

## Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 23. Квантово-химическое моделирование механизмов реакций $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и тирозилпролина с 4-нитрофенилбензоатом в газовой фазе

© Кочетова<sup>1</sup> Людмила Борисовна, Кустова<sup>1\*†</sup> Татьяна Петровна,  
Троицкая<sup>1</sup> Ульяна Валерьевна, Васильева<sup>1</sup> Екатерина Владимировна,  
Хачатрян<sup>2,3</sup> Дереник Саркисович

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА. Богородский вал, 3. г. Москва, 107076. Россия.

<sup>3</sup> НИЦ «Курчатовский институт». пл. Академика Курчатова, 1. г. Москва, 123182. Россия.

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, механизм реакции,  
 $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланин, тирозилпролин, 3-нитробензолсульфонилхлорид, 4-нитрофенилбензоат.

### Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций ацилирования  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина хлорангидридом 3-нитробензолсульфоновой кислоты и тирозилпролина 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты. Методом RHF//6-31G(d) рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии реакций в газовой фазе. Установлено, что в реакции  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина может реализовываться единственный маршрут, содержащий единственную седловую точку, соответствующую активированному комплексу реакции, начинающийся аксиальной атакой молекулы дипептида с последующим уменьшением угла атаки по мере сближения молекул реагентов. В реакции тирозилпролина с 4-нитрофенилбензоатом также реализуется единственный маршрут с аксиальной атакой нуклеофила под углом  $100^\circ$  на  $\pi^*$ -орбиталь карбонильной группы молекулы сложного эфира. Найдено, что реакция с участием  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина протекает по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения; в реакции тирозилпролина реализуется стадийный механизм присоединения-отщепления. Показано, что в активированном комплексе реакции  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом реакционный центр имеет структуру промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-пирамидальной, что связано с изменением угла атаки нуклеофила при протекании реакции. В реакции тирозилпролина с 4-нитрофенилбензоатом образуется тетраэдрический промежуточный продукт и два активированных комплекса, по структуре близкие к тетраэдрическим. В первом активированном комплексе начинается образование новой – амидной связи между аминогруппой дипептида и карбоксильной группой сложного эфира. Во втором активированном комплексе происходит разрыхление связи с уходящей группой в молекуле 4-нитрофенилбензоата. Рассчитаны величины энергий активации реакций, они составили: в реакции  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом –  $71 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , в реакции тирозилпролина с 4-нитрофенилбензоатом –  $89.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  в первой стадии и  $97.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  – во второй. Полученная величина энергии активации реакции с участием  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина согласуется с литературными данными по относительной реакционной способности дипептидов в ацилировании в водном 1,4-диоксане. Соотношение величин энергий активации двух стадий в реакции тирозилпролина указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является вторая стадия – отщепления уходящей группы в молекуле сложного эфира.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Троицкая У.В., Васильева Е.В., Хачатрян Д.С. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 23. Квантово-химическое моделирование механизмов реакций  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и тирозилпролина с 4-нитрофенилбензоатом в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.71. №7. С.51-60. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-51

или

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova, Ulyana V. Troitskaya, Ekaterina V. Vasilieva. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 23. Quantum-chemical simulation of reaction mechanisms of  $\beta$ -alanyl- $\beta$ -alanine with 3-nitrobenzenesulfonyl chloride and tyrosylproline with 4-nitrophenyl benzoate in the gas phase. *Butlerov Communications*. **2022**. Vol.71. No.7. P.51-60. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-51 (Russian)