

УДК 54.06

Е. С. Титова, А. И. Рахимов, В. А. Бабкин,
А. В. Игнатов, Г. Е. Заиков, О. В. СтояновКВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ТИО- И ОКСОАНИОНОВ,
ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ 2-МЕРКАПТО-4-ОКСИ-6-МЕТИЛПИРИМИДИНА

Ключевые слова: 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидин, ABINITIO.

Геометрическая и электронная структура S- и O-анионов, сгенерированная из 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина, была рассчитана методом ABINITIO.

Keywords: 2-mercapto-4-oxi-6-methylpyrimidine, AB INITIO.

Geometrical and electronic structure S- and O-anions, generated from 2-mercapto-4-oxi-6-methylpyrimidine, was studied by quantum chemical calculation, method AB INITIO.

Цель и методическая часть работы

Производные 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина широко используются, как соединения с медико-биологической активностью. Разработка методов синтеза подобных соединений является актуальной задачей [1-8]. Для изучения реакционной способности 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина нами методом AB INITIO (ограниченный Хартри-Фокка базис 6-31G**) изучено геометрическое и электронное строение S- и O-анионов, которые могут из него образовываться [1,8-12].

Результаты расчётов

Результаты квантово-химических расчётов (геометрическое и электронное строение оптимизированных структур тиоаниона и оксианиона, распределение зарядов на атомах представлены на рис. 1-2. Полная энергия оксианиона выше, чем тиоаниона на 55.9 кДж/моль. В связи с этим образование его при прочих равных условиях маловероятно. Это подтверждается экспериментально кинетическими исследованиями и синтезом исключительно S-монопроизводных при генерировании тиоаниона в водно-диоксановых средах при температуре 30 – 50 °C [1-8].

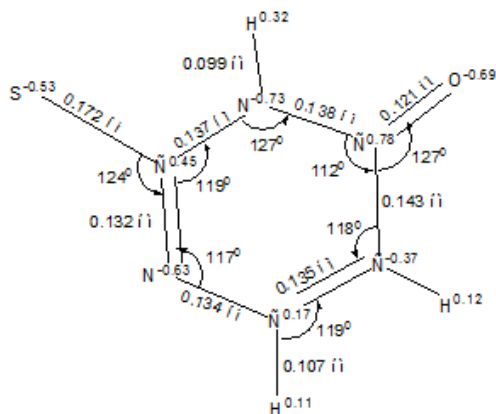


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение тиоаниона

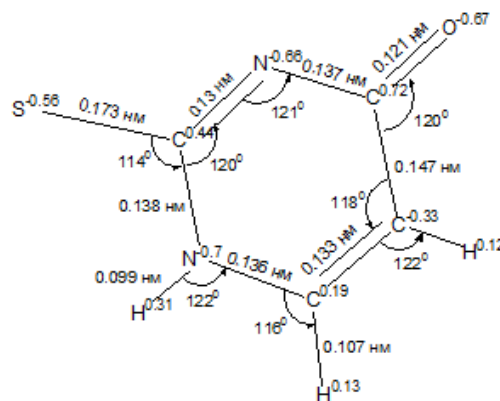


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение оксианиона

Заключение

Таким образом, нами впервые был выполнен квантово-химический расчёт тио- и оксоанионов, полученных из 2-меркапто-4-окси-6-метилпиримидина методом AB INITIO в базисе 6-31G**. Получены их оптимизированные геометрические и электронные строения. Показано, что образование оксианиона энергетически выгоднее тиоаниона на 55.9 кДж/моль. Этот же факт подтверждён экспериментальными кинетическими исследованиями и синтезом S-монопроизводных.

Литература

1. S- и O-анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов, в синтезе S-моно- и S-, O-диалкил-, бензилпроизводных. Титова Е.С. диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук/Волгоград, 2005.
2. Способ получения 1,3-ди[4-(6-метил-4-пиримидинон-2-тио)метилфенил]адамантана. Рахимов А.И., Титова Е.С. патент на изобретение RUS 231141211.07.2006
3. Особенности синтеза 2-алкил(арилалкил)тио-6-метилпиримидин-4(3H)-онов и 2-алкил(арилалкил)тио-4-алкил(арилалкил)окси-6-

- метилпиримидинов. Рахимов А.И., Титова Е.С. ЖОХ. 2007. Т. 43. № 1. С. 92-98.
4. Генерация S- и O-анионов из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов в синтезе S-моно- и S-, O-дипроизводных. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Стоянов О. В., Заиков Г.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 23-29.
 5. Нуклеофильное замещение в бензил 1-(хлорметил)-3-феноксibenзилхлоридах с участием 4-метил-6-оксо-1,6-дигидро-2-пиримидинтиолат аниона. Рахимов А.И., Попов Ю.В., Титова Е.С. Известия волгоградского государственного технического университета. 2005. № 1. С. 61 – 64.
 6. Синтез симметричных и несимметричных S-, O-дипроизводных 6-метил-2-тиоурацила. Рахимов А.И., Титова Е.С. Известия волгоградского государственного технического университета. 2006. № 1. С. 66 – 72.
 7. Особенности нуклеофильного замещения в алкил- и бензилгалогенидах анионами, генерируемыми из 4-гидрокси-2-меркапто-6-метилпиримидина. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Химия гетероциклических соединений. 2008. № 6. С. 874-883.
 8. Synthesis of 2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidin-4(3h)-ones and 4-alkyl(aralkyl)oxy-2-alkyl(aralkyl)sulfanyl-6-methylpyrimidines. Rakhimov A.I., Titova E.S. Russian Journal of Organic Chemistry. 2007. Т. 43. № 1. С. 96-102.
 9. Реакционная способность S- и O-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-тиоалкил(аралкил)урацилов. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А., Белоусова В. С., Русанова С. Н., Заиков Г.Е. // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 5. - С. 16-20.
 10. Квантово-химический анализ реакционной способности S- и O-анионов, генерируемых из 6-метил-2-тио-, 2-алкил(аралкил)тиоурацилов. Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Бабкин В.А. Известия волгоградского государственного технического университета. 2008.Т. 1. № 5. С. 70 – 75.
 11. Квантово-химические исследования механизма синтеза 2-метил(бензил)тио-4-метил(бензил)оксипиримидина. Бабкин В.А., Рахимов А.И., Титова Е.С., Федун Р.Г., Решетников Р.А., Белоусова В. С., Заиков Г.Е. Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 3. С. 263-275.
 12. Рахимов А.И., Бабкин В.А., Титова Е.С., Федун Р.Г., Белоусова В.С., Заиков Г.Е. В сборнике: сборник статей: к 59-летию со дня рождения профессора В. А. Бабкина. М-во образования и науки Российской Федерации, Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, Серебряковский филиал, Кафедра математики и естественнонаучных дисциплин; под редакцией В. А. Бабкина. Волгоград, 2011. С. 41-50.

© **Е. С. Титова** — к.х.н. доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та, titova0512@rambler.ru; **А. И. Рахимов** — д-р хим. наук, проф. той же кафедры, акад. РАЕН, organic@vstu.ru; **В. А. Бабкин** — д-р хим. наук, проф., акад. РАЕ, акад. Международной академии «Контенант», нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. ун-та; **А. В. Игнатов** — студ. того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; **Г. Е. Заиков** — д-р хим. наук, проф., акад. Международной академии наук (Мюнхен, Германия), Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru; **О. В. Стоянов** — д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru.

© **Е. S. Titova** – Candidate of Chemical Sciences, professor of department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University. E-mail: titova0512@rambler.ru; **A. I. Rakhimov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of Russian Academy of Natural Sciences. Department “Organic Chemistry” of Volgograd State Technical University. E-mail: organic@vstu.ru; **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy “Contentant”, Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’s Branch. E-mail: Babkin_v.a@mail.ru; **A. V. Ignatov** – 4th year student of class “S41-d” of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov’s Branch. E-mail: Bartsimpson35@yandex.ru; **G. E. Zaikov** – Doctor of Chemical Sciences, professor, academician of international academy of Science (Munich, Germany), Honored scientist of Russian Federation. Institute of Biochemical Physics, Moscow. E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru; **O. V. Stoyanov** – Doctor of Engineering Sciences, professor of department “Technology of plastic masses” of KNRTU, stoyanov@mail.ru.