

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 30. Квантово-химическое моделирование механизма ацетилирования гидрата β -аланил- β -аланина фенилацетатом

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна,
Бондарь Виктория Викторовна

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, фенилацетат.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизма реакции моногидрата анионной формы β -аланил- β -аланина с фениловым эфиром уксусной кислоты (методом RHF/6-31G(d)). Рассчитана трехмерная поверхность потенциальной энергии изучаемого процесса в координатах расстояния между атомами молекул реагентов, образующими связь в целевом продукте реакции, и угла атаки молекулы дипептида на реакционный центр. Установлено, что моделируемый процесс может проходить по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию. Процесс начинается атакой нуклеофила в аксиальном направлении; в ходе сближения молекул реагентов угол нуклеофильной атаки увеличивается. Найдено, что исследуемая реакция протекает по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции представляет собой сильно искаженный тетраэдр. Молекула воды в активированном комплексе связана водородной связью с атомом кислорода феноксидного фрагмента сложного эфира. Переходное состояние реакции сжатое, что характерно для реакций, идущих по механизму S_N2 . Рассчитана энергия активации изученного процесса: она составила 441 кДж/моль, что существенно меньше рассчитанного энергетического барьера реакции β -аланил- β -аланина с фенилацетатом в газовой фазе. Снижение энергетического барьера изучаемой реакции по сравнению с процессом, протекающим в газовой фазе, объясняется тем, что в первой из реакций молекула воды участвует в переносе протона от аминогруппы молекулы дипептида к гидроксильной группе молекулы побочного продукта реакции – фенола и облегчает этот перенос. Установлено, что участие в реакции дипептида в анионной форме не вносит вклада в снижение энергии активации процесса, так как в присутствии воды анионная форма β -аланил- β -аланина в составе активированного комплекса превращается в стабильную в воде форму, депротонированную по карбоксильной группе и протонированную по аминогруппе. Тем самым затрудняется разрыв связи атома азота аминогруппы с уходящим протоном, что не может способствовать снижению энергии активации реакции.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Бондарь В.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 30. Квантово-химическое моделирование механизма ацетилирования гидрата β -аланил- β -аланина фенилацетатом. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.82. №4. С.133-142. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-133

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Бондарь В.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 30. Квантово-химическое моделирование механизма ацетилирования гидрата β -аланил- β -аланина фенилацетатом. *Бутлеровские сообщения А*. 2025. Т.10. №2. Id.8. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-133/ROI-jbc-RA/25-10-2-8

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

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova, Victoria V. Bondar. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 30. Quantum-chemical simulation of the mechanism of acetylation of β -alanyl- β -alanine hydrate with phenylacetate. *Butlerov Communications A*. 2025. Vol.10. No.2. Id.8. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-133/ROI-jbc-A/25-10-2-8