

Дескрипторы взаимодействия анионов α -аминокислот с нитрофенилбензоатами

© Дорощеева¹ Юлия Сергеевна, Вирзум²⁺ Людмила Викторовна,
Крылов^{2*} Евгений Николаевич

¹ Кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ивановский государственный университет.
ул. Ермака, д.39. г. Иваново, 153025. Россия. Тел.: +7 (4932) 37-37-03. E-mail: EugenNKrylov@gmail.com
² Кафедра прикладных биотехнологий. Верхневолжский государственный агробиотехнологический
университет. ул. Советская, д.45. г. Иваново, 153012. Россия. E-mail: virzum@list.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: анионы аминокислот, нитрофенилбензоаты, теория DFT, электроотрицательность, электронный химический потенциал, жёсткость, мягкость, электрофильность, атомный электростатический потенциал, фронтальные орбитали, реакционная способность.

Аннотация

Реакционная способность органических соединений изучается различными методами, включая применение теории DFT к количественной теории твёрдых и мягких кислот и оснований и основанной на ней теории индексов реакционной способности DFT. Реакция аминолитиза нитробензоатов $XPhCOOPhY$ (X , Y -заместители – нитрогруппы) с аминокислотными анионами в водно-спиртовой среде, для которой имеются достоверные кинетические данные о скоростных константах реакции ацилирования, выбрана в качестве модели для применения данного теоретического подхода к анализу реакций нуклеофильного замещения на карбонильном атоме углерода.

На уровне теории DFTM06/6-311++G** с учётом влияния растворителя в рамках метода учёта неспецифической сольватации SMD (Solvent Model based on Density) программный комплекс ADF 2014 рассчитал структуры замещённых нитрофенилбензоатов, нитрофенолятов как вероятных уходящих групп, а также в виде аминокислотных анионов. Заряды рассчитывались по схеме разделения зарядов Хиршфельда, а атомный электростатический потенциал рассчитывался в соответствии с его теоретическим обоснованием. Индексы реактивности DFT рассчитывались на основе их теоретического обоснования с использованием энергий фронтальных орбиталей.

Установлено, что показатели реактивности DFT – электрофильность, электронный химический потенциал, заряд, определённый по схеме Хиршфельда, и атомный электростатический потенциал в реакционном центре, как квантовые химические параметры DFT (ИРС) представляются вполне адекватными дескрипторами реактивности анионов аминокислот и нитрофенилбензоатов при их нуклеофильном взаимодействии. Однако жёсткость как показатель реакционной способности не полностью соответствует взаимодействию аминокислотных анионов с нитробензоатами, так как аминокислотные анионы являются мягкими реагентами, а нитрофенилбензоаты – жёсткими реагентами, поэтому этот параметр не всегда может определять это взаимодействие. Более того, анионы аминокислот не всегда образуют реакционные ряды в смысле теории Гамметта из-за заметных различий в структурах и нарушения принципа линейности свободных энергий, а также, вследствие сочетания кинетических (констант скорости) и термодинамических (IRS) параметров.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Дорощеева Ю.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Дескрипторы взаимодействия анионов α -аминокислот с нитрофенилбензоатами. *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.79. №9. С.1-10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-9-1

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Дорощеева Ю.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Дескрипторы взаимодействия анионов α -аминокислот с нитрофенилбензоатами. *Бутлеровские сообщения А*. 2024. Т.8. №3. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-9-1/ROI-jbc-RA/24-8-3-14

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

Yulia S. Dorofeeva, Lyudmila V. Virzum, Evgeny N. Krylov. Descriptors of anion interaction α -amino acids with nitrophenyl benzoates. *Butlerov Communications A*. 2024. Vol.8. No.3. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-9-1/ROI-jbc-A/24-8-3-14