

М. Е. Клецкий, Е. Б. Цупак

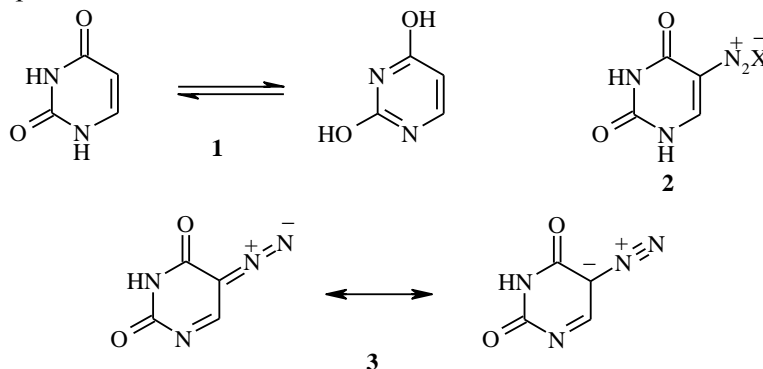
## СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА

### 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ 5-ДИАЗОУРАЦИЛА

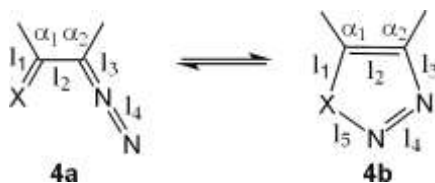
При помощи *ab initio* расчетов в базе RHF/6-31G с полной оптимизацией геометрии рассчитаны положения равновесия в ряду электроциклизаций некоторых модельных diaзосоединений. Показано, что при сокращении длины связи NN положение равновесия смещается в сторону ациклического изомера. В наибольшей степени этот эффект выражен в  $\alpha$ -дiazокарбонильных системах, к которым относятся производные 5-дiazоурацила. Для самого 5-дiazоурацила выявлено необычное поляризованное электронное распределение, не отвечающее классическим льюисовским структурам.

**Ключевые слова:** азосоединение, diaзосоединение, пиримидиндион, урацил.

Урацил **1** и его производные занимают важное место в биоорганической и фармацевтической химии, постоянный интерес на протяжении ряда лет привлекают diaзозамещенные системы – солеподобные **2** или электронейтральные **3** [1, 2]:



Последние, по сути, могут рассматриваться как производные  $\alpha$ -diazокарбонильных соединений **4**, кинетическая и термодинамическая устойчивость которых определяется склонностью к электроциклическим изомеризациям **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b** [3].



Экспериментальные данные о процессах такого рода весьма малочис-

ленны и противоречивы для структурно близких систем [3]. Так, в ациклических соединениях **4a** при X = O предполагается возможность изомеризации в 1,2,3-оксазольную форму **4b**, впрочем, до сих пор синтетически не обнаруженную [3].

В то же время при переходе к изоэлектронным  $\alpha$ -диазоиминам (X = NH) триазол-диазоиминное равновесие реализуется как составная часть общей схемы *син-анти*-изомеризаций [3]. Включение центральных атомов углерода в цикл сопряженных связей также благоприятствует реализации равновесия **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b**, и в газовой фазе циклический оксадiazольный изомер оказывается примерно на 4 кДж/моль более устойчивым, чем диазкарбонильный [3].

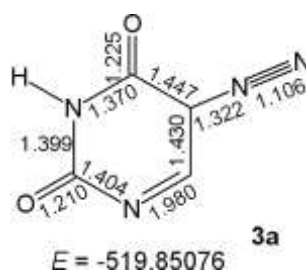
В настоящей работе мы провели исследование равновесий в изоэлектронных системах **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b** при помощи *ab initio* расчетов с полной оптимизацией геометрии в базисе RHF/6-31G по программе GAUSSIAN 94 [4] (см. табл.). Отметим также, что такие изомеризации являются частным случаем одного из четырех основных типов электроциклических реакций, применяемых при синтезе пятичленных гетероциклов [1].

Рассчитанные в базисе RHF/6-31 G важнейшие геометрические и энергетические характеристики изомеров **4a** и **4b** (длины связей  $l_i$ , Å, углы  $\alpha_i$ , град., полные энергии  $E$ , а. е.)

X	Изомеры <b>4a</b>							
	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$E$	
CH <sub>2</sub>	1.330	1.456	1.287	1.135	113	122	-224, 62230	
NH	1.270	1.442	1.299	1.121	114	124	-240, 60940	
S	1.696	1.396	1.333	1.107	114	126	-583, 10053	
O	1.225	1.434	1.312	1.114	114	125	-260, 44448	
X	Изомеры <b>4b</b>							
	$l_1$	$l_2$	$l_3$	$l_4$	$l_5$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$E$
CH <sub>2</sub>	1.497	1.327	1.444	1.242	1.480	128	131	-224, 63598
NH	1.353	1.361	1.372	1.283	1.346	132	130	-240, 63895
S	1.766	1.340	1.398	1.232	1.862	127	128	-583, 09435
O	1.345	1.342	1.393	1.240	1.442	134	132	-260, 41347

Все рассчитанные нами модельные формы **4** отвечают на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) минимумам (матрицы Гессе для них положительно определены). В то же время для родоначального 5-дiazоурацила бициклическая форма на ППЭ вообще не реализуется как устойчивая, что соответствует отмеченной для моделей (см. табл.) тенденции к дестабилизации закрытых форм при переходе к более электроотрица-

тельными центрами X. При этом очевидно, что относительная дестабилизация циклических систем **4b** симбатна сокращению длины связи NN ( $l_4$ ). Важнейшие геометрические характеристики, рассчитанные нами для 5-диазоурацила, приведены на структуре **3a**, которая, очевидно, соответствует необычному сильно поляризованному электронному распределению (рассчитанный дипольный момент  $\mu = 5.9D$ ) и практически тройной связи NN в диазогруппе. При этом  $\alpha$ -диазочарбонильный фрагмент O=C-C-NN 5-диазоурацила геометрически весьма близок модели **4a** для X = O (табл.). Очевидно, что возможные структуры с локализованными связями (типа 3), обычно предлагаемые в литературе для 5-диазоурацила, не отвечают рассчитанному электронному распределению и, следовательно, обсуждение деталей механизмов реакций с участием такого пиримидинового основания может быть адекватным лишь на основе квантово-химических расчетов высокого уровня.



Таким образом, расчеты *ab initio* показали не только необычный характер электронного распределения в 5-диазоурациле, принципиально не укладывающийся в рамки классических структурных представлений, но и высокую термодинамическую стабильность гетероцикла в вероятных реакциях его изомеризации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России. Фундаментальные исследования" (проект № 5.3.1381).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. Джилкрист, *Химия гетероциклических соединений*, пер. с англ., Мир, Москва, 1996.
2. В. В. Луков, Е. Б. Цупак, А. С. Пляка, *Журн. неорган. химии*, **38**, 261 (1993).
3. M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds. Properties and Synthesis*, Acad. Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, 1986.
4. M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Grill, G. B. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andre, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. L. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN-94, Rev. B.3.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA, 1995.

*Ростовский государственный университет,  
Ростов-на-Дону 344090, Россия  
e-mail: zeb@chimfak.rsu.ru*

*Поступило в редакцию 07.10.99*