

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 31. Квантово-химическое исследование механизма реакции β-аланил-β-аланина с 4-нитрофенилацетатом в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*⁺ Татьяна Петровна,
Шамкова Наталия Алексеевна

Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (84932) 37-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, ацилирование, β-аланил-β-аланин, 4-нитрофенилацетат.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции 4-нитрофенилового эфира уксусной кислоты с β-аланил-β-аланином (методом RHF/6-31G(d)) в газовой фазе. Рассчитана трехмерная поверхность потенциальной энергии указанного процесса в координатах угла атаки молекулы β-аланил-β-аланина на карбонильную группу 4-нитрофенилацетата и расстояния между атомами азота аминокислотной группы дипептида и углерода карбонильной группы сложного эфира, образующими связь в целевом продукте реакции. Установлено, что взаимодействие может протекать по двум маршрутам, на каждом из которых присутствует единственная седловая точка, соответствующая переходному состоянию. Оба возможных маршрута реакции начинаются аксиальной атакой нуклеофила на карбонильный реакционный центр 4-нитрофенилацетата; при сближении молекул реагентов угол нуклеофильной атаки увеличивается, составляя $\approx 135^\circ$ и $\approx 165^\circ$ в седловых точках первого и второго маршрутов, соответственно. Показано, что в случае реализации любого из маршрутов, исследуемый процесс протекает по одностадийному бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что геометрическая конфигурация реакционного центра в активированных комплексах реакции представляет собой в разной степени искаженный тетраэдр. На обоих маршрутах реакции переходные состояния сжатые, характерные для S_N2 -реакций. Рассчитанные значения энергий активации для двух путей реакции составили 201.6 кДж/моль и 341.2 кДж/моль. Установлено, что предпочтительным является протекание реакции по первому маршруту. Полученные величины энергетических барьеров сопоставлены с энергиями активации других реакций ацилирования дипептидов сложными эфирами. Установлено, что энергии активации изучаемого процесса укладываются в диапазон величин энергетических барьеров родственных реакций. Высокие величины рассчитанных энергетических барьеров объясняются тем, что они рассчитаны для процессов, протекающих в газовой фазе. Сопоставлением величин энергий активации изучаемой реакции и реакции β-аланил-β-аланина с незамещенным фенилацетатом показано, что указанные величины согласуются с данными кинетического эксперимента, согласно которым введение электроноакцепторной нитрогруппы в феноксидное кольцо молекулы сложного эфира повышает скорость ацилирования.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Шамкова Н.А. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 31. Квантово-химическое исследование механизма реакции β-аланил-β-аланина с 4-нитрофенилацетатом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.83. №8. С.69-77. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-8-69

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Шамкова Н.А. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 31. Квантово-химическое исследование механизма реакции β-аланил-β-аланина с 4-нитрофенилацетатом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2025. Т.11. №3. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-8-69/ROI-jbc-RA/25-11-3-10

The output for citing the English online version of the article:

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova, Nataliya A. Shamkova. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 31. Quantum-chemical study of the mechanism of β-alanyl-β-alanine reaction with 4-nitrophenyl acetate in gas phase. *Butlerov Communications A*. 2025. Vol.11. No.3. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-83-8-69/ROI-jbc-A/25-11-3-10