

М. Е. Клецкий, Е. Б. Цупак, Д. А. Назаров

## СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА

### 2\*. АМБИДЕНТНАЯ НУКЛЕОФИЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 5-ДИАЗОУРАЦИЛА

При помощи расчетов *ab initio* в базе 3-21G изучены все возможные комплексы 5-диазоурацила с трифторидом бора. Наиболее стабилизированными являются системы с координацией  $\text{BF}_3$  по положениям 3, 9 и 10 гетероциклической молекулы.

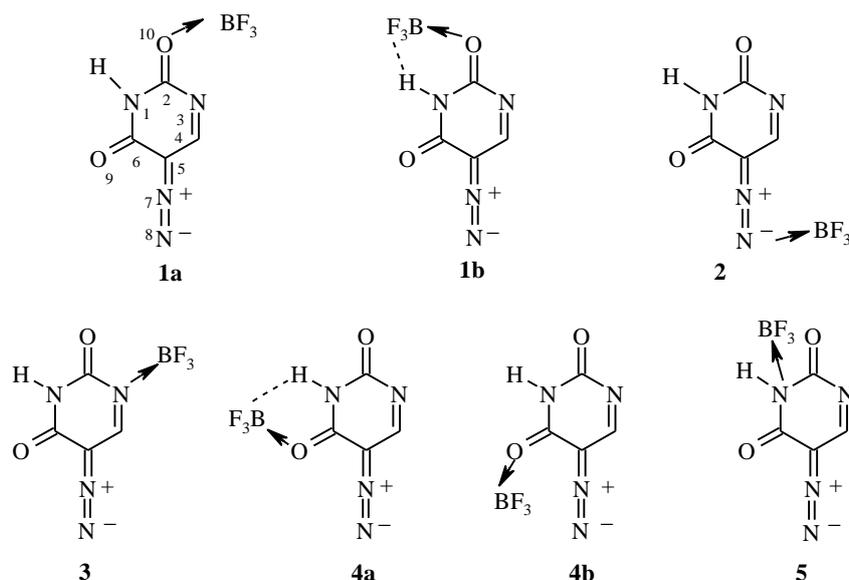
**Ключевые слова:** диазосоединение, донорно-акцепторный комплекс, пиримидиндион, урацил.

Классическим примером донорно-акцепторного взаимодействия является координация атомов с неподеленными электронными парами и вакантной  $2p$ -АО атома бора в трифториде  $\text{BF}_3$  [2]. Рассмотренная нами ранее [1] молекула 5-диазоурацила содержит несколько конкурентных донорных (нуклеофильных) центров. Учитывая особую роль электрофильных агентов типа  $\text{BF}_3$  для активации диазосоединений в таких реакциях, как азосочетание [3, 4], в данной работе нами рассмотрена при помощи расчетов *ab initio* в базе 3-21G термодинамическая стабильность всех возможных донорно-акцепторных комплексов 5-диазоурацила и трифторида бора.

Расчеты проводились по программному комплексу [5]. Геометрические параметры были оптимизированы с использованием аналитического градиентного метода Шлегеля [6]; оптимизация проводилась с точностью до 0.001 Å для длин связей и до 0.1° для углов, а также с точностью процедуры ССП  $10^{-9}$  для матрицы плотности и RMS силы  $10^{-4}$  а. е. Частоты гармонических колебаний и энергии ZPE были рассчитаны аналитически при помощи вторых производных.

В результате проведенных расчетов на поверхности потенциальной энергии системы 5-диазоурацил  $\rightarrow \text{BF}_3$  нами были локализованы отвечающие минимумам (число собственных значений матрицы Гесса  $\lambda = 0$ ) комплексы **1–5**. При этом оказались термодинамически стабильными пары изомеров **1a**, **1b** и **4a**, **4b** с различным положением акцепторного фрагмента относительно двойных связей C=O 5-диазоурацила.

\* Сообщение 1 см. [1].



Важнейшие данные расчетов представлены в таблице, обозначения межзатомных расстояний указаны на структуре **1a** на схеме. По данным расчетов, полные энергии ( $E$ ) 5-диазоурацила и трифторида бора равны, соответственно,  $-517.17714$  и  $-321.46584$  а. е. и, таким образом, наиболее стабилизированными оказываются системы **1b**, **3** и **4a** (энергии стабилизации ( $E_{\text{ст}}$ ) комплексов **1–5** приведены в таблице).

#### Расчитанные геометрические и энергетические характеристики комплексов 1–5\*

Комплекс	П а р а м е т р						
	$l_{102}$	$l_{23}$	$l_{34}$	$l_{45}$	$l_{57}$	$l_{78}$	$l_{56}$
<b>1a</b> , $C_s$	1.239	1.371	1.285	1.412	1.330	1.095	1.447
<b>1b</b> , $C_s$	1.249	1.371	1.286	1.409	1.330	1.095	1.449
<b>2</b> , $C_s$	1.200	1.411	1.269	1.433	1.306	1.104	1.454
<b>3</b> , $C_s$	1.195	1.414	1.292	1.391	1.335	1.093	1.454
<b>4a</b> , $C_s$	1.195	1.405	1.270	1.430	1.327	1.095	1.416
<b>4b</b> , $C_s$	1.196	1.398	1.270	1.435	1.337	1.090	1.420
<b>5</b> , $C_1$	1.188	1.387	1.272	1.429	1.320	1.099	1.437

Комплекс	П а р а м е т р					$E$ , а. е.	$E_{\text{ст}}$ , ккал/моль
	$l_{69}$	$l_{18}$	$l_{12}$	$l_{\text{XВ}}$	$X$		
<b>1a</b> , $C_s$	1.210	1.388	1.359	1.634		$-838.68804$	28.3
<b>1b</b> , $C_s$	1.209	1.386	1.352	1.593		$-838.70087$	36.3
<b>2</b> , $C_s$	1.214	1.370	1.400	2.722		$-838.64695$	2.5
<b>3</b> , $C_s$	1.211	1.372	1.391	1.662		$-838.70555$	39.3
<b>4a</b> , $C_s$	1.265	1.327	1.420	1.594		$-838.70133$	36.6
<b>4b</b> , $C_s$	1.256	1.343	1.416	1.596		$-838.69320$	31.5
<b>5</b> , $C_1$	1.200	1.446	1.482	1.841		$-838.65265$	6.0

\* Длины связей –  $l_{ij}$ , Å;  $X$  – центр координации.

В ряду изученных комплексов резко выделяется система **2**, в которой расстояние N...В между центрами координации велико, геометрия акцепторной части BF<sub>3</sub> плоская, а энергия стабилизации минимальная. Во всех остальных случаях происходит резкое сокращение расстояний X...В, наряду с пирамидализацией фрагмента BF<sub>3</sub>.

Любопытным представляется также строение систем **1b** и **4a**, стабилизированных внутримолекулярными аттрактивными взаимодействиями в четырехцентровых фрагментах N–H...F–В. При этом в обеих системах **1b**, **4a** резко увеличены расстояния В...F (соответственно до 1.408 и 1.402 Å), а также сокращены расстояния Н...F (1.730 и 1.785 Å соответственно).

Для оценки "дополнительной" стабилизации в **1b** и **4a** (т. е. аттрактивного взаимодействия) может быть использовано отличие их энергии от энергии менее устойчивых изомерных форм **1a** и **4b**, соответственно, 8.1 и 5.8 ккал/моль.

Таким образом, в соответствии с расчетными данными, наиболее вероятными центрами координации трифторида бора в каталитических процессах представляются положения 3, 9 и 10 молекулы 5-диазоурацила.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы "Университеты России. Фундаментальные исследования (проект 5.3.1381)".*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Е. Клецкий, Е. Б. Цупак, ХГС, 1354 (2001).
2. Дж. Хьюи, *Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность*, Химия, Москва, 1987, 203.
3. M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds. Properties and Synthesis*, Acad. Press, Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Orlando, Florida, 1986, 596.
4. В. В. Луков, Е. Б. Цупак, А. С. Пляка, *Ж. неорган. химии*, **38**, 261 (1993).
5. 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, Revision B.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, USA, 1995.
6. Н. В. Schlegel, *J. Comput. Chem.*, **3**, 214 (1982).
7. А. Г. Стариков, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, РГУ, 1998.

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

*Поступило в редакцию 07.12.99*