

В. А. Бабкин, И. А. Короткова, Е. С. Титова,  
Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов, Д. С. Андреев

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ НЕКОТОРЫХ ПИРИМИДИНОВ МЕТОДОМ MNDO

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, метод MNDO, 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пириимидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпириимидин-4(3H)-ОН, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул некоторых пириимидинов 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пириимидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпириимидин-4(3H)-ОН методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ( $10 < pK_a < 11$ ). Установлено, что молекулы этих пириимидинов, относятся к классу слабых кислот ( $pK_a > 9$ ).

**Keywords:** quantum chemical calculation, method MNDO, 5-benzyl-5-isopropyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-OH, 5-benzyl-5-isopropyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-OH and 2-allylsulfanyl-6-(3,5-dimethylbenzyl)-5-ethylpyrimidine-4(3H)-OH acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 5-benzyl-5-isopropyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-OH, 5-benzyl-5-isopropyl-2-thioxo-2,3-dihydropyrimidin-4(1H)-OH and 2-allylsulfanyl-6-(3,5-dimethylbenzyl)-5-ethylpyrimidine-4(3H)-OH method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of these pyrimidines is theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids ( $10 < pK_a < 11$  where  $pK_a$ -universal index of acidity).

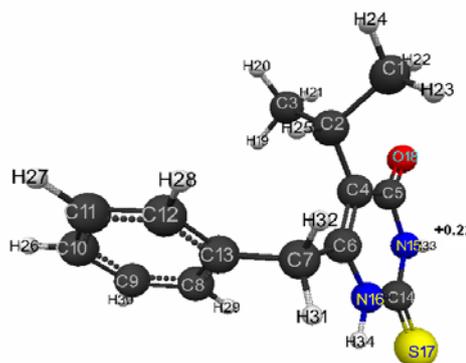
Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул некоторых пириимидинов 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пириимидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпириимидин-4(3H)-ОН методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом встроенным в PC GAMESS[1], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [2].

### Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пириимидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпириимидин-4(3H)-ОН получено методом MNDO и показано на рис.1-3 и в табл.1-4. Применяя известную формулу [3-4]  $pK_a = 42.11 - 147.18 q_{max}^{H^+}$  (где  $+0.21 \leq q_{max}^{H^+} \leq +0.22$  - максимальный заряд на атоме водорода,  $pK_a$ -универсальный показатель кислотности), с успехом используемую, например в работах [5-15], находим значение кислотной силы этих соединений  $10 < pK_a < 11$ .

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул N 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-

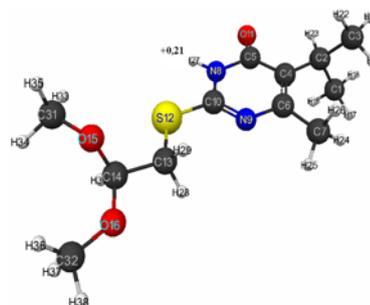
6-метил пириимидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпириимидин-4(3H)-ОН методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединения. Теоретически оценена их кислотная сила  $10 < pK_a < 11$ . Установлено, что молекулы этих пириимидинов обладают одинаковой кислотной силой и относится к классу слабых Н-кислот ( $pK_a > 9$ ).



**Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропириимидин-4(1H)-ОН. ( $E_0 = -288750$  кДж/моль,  $E_{эл} = -1871625$  кДж/моль)**

**Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1H)-ОН**

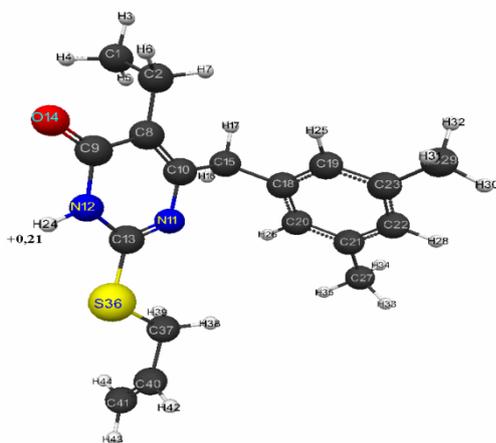
Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.55	C(3)-C(2)-C(1)	113	C(1)	0.04
C(2)-C(4)	1.53	C(5)-C(4)-C(2)	118	C(2)	0.01
C(3)-C(2)	1.55	C(4)-C(2)-C(3)	113	C(3)	0.04
C(4)-C(6)	1.38	N(15)-C(5)-C(4)	116	C(4)	-0.20
C(5)-C(4)	1.49	C(14)-N(15)-C(5)	126	C(5)	0.40
C(6)-C(7)	1.53	C(2)-C(4)-C(6)	127	C(6)	0.15
C(7)-C(13)	1.52	C(4)-C(6)-C(7)	120	C(7)	0.08
C(8)-C(13)	1.41	C(10)-C(9)-C(8)	119	C(8)	-0.04
C(13)-C(9)	1.40	C(11)-C(10)-C(9)	120	C(9)	-0.06
C(9)-C(8)	1.41	C(9)	121	C(10)	-0.04
C(10)-C(9)	1.41	C(12)-C(11)-C(9)	120	C(11)	-0.06
C(9)-C(8)	1.42	C(10)	121	C(12)	-0.03
C(11)-C(10)	1.39	C(13)-C(12)-C(11)	126	C(13)	-0.11
C(10)-C(9)	1.43	C(11)	114	C(14)	0.21
C(12)-C(11)	1.40	C(7)-C(13)-C(12)	119	N(15)	-0.37
C(11)-C(10)	1.58	C(12)	124	N(16)	-0.32
C(13)-C(9)	1.23	C(9)-C(8)-C(13)	129	S(17)	-0.19
C(12)-C(11)	1.11	C(5)-N(15)-C(14)	111	O(18)	-0.33
C(14)-N(15)	1.11	N(16)-C(14)-N(15)	110	H(19)	-0.01
N(15)-C(5)	1.11	N(15)	113	H(20)	-0.01
N(16)-C(14)	1.11	C(4)-C(6)-N(16)	111	H(21)	0.01
C(14)-S(17)	1.12	N(15)-C(14)-S(17)	110	H(22)	0.02
S(17)-O(18)	1.09	C(4)-C(5)-O(18)	120	H(23)	-0.01
C(14)-O(18)	1.09	C(2)-C(3)-H(19)	120	H(24)	-0.01
O(18)-C(5)	1.09	C(2)-C(3)-H(20)	118	H(25)	0.00
C(5)-H(19)	1.09	C(2)-C(3)-H(21)	118	H(26)	0.07
C(3)-H(20)	1.12	C(2)-C(1)-H(22)	120	H(27)	0.07
C(3)-H(21)	1.12	C(2)-C(1)-H(23)	111	H(28)	0.06
H(20)-C(3)	1.12	C(2)-C(1)-H(24)	108	H(29)	0.06
C(3)-H(21)	1.00	C(1)-C(2)-H(25)	118	H(30)	0.07
H(21)-C(3)	1.00	C(9)-C(10)-H(26)	118	H(31)	0.02
H(22)-C(1)		C(10)-C(11)-H(27)		H(32)	0.03
H(23)-C(1)		C(11)-C(12)-H(28)		<b>H(33)</b>	<b>+0.22</b>
H(24)-C(1)		C(9)-C(8)-H(29)		H(34)	0.22
H(25)-C(1)		C(8)-C(9)-H(30)			
H(26)-C(2)		C(6)-C(7)-H(31)			
H(27)-C(2)		C(6)-C(7)-H(32)			
H(28)-C(10)		C(6)-N(16)-H(33)			
H(27)-C(11)		C(5)-N(15)-H(34)			
H(28)-C(12)					
H(29)-C(8)					
H(30)-C(9)					
H(31)-C(7)					
H(32)-C(7)					
H(33)-N(15)					
H(34)-N(16)					



**Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4 (3H)-ОН методом. (E0= -330721 кДж/моль, Eэл= -2042408 кДж/моль)**

**Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4 (3H)-ОН методом**

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.54	C(1)-C(2)-C(3)	113	C(1)	0.04
C(2)-C(4)	1.53	C(1)-C(2)-C(4)	113	C(2)	-0.01
C(3)-C(2)	1.54	C(2)-C(4)-C(5)	116	C(3)	0.04
C(4)-C(5)	1.49	C(2)-C(4)-C(6)	127	C(4)	-0.20
C(5)-N(8)	1.43	C(4)-C(6)-C(7)	128	C(5)	0.39
<b>C(6)-C(4)</b>	<b>1.39</b>	C(4)-C(5)-N(8)	115	C(6)	0.11
C(7)-C(6)	1.51	C(4)-C(6)-N(9)	122	C(7)	0.08
N(8)-C(10)	1.38	C(5)-N(8)-C(10)	122	N(8)	-0.33
N(9)-C(6)	1.40	C(4)-C(5)-O(11)	129	N(9)	-0.34
C(10)-N(9)	1.32	N(8)-C(10)-S(12)	117	C(10)	0.13
O(11)-C(5)	1.23	C(10)-S(12)-C(13)	111	O(11)	-0.35
S(12)-C(10)	1.69	S(12)-C(13)-C(14)	110	S(12)	0.14
C(13)-S(12)	1.74	C(13)-C(14)-O(15)	111	C(13)	-0.07
C(14)-C(13)	1.57	C(13)-C(14)-O(16)	107	C(14)	0.33
O(15)-C(14)	1.41	C(2)-C(1)-H(17)	113	O(15)	-0.37
C(14)-O(16)	1.40	C(2)-C(1)-H(18)	110	O(16)	-0.36
O(16)-C(14)	1.11	C(2)-C(1)-H(19)	111	H(17)	-0.01
C(14)-H(17)	1.11	C(2)-C(3)-H(20)	110	H(18)	-0.00
H(17)-C(1)	1.11	C(2)-C(3)-H(21)	113	H(19)	-0.00
H(18)-C(1)	1.11	C(2)-C(3)-H(22)	111	H(20)	-0.00
H(19)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(23)	104	H(21)	-0.01
H(20)-C(3)	1.11	C(6)-C(7)-H(24)	112	H(22)	-0.00
H(21)-C(3)	1.12	C(6)-C(7)-H(25)	112	H(23)	0.03
H(22)-C(3)	1.11	C(6)-C(7)-H(26)	110	H(24)	0.00
H(23)-C(2)	1.11	C(5)-N(8)-H(27)	119	H(25)	0.02
H(24)-C(7)	1.11	S(12)-C(13)-H(28)	109	H(26)	0.01
H(25)-C(7)	1.00	S(12)-C(13)-H(29)	111	<b>H(27)</b>	<b>+0.21</b>
H(26)-C(7)	1.11	C(13)-C(14)-H(30)	109	H(28)	0.05
H(27)-N(8)	1.11	C(14)-O(15)-C(31)	122	H(29)	0.06
C(13)-H(28)	1.13	C(14)-O(16)-C(32)	123	H(30)	0.01
H(29)-C(13)	1.40	O(15)-C(31)-H(33)	113	C(31)	0.22
H(29)-C(13)	1.40	O(15)-C(31)-H(34)	113	C(32)	0.22
C(13)-H(30)	1.12	O(15)-C(31)-H(35)	107	H(33)	-0.02
C(14)-H(31)	1.12	O(16)-C(32)-H(36)	113	H(34)	-0.03
C(31)-H(32)	1.12	O(16)-C(32)-H(37)	113	H(35)	0.02
O(15)-C(32)	1.12	O(16)-C(32)-H(38)	107	H(36)	-0.01
O(16)-C(32)	1.12			H(37)	-0.03
H(33)-C(31)				H(38)	0.02
H(34)-C(31)					
H(35)-C(31)					
H(36)-C(32)					
H(37)-C(32)					
H(38)-C(32)					



**Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-4(3H)-ОН. ( $E_0 = -345207$  кДж/моль,  $E_{эл} = -2483699$  кДж/моль)**

**Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-4(3H)-ОН**

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.53	C(2)-C(1)-H(3)	110	C(1)	0.03
H(3)-C(1)	1.11	C(2)-C(1)-H(4)	112	C(2)	0.05
H(4)-C(1)	1.11	C(2)-C(1)-H(5)	112	H(3)	-0.00
H(5)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(6)	109	H(4)	0.00
H(6)-C(2)	1.11	C(1)-C(2)-H(7)	109	H(5)	-0.01
H(7)-C(2)	1.11	C(1)-C(2)-C(8)	115	H(6)	0.02
C(8)-C(2)	1.52	C(2)-C(8)-C(9)	117	H(7)	0.00
C(9)-C(8)	1.49	C(2)-C(8)-	125	C(8)	-0.22
C(10)-C(8)	1.39	C(10)	122	C(9)	0.40
N(11)-	1.40	C(8)-C(10)-	115	C(10)	0.12
C(10)	1.43	N(11)	122	N(11)	-0.34
N(12)-	1.32	C(8)-C(9)-	129	N(12)	-0.35
C(9)	1.23	N(12)	127	C(13)	0.12
C(13)-	1.53	C(9)-N(11)-	108	O(14)	-0.35
N(11)	1.12	C(13)	111	C(15)	0.10
O(14)-	1.11	C(8)-C(9)-	114	H(16)	0.02
C(9)	1.52	O(14)	121	H(17)	0.01
C(15)-	1.41	C(8)-C(10)-	121	C(18)	-0.09
C(10)	1.41	C(15)	122	C(19)	-0.02
H(16)-	1.41	C(13)-C(15)-	118	C(20)	-0.00
C(15)	1.41	H(16)	122	C(21)	-0.11
H(17)-	1.41	C(10)-C(15)-	119	C(22)	-0.01
C(15)	1.01	H(17)	120	C(23)	-0.11
C(18)-	1.09	C(10)-C(15)-	119	<b>H(24)</b>	<b>+0.21</b>
C(15)	1.09	C(18)	121	H(25)	0.06
C(19)-	1.51	C(15)-C(18)-	120	H(26)	0.06
C(18)	1.09	C(19)	120	C(27)	0.08
C(20)-	1.51	C(15)-C(18)-	112	H(28)	0.06
C(18)	1.09	C(20)	111	C(29)	0.08
C(21)-	1.10	C(18)-C(20)-	111	H(30)	-0.00
C(20)	1.10	C(21)	112	H(31)	-0.00
C(22)-	1.11	C(20)-C(21)-	111	H(32)	-0.00
C(21)	1.11	C(22)	112	H(33)	-0.00
C(23)-	1.11	C(18)-C(21)-	112	H(34)	-0.00
C(19)	1.69	C(23)	111	H(35)	-0.01
H(24)-	1.75	C(9)-N(12)-	110	S(36)	0.15
N(12)	1.11	H(24)	110	C(37)	-0.02
H(25)-	1.11	C(18)-C(19)-	109	H(38)	0.04
C(19)	1.50	H(25)	126	H(39)	0.03
H(26)-	1.34	C(18)-C(20)-	114	C(40)	-0.13
C(20)	1.10	H(26)	122	C(41)	-0.02
C(27)-	1.09	C(20)-C(21)-	124	H(42)	0.06
C(21)	1.09	C(27)		H(43)	0.05
H(28)-		C(21)-C(22)-		H(44)	0.05
C(22)		H(28)			

C(29)-		C(19)-C(23)-			
C(23)		C(29)			
H(30)-		C(23)-C(29)-			
C(29)		H(30)			
H(31)-		C(23)-C(29)-			
C(29)		H(31)			
H(32)-		C(23)-C(29)-			
C(29)		H(32)			
H(33)-		C(21)-C(27)-			
C(27)		H(33)			
H(34)-		C(21)-C(27)-			
C(27)		H(34)			
H(35)-		C(21)-C(27)-			
C(27)		H(35)			
S(36)-		N(11)-C(13)-			
C(13)		S(36)			
C(37)-		C(13)-S(36)-			
S(36)		C(37)			
H(38)-		S(36)-C(37)-			
C(37)		H(38)			
H(39)-		S(36)-C(37)-			
C(37)		H(39)			
C(40)-		S(36)-C(37)-			
C(37)		C(40)			
C(41)-		C(37)-C(40)-			
C(40)		H(41)			
H(42)-		C(37)-C(40)-			
C(40)		H(42)			
H(43)-		C(40)-C(41)-			
C(41)		H(43)			
H(44)-		C(40)-C(41)-			
C(41)		H(44)			

**Таблица 4 - Общая энергия( $E_0$ ), электронная энергия ( $E_{эл}$ ), максимальный заряд на атоме водорода ( $q_{max}^{H+}$ ), универсальный показатель кислотности (pKa) молекул пиримидинов**

№	Пиримидины	- $E_0$ кДж/моль	- $E_{эл}$ кДж/моль	$q_{max}^{H+}$	pKa
1	5-бензил-5-изопропил-2тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1H)-ОН	288750	1871625	+0.22	10
2	2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4(3H)-ОН	330721	2042408	+0.21	11
3	2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-4(3H)-ОН	345207	2483699	+0.21	11

### Литература

1. M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, and others. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
2. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
3. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
4. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
5. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во

ВолГУ, 2010 г., с 93-95.

6. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 95-97.

7. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 97-99.

9. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 99-102.

10. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 103-104.

11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы изобутилена методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет

уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 176-177.

12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 177-179.

13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-2 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 179-180.

14. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилпентена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 181-182.

15. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-этилбутена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 183-185.

---

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, [Vabkin\\_v.a@mail.ru](mailto:Vabkin_v.a@mail.ru), **И. А. Короткова** – студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, **Е. С. Титова** - к.х.н., доцент кафедры «Органическая химия», Волгоградский государственный технический университет. [Titova051@ Rambler.ru](mailto:Titova051@ Rambler.ru), **Г. Е. Заиков** - д-р, хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, [chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru), **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф, зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, **Д. С. Андреев** – студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, [power\\_words@mail.ru](mailto:power_words@mail.ru).

