

УДК 547.669

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

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ПИРИМИДИНОВ МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН, 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпириимидин-4(3Н)-ОН, 6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)- пириимидин-4(3Н)-ОН, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул некоторых пириимидинов 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН, 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпириимидин-4(3Н)-ОН и 6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)- пириимидин-4(3Н)-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 ($pK_a=11$). Установлено, что молекулы этих пириимидинов, относится к классу слабых кислот ($pK_a>9$)

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO 2-allylsulfanyl-6-benzyl-5-ethylpyrimidine-4(3H)-OH, 2-allylsulfanyl-6-benzyl-5-isopropylpyrimidine-4(3H)-OH, 6-methyl-2-(4-propoxybenzylsulfanyl)-pyrimidine-4(3H)-OH, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 2-allylsulfanyl-6-benzyl-5-ethylpyrimidine-4(3H)-OH, 2-allylsulfanyl-6-benzyl-5-isopropylpyrimidine-4(3H)-OH, 6-methyl-2-(4-propoxybenzylsulfanyl)-pyrimidine-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 ($pK_a=11$ where pK_a -universal index of acidity).

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул некоторых пириимидинов 2-аллилсульфанил-6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН, 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпириимидин-4(3Н)-ОН и 6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)- пириимидин-4(3Н)-ОН методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом встроенным в РС 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 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН, 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпириимидин-4(3Н)-ОН и 6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)- пириимидин-4(3Н)-ОН получено методом MNDO и показано на рис.1-3 и в табл.1-4. Применяя известную формулу [3-4] $pK_a=42.11-147.18q_{\max}^{H^+}$ (где $q_{\max}^{H^+} = +0.22$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a -универсальный показатель кислотности), с успехом используемую, например в работах[5-15], находим значение кислотной силы этих соединений $pK_a=11$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН, 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпириимидин-4(3Н)-ОН и 6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)- пириимидин-4(3Н)-ОН

методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединения. Теоретически оценена их кислотная сила $pK_a=11$. Установлено, что молекулы этих пириимидинов обладают одинаковой кислотной силой и относится к классу слабых Н-кислот ($pK_a>9$).

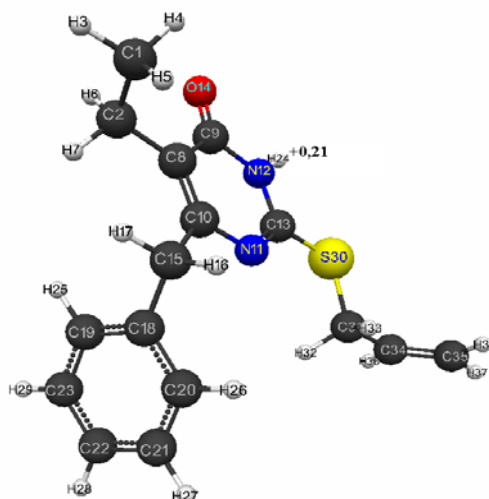


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпириимидин-4(3Н)-ОН.

($E_0 = -333824$ кДж/моль, $E_{el} = -2054433$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-этилпиримидин-4(3Н)-ОН

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.53	C(2)-C(1)-H(3)	110	C(1)	0.03
C(2)-C(8)	1.52	C(2)-C(1)-H(4)	112	C(2)	0.05
H(3)-C(1)	1.11	C(2)-C(1)-H(5)	112	H(3)	-0.00
H(4)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(6)	109	H(4)	0.00
H(5)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(7)	109	H(5)	-0.01
H(6)-C(2)	1.11	C(1)-C(2)-C(8)	115	H(6)	0.02
H(7)-C(2)	1.11	C(2)-C(8)-C(9)	117	H(7)	0.00
C(8)-C(9)	1.49	C(2)-C(8)-C(10)	123	C(8)	-0.22
C(9)-N(12)	1.43	C(8)-C(10)-N(11)	122	C(9)	0.40
C(10)-C(8)	1.39	C(8)-C(9)-C(12)	115	C(10)	0.12
N(11)-C(10)	1.40	C(9)-N(12)-C(13)	122	N(11)	-0.34
N(12)-C(13)	1.38	C(8)-C(9)-O(14)	129	N(12)	-0.35
C(13)-N(11)	1.32	C(8)-C(10)-C(15)	127	C(13)	0.12
O(14)-C(9)	1.23	C(10)-C(15)-H(16)	108	O(14)	-0.35
C(15)-C(10)	1.52	C(10)-C(15)-H(17)	111	C(15)	0.10
C(15)-C(18)	1.52	C(10)-C(15)-C(18)	115	H(16)	0.02
H(16)-C(15)	1.12	C(15)-C(18)-C(19)	121	H(17)	0.01
H(17)-C(15)	1.12	C(15)-N(18)-C(20)	121	C(18)	-0.08
C(18)-C(20)	1.41	C(18)-C(20)-C(21)	121	C(19)	-0.04
C(19)-C(18)	1.41	C(20)-C(21)-C(22)	120	C(20)	-0.03
C(20)-C(21)	1.40	C(21)-C(22)-C(23)	119	C(21)	-0.07
C(21)-C(22)	1.41	C(9)-N(12)-H(24)	119	C(22)	-0.05
C(22)-C(23)	1.41	C(18)-C(19)-H(25)	120	C(23)	-0.06
C(23)-C(19)	1.42	C(18)-C(20)-H(26)	120	H(24)	+ 0.21
H(24)-N(12)	1.01	C(20)-C(21)-H(27)	120	H(25)	0.06
H(25)-C(19)	1.09	C(21)-C(22)-H(28)	120	H(26)	0.06
H(26)-C(19)	1.09	C(22)-C(23)-N(29)	120	H(27)	0.06
H(27)-C(21)	1.09	N(11)-C(13)-S(30)	122	H(28)	0.06
H(28)-C(22)	1.09	C(13)-S(30)-C(31)	110	H(29)	0.06
H(29)-O(23)	1.09	S(30)-C(31)-H(32)	110	S(30)	0.15
S(30)-C(13)	1.69	S(30)-C(31)-H(33)	110	C(31)	-0.02
C(31)-S(30)	1.75	S(30)-C(31)-C(34)	108	H(32)	0.04
H(32)-C(31)	1.11	C(29)-C(30)-C(35)	126	H(33)	0.03
H(33)-C(31)	1.11	C(31)-C(34)-H(36)	114	C(34)	-0.13
C(34)-C(31)	1.50	C(34)-C(35)-H(37)	122	C(35)	-0.02
C(35)-C(34)	1.34	C(34)-C(35)-H(38)	124	H(36)	0.06
H(36)-C(35)	1.10			H(37)	0.05
H(37)-C(35)	1.09			H(38)	0.05
H(38)-C(35)	1.09				

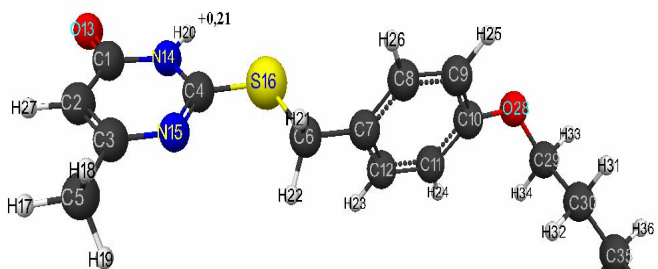


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 26-метил-2(4-пропоксибензилсульфанил)-пиримидин-4(3Н)-ОН (E0= -333824 кДж/моль, Eэл= -2054433 кДж/моль)

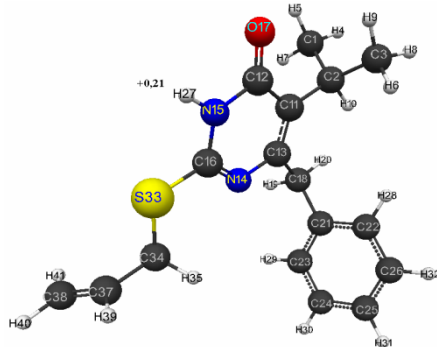


Рис.3. Геометрическое и электронное строение молекулы 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпиримидин-4(3Н)-ОН. (E0= -330064 кДж/моль, Eэл= -2312665 кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 6-метил-2(4-пропоксибензилсульфанил)-пиримидин-4(3Н)-ОН

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.47	C(1)-C(2)-C(3)	121	C(1)	0.39
C(2)-C(3)	1.34	C(3)-N(152)-C(4)	120	C(2)	-0.20
C(3)-N(15)	1.40	C(2)-C(3)-C(5)	125	C(3)	0.09
C(4)-N(14)	1.39	C(4)-S(16)-C(6)	111	C(4)	0.12
C(5)-C(3)	1.51	S(16)-C(6)-C(7)	109	C(5)	0.08
C(6)-C(7)	1.51	C(4)-C(5)-C(6)	120	C(6)	0.00
C(7)-C(8)	1.42	C(2)-C(1)-C(7)	121	C(7)	-0.13
C(8)-C(9)	1.40	C(6)-C(7)-C(8)	121	C(8)	-0.00
C(9)-C(10)	1.42	C(7)-C(8)-C(9)	121	C(9)	-0.09
C(10)-C(11)	1.42	C(8)-C(9)-C(10)	120	C(10)	0.14
C(11)-C(12)	1.40	C(9)-C(10)-C(11)	119	C(11)	-0.12
C(12)-C(7)	1.41	C(6)-C(7)-C(12)	121	C(12)	0.00
O(13)-C(11)	1.23	C(2)-C(1)-O(13)	129	O(13)	-0.34
N(14)-C(11)	1.43	C(2)-C(1)-N(14)	114	N(14)	-0.36
N(15)-C(4)	1.23	C(2)-C(3)-N(15)	121	N(15)	-0.33
S(16)-C(6)	1.75	N(14)-C(4)-S(16)	116	S(16)	0.15
H(17)-C(5)	1.11	C(3)-C(5)-H(17)	111	H(17)	-0.00
H(18)-C(5)	1.11	C(3)-C(5)-H(18)	111	H(18)	0.01
H(19)-C(5)	1.11	C(3)-C(5)-H(19)	111	H(19)	0.01
H(20)-N(14)	1.00	C(1)-N(14)-H(20)	119	H(20)	+ 0.21
H(21)-C(6)	1.11	C(7)-C(6)-H(21)	111	H(21)	0.03
H(22)-C(6)	1.11	C(7)-C(6)-H(22)	111	H(22)	0.03
H(23)-C(12)	1.09	C(7)-C(12)-H(23)	120	H(23)	0.06
H(24)-C(11)	1.09	C(10)-C(11)-H(24)	122	H(24)	0.07
H(25)-C(9)	1.09	C(8)-C(9)-H(25)	119	H(25)	0.08
H(26)-C(8)	1.09	C(7)-C(8)-H(26)	120	H(26)	0.06
H(27)-C(2)	1.09	C(8)-C(9)-H(27)	117	H(27)	0.09
O(28)-C(10)	1.37	C(9)-C(10)-O(28)	117	O(28)	-0.29
C(29)-O(28)	1.41	C(10)-O(28)-C(29)	124	C(29)	0.18
C(30)-C(29)	1.55	O(28)-C(29)-C(30)	114	C(30)	-0.06
H(31)-C(30)	1.11	C(29)-C(30)-H(31)	111	H(31)	0.02
H(32)-C(30)	1.11	C(29)-C(30)-H(32)	111	H(32)	0.01
H(33)-C(29)	1.12	O(28)-C(29)-H(33)	105	H(33)	0.03
H(34)-C(29)	1.12	O(28)-C(29)-H(34)	112	H(34)	-0.00
C(35)-C(30)	1.53	C(29)-C(30)-C(35)	114	C(35)	0.03
H(36)-C(35)	1.11	C(30)-C(35)-H(36)	112	C(36)	-0.00
H(37)-C(35)	1.11	C(30)-C(35)-H(37)	110	H(37)	-0.00
H(38)-C(35)	1.11	C(30)-C(35)-H(38)	112	H(38)	-0.00

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-аллилсульфанил -6-бензил-5-изопропилпиримидин-4(3Н)-ОН

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.55	C(1)-C(2)-C(3)	113	C(2)	0.01
C(3)-C(2)	1.55	C(2)-C(1)-H(4)	113	C(3)	0.04
H(4)-C(1)	1.11	C(2)-C(1)-H(5)	110	H(4)	-0.01
H(5)-C(1)	1.11	C(2)-C(3)-H(6)	111	H(5)	0.01
H(6)-C(3)	1.11	C(2)-C(3)-H(7)	111	H(6)	-0.01
H(7)-C(1)	1.11	C(2)-C(3)-H(8)	110	H(7)	-0.01
H(8)-C(3)	1.11	C(2)-C(3)-H(9)	114	H(8)	-0.01
H(9)-C(3)	1.11	C(1)-C(2)-H(10)	104	H(9)	0.01
H(10)-C(2)	1.12	C(1)-C(2)-C(11)	113	H(10)	0.01
C(11)-C(2)	1.53	C(2)-C(11)-C(12)	118	C(11)	-0.20
C(12)-C(11)	1.49	C(2)-C(11)-C(13)	124	C(12)	0.40
C(13)-C(11)	1.39	C(11)-C(13)-N(14)	122	C(13)	0.12
N(14)-C(13)	1.40	C(11)-C(12)-N(15)	115	N(14)	-0.34
N(15)-C(12)	1.43	C(13)-N(14)-C(16)	121	N(15)	-0.35
C(16)-N(14)	1.32	C(11)-C(12)-O(17)	129	C(16)	0.12
O(17)-C(12)	1.23	C(11)-C(13)-C(18)	128	O(17)	-0.35
C(18)-C(13)	1.53	C(13)-C(18)-H(19)	107	C(18)	0.10
H(19)-C(18)	1.12	C(13)-C(18)-H(20)	112	H(19)	0.02
H(20)-C(18)	1.11	C(13)-C(18)-C(21)	114	H(20)	0.01
C(21)-C(18)	1.52	C(18)-C(21)-C(22)	121	C(21)	-0.08
C(22)-C(21)	1.42	C(18)-C(21)-C(23)	121	C(22)	-0.04
C(23)-C(21)	1.42	C(10)-C(23)-C(24)	121	C(23)	-0.03
C(24)-C(23)	1.41	C(23)-C(24)-C(25)	120	C(24)	-0.07
C(25)-C(24)	1.40	C(21)-C(22)-C(26)	121	C(25)	-0.05
C(26)-C(25)	1.41	C(12)-N(15)-H(27)	119	C(26)	-0.06
C(26)-C(22)	1.41	C(21)-C(22)-H(28)	120	H(27)	+0.21
H(27)-N(15)	1.01	C(21)-C(23)-H(29)	120	H(28)	0.06
H(28)-C(22)	1.09	C(23)-C(24)-H(30)	120	H(29)	0.06
H(29)-O(23)	1.09	C(24)-C(25)-H(31)	120	H(30)	0.06
H(30)-C(24)	1.09	C(22)-C(26)-H(32)	119	H(31)	0.06
H(31)-C(25)	1.09	N(14)-C(16)-S(33)	122	H(32)	0.06
H(32)-C(26)	1.09	C(16)-S(33)-C(34)	111	S(33)	0.15
S(33)-C(16)	1.69	S(33)-C(34)-H(35)	110	C(34)	-0.02
C(34)-S(33)	1.75	S(33)-C(34)-H(36)	111	H(35)	0.04
H(35)-C(34)	1.53	S(33)-C(34)-C(37)	108	H(36)	0.03
H(36)-C(34)	1.11	C(34)-C(37)-H(39)	114	C(37)	-0.13
C(37)-C(34)	1.50	C(34)-C(37)-C(38)	126	C(38)	-0.02
C(38)-C(37)	1.34	C(37)-C(38)-H(40)	122	H(39)	0.06
H(39)-C(37)	1.11	C(37)-C(38)-H(41)	124	H(40)	0.05
H(40)-C(38)	1.09			H(41)	0.05

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	2-аллилсульфанил-6-бензил-5-этилпиримидин-4(3H)-ОН	333824	2054433	+0.21	11
2	6-метил-2-(4-пропоксибензилсульфанил)-пиримидин-4(3H)-ОН	333824	2054433	+0.21	11
3	2-аллилсульфанил-6-бензил-5-изопропилпиримидин-4(3H)-ОН	330064	2312665	+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 anothers. 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 anothers. 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, 2010г., 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, 2010г., с.183-185.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_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, **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.gas.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.