

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Утверждённая научная специальность ВАК: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия;
1.4.14. Кинетика и катализ
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/24-80-10-8
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-8
УДК 544.43. Поступила в редакцию 9 октября 2024 г.

Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 29. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования глициллейцина фенилацетатами в газовой фазе

© Кочетова Людмила Борисовна, Кустова*+ Татьяна Петровна

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, глициллейцин, фенилацетаты.

Аннотация

Проведено квантово-химическое моделирование механизмов реакций фенилового и 2,4-динитрофенилового эфиров уксусной кислоты с дипептидом глициллейцином в газовой фазе (метод RHF/6-31G(d,p)). Фрагменты трехмерных поверхностей потенциальной энергии исследуемых реакций, охватывающие диапазон углов атаки молекулы дипептида от фронтального до аксиального, рассчитаны в координатах расстояния между взаимодействующими атомами азота первичной аминогруппы дипептида и карбонильного углерода молекулы сложного эфира, и угла атаки молекулы дипептида на карбонильную группу фенилацетата. Найдено, что оба моделируемых процесса могут протекать по единственному маршруту, проходящему через единственную седловую точку. Взаимодействие начинается как атака нуклеофилов в аксиальном направлении; в ходе сближения молекул реагентов угол атаки молекулы дипептида увеличивается. Показано, что оба исследуемых процесса протекают по бимолекулярному согласованному механизму нуклеофильного замещения. Установлено, что реакционные центры в активированных комплексах реакций имеют конфигурацию искаженного тетраэдра; переходное состояние реакции глициллейцина с фенилацетатом является сжатым, характерным для реакций, протекающих по механизму S_N2 . В реакции глициллейцина с 2,4-динитрофенилацетатом активированный комплекс является плоским и циклическим; переходное состояние является более продуктоподобным, по сравнению с реакцией с участием фенилацетата. Расчет фрагмента ППЭ реакции глициллейцина с 2,4-динитрофенилацетатом в координатах длин образующейся и рвущейся связей показал, что конфигурации системы, соответствующие двум небольшим минимумам, обнаруженным на ППЭ, построенной в координатах расстояния между реагирующими молекулами и угла атаки нуклеофила, могут образовываться только при принудительной фиксации углов атаки. Рассчитаны энергии активации изученных процессов: для реакции глициллейцина с фенилацетатом в газовой фазе величина энергетического барьера составила 313 кДж/моль, для реакции с участием 2,4-динитрофенилацетата – 45 кДж/моль. Сопоставление полученных значений с величиной энергии активации газофазной реакции глициллейцина с 4-нитрофенилацетатом, взятой из литературы, позволило получить ряд реакционной способности фенилацетатов, согласующийся с существующими представлениями о реакционной способности нитрозамещенных сложных эфиров в ацилировании.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 29. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования глициллейцина фенилацетатами в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.80. №10. С.8-17. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-8

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Кинетика и механизм реакций ацильного переноса. Часть 29. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования глициллейцина фенилацетатами в газовой фазе. *Бутлеровские сообщения А*. 2024. Т.9. №4. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-8/ROI-jbc-RA/24-9-4-2

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

Ludmila B. Kochetova, Tatyana P. Kustova. Kinetics and mechanism of acyl transfer reactions. Part 29. Quantum-chemical simulation of the mechanism of glycilleucine acylation by phenyl acetates in the gas phase. *Butlerov Communications A*. 2024. Vol.9. No.4. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-8/ROI-jbc-A/24-9-43-2