

4-ジメチルアミノ-3-トリフルオロアセチルキノリンと各種求核試薬との芳香族求核置換反応に関する計算化学的検討

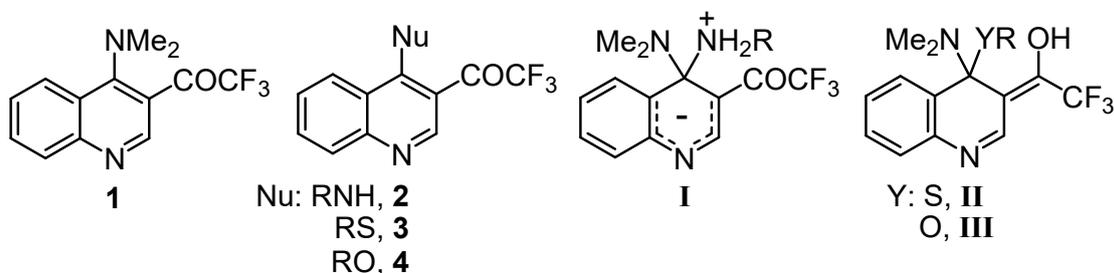
(神戸大院工) 太田 規央・中川 爽馬・○神鳥 安啓・岡田 悦治
 Computational Study for the Aromatic Nucleophilic Substitution of 4-Dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline with Various Nucleophiles (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) Norio Ota, Souma Nakagawa, ○Yasuhiro Kamitori, Etsuji Okada

The aromatic nucleophilic substitution of 4-dimethylamino-3-trifluoroacetylquinoline **1** with amines, thiols, and alcohols are elucidated on the basis of DFT calculations. Our calculation results suggest that the reaction of **1** with amines giving *N-N* exchanged products **2** occurs via Meisenheimer type adducts **I** whereas the ones with thiols and alcohols proceed via the enol type adducts **II** and **III** to afford *N-S* and *N-O* exchanged products **3** and **4**, respectively. It is also clarified that the conditions required for the successful substitution are not controlled by the activation energies on these processes, but by the energy changes on the processes from **1** to each intermediate, **I**, **II**, and **III**.

Keywords : Aromatic Nucleophilic Substitution; 3-Trifluoroacetylquinolines; Meisenheimer Complexes; DFT Calculations; C-PCM Model

我々は、これまでの研究において4-ジメチルアミノ-3-トリフルオロアセチルキノリン (**1**) がアミン類、チオール類、アルコール類と容易に芳香族求核置換反応を起こし、高収率で対応する置換体 **2**~**4** を与えることを見出している¹⁾。今回、これらの反応について C-PCM モデルを用いた DFT 計算 (RB3LYP/6-31G*) による解析を行った結果、興味ある知見が得られたので報告する。

解析結果から **1** とアミン類との反応は、マイゼンハイマー型付加体 (**I**) を経由して対応する *N-N* 交換体 (**2**) を与えることがわかった。これに対し、チオール類およびアルコール類との反応では、対応するエノール型付加体 (**II** および **III**) を経由して *N-S* および *N-O* 交換体 (**3**, **4**) が生成することも示唆された。また、これらの反応の起こり易さは、本求核置換反応の律速段階である **1** から中間体 **I**~**III** への過程における活性化エネルギーよりも、この過程におけるエネルギー変化量に支配されることが明らかとなった。



1) Etsuji Okada, Mizuki Hatakenaka, Takushi Sakaemura, Naofumi Shimomura, and Takuro Ashida, *Heterocycles*, **2012**, *86*, 1177.