature. Then the solution was diluted with 1 mL water and stirred for overnight at room temperature in the sealed tube. After 24 h, the solution was extracted with diethyl ether (2 mL× 3). The organic layer was combined, dried with MgSO₄, filtered through cotton layer and concentrated in vacuum to give the corresponding hydrogenated product. The yields were determined by GLC analysis by using the standard compound (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) and products were identified by GC-MS.

GC of Table 1: Entry 1

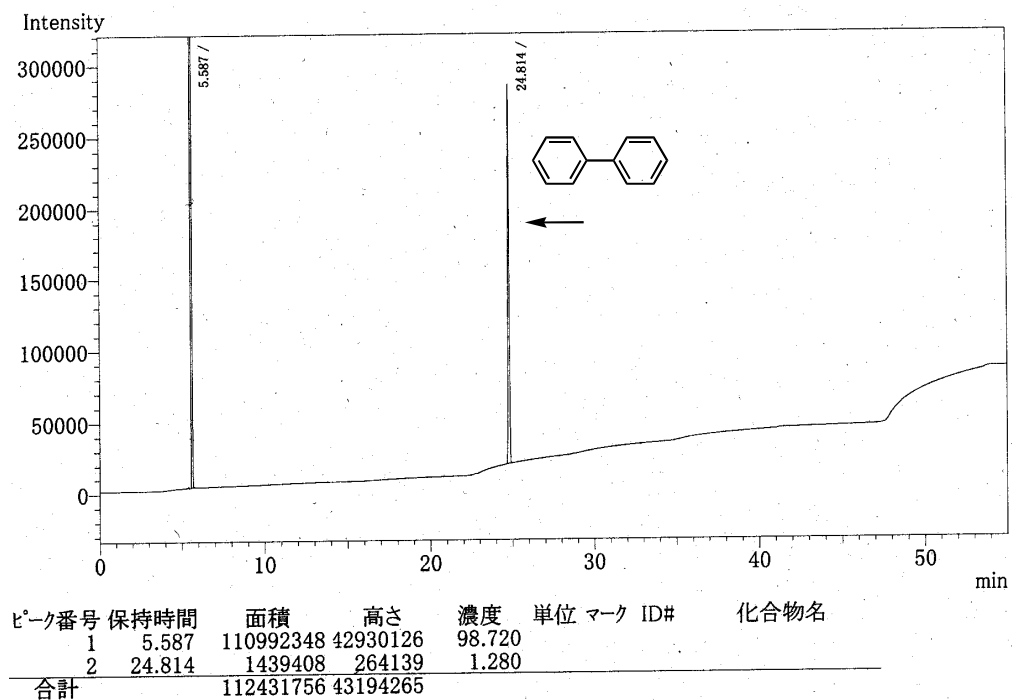


Fig S1: Reduction of biphenyl by using only Al powder and H₂O at 60°C for 12h.

GC Condition:

	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold (min)
1	-	100	-
2	2	200	5

GC of Table 1: Entry 2

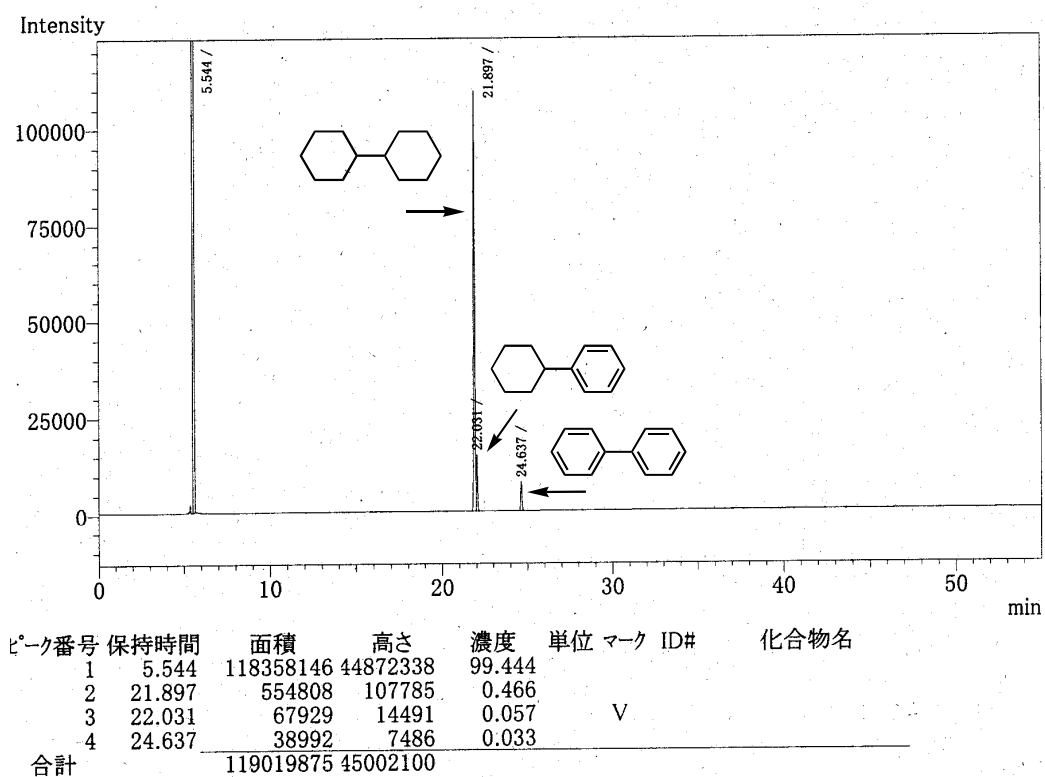
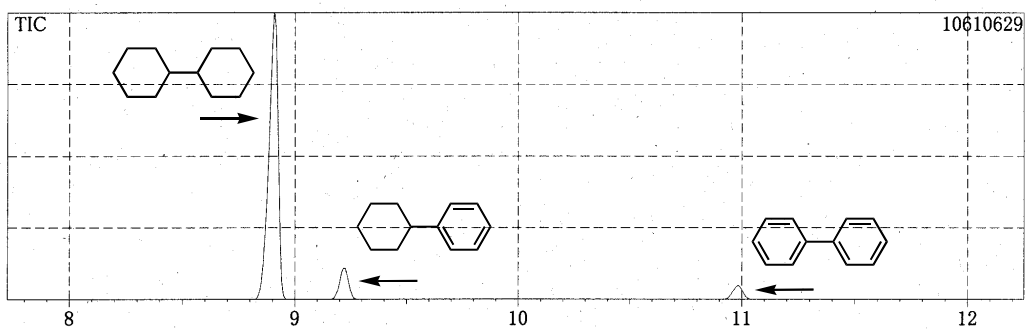
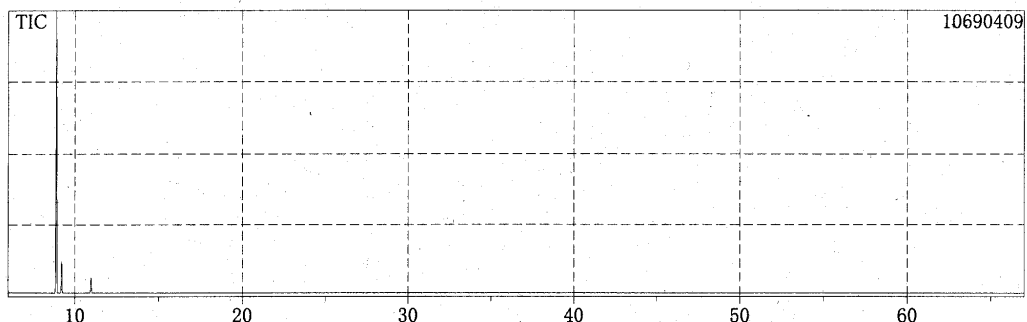
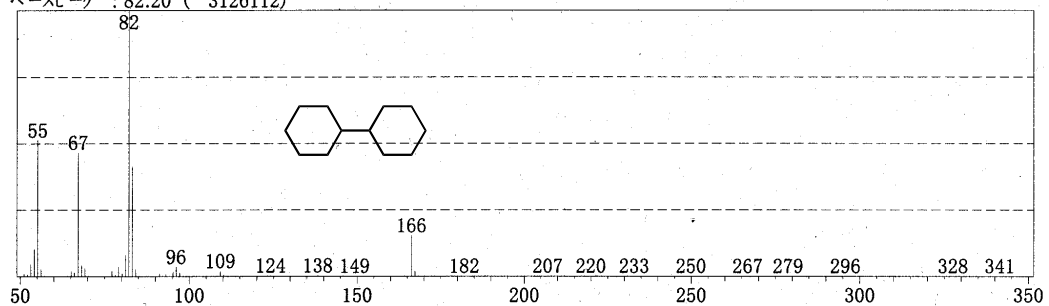


Fig S2: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 60°C for 12h.

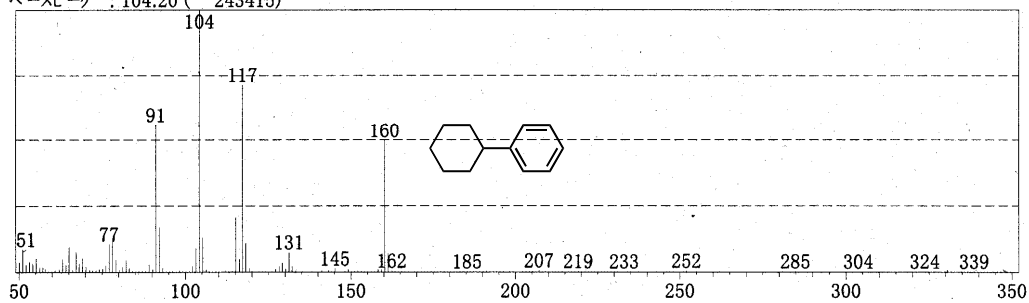
GC Mass of Table 1: Entry 2



スキャン番号 : 351
 ピーク数 : 301 保持時間 : 8.917
 ベースピーク : 82.20 (3126112)



スキャン番号 : 388
ピーク数 : 302 保持時間 : 9.225
ベースピーク : 104.20 (243415)



スキャン番号 : 598
ピーク数 : 302 保持時間 : 10.975
ベースピーク : 154.20 (171005)

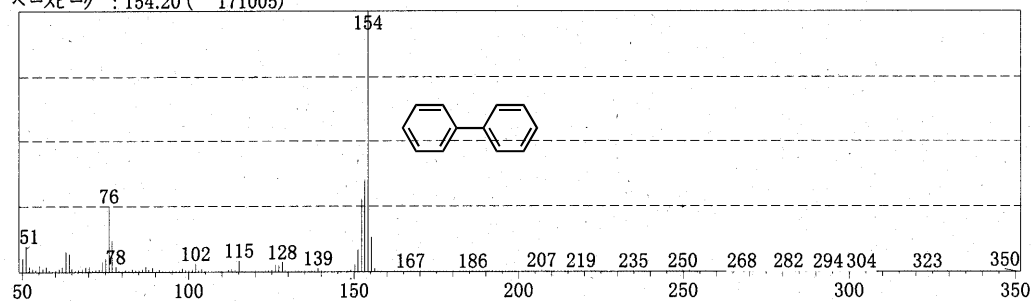


Fig S3: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 60°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 3

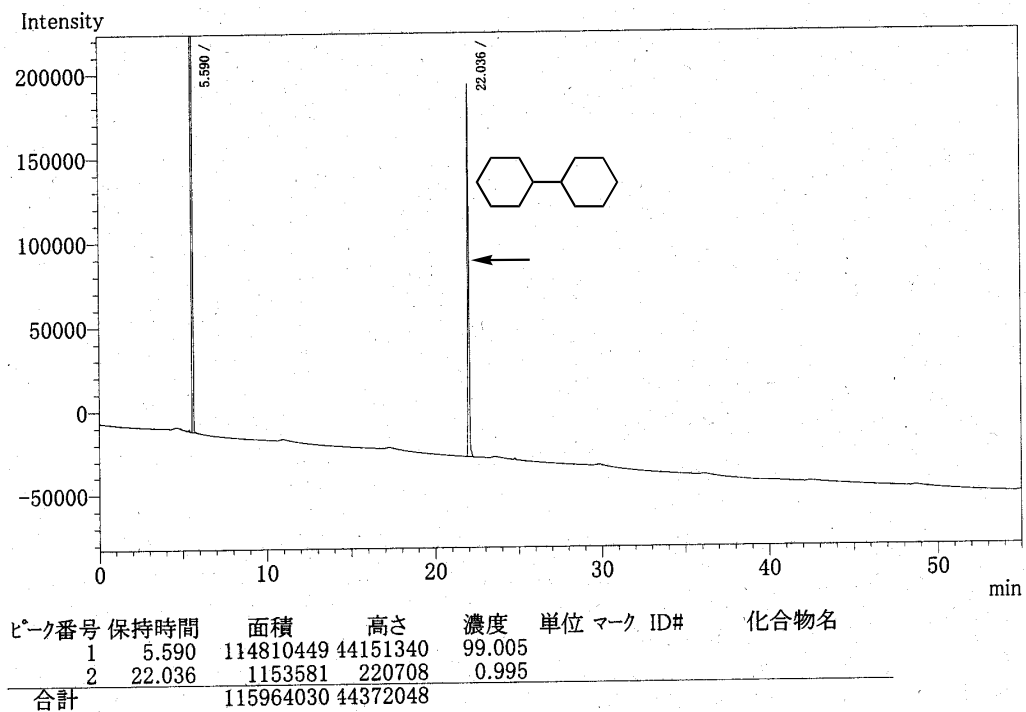


Fig S4: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC Mass of Table 1: Entry 3

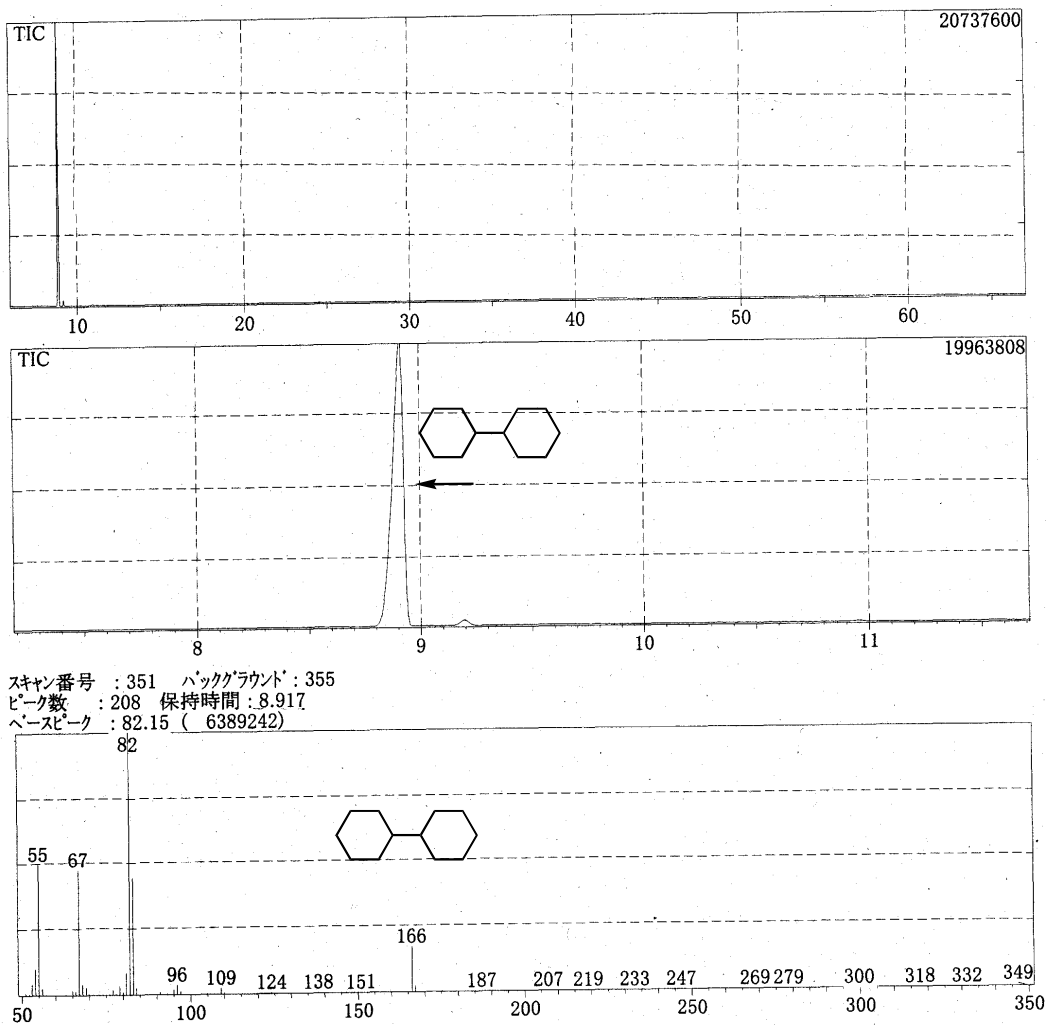


Fig S5: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 4

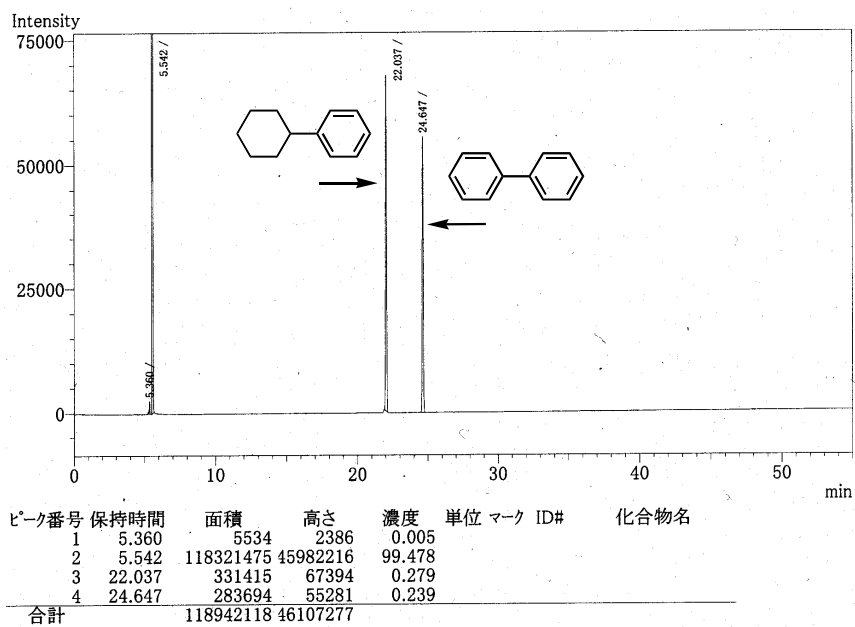
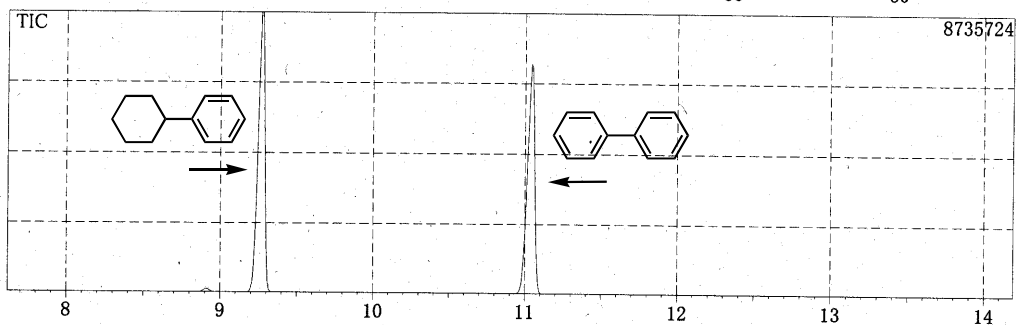
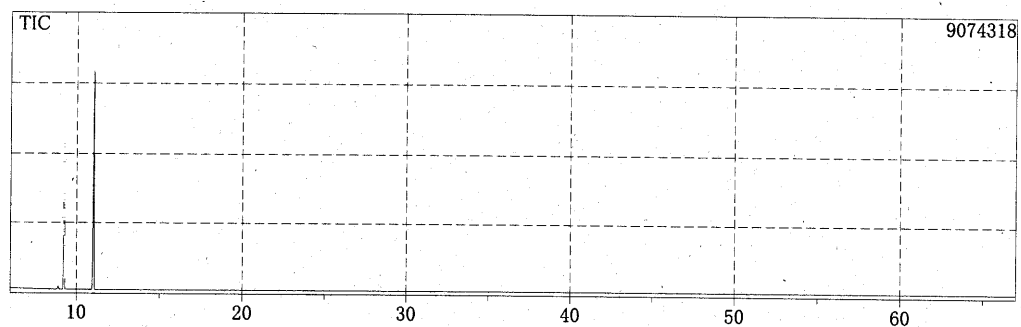
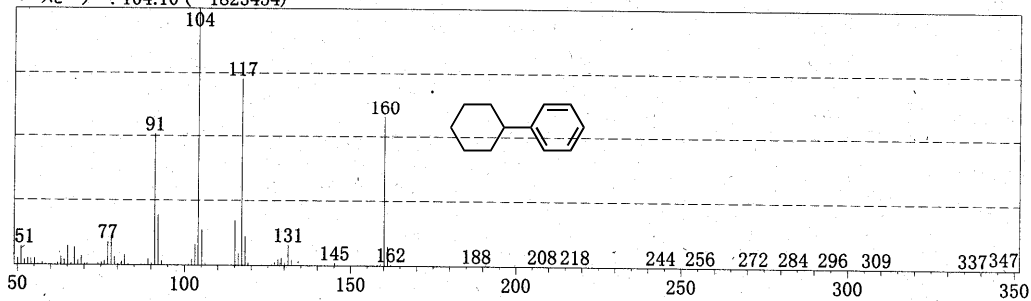


Fig S6: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 12h.

GC Mass of Table 1: Entry 4



スキャン番号 : 393 バックグラウンド : 424
 ピーク数 : 194 保持時間 : 9.267
 ベースピーク : 104.10 (1823454)



スキャン番号 : 607
 ピーク数 : 302 保持時間 : 11.050
 ベースピーク : 154.15 (2427138)

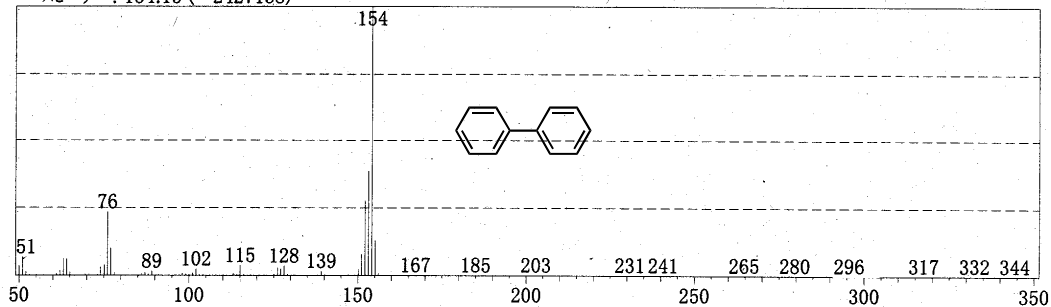


Fig S7: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 5

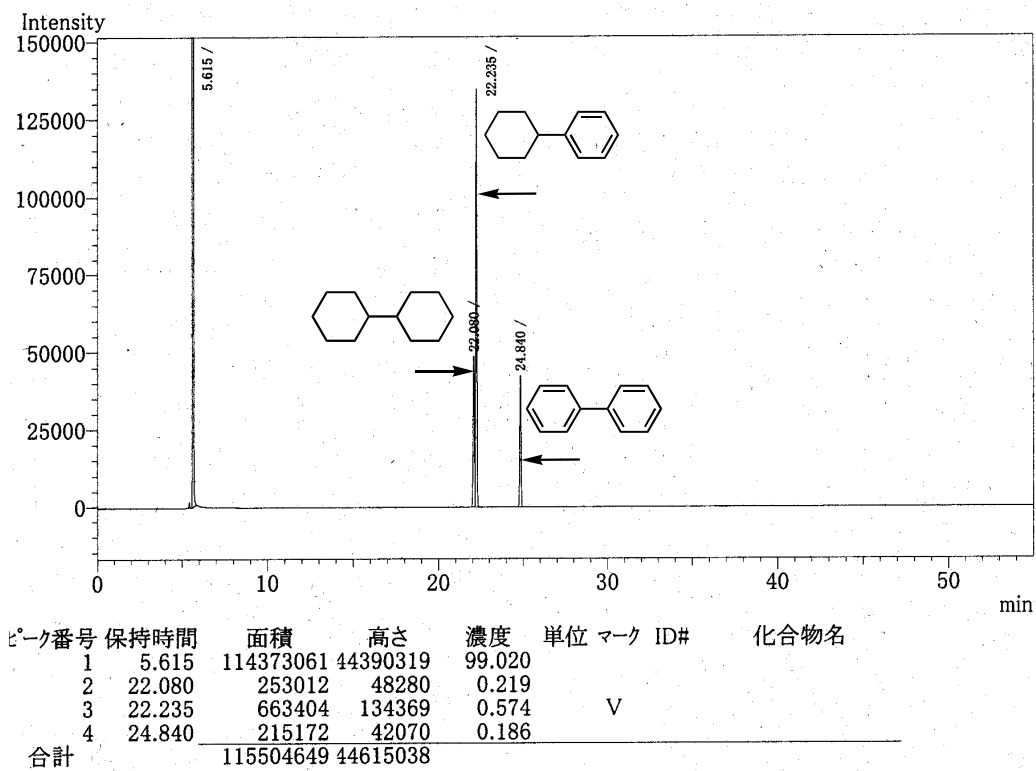


Fig S8: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pd/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 6

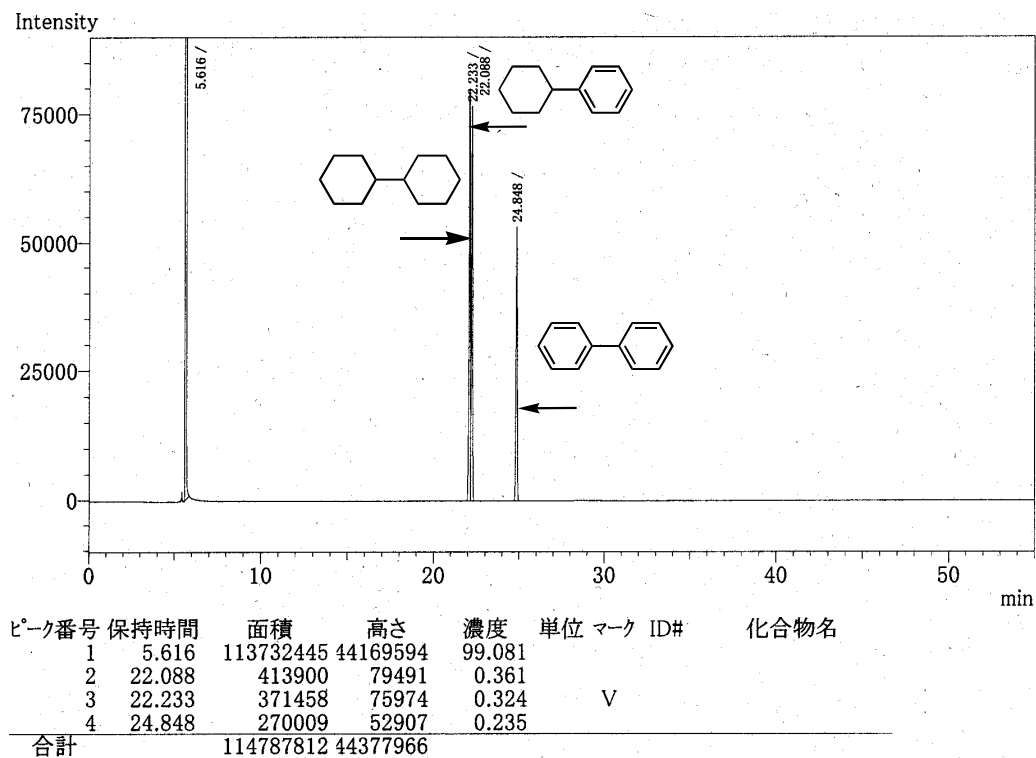


Fig S9: Reduction of biphenyl by using Al powder, Ru/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 7

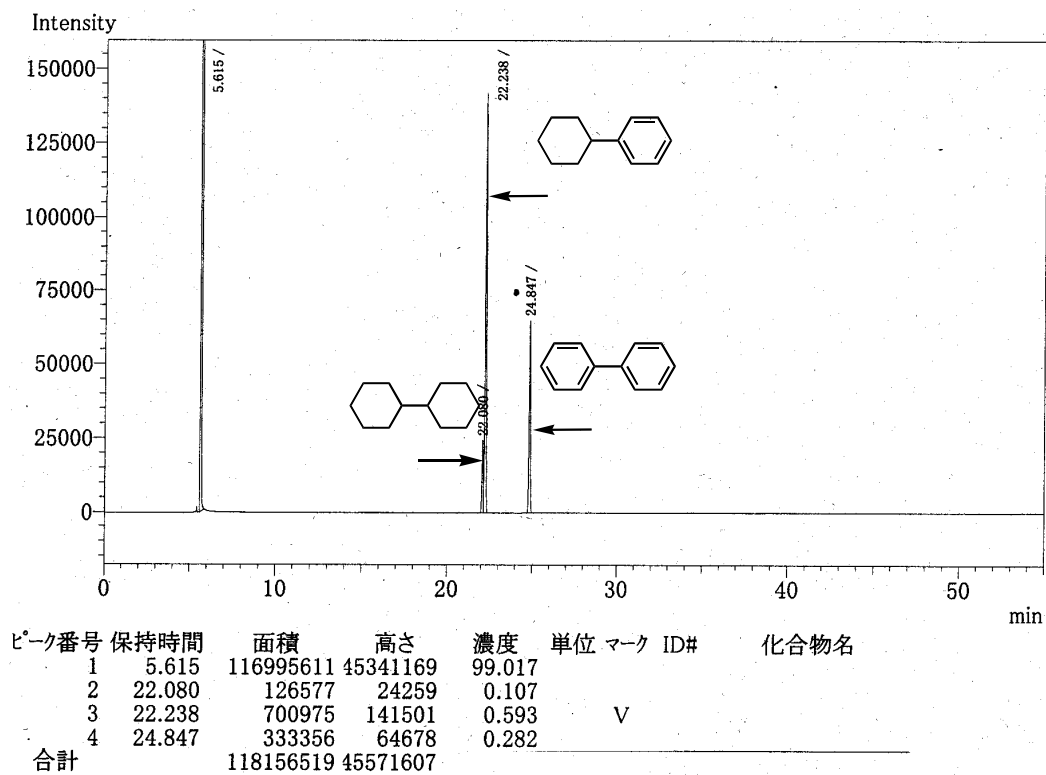


Fig S10: Reduction of biphenyl by using Al powder, Rh/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 1: Entry 8

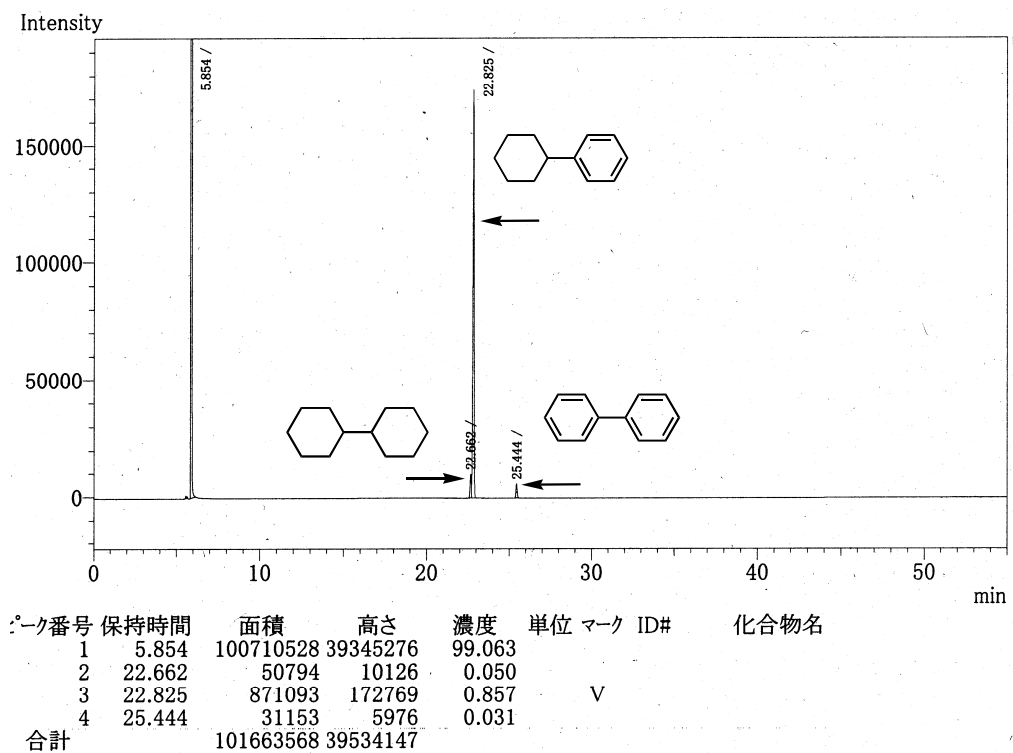
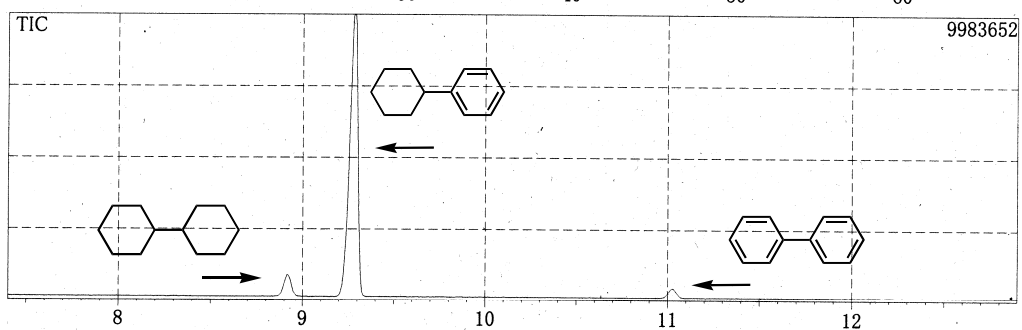
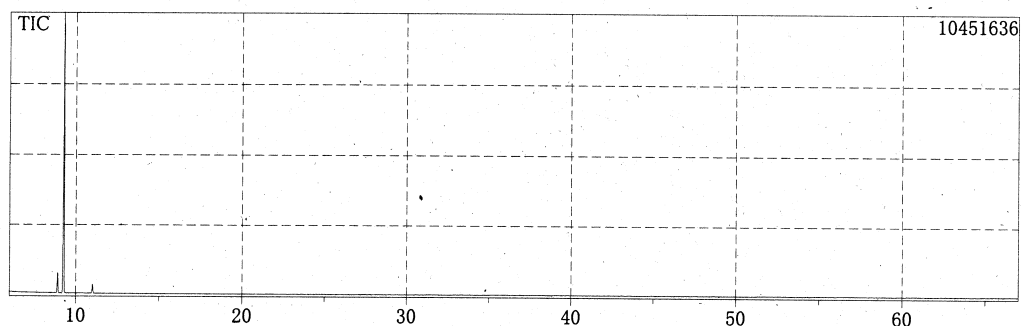
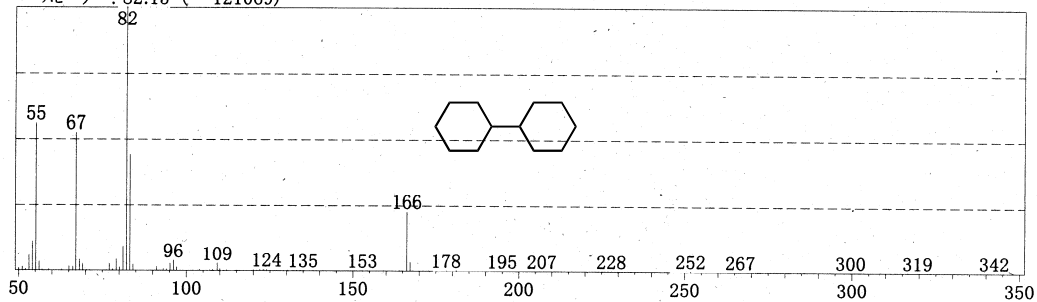


Fig S11: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

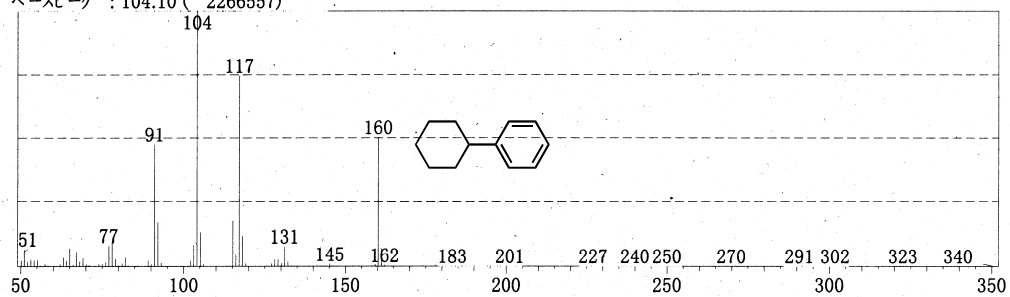
GC Mass of Table 1: Entry 8



スキャン番号 : 349 バックグラウンド : 369
ピーク数 : 196 保持時間 : 8.900
ベースピーク : 82.15 (121069)



スキャン番号 : 395 バックグラウンド : 403
ピーク数 : 202 保持時間 : 9.283
ベースピーク : 104.10 (2266557)



スキャン番号 : 604
ピーク数 : 302 保持時間 : 11.025
ベースピーク : 154.20 (112019)

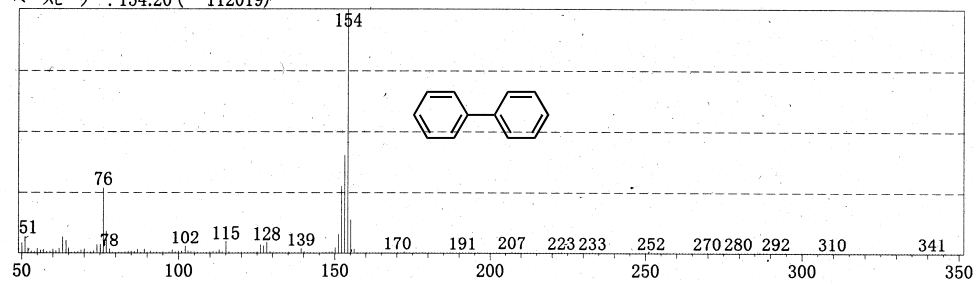
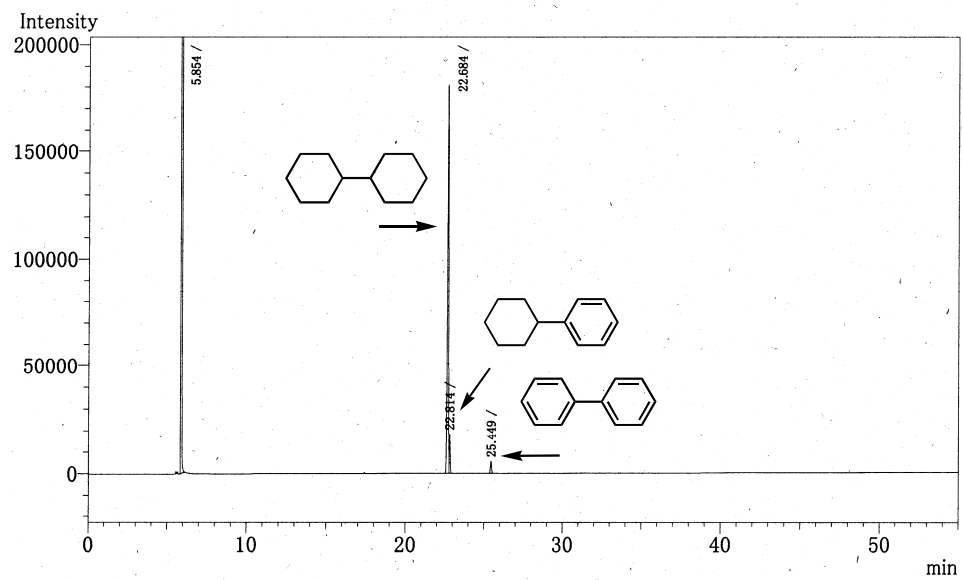


Fig S12: Reduction of biphenyl by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

GC of Table 1: Entry 9



ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク	ID#	化合物名
1	5.854	103111909	39994183	99.003				
2	22.684	933043	180037	0.896				
3	22.814	76721	18107	0.074		V		
4	25.449	28720	5448	0.028				
合計		104150393	40197775					

Fig S13: Reduction of biphenyl by using Al powder, Rh/C and H₂O at 60°C for 24h.

GC of Table 3: Entry 2

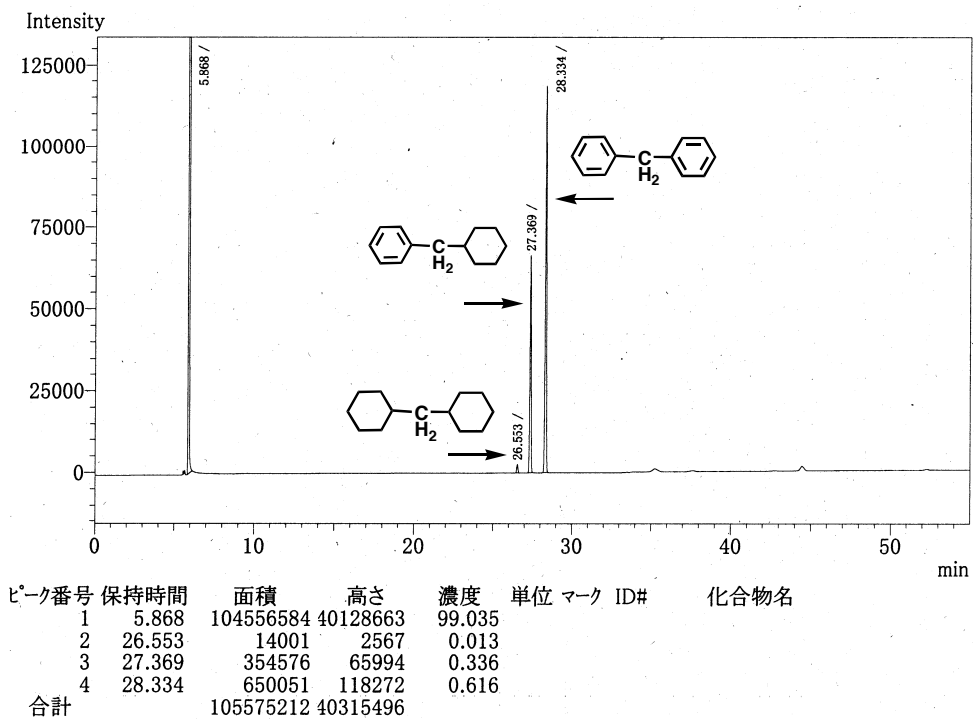
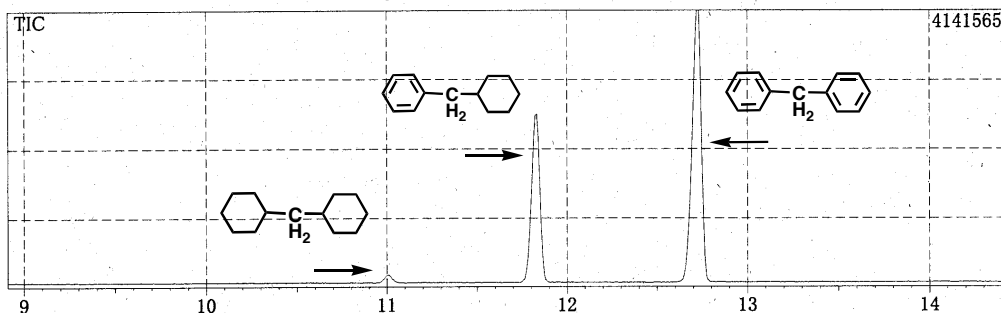
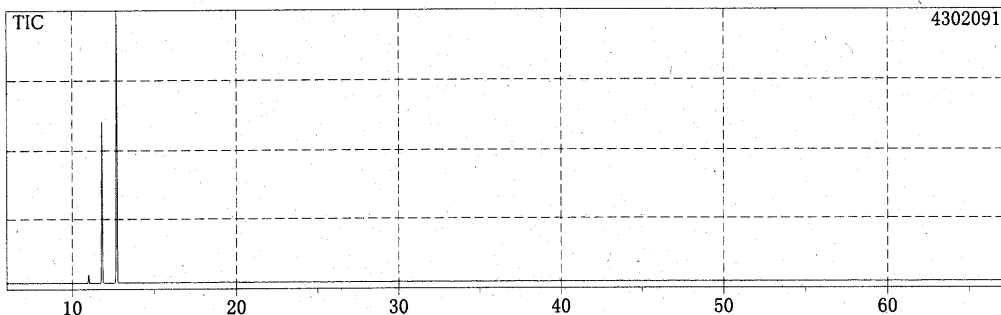
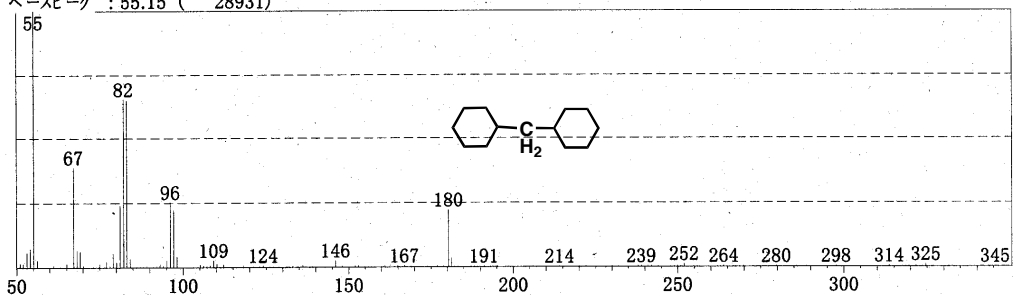


Fig S14: Reduction of diphenylmethane by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

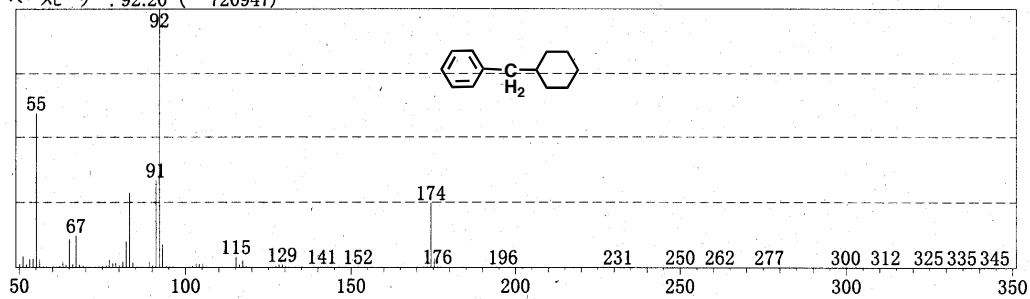
GC Mass of Table 3: Entry 2



スキャン番号 : 601 バックグラウンド : 618
 ピーク数 : 155 保持時間 : 11.000
 ベースピーク : 55.15 (28931)



スキャン番号 : 700
 ピーク数 : 301 保持時間 : 11.825
 ベースピーク : 92.20 (720947)



スキャン番号 : 808
 ピーク数 : 300 保持時間 : 12.725
 ベースピーク : 167.25 (879045)

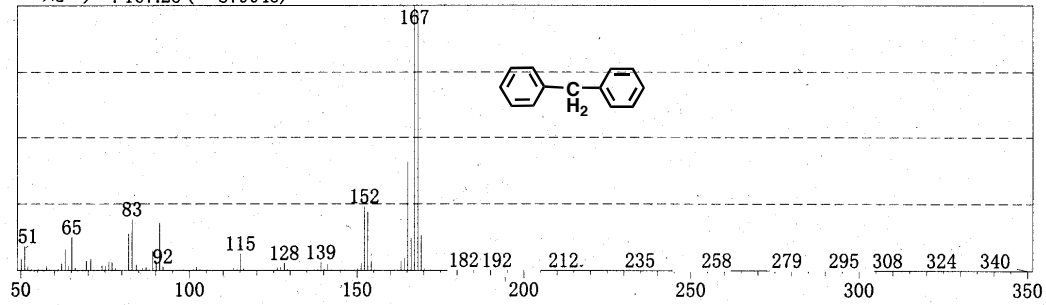
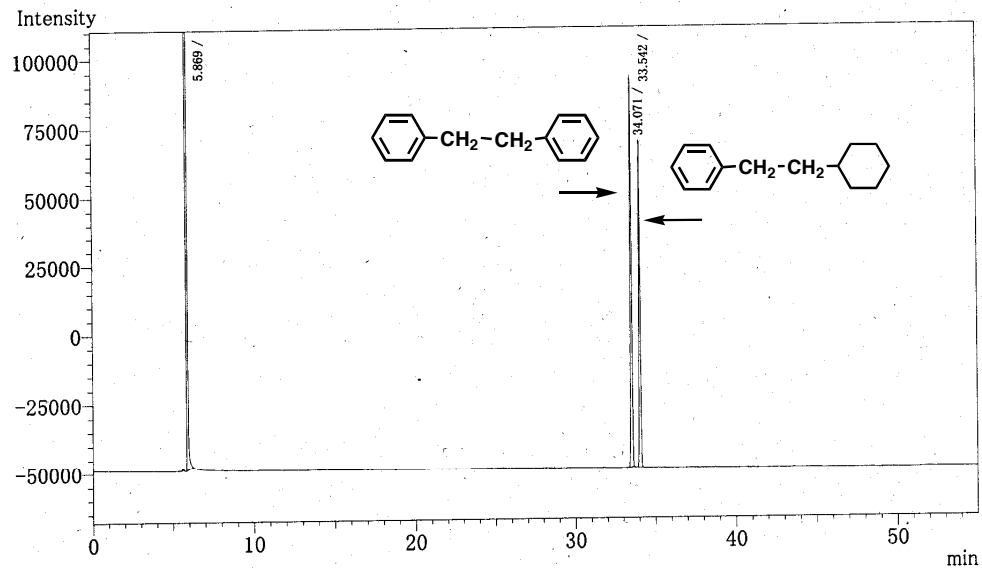


Fig S15: Reduction of diphenylmethane by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

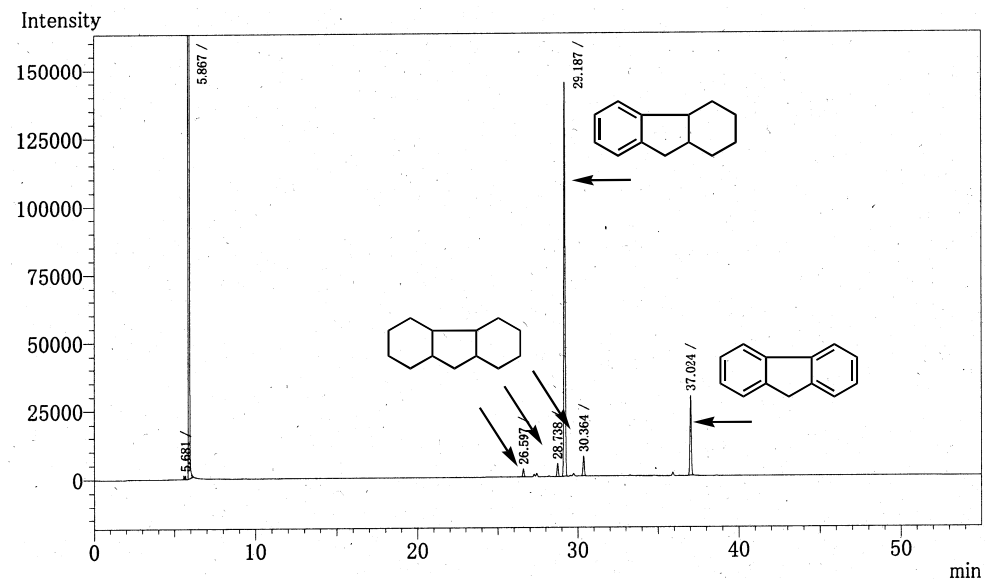
GC of Table 3: Entry 3



ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク	ID#	化合物名
1	5.869	98461326	38507850	98.472				
2	33.542	841038	141767	0.841				
3	34.071	687027	118347	0.687				
合計		99989391	38767964					

Fig S16: Reduction of diphenylethane by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

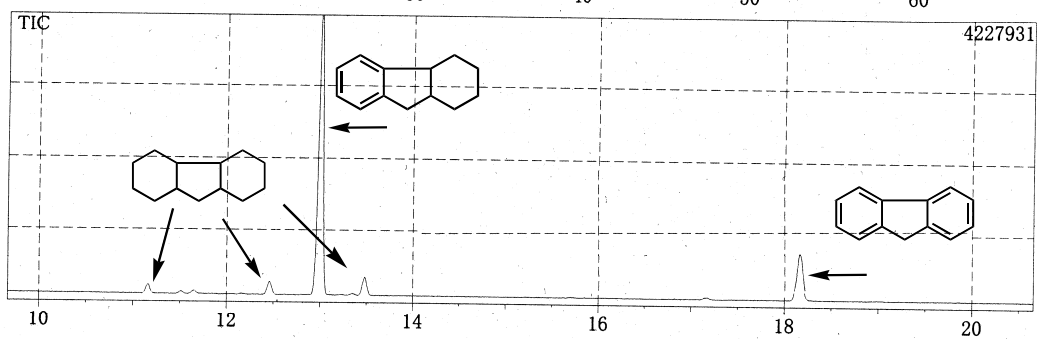
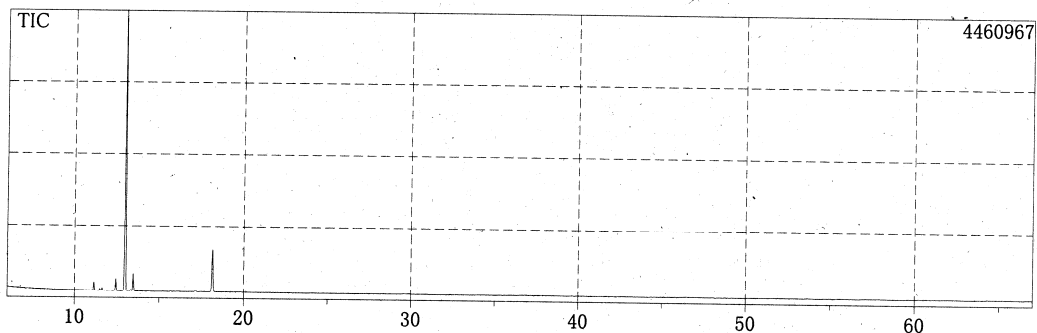
GC of Table 3: Entry 4



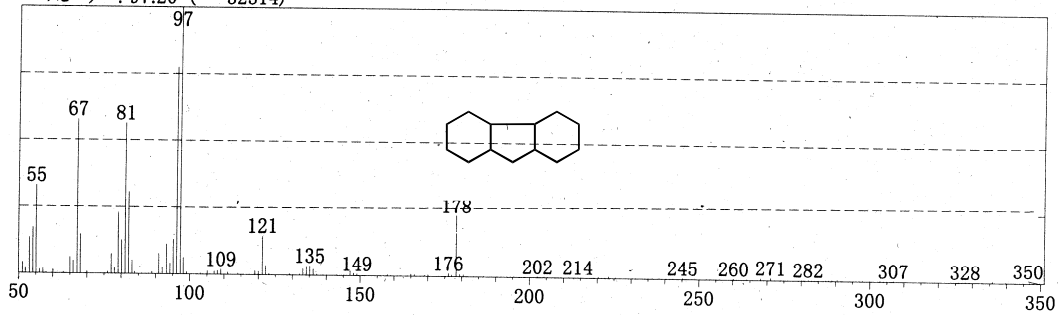
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク	ID#	化合物名
1	5.681	4145	1254	0.004				
2	5.867	105278624	40127895	98.990		V		
3	26.597	15775	2878	0.015				
4	28.738	27323	4742	0.026				
5	29.187	815027	144145	0.766				
6	30.364	41243	7084	0.039				
7	37.024	170628	28855	0.160				
合計		106352765	40316853					

Fig S17: Reduction of fluorene by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

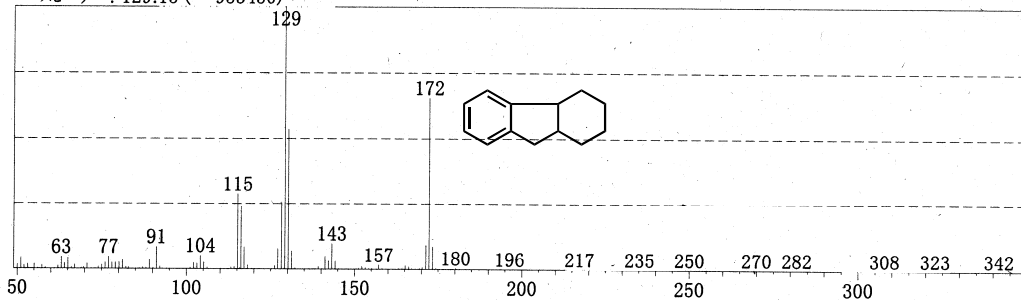
GC Mass of Table 3: Entry 4



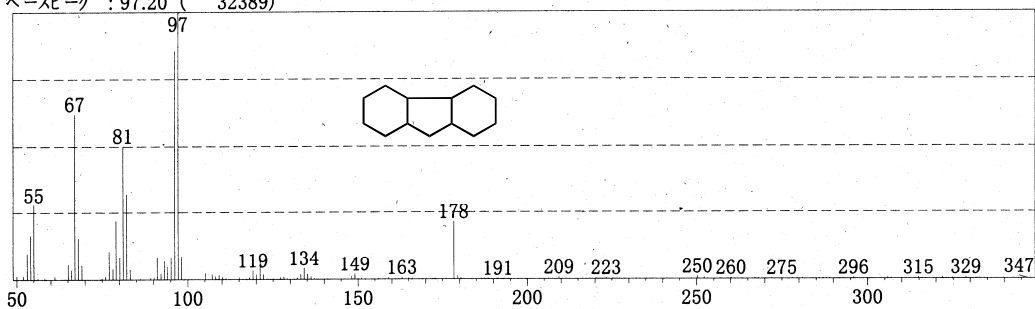
スキャン番号 : 776 バックグラウンド : 805
ピーク数 : 174 保持時間 : 12.458
ベースピーク : 97.20 (32314)



スキャン番号 : 842 バックグラウンド : 855
ピーク数 : 219 保持時間 : 13.008
ベースピーク : 129.15 (953450)



スキャン番号 : 898 バックグラウンド : 894
ピーク数 : 188 保持時間 : 13.475
ベースピーク : 97.20 (32389)



スキャン番号 : 1462 バックグラウンド : 1446
ピーク数 : 191 保持時間 : 18.175
ベースピーク : 166.20 (179533)

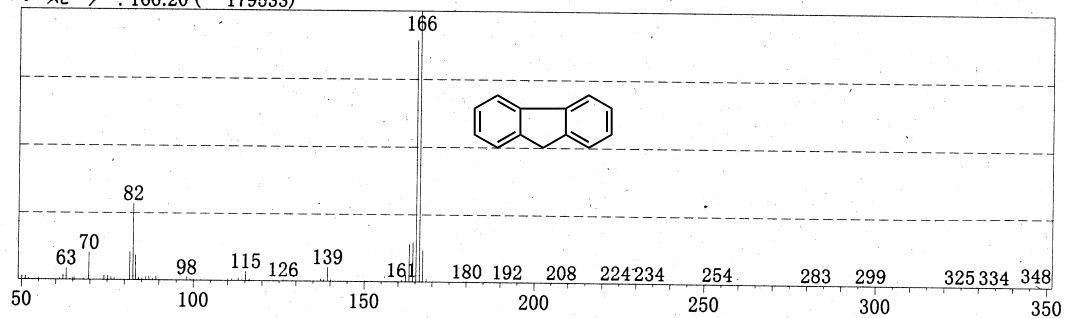
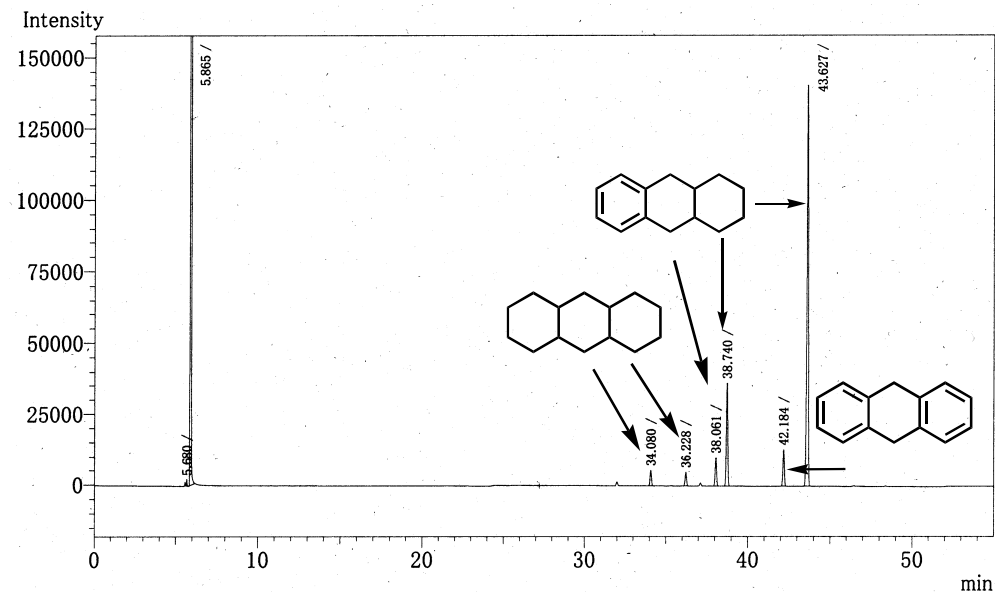


Fig S18: Reduction of fluorene by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

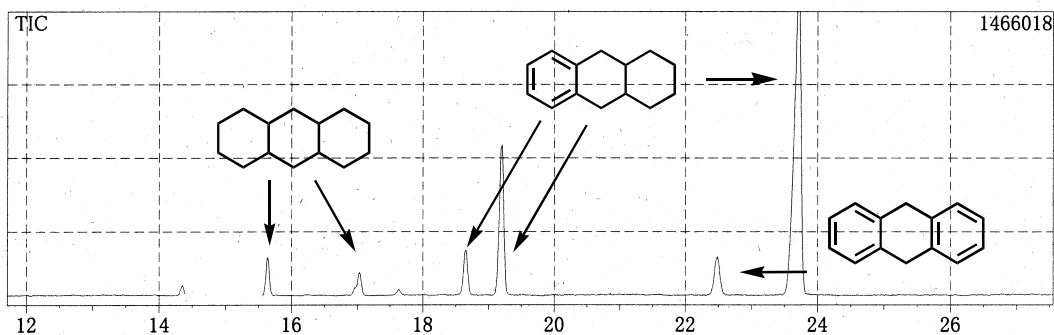
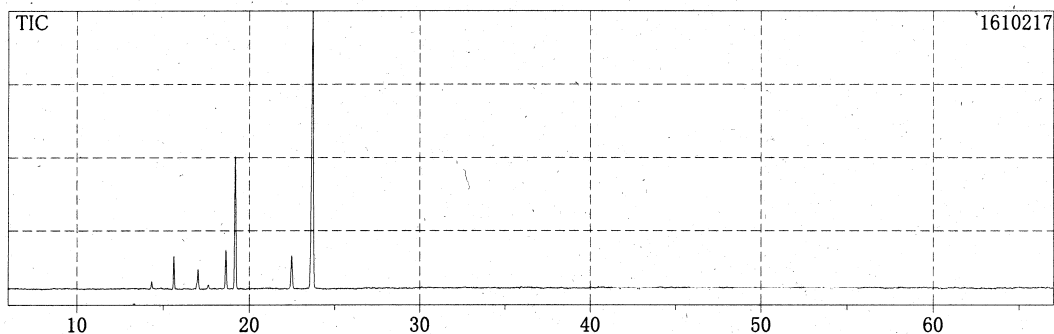
GC of Table 3: Entry 4



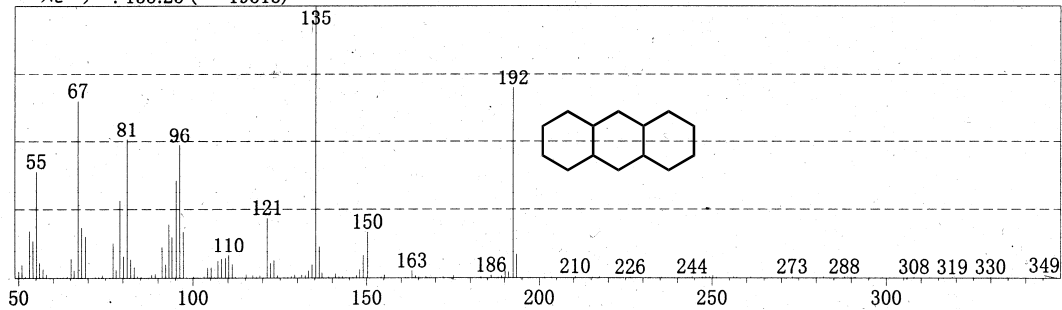
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク ID#	化合物名
1	5.680	5634	2172	0.005		V	
2	5.865	105666485	39692471	98.787			
3	34.080	32543	5343	0.030			
4	36.228	29600	4766	0.028			
5	38.061	61334	10096	0.057			
6	38.740	217846	36442	0.204			
7	42.184	78012	12872	0.073			
8	43.627	872330	139997	0.816			
合計		106963784	39904159				

Fig S19: Reduction of 9,10-dihydroanthracene by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

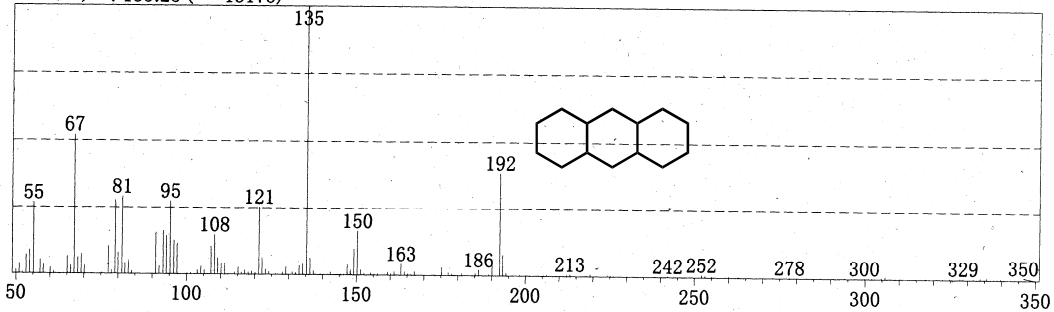
GC Mass of Table 3: Entry 4



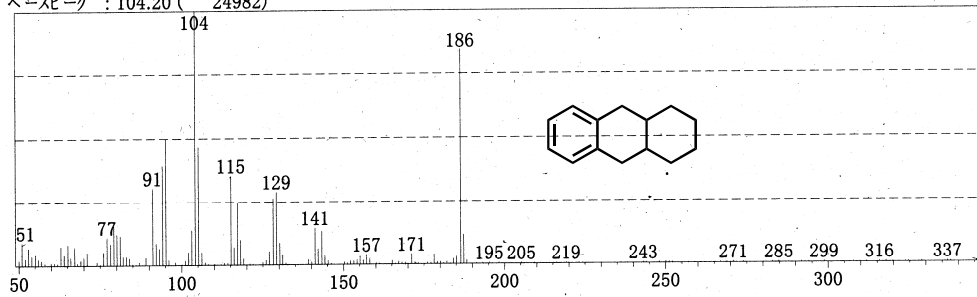
スキャン番号 : 1156 バックグラウンド : 1228
 ピーク数 : 178 保持時間 : 15.625
 ベースピーク : 135.25 (19513)



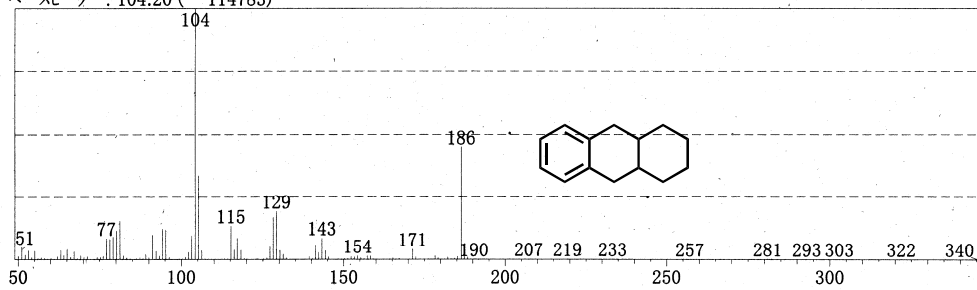
スキャン番号 : 1323 バックグラウンド : 1368
 ピーク数 : 182 保持時間 : 17.017
 ベースピーク : 135.25 (13173)



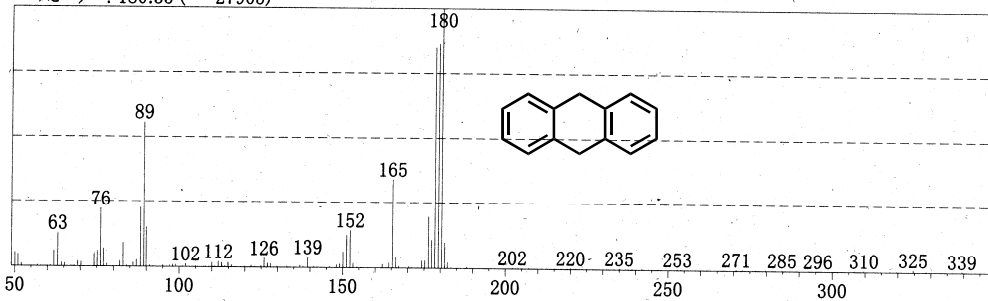
スキャン番号 : 1518 バックグラウンド : 1541
ピーク数 : 208 保持時間 : 18.642
ベースピーク : 104.20 (24982)



スキャン番号 : 1582 バックグラウンド : 1609
ピーク数 : 202 保持時間 : 19.175
ベースピーク : 104.20 (114783)



スキャン番号 : 1978 バックグラウンド : 1995
ピーク数 : 176 保持時間 : 22.475
ベースピーク : 180.35 (27905)



スキャン番号 : 2127 バックグラウンド : 2157
ピーク数 : 211 保持時間 : 23.717
ベースピーク : 158.25 (189733)

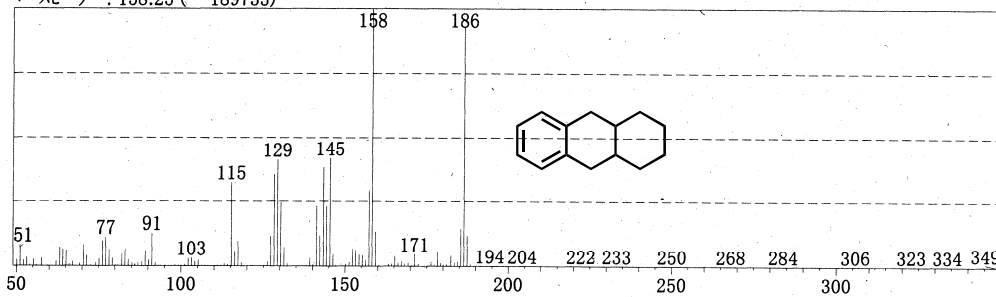


Fig S20: Reduction of 9,10-dihydroanthracene by using Al powder, Pd/C and H₂O at 60°C for 24h.

GC of Table 4: Entry 2

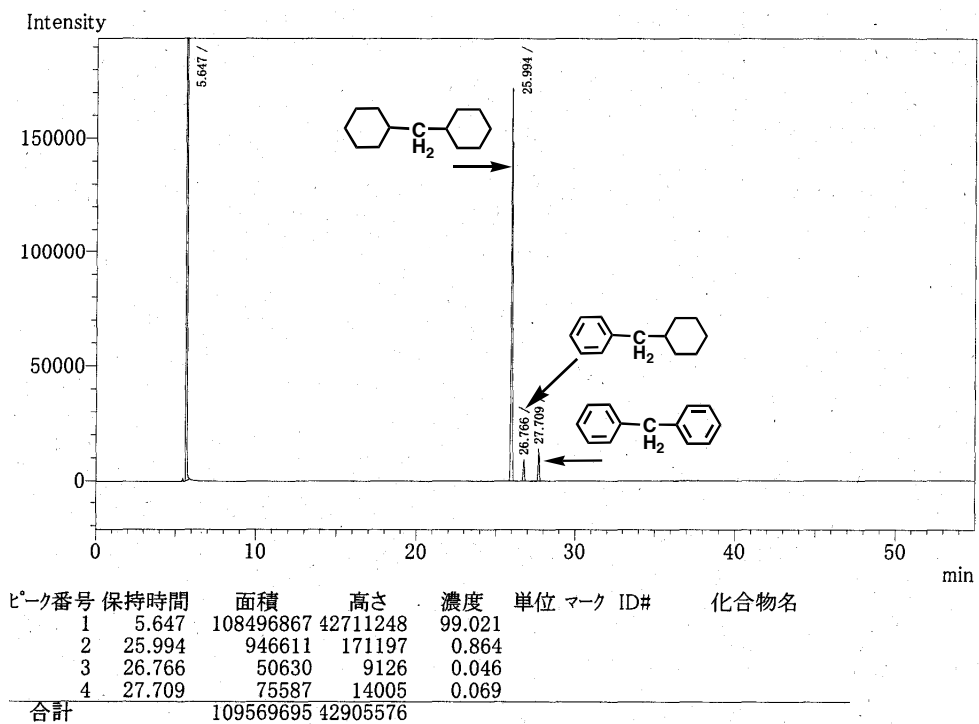
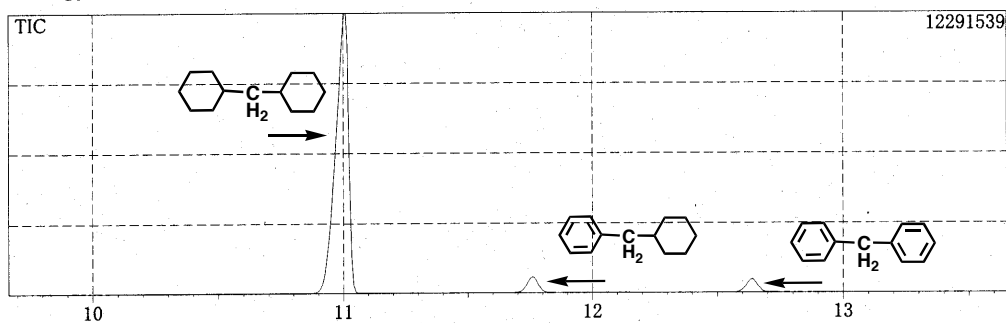
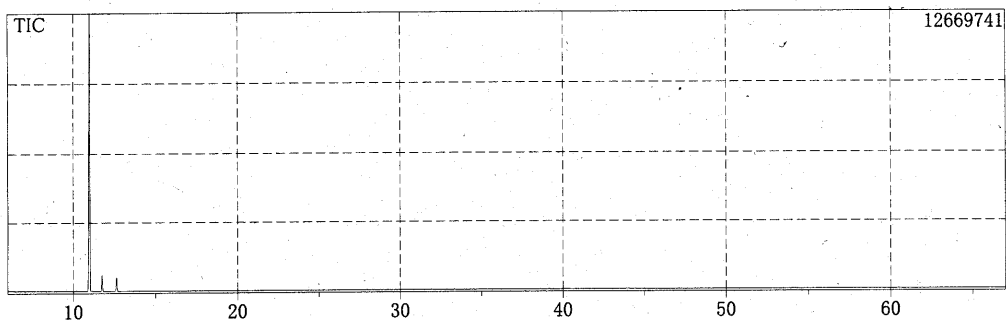
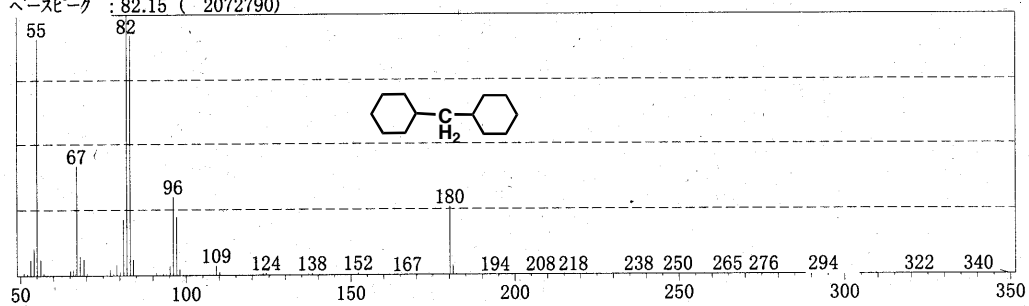


Fig S21: Reduction of diphenylmethane by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

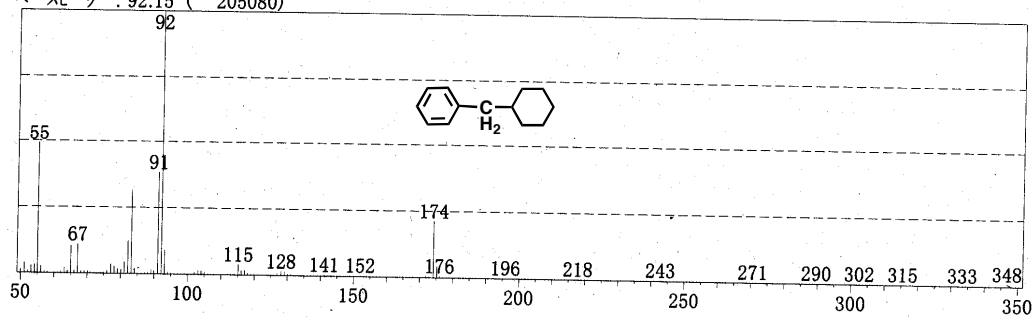
GC Mass of Table 4: Entry 2



スキャン番号 : 600 バックグラウンド : 666
 ピーク数 : 235 保持時間 : 10.992
 ベースピーク : 82.15 (2072790)



スキャン番号 : 693
ピーク数 : 302 保持時間 : 11.767
ベースピーク : 92.15 (205080)



スキャン番号 : 797
ピーク数 : 303 保持時間 : 12.633
ベースピーク : 168.15 (123454)

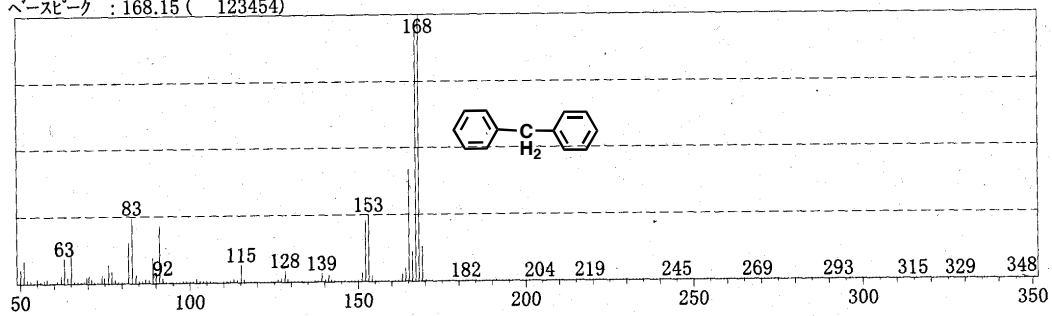
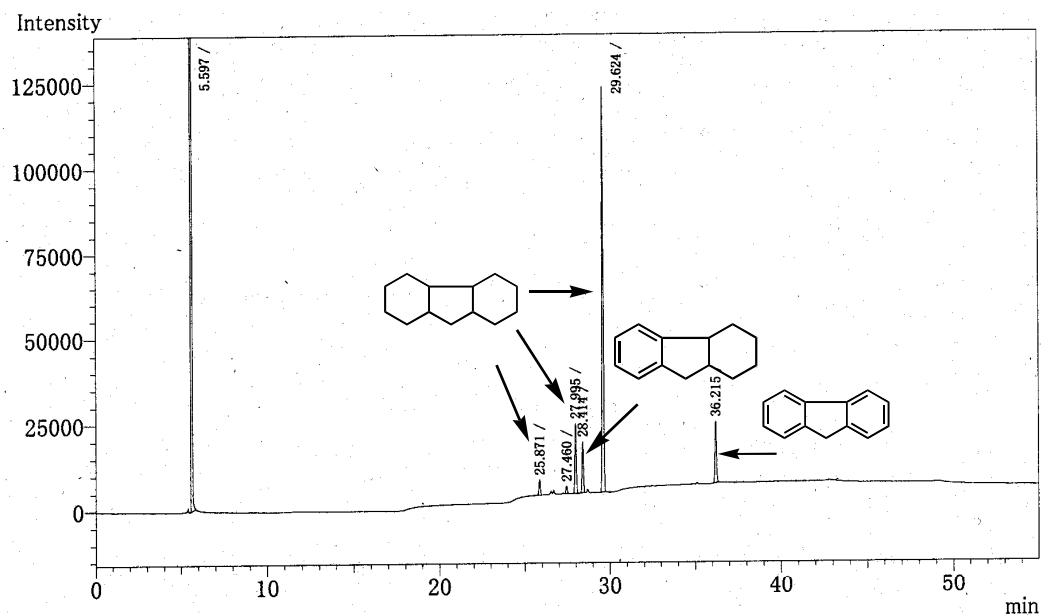


Fig S22: Reduction of diphenylmethane by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

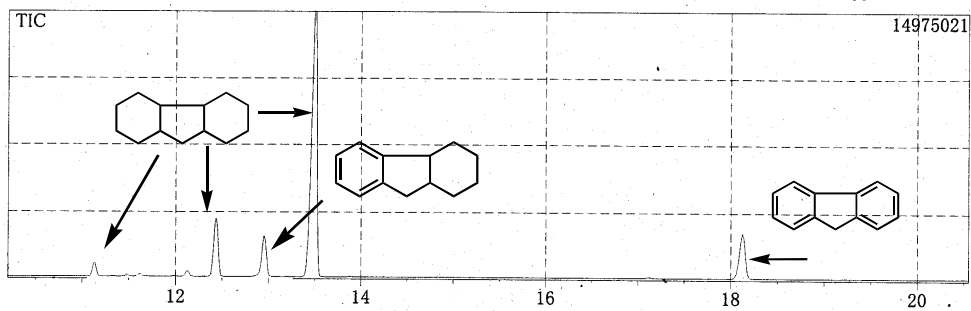
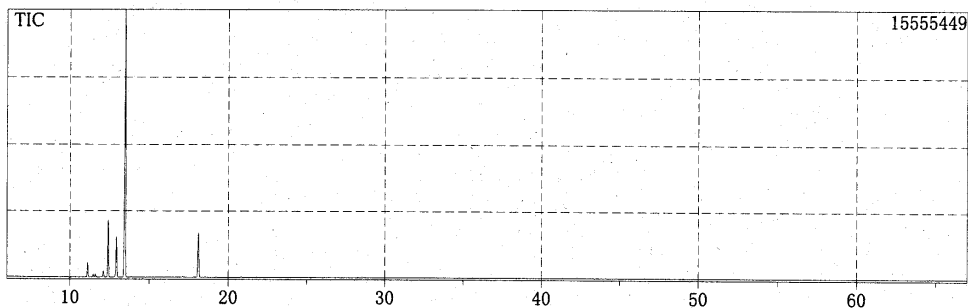
GC of Table 4: Entry 3



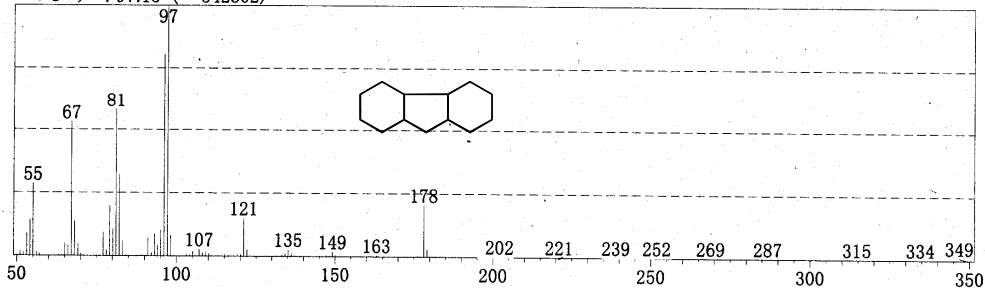
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク ID#	化合物名
1	5.597	106037492	42017212	99.048			
2	25.871	24982	4468	0.023			
3	27.460	11859	2162	0.011			
4	27.995	114605	20208	0.107			
5	28.414	84721	14868	0.079			
6	29.624	675623	118041	0.631			
7	36.215	107327	17754	0.100			
合計		107056609	42194713				

Fig S23: Reduction of fluorene by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

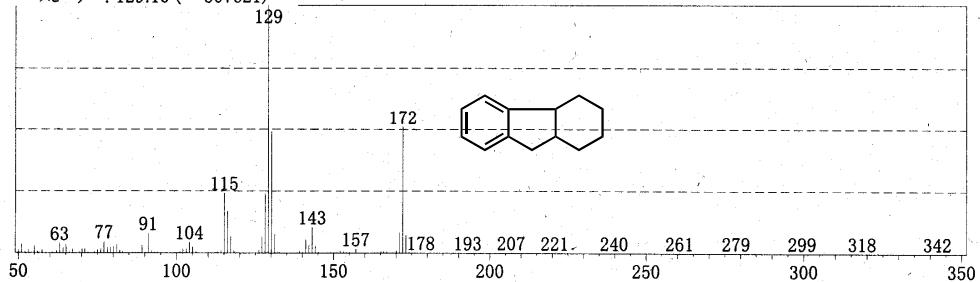
GC Mass of Table 4: Entry 3



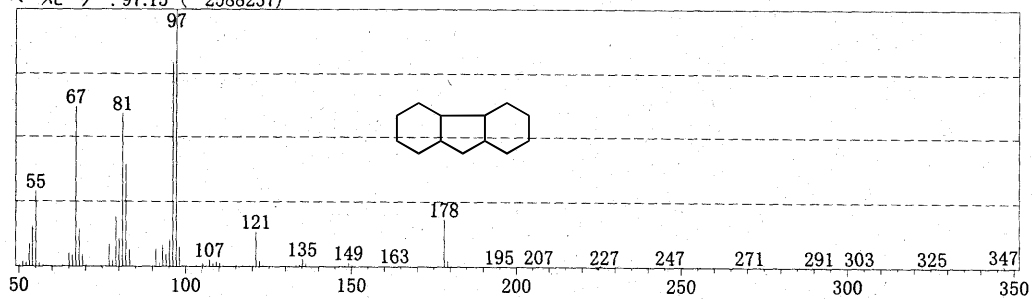
スキャン番号 : 772
 ピーク数 : 302 保持時間 : 12.425
 ベースピーク : 97.15 (542302)



スキャン番号 : 834
 ピーク数 : 302 保持時間 : 12.942
 ベースピーク : 129.10 (507621)



スキャン番号 : 900
ピーク数 : 300 保持時間 : 13.492
ベースピーク : 97.15 (2588237)



スキャン番号 : 1456
ピーク数 : 300 保持時間 : 18.125
ベースピーク : 166.10 (687139)

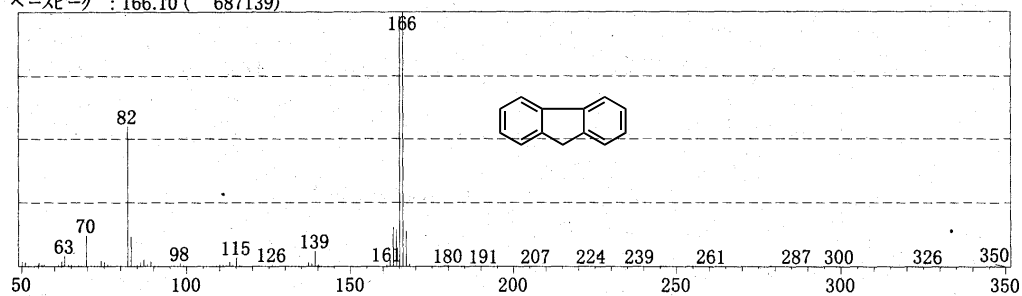
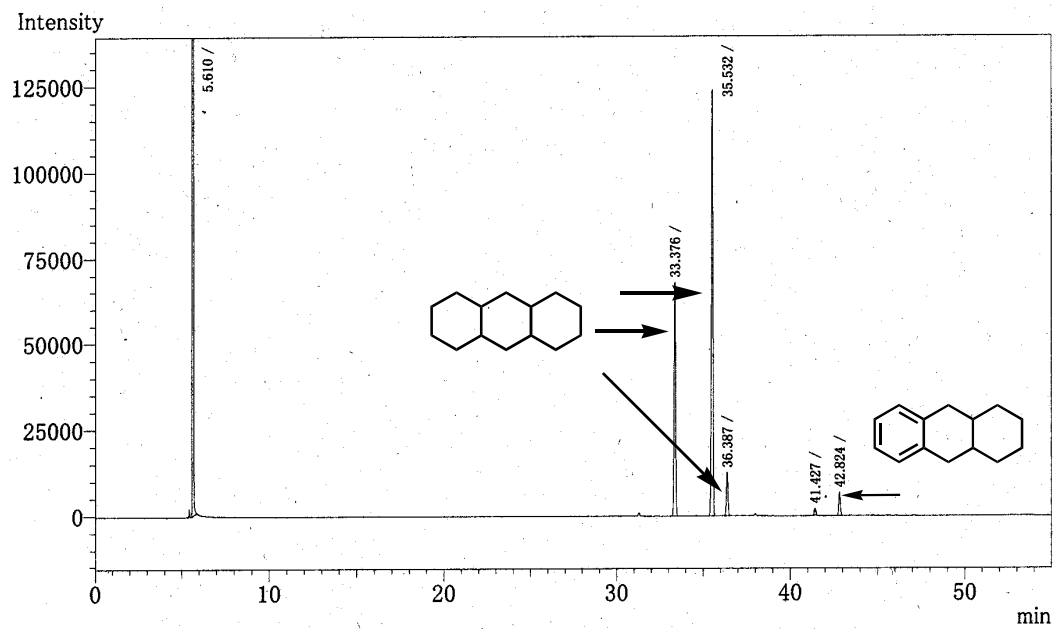


Fig S24: Reduction of fluorene by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

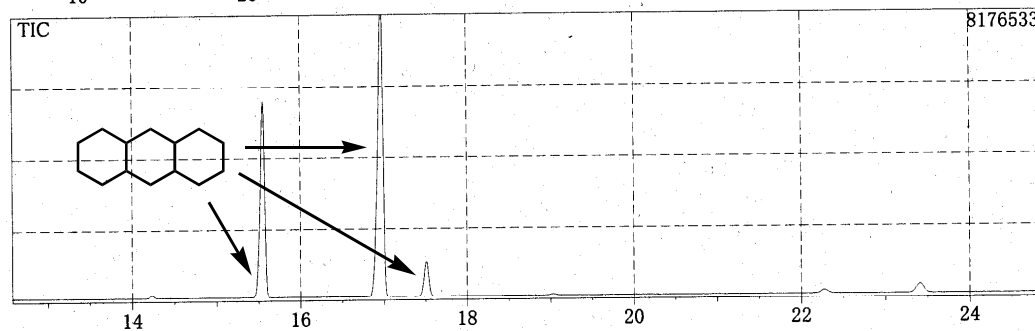
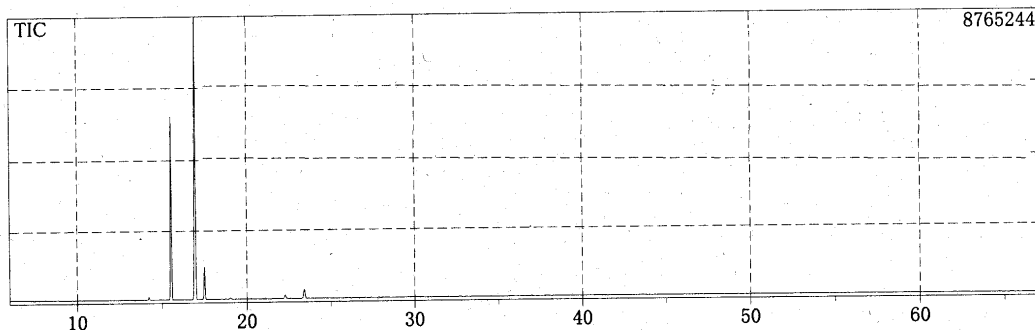
GC of Table 4: Entry 4



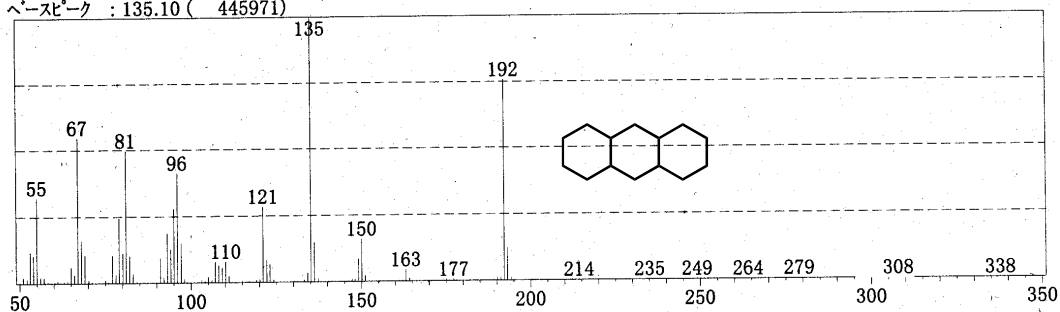
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク ID#	化合物名
1	5.610	113181411	43775664	98.861			
2	33.376	407183	67829	0.356			
3	35.532	765064	123785	0.668			
4	36.387	77147	12645	0.067			
5	41.427	12639	2109	0.011			
6	42.824	41996	6721	0.037			
合計		114485440	43988753				

Fig S25: Reduction of 9,10- dihydroanthracene by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

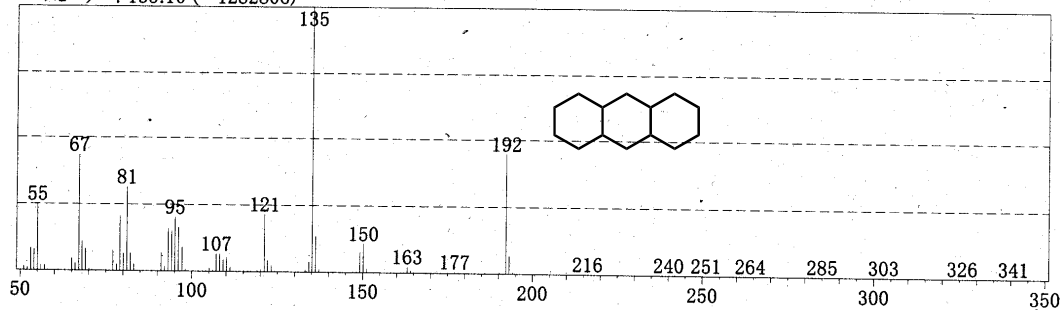
GC Mass of Table 4: Entry 4



スキャン番号 : 1144
 ピーク数 : 301 保持時間 : 15.525
 ベースピーク : 135.10 (445971)



スキャン番号 : 1316
 ピーク数 : 300 保持時間 : 16.958
 ベースピーク : 135.10 (1282806)



スキャン番号 : 1382
 ピーク数 : 301 保持時間 : 17.508
 ベースピーク : 135.10 (164023)

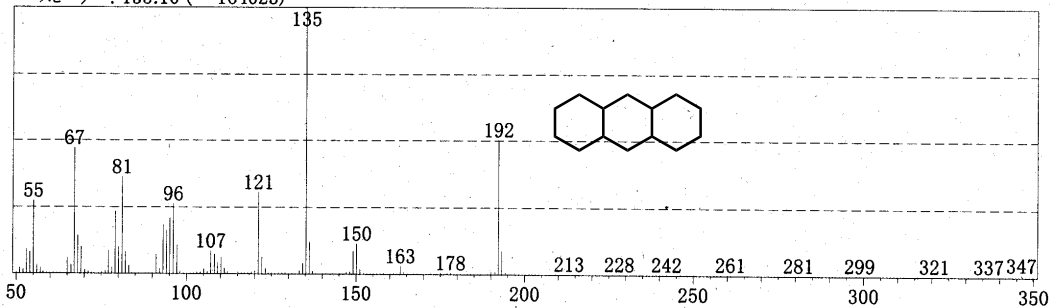
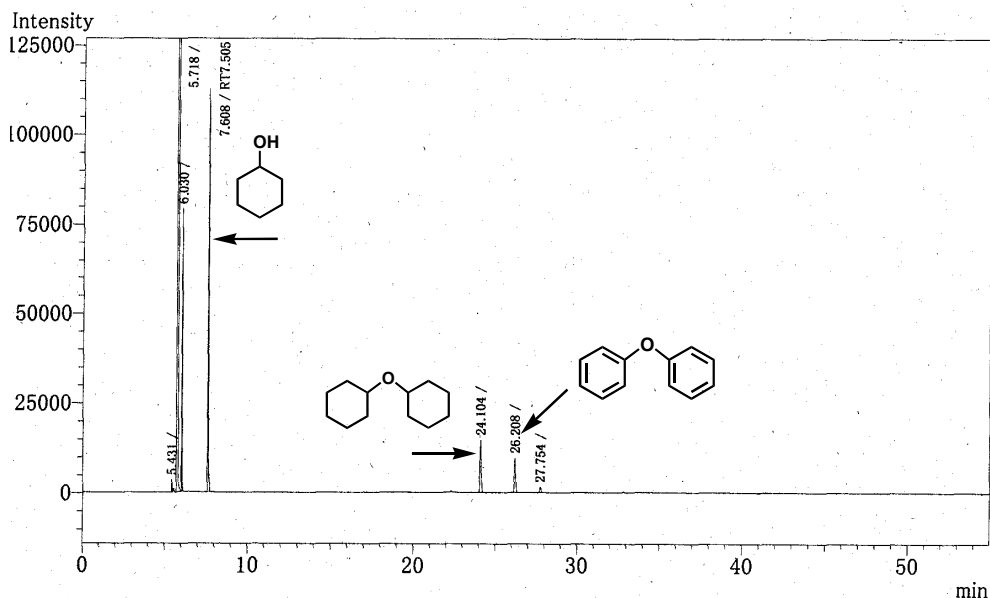


Fig S26: Reduction of 9,10- dihydroanthracene by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

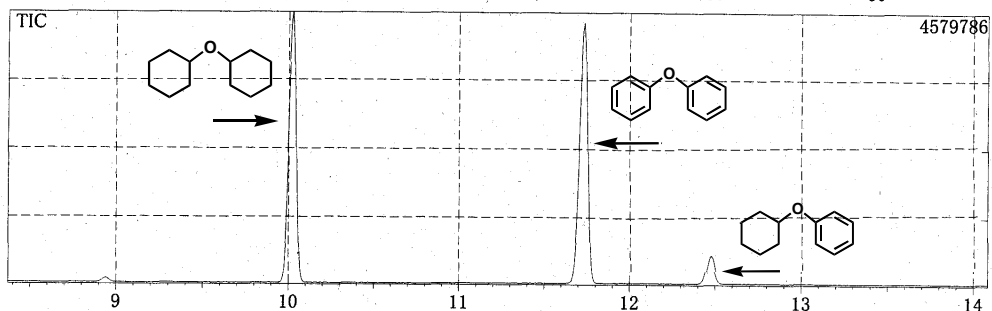
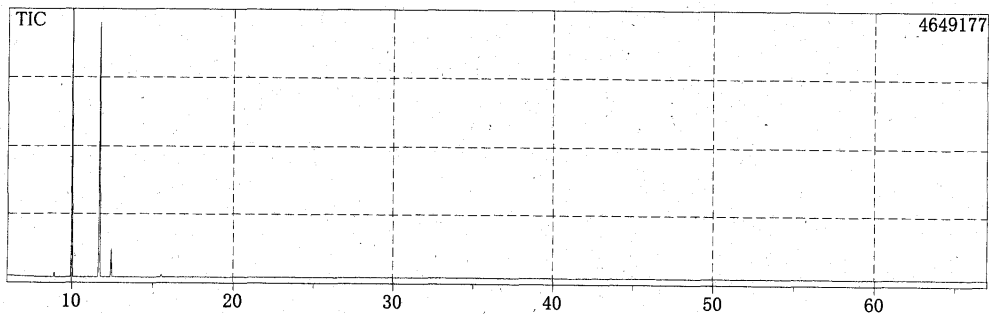
GC of Table 4: Entry 5



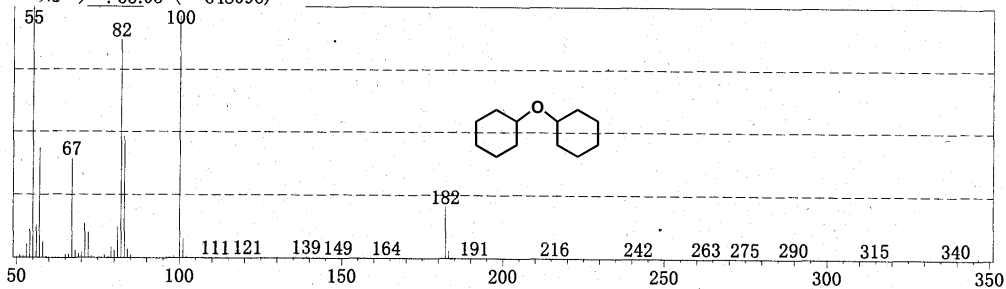
一ク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク ID#	化合物名
1	5.431	6854	3384	0.006			
2	5.718	118810256	45341717	99.545			
3	6.030	144529	77271	0.121		V	
4	7.608	257303	108450	0.216	%	1	RT7.505
5	24.104	76696	14425	0.064			
6	26.208	50167	9372	0.042			
7	27.754	7642	1427	0.006			
合計		119353447	45556046				

Fig S27: Reduction of diphenylether by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

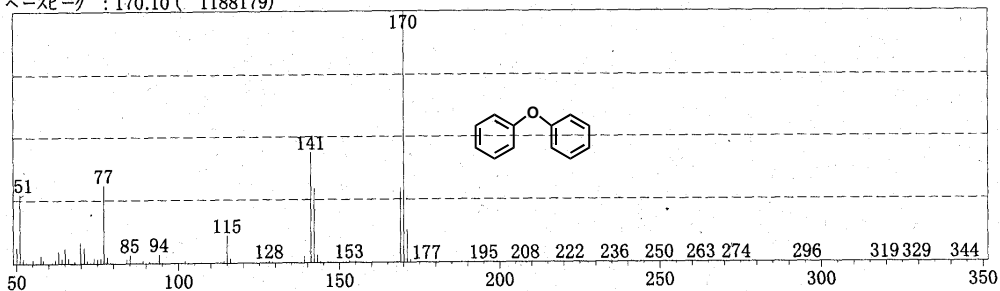
GC Mass of Table 4: Entry 5



スキャン番号 : 482
 ピーク数 : 300 保持時間 : 10.008
 ベースピーク : 55.05 (648096)



スキャン番号 : 689
 ピーク数 : 298 保持時間 : 11.733
 ベースピーク : 170.10 (1188179)



スキャン番号 : 777
 ピーク数 : 301 保持時間 : 12.467
 ベースピーク : 94.00 (274214)

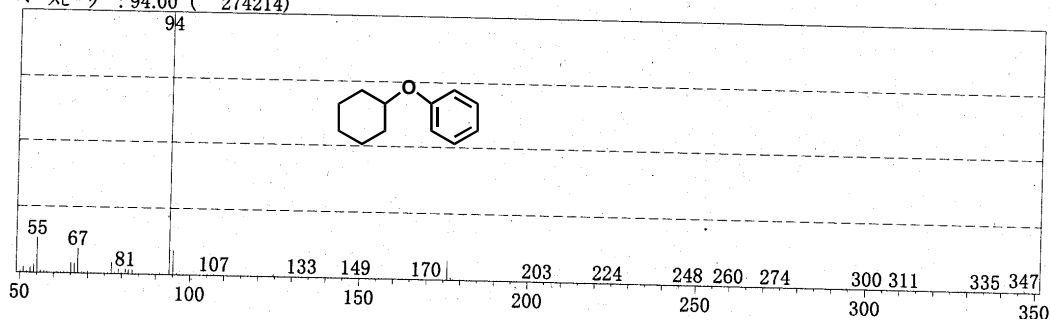
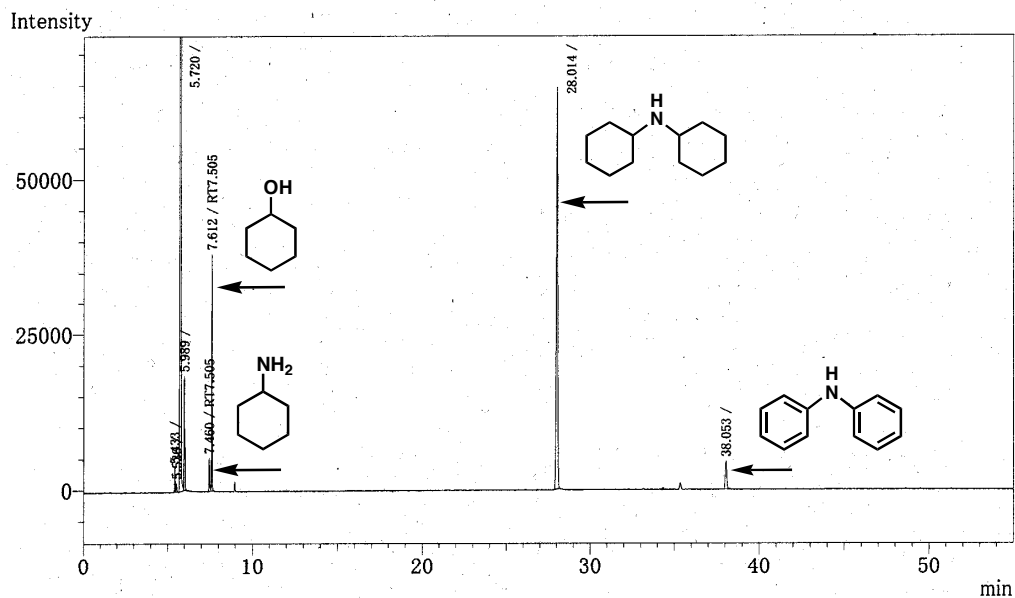


Fig S28: Reduction of diphenylether by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

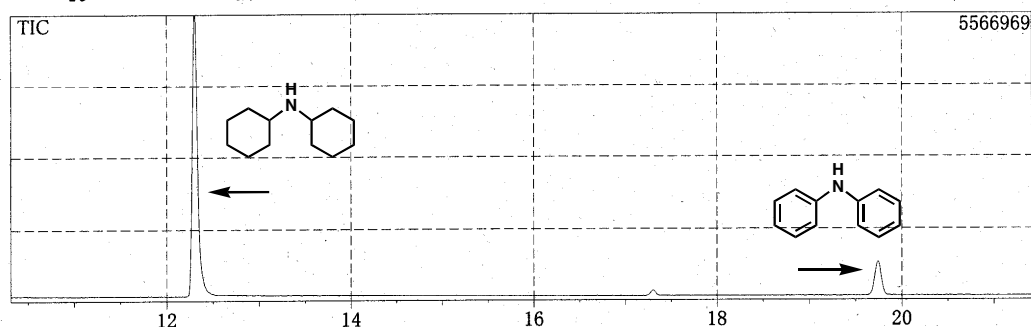
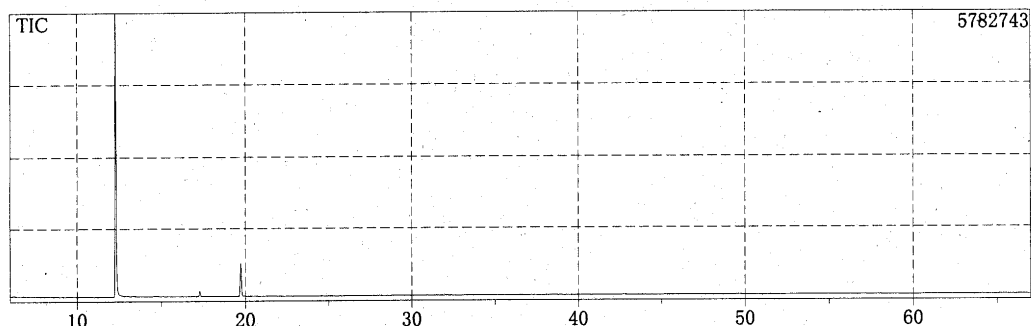
GC of Table 4: Entry 6



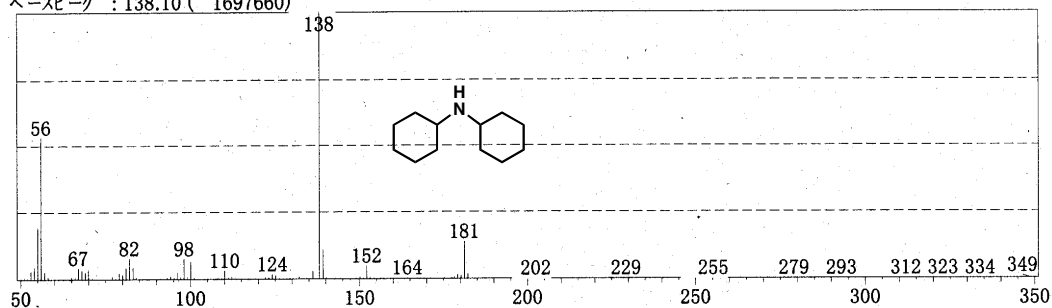
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク	ID#	化合物名
1	5.433	7754	3691	0.007				
2	5.536	4141	1335	0.003		V		
3	5.720	118152778	44665615	99.539				
4	5.989	48357	18004	0.041		V		
5	7.460	14685	5210	0.012	%		1	RT7.505
6	7.612	84341	37563	0.071	%	V	1	RT7.505
7	28.014	361017	64364	0.304				
8	38.053	26836	4440	0.023				
合計		118699909	44800222					

Fig S29: Reduction of diphenylamine by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC Mass of Table 4: Entry 6



スキャン番号 : 759
 ピーク数 : 300 保持時間 : 12.317
 ベースピーク : 138.10 (1697660)



スキャン番号 : 1650
 ピーク数 : 303 保持時間 : 19.742
 ベースピーク : 169.15 (180625)

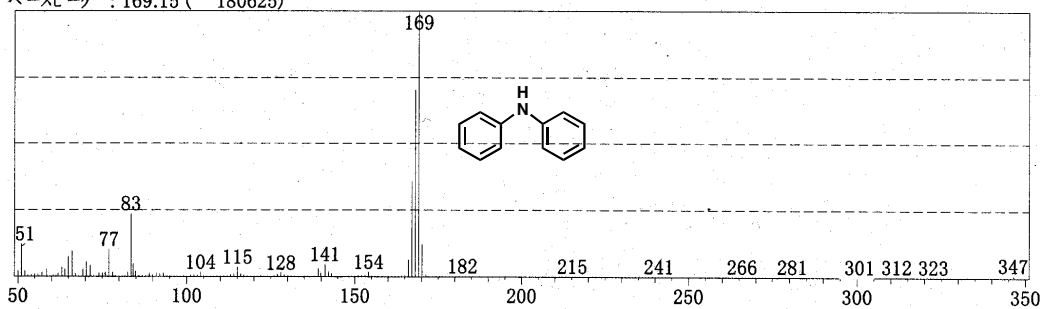


Fig S30: Reduction of diphenylamine by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

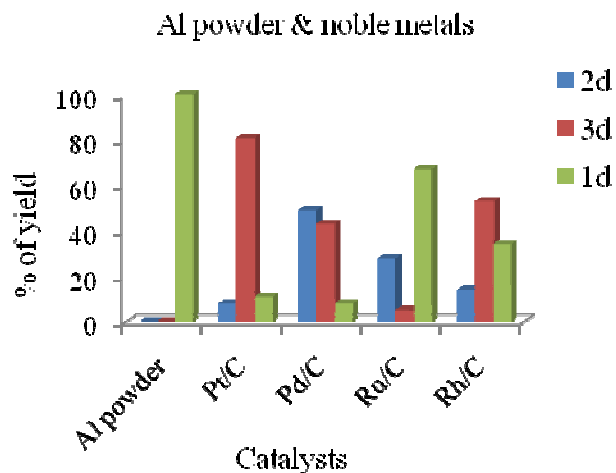


Fig S31: Reduction of fluorene by using Al powder, Pt/C, Pd/C, Ru/C, Rh/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 5: Entry 2

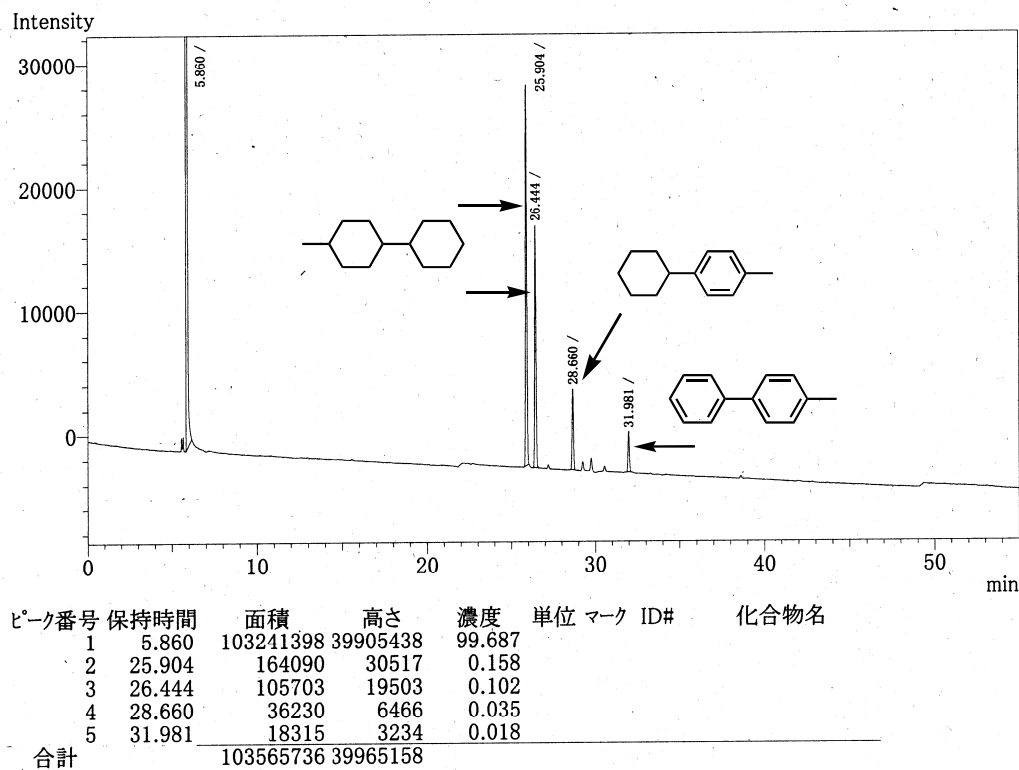
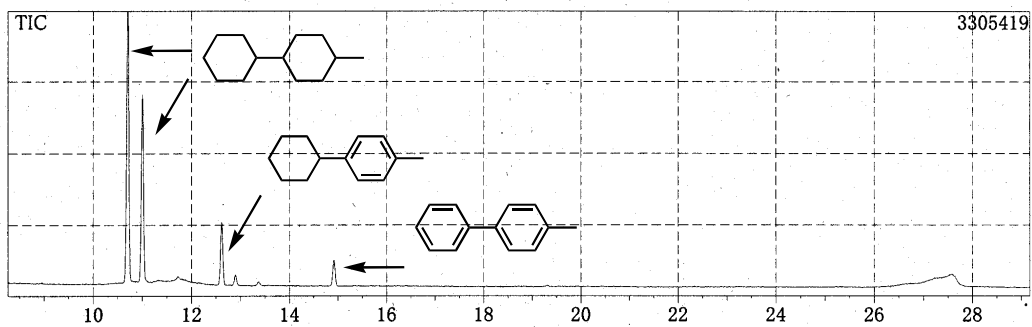
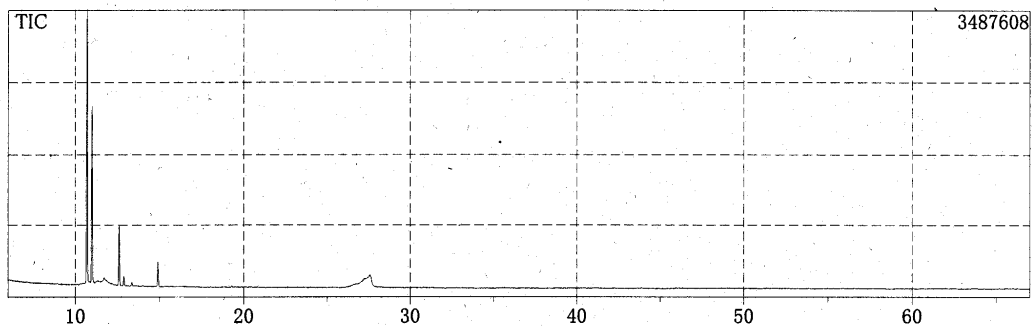
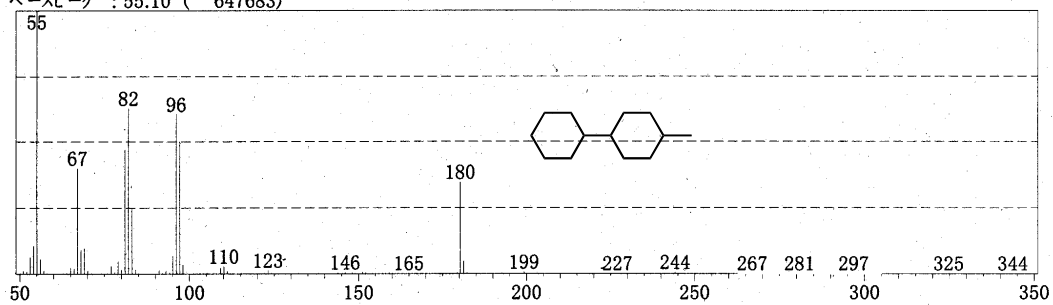


Fig S32: Reduction of 4-methylbiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

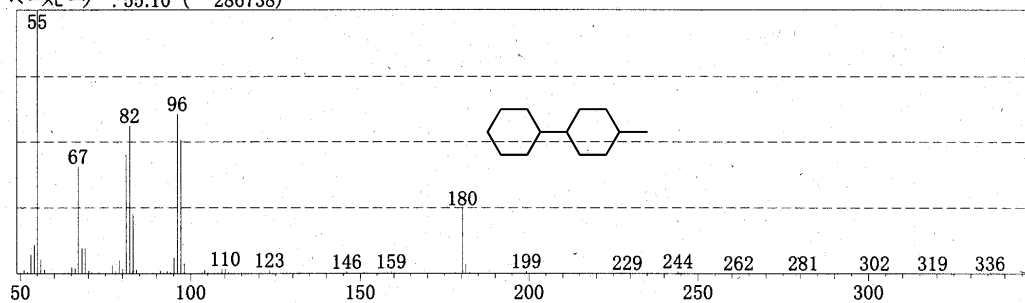
GC Mass of Table 5: Entry 2



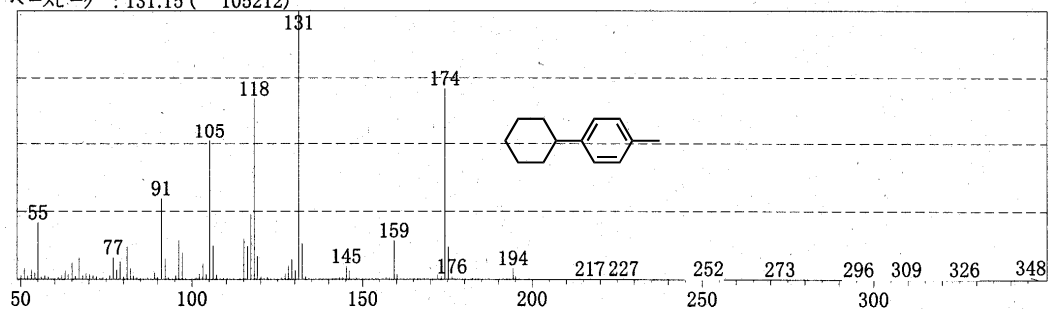
スキャン番号 : 566 バックグラウンド : 1237
 ピーク数 : 218 保持時間 : 10.708
 ベースピーク : 55.10 (647683)



スキャン番号 : 604 バックグラウンド : 966
ピーク数 : 215 保持時間 : 11.025
ベースピーク : 55.10 (286738)



スキャン番号 : 794 バックグラウンド : 1129
ピーク数 : 209 保持時間 : 12.608
ベースピーク : 131.15 (105212)



スキャン番号 : 1069 バックグラウンド : 999
ピーク数 : 188 保持時間 : 14.900
ベースピーク : 168.20 (53887)

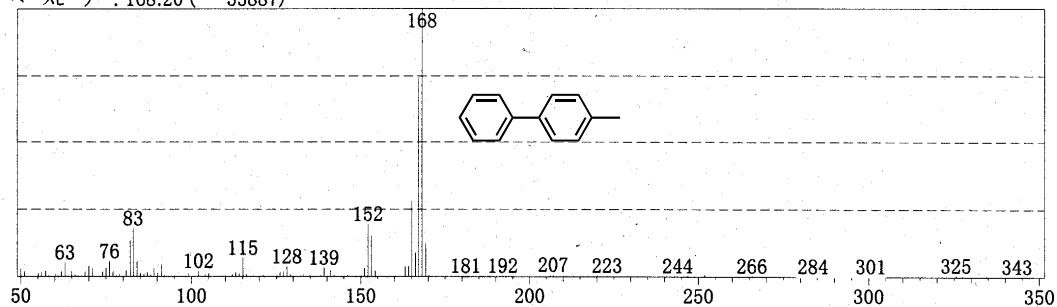
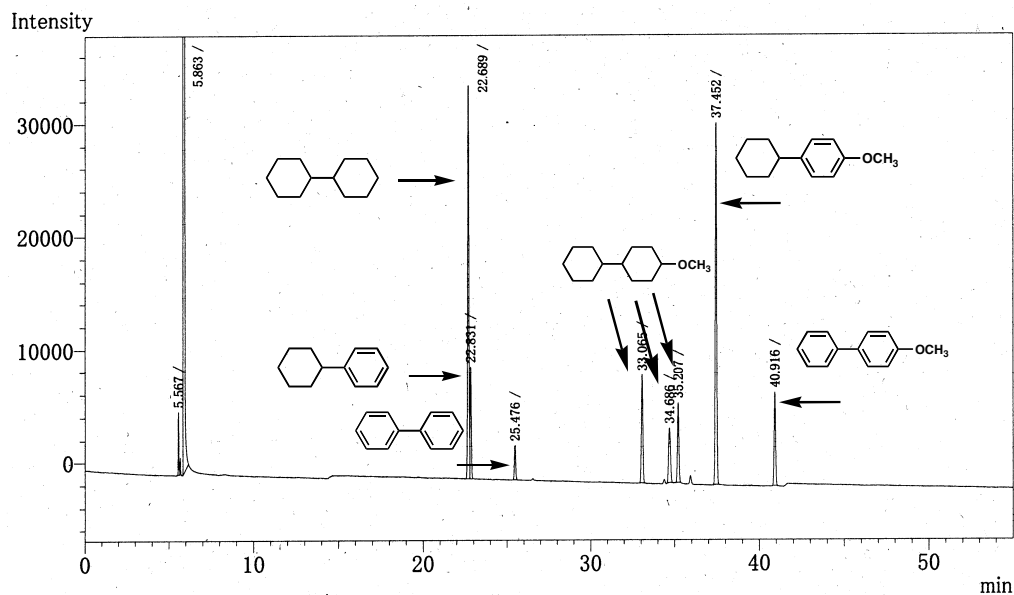


Fig S33: Reduction of 4-methylbiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

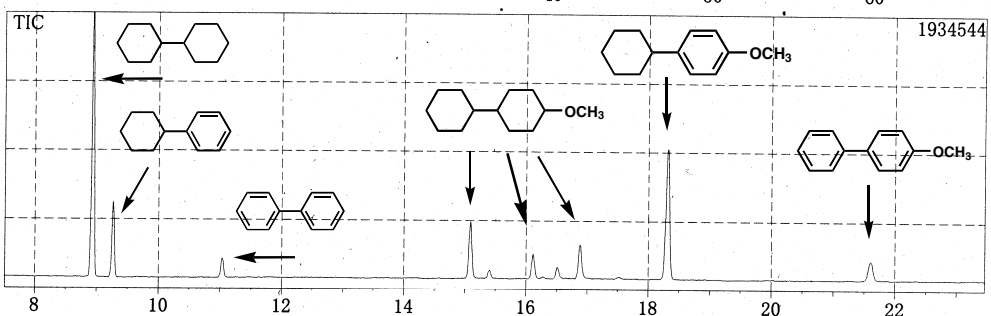
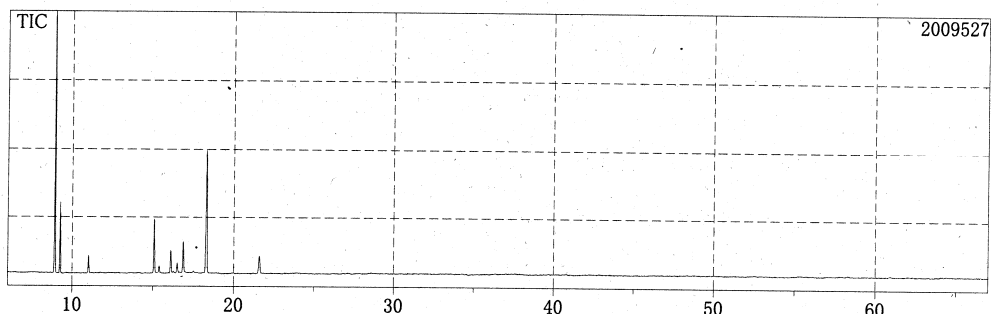
GC of Table 5: Entry 3



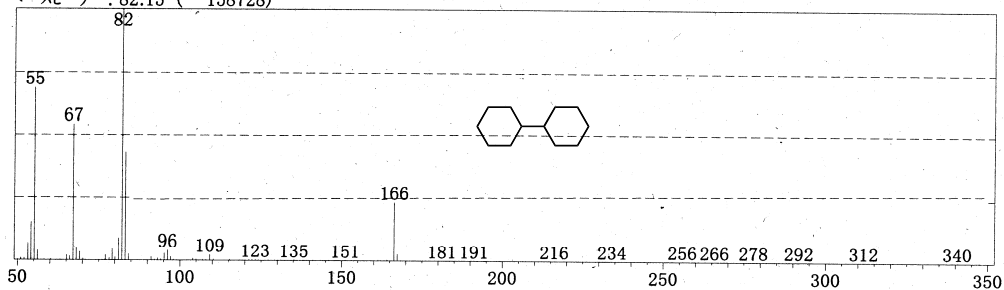
ピーク番号	保持時間	面積	高さ	濃度	単位	マーク	ID#	化合物名
1	5.567	12597	5374	0.012				
2	5.863	102335506	39509033	99.390				
3	22.689	174572	34448	0.170				
4	22.831	48246	9860	0.047		V		
5	25.476	15970	3071	0.016				
6	33.065	58939	9510	0.057				
7	34.686	38694	4858	0.038				
8	35.207	41753	7034	0.041				
9	37.452	187569	31998	0.182				
10	40.916	49454	8224	0.048				
合計		102963300	39623410					

Fig S34: Reduction of 4-methoxybiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

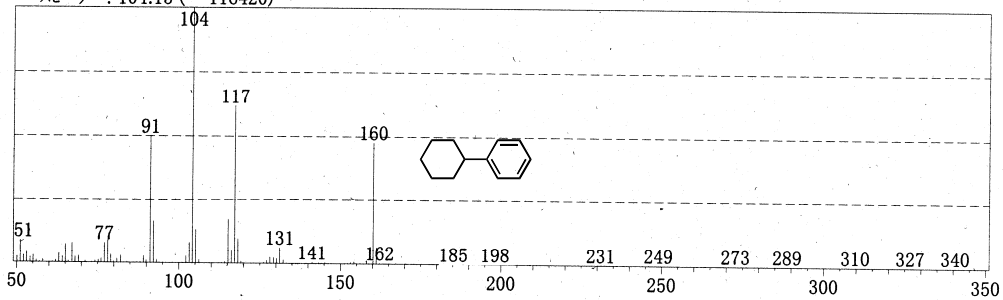
GC Mass of Table 5: Entry 3



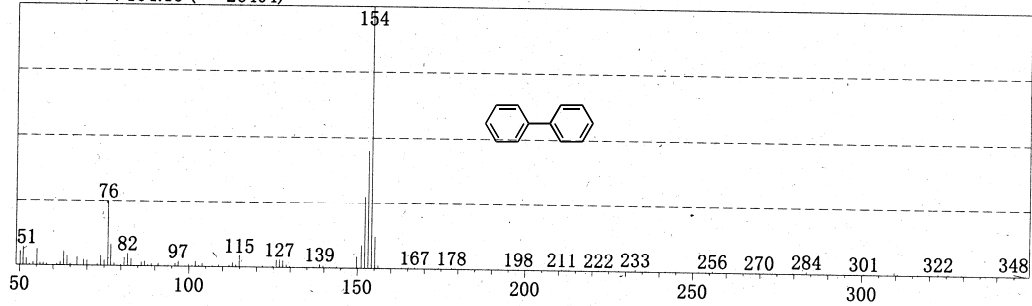
スキャン番号 : 350 バックグラウンド : 1043
 ピーク数 : 195 保持時間 : 8.908
 ベースピーク : 82.15 (158728)



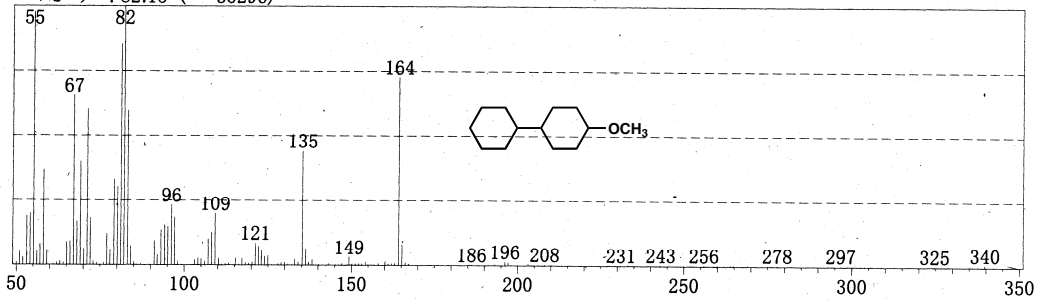
スキャン番号 : 393 バックグラウンド : 1059
 ピーク数 : 177 保持時間 : 9.267
 ベースピーク : 104.15 (116420)



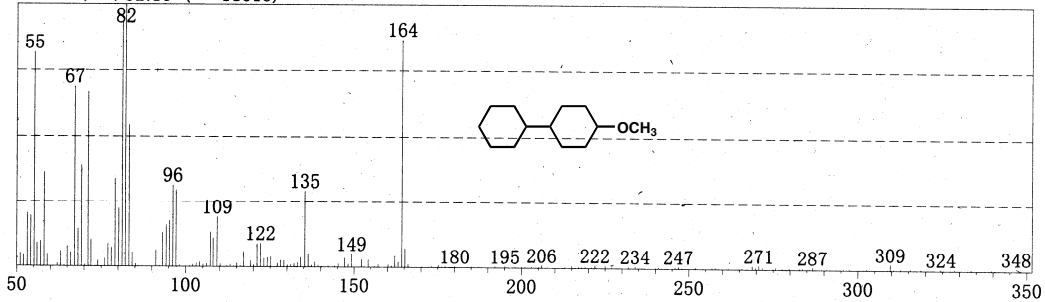
スキャン番号 : 603 バックグラウンド : 980
ピーク数 : 161 保持時間 : 11.017
ベースピーク : 154.15 (26404)



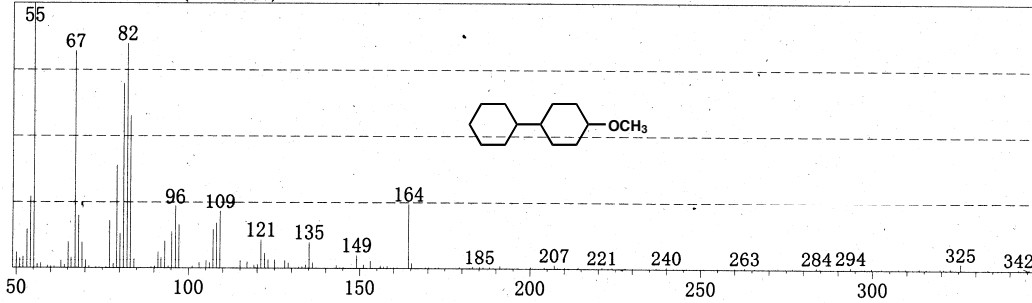
スキャン番号 : 1092 バックグラウンド : 1177
ピーク数 : 207 保持時間 : 15.092
ベースピーク : 82.15 (35296)



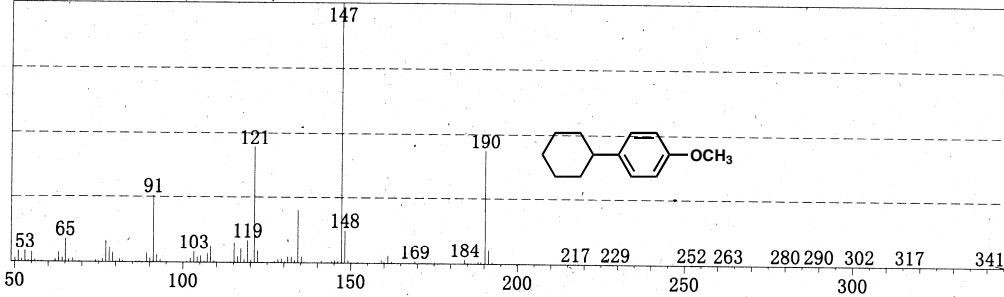
スキャン番号 : 1213 バックグラウンド : 1242
ピーク数 : 187 保持時間 : 16.100
ベースピーク : 82.15 (11515)



スキャン番号 : 1307 バックグラウンド : 1304
ピーク数 : 180 保持時間 : 16.883
ベースピーク : 55.15 (13917)



スキャン番号 : 1480 バックグラウンド : 1497
ピーク数 : 213 保持時間 : 18.325
ベースピーク : 147.20 (224638)



スキャン番号 : 1875 バックグラウンド : 1735
ピーク数 : 198 保持時間 : 21.617
ベースピーク : 184.25 (29787)

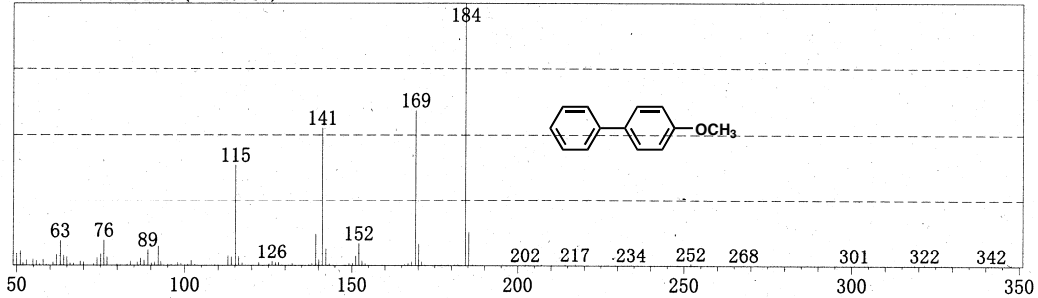


Fig S35: Reduction of 4-methoxybiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

GC of Table 5: Entry 4

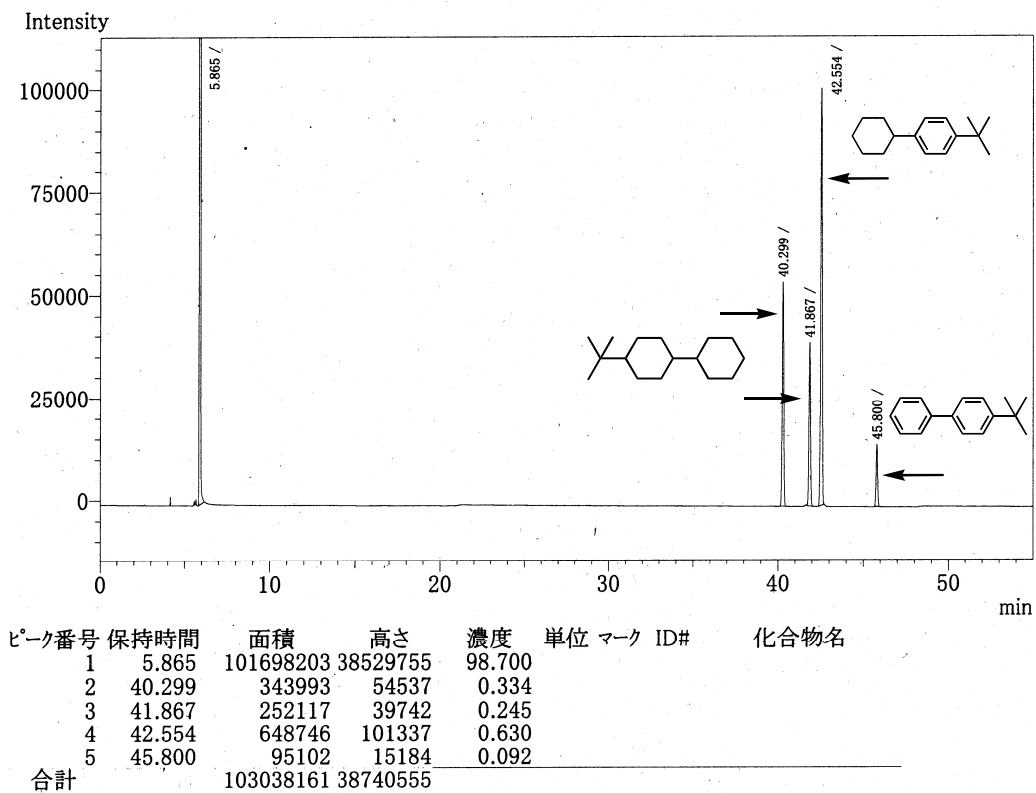
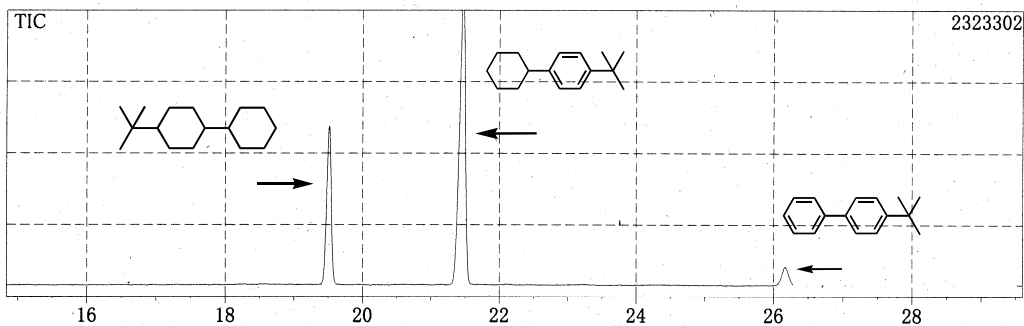
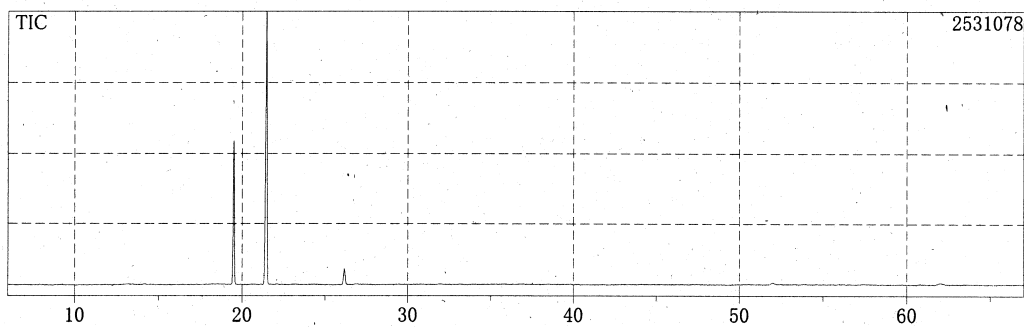


Fig S36: Reduction of 4-*tert*-butylbiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.

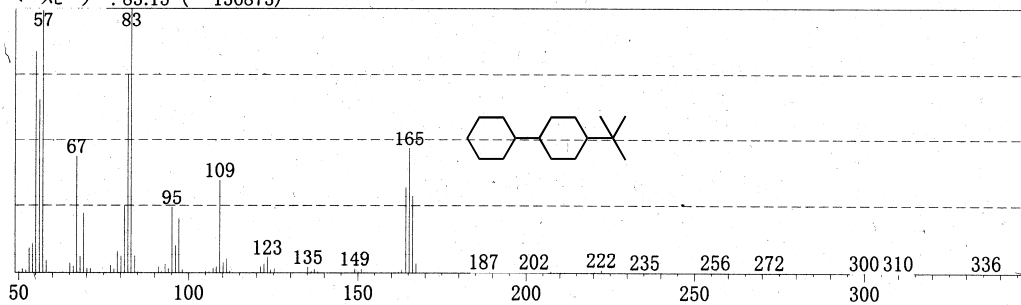
GC Mass of Table 5: Entry 4



スキャン番号 : 1621 バックグラウンド : 1670

ピーク数 : 189 保持時間 : 19.500

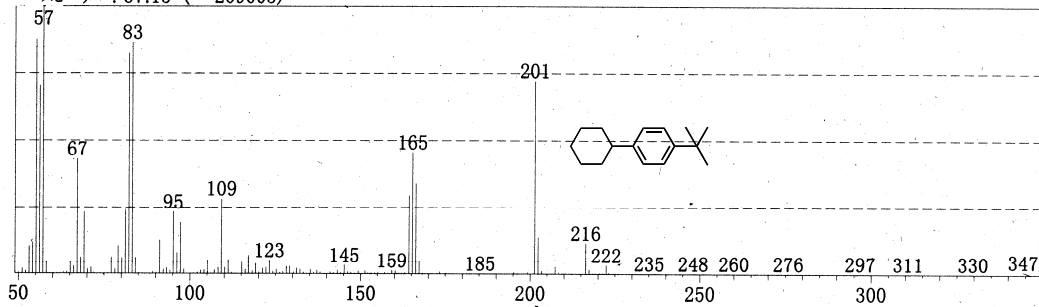
ベースピーク : 83.15 (136873)



スキャン番号 : 1855 バックグラウンド : 1867

ピーク数 : 232 保持時間 : 21.450

ベースピーク : 57.15 (209005)



スキャン番号 : 2423 バックグラウンド : 2399
ピーク数 : 215 保持時間 : 26.183
ベースピーク : 195.30 (37378)

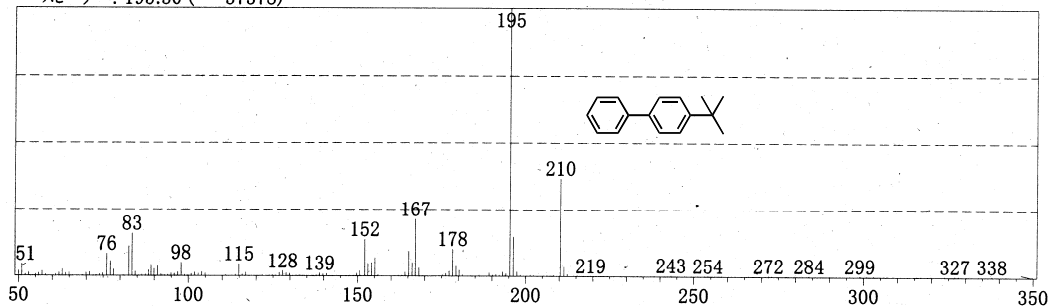


Fig S37: Reduction of 4-*tert*-butylbiphenyl by using Al powder, Pt/C and H₂O at 80°C for 12h.