

Квантово-химическое изучение трансформации дииндолилмалеимидов с различным сочленением индольного и малеимидного циклов под действием протонных кислот.

Е.Е.Быков, С.А.Лакатош, М.Н.Преображенская

ГУ НИИ по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф.Гаузе РАМН Москва, 119021 Б.Пироговская 11. Факс: (095)245-0296. E-mail: mnp@space.ru

Внутримолекулярная циклизация 3,4-бис(индол-1-ил)малеимидов **1**, 3(индол-1-ил)-4-(индол-3-ил)малеимидов **5** (схема 1) и 3,4-бис(индол-3-ил)малеимидов **9** (схема 2) под действием протонных кислот протекают различно и приводят к соединениям разного типа. В отличие от 3,4-бис(индол-3-ил)малеимидов **9**, протонированные формы которых циклизуются в производные индола [2,3-а] карбазола **12** с центральным плоским шестичленным циклом (2-2'- циклизация) (схема 2), 3,4-бис(индол-1-ил)малеимиды **1** и 3(индол-1-ил)-4-(индол-3-ил)малеимиды **5** под действием протонных кислот претерпевают 2-7' и 2-4' циклизацию, в ди- и моно-азепиновые производные **3** и **7** (схема 1) с центральным семичленным циклом. Квантовохимические неэмпирические расчёты ключевых интермедиатов и переходных состояний вышеупомянутых реакций, проведённые по методу функционала плотности B3LYP/6-31G(d), показывают, что для проведения циклизации индол-индоленниевых систем необходима совокупность оптимальных геометрических параметров (углы и расстояния в активированном комплексе) и наименьшая разница между энергиями взаимодействующих граничных орбиталей. Эти параметры для протонированных 3,4-бис(индол-3-ил)малеимидов **10** ($E^{\ddagger} = 29.74$ kcal), заметно отличаются от таковых для индол-индоленниевых структур **2** и **6** ($E^{\ddagger} \sim 0$ и 11 kcal соответственно), что, по-видимому, и является причиной различий в направлениях рассмотренных реакций.

Схема 1

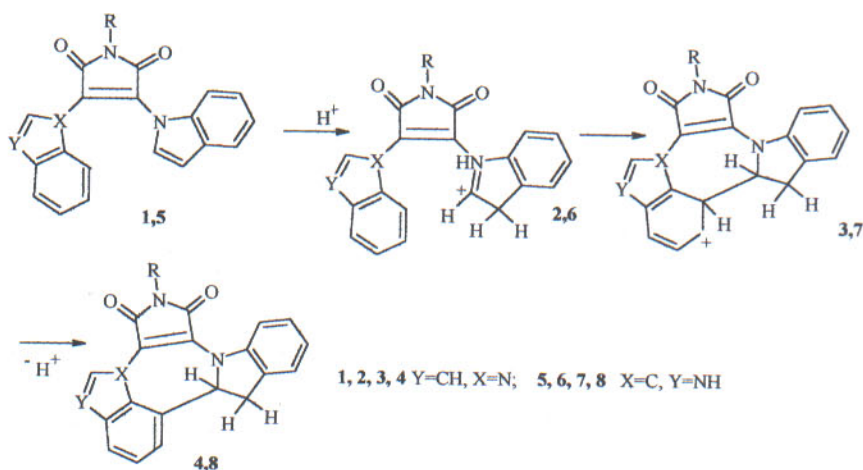


Схема 2

