

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ПРОТОНИРОВАННОМ ТРИИНДОЛИЛМЕТАНЕ

Е.Е.Быков^a, Н.Д.Чувылкин^b, С.Н.Лавренов^a, М.Н.Преображенская^a

^aНИИНА им.Г.Ф.Гаузе РАН,Россия,119021,Москва,Б.Пироговская,11а, evgenbyukow@yandex.ru

^bИОХ РАН им.Н.Д.Зелинского,Россия,119991,г.Москва,Ленинский проспект,47

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, методы AM1, B3LYP/6-31G(d), трииндолилметан, нуклеофильное замещение.

Три(индол-4-ил)метаны являются исходными веществами для получения солей три(индол-3-ил)метилия, обладающих высокой цитотоксической активностью [1]. Нами исследованы механизмы нуклеофильного замещения в протонированном трииндолилметане:

Схема 1. S_N1-подобный механизм реакции

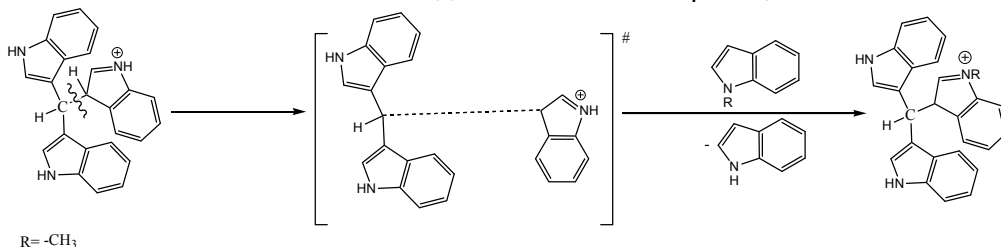
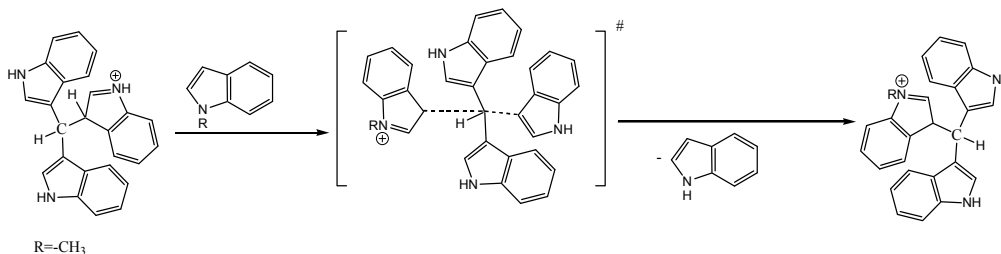


Схема 2. S_N2-подобный механизм реакции



Квантово-химические расчёты полуэмпирическими методами AM1 и функционала плотности B3LYP/6-31G(d) реагентов, продуктов реакции и переходных состояний показали, что активационные барьеры $\Delta E^\ddagger = 16.4$ ккал/моль (AM1) и $\Delta E^\ddagger = 16.1$ ккал/моль (B3LYP/6-31G(d)) более благоприятны для протекания реакции по S_N1-подобному механизму (схема 1), чем по S_N2-подобному механизму (схема 2), для которого $\Delta E^\ddagger = 51.8$ ккал/моль (AM1) и $\Delta E^\ddagger = 80.2$ ккал/моль (B3LYP/6-31G(d)). О предпочтении S_N1-подобного механизма свидетельствует также обнаруженный в ходе расчётов эффект сольватации в этаноле: в частности, рассчитанная по модели PCM [2] энергия диссоциации протонированного трииндолилметана (схема 1) методом B3LYP/6-31G(d) составляет -11.6 ккал/моль, то есть на 6.8 ккал/моль ниже чем для газовой фазы.

Работа поддержана грантом НШ-5290-2010.4.

1. С.Н.Лавренов, М.Н.Преображенская // Всероссийская конференция по органической химии RCOС, Москва, 2009, Сборник тезисов докладов с.253.
2. M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci and J. Tomasi, Chem. Phys. Lett., v.286, p.253 (1998).