

ヘキサアザトリナフチレン還元体合成の反応機構

(岡理大院理工¹・茨城大理²) ○大島 貴宏¹・若松 寛¹・藤澤 清史²・東村 秀之¹
 Reaction Mechanism of Hexaazatrinaphthylene Reductant Synthesis (¹Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science, ²College of Science, Ibaraki University) ○ Takahiro Oshima,¹ Kan Wakamatsu,¹ Kiyoshi Fujisawa,² Hideyuki Higashimura¹

Although hexaazatrinaphthylene (HATN) was obtained by the reaction of hexaketocyclohexane (HKC) with 1,2-phenylenediamine (PDA), we have found that the HATN reductant (HATN-H₂) with long wavelength absorption can be synthesized by the reaction at a higher temperature.¹⁾ In this report, we examined the reaction mechanism by experiment and calculation.

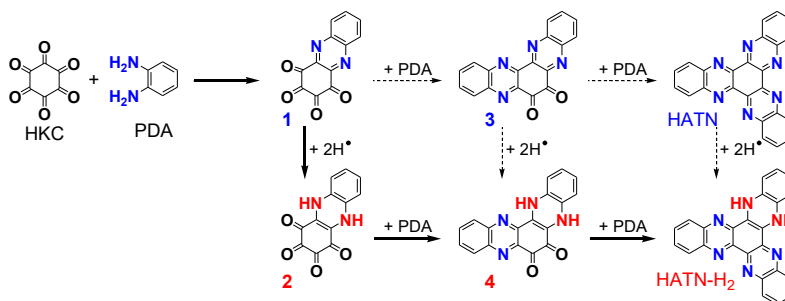
First, the reaction of HKC with PDA only gave HATN-H₂, showing that the reducing agent was PDA. In addition, no reduction of HATN occurred even with excess PDA, indicating that the reaction intermediate was reduced by PDA. Next, the LUMO and electronic energy of each compound in the following scheme were calculated by DFT method. The LUMO levels were in the order of HATN > **3** > **1**, meaning that **1** is the easiest to reduce. The energy changes in reduction steps of **1** → **2**, **3** → **4**, and HATN → HATN-H₂ were compared, and hence, **1** → **2** was the most favorable. From these results, the most likely pathway could be the formation of **1** from HKC and PDA, followed by reduction by PDA to form **2**, which reacts with two molecules of PDA to produce HATN-H₂.

Keywords Hexaazatrinaphthylene Reductant; Hexaketocyclohexane; 1,2-Phenylenediamine; Long wavelength absorption; DFT calculation

ヘキサアザトリナフチレン (HATN) はヘキサケトシクロヘキサン (HKC) と 1,2-フェニレンジアミン (PDA) の反応で得られていたが、当研究室では本反応をより高温で行うことで HATN 還元体 (HATN-H₂) を合成できることを見出している。4 つのイミノ基と 2 つのアミノ基が集積されることで 667 nm の長波長吸収を持つことが特徴である¹⁾。この反応機構の解明のため、実験と計算の両面から検討を行った。

まず、HKCとPDAのみで反応してもHATN-H₂が得られたことから、還元剤はPDAと考えられる。またHATNに過剰のPDAを反応させても、還元体は全く得られなかったことから、反応中間体が還元されていると思われる。

次に、下式に示す **1**、**3**、HATN の LUMO 準位と電子エネルギーを DFT 計算で求めた。LUMO 準位は HATN > **3** > **1** の順に低くなり、**1** が最も還元されやすくなることが分かった。また **1** → **2**、**3** → **4**、HATN → HATN-H₂ のエネルギー変化を比較したところ、**1** → **2** が最も有利なことが判明した。以上から、HKC と PDA から **1** を形成し、PDA で還元されて **2** が得られ、PDA と反応して **4** そして HATN-H₂ が生成する経路が最も有力であると考えられる。



- 1) 大島貴宏、若松寛、藤澤清史、東村秀之、日本化学会第 102 春季年会, P3-2vn-49 (2023).