

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул некоторых пиримидинов 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-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-дигидропиримидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-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 $+0.21 = q_{max}H^+ = +0.22$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности) ,с успехом используемую ,например в работах[5-15] , находим значение кислотной силы этих соединений $10pK_a11$. Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул N 5-бензил-5-изопропил-2-тиоксо-2,3-дигидропиримидин-4(1H)-ОН, 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4(3H)-ОН и 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-4(3H)-ОН методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила $10pK_a11$. Установлено, что молекулы этих пиримидинов 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-дигидропиримидин-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, А	Валентные углы Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	C(2)-C(4)	C(3)-C(2)	C(4)-C(6)
C(5)-C(4)	C(6)-C(7)	C(7)-C(13)	C(8)-C(13)
C(9)-C(8)	C(10)-C(9)	C(11)-C(10)	C(12)-C(11)
C(13)-C(12)	C(14)-N(15)	N(15)-C(5)	N(16)-C(14)
S(17)-C(14)	O(18)-C(5)	H(19)-C(3)	H(20)-C(3)
H(21)-C(3)	H(22)-C(1)	H(23)-C(1)	H(24)-C(1)
H(25)-C(2)	H(26)-C(10)	H(27)-C(11)	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)	1.55	1.53
1.55	1.38	1.49	1.53
1.52	1.42	1.41	1.40
1.41	1.41	1.42	1.39
1.43	1.40	1.58	1.23
1.11	1.11	1.11	1.11
1.11	1.11	1.11	1.12
1.09	1.09	1.09	1.09
1.09	1.09	1.09	1.12
1.12	1.12	1.00	1.00
C(3)-C(2)-C(1)	C(5)-C(4)-C(2)	C(4)-C(2)-C(3)	N(15)-C(5)-C(4)
C(14)-N(15)-C(5)	C(2)-C(4)-C(6)	C(4)-C(6)-C(7)	C(10)-C(9)-C(8)
C(11)-C(10)-C(9)	C(12)-C(11)-C(10)	C(13)-C(12)-C(11)	C(7)-C(13)-C(12)
C(9)-C(8)-C(13)	C(5)-N(15)-C(14)	N(16)-C(14)-N(15)	C(4)-C(6)-N(16)
N(15)-C(14)-S(17)	C(4)-C(5)-O(18)	C(2)-C(3)-H(19)	C(2)-C(3)-H(20)
C(2)-C(3)-H(21)	C(2)-C(1)-H(22)	C(1)-C(2)-H(23)	C(1)-C(2)-H(24)
C(2)-C(1)-H(25)	C(10)-C(2)-H(26)	C(11)-C(2)-H(27)	C(12)-C(2)-H(28)
C(8)-C(2)-H(29)	C(9)-C(2)-H(30)	C(7)-C(2)-H(31)	C(7)-C(2)-H(32)
N(15)-C(2)-H(33)	N(16)-C(2)-H(34)		

H(22) C(2)-C(1)-H(23) C(2)-C(1)-H(24) C(1)-C(2)-H(25) C(9)-C(10)-H(26) C(10)-C(11)-H(27) C(11)-C(12)-H(28) C(9)-C(8)-H(29) C(8)-C(9)-H(30) C(6)-C(7)-H(31) C(6)-C(7)-H(32) C(6)-N(16)-H(33) C(5)-N(15)-H(34) 113 118 113 116 126 123 127 120 119 120 121 120 121 126 114 119 124 129 111 110 113 113 111 110 104 120 120 118 118 120 111 108 118 118 C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6) C(7) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12) C(13) C(14) N(15) N(16) S(17) O(18) H(19) H(20) H(21) H(22) H(23) H(24) H(25) H(26) H(27) H(28) H(29) H(30) H(31) H(32) H(33) H(34) 0.04 0.01 0.04 -0.20 0.40 0.15 0.08 -0.04 -0.06 -0.04 -0.06 -0.03 -0.11 0.21 -0.37 -0.32 -0.19 -0.33 -0.01 -0.01 0.01 0.02 -0.01 -0.01 0.00 0.07 0.07 0.06 0.06 0.07 0.02 0.03 +0.22 0.22 Рис. 2 -

Геометрическое и электронное строение молекулы 2-(2,2-диметоксиэтилсульфанил)-5-изопропил-6-метил пиримидин 4 (3Н)-ОН методом. (E0= -330721 кДж/моль, Еэл= -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 (3Н)-ОН методом Длины связей R,А Валентные углы Град Атом Заряды на атомах молекулы C(1)-C(2) C(2)-C(4) C(3)-C(2) C(4)-C(5) C(5)-N(8) C(6)-C(4) C(7)-C(6) N(8)-C(10) N(9)-C(6) C(10)-N(9) O(11)-C(5) S(12)-C(10) C(13)-S(12) C(14)-C(13) O(15)-C(14) O(16)-C(14) H(17)-C(1) H(18)-C(1) H(19)-C(1) H(20)-C(3) H(21)-C(3) H(22)-C(3) H(23)-C(2) H(24)-C(7) H(25)-C(7) H(26)-C(7) H(27)-N(8) H(28)-C(13) H(29)-C(13) H(30)-C(14) C(31)-O(15) C(32)-O(16) H(33)-C(31) H(34)-C(31) H(35)-C(31) H(36)-C(32) H(37)-C(32) H(38)-C(32) 1.54 1.53 1.54 1.49 1.43 1.39 1.51 1.38 1.40 1.32 1.23 1.69 1.74 1.57 1.41 1.40 1.11 1.11 1.11 1.11 1.11 1.11 1.12 1.11 1.11 1.11 1.00 1.11 1.11 1.13 1.40 1.40 1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 C(1)-C(2)-C(3) C(1)-C(2)-C(4) C(2)-C(4)-C(5) C(2)-C(4)-C(6) C(4)-C(6)-C(7) C(4)-C(5)-N(8) C(4)-C(6)-N(9) C(5)-N(8)-C(10) C(4)-C(5)-O(11) N(8)-C(10)-S(12) C(10)-S(12)-C(13) S(12)-C(13)-C(14) C(13)-C(14)-O(15) C(13)-C(14)-O(16) C(2)-C(1)-H(17) C(2)-C(1)-H(18) C(2)-C(1)-H(19) C(2)-C(3)-H(20) C(2)-C(3)-H(21) C(2)-C(3)-H(22) C(1)-C(2)-H(23) C(6)-C(7)-H(24) C(6)-C(7)-H(25) C(6)-C(7)-H(26) C(5)-N(8)-H(27) S(12)-C(13)-H(28) S(12)-C(13)-H(29) C(13)-C(14)-H(30) C(14)-O(15)-C(31) C(14)-O(16)-C(32) O(15)-C(31)-H(33) O(15)-C(31)-H(34) O(15)-C(31)-H(35) O(16)-C(32)-H(36) O(16)-C(32)-H(37) O(16)-C(32)-H(38) 113 113 116 127 128 115 122 122 129 117 111 110 111 107 113 110 111 110 113 111 104 112 112 110 119 109 111 109 122 123 113 113 107 113 113 107 C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6) C(7) N(8) N(9) C(10) O(11) S(12) C(13) C(14) O(15) O(16) H(17) H(18) H(19) H(20) H(21) H(22) H(23) H(24) H(25) H(26) H(27) H(28) H(29) H(30) C(31) C(32) H(33) H(34) H(35) H(36) H(37) H(38) 0.04 -0.01 0.04 -0.20 0.39 0.11 0.08 -0.33 -0.34 0.13 -0.35 0.14 -0.07 0.33 -0.37 -0.36 -0.01 -0.00 -0.00 -0.00 -0.01 -0.00 0.03 0.00 0.02 0.01 +0.21 0.05 0.06 0.01 0.22 0.22 -0.02 -0.03 0.02 -0.01 -0.03 0.02 Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-аллилсульфанил-6-(3,5-диметилбензил)-5-этилпиримидин-4(3Н)-ОН. (E0= -345207кДж/моль, Еэл= - 2483699 кДж/моль) Таблица 3 -

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

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

Таблица 4 - Общая энергия(E0), электронная энергия (Еэл), максимальный заряд на атоме водорода (qmaxH+), универсальный показатель кислотности (pKa) молекул пиримидинов № Пиримидины -E0 кДж/моль -Еэл кДж/моль qmaxH+ 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