

Тематическое направление: Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 20.

Квантово-химическое исследование механизмов реакций ацилирования дипептидов в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*[†] Татьяна Петровна,
Троицкая Ульяна Валерьевна, Васильева Екатерина Владимировна
и Моисеева Марина Владимировна

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

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, ацилирование, дипептиды, бензоилхлорид, бензолсульфонилхлориды, 4-нитрофенилбензоат.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций ацилирования дипептидов карбонильными и сульфонильными ацилирующими агентами. Методом RHF//6-31G(d) рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии реакций глицилглицина с хлорангидридами бензойной и бензолсульфоновой кислот, α -аланил- α -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и тирозилпролина с 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты в газовой фазе. Установлено, что в реакциях глицилглицина и α -аланил- α -аланина может реализовываться единственный маршрут, содержащий единственную седловую точку. В реакциях с участием сульфонилхлоридов реализуется маршрут, начинающийся аксиальной атакой нуклеофила с последующим уменьшением угла атаки по мере сближения молекул реагентов, а в реакции с участием бензоилхлорида происходит атака молекулы дипептида на π^* -орбиталь карбонильной группы. Процессы протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения S_N2 , предполагающему образование единственного активированного комплекса на пути реакции. Найдено, что в реакции тирозилпролина предполагаемые на основе литературных данных аксиальное и тыловое направление атаки не реализуются. Установлено, что в реакции глицилглицина с бензоилхлоридом образуется «сжатое» переходное состояние, в котором образование связи C-N несколько опережает разрыв связи C-Cl, имеющее форму тетраэдра. В активированных комплексах реакций глицилглицина с бензолсульфонилхлоридом и α -аланил- α -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом реакционные центры имеют структуру промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной. Переходное состояние реакции α -аланил- α -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом является «синхронным», о чем свидетельствуют равные величины порядков рвущейся связи S-Cl и образующейся связи S-N. Рассчитаны энергии активации реакций; они составили 121 кДж·моль⁻¹ в реакции глицилглицина с бензоилхлоридом, 199 кДж·моль⁻¹ в реакции глицилглицина с бензолсульфонилхлоридом и 70 кДж·моль⁻¹ в реакции α -аланил- α -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом. Показано, что полученное соотношение величин энергий активации процессов в газовой фазе согласуется с реакционной способностью участников ацилирования при проведении реакций в растворе, и представлениями о влиянии заместителей в структуре реагентов на скорость изучаемых процессов.