

2, 4-ビス(トリフルオロアセチル)-1-ナフチルアミン類とアミン類との求核的N-N交換反応に関する計算化学的検討

(神戸大院工) 若宮 大生・Anirah Muhammad Shariffudin Teh・太田 規央・○神鳥 安啓・岡田 悦治

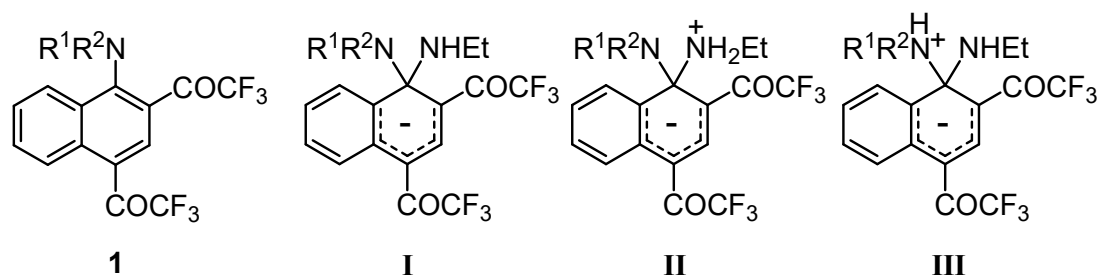
Computational Study for Nucleophilic Nitrogen-Nitrogen Exchange Reaction of 2,4-Bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines with Amines (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) Daiki Wakamiya, Anirah Muhammad Shariffudin Teh, Norio Ota, ○Yasuhiro Kamitori, Etsuji Okada

The aromatic nucleophilic substitution (Nitrogen-Nitrogen exchange reaction) of 2,4-bis(trifluoroacetyl)-1-naphthylamines (**1**) with various amines is elucidated on the basis of DFT calculations. Our calculation results suggest that the reaction path from **1** to the corresponding N-N exchanged products via adduct **II** and subsequent proton migrated intermediate **III** (Path B) requires less energy than that via general Meisenheimer type intermediate **I** (Path A). Our experimental findings¹ that the reactivity of **1** on the substitution depends on the kind of leaving group in descending order of reactivity as dimethylamino > *t*-butylamino > methylamino > amino are consistent with the energy changes on Path B in the corresponding cases.

Keywords : 2,4-Bis(trifluoroacetyl)naphthylamines; Aliphatic Amines; Aromatic Nucleophilic Substitution; DFT Calculations; C-PCM Model

我々は、これまでの研究において 2, 4-ビス(トリフルオロアセチル)-1-ナフチルアミン類 (**1**) が各種アミン類と容易に芳香族求核置換反応 (N-N交換反応) を起こし、高収率で対応するN-N交換体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。

解析結果からジメチルアミノ体 **1** ($R^1R^2N = Me_2N$) とエチルアミンとの反応は、一般のマイゼンハイマー型付加体 **I** を経由する経路 (Path A) よりも、付加中間体 **II** が生成した後、プロトン移動した **III** からジメチルアミンが脱離して交換体 **1** ($R^1R^2N = EtHN$) を与える経路 (Path B) の方が 5 kcal/mol 程度低いエネルギーで進行できることが示唆された。また、この反応において脱離基がジメチルアミノ > *t*-ブチルアミノ > メチルアミノ > 無置換アミノの順に基質 **1** の反応性が増大する実験事実¹⁾も、それぞれ対応する場合の Path B におけるエネルギー変化を追うことにより合理的に説明できることが分かった。



1) M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, and H. Miya, *Chem. Express*, **1990**, 5, 485.