

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 26. Квантово-химическое моделирование механизмов ацилирования дипептидов на основе α - и β -аланинов в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*+ Татьяна Петровна,
Троицкая Ульяна Валерьевна, Бондарь Виктория Викторовна

Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, 39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (493) 237-37-03. E-mail: kustova_t@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, механизм реакции, ацилирование, дипептиды, 3-нитробензолсульфонилхлорид, фенилацетат.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций α -аланил- β -аланина с хлорангидридом 3-нитробензолсульфоновой кислоты и β -аланил- β -аланина с фениловым эфиром уксусной кислоты в газовой фазе (методом RHF/6-31G(d)). Рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии изучаемых процессов в координатах расстояния между атомами молекул реагентов, образующими связь в целевых продуктах реакций, и угла атаки молекулы дипептида на реакционный центр. Установлено, что оба моделируемых газофазных процесса могут проходить по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию. Оба процесса начинаются атакой нуклеофилов в аксиальном направлении; в ходе сближения молекул реагентов угол нуклеофильной атаки изменяется: в реакции с участием α -аланил- β -аланина – увеличивается, в реакции с β -аланил- β -аланином – уменьшается. Найдено, что исследуемые реакции протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что конфигурация реакционного центра в активированном комплексе реакции α -аланил- β -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом промежуточная между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой, переходное состояние – «синхронное»; в реакции β -аланил- β -аланина с фенилацетатом переходное состояние «сжатое», характерное для реакций, протекающих по механизму S_N2 . Рассчитаны энергии активации изученных процессов: для реакции 3-нитробензолсульфонилхлорида с α -аланил- β -аланином величина энергетического барьера составила 163 кДж/моль, для реакции β -аланил- β -аланина с фенилацетатом – 622 кДж/моль. Величина энергии активации реакции α -аланил- β -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом существенно превышает величину, предполагавшуюся на основании результатов исследований кинетики реакций сульфонилирования аланилаланинов. Предполагается, что главную роль в кинетике реакций сульфонилирования играет стерический фактор. Полученная энергия активации реакции β -аланил- β -аланина с фенилацетатом крайне высока и сильно превышает величину, рассчитанную для реакции β -аланил- β -аланина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом, что согласуется с литературными данными по кинетике ацилирования аминокислотных соединений ацилирующими агентами разной природы, свидетельствующими о том, что реакции сульфонилирования аминокислотных соединений протекают с более высокими скоростями, чем реакции их ацилирования сложными эфирами.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Троицкая У.В., Бондарь В.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 26. Квантово-химическое моделирование механизмов ацилирования дипептидов на основе α - и β -аланинов в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.74. №5. С.14-23.
DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-5-14

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Троицкая У.В., Бондарь В.В. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 26. Квантово-химическое моделирование механизмов ацилирования дипептидов на основе α - и β -аланинов в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Vol.5. No.2. Id.9.
DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-5-2-9.