

УДК 539.194+535.343

ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ 3,5-ДИБРОМ-1-(ТИЕТАНИЛ-3)-1,2,4-ТРИАЗОЛАЦеплина С.Н., Цеплин Е.Е.*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН**г. Уфа, пр. Октября, 151, e-mail: SN_Tseplina@mail.ru*

Получен спектр поглощения 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола в растворе метанола. На основании сопоставления данных расчета TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) электронного спектра и данных спектроскопии поглощения определены энергии и электронные конфигурации электронно-возбужденных синглетных состояний 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола.

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящей работы являлось исследование спектра поглощения 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола (35BrTz), в части установления его возбужденных синглетных спектроскопических состояний. Заметим, что интерес к синтезу производных 1,2,4-триазольного ряда обусловлен тем, что они являются перспективными противоопухолевыми, противомикробными, антидепрессивными и противотуберкулезными фармакологическими препаратами [1-5]. Тогда как спектроскопия поглощения является одним из эффективных методов идентификации вновь создаваемых препаратов [6, 7].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При растворении вещества в метаноле образуется водородный комплекс между молекулой вещества и молекулами метанола [8]. Расчет электронного спектра методом TDDFT B3LYP именно с учетом образования

водородного комплекса с молекулами метанола хорошо воспроизводит спектр поглощения в растворе метанола [9-11]. Поэтому в настоящей работе при квантово-химических расчетах также рассматривался водородный комплекс молекулы 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола с молекулой метанола.

Спектр поглощения 35BrTz записан в растворе метанола (FLUKA, HYDRANAL $\geq 99,99\%$) на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования – 210 нм/мин и спектральной шириной щели – 1 нм.

Расчет водородного комплекса молекулы 35BrTz с молекулой метанола в основном электронном состоянии проводился DFT методом с гибридным функционалом B3LYP [12, 13] с базисным набором 6-311+G(d, p) [14, 15] и с оптимизацией геометрии комплекса по полной энергии. Расчет был выполнен методом TDDFT [16, 17] на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311+G(d, p) для 50 возбужденных синглетных состояний. Учитывались электронные переходы с 9 занятых молекулярных орбиталей (ЗМО) на 15 вакантных молекулярных орбиталей (ВМО). Все квантово-химические вычисления проведены с использованием программы Gaussian 09 [18]. Для визуализации МО и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр оптического поглощения 35BrTz в растворе метанола, записанные в настоящей работе, показаны на рис. 1а. Расчетный электронный спектр водородного комплекса 35BrTz с молекулой метанола методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) показан на рис. 1б. Геометрическая структура водородного комплекса молекулы 35BrTz с молекулой метанола представлена на рис. 2.

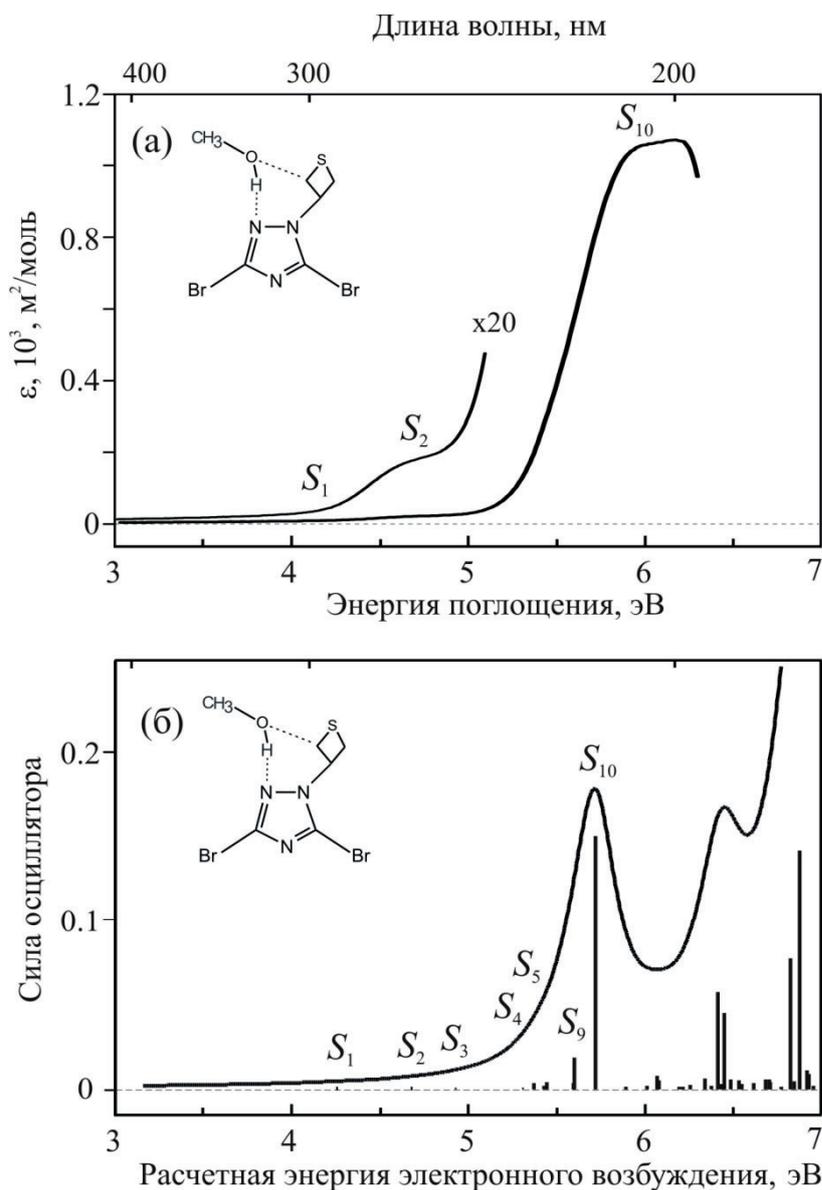


Рис. 1. (а) – спектр поглощения 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола в растворе метанола; (б) – электронный спектр водородного комплекса 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола с молекулой метанола, рассчитанный методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p).

Экспериментальные и расчетные энергии электронных переходов водородного комплекса 35BrTz с молекулой метанола, а также их отнесение к определенным парам ЗМО-ВМО приведены в таблице. Отнесение электронных переходов с указанием энергий МО и их вида представлено на рис. 3.

Первая слабоинтенсивная ($\epsilon=2 \text{ м}^2/\text{моль}$) полоса поглощения при 4,3 эВ, согласно данным расчета электронного спектра, соответствует преимущественно электронному переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) неподеленной пары атома серы n_S на низшую вакантную

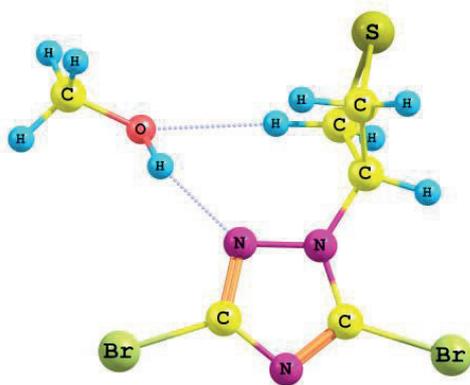


Рис. 2. Оптимизированная геометрия водородного комплекса молекулы 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола с молекулой метанола методом V3LYP/6-311+G(d,p).

молекулярную орбиталь (НВМО) $\pi^*_{(C=N)3}$ триазольного кольца (табл.) в возбужденное синглетное состояние S_1 (рис. 3). Следующая более интенсивная полоса поглощения ($\varepsilon=9 \text{ м}^2/\text{моль}$) при энергии 4,8 эВ соответствует электронному переходу также с ВЗМО n_S на вторую вакантную молекулярную орбиталь $\sigma^*_{(C-Br)3}$ (табл.) в возбужденное синглетное состояние S_2 (рис. 3). Следующие семь синглетных переходов $S_3 - S_9$ скрыты под самой интенсивной ($\varepsilon=1,05 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$) в рассматриваемом диапазоне энергий полосой с максимумом при 6,17 эВ. Основной вклад в эту полосу, согласно расчетным данным, вносит электронный $\pi-\pi^*$ переход с ЗМО $\pi_{(C=N)2}$ на ВМО $\pi^*_{(C=N)3}$ (табл.) в возбужденное синглетное состояние S_{10} (рис. 3).

Таблица. Отнесение спектра поглощения 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола в растворе метанола. S – номера возбужденных синглетных состояний; ЗМО-ВМО – тип МО; $E^{\text{рас}}$ и $E^{\text{экс}}$ – расчетные и экспериментальные вертикальные энергии переходов (эВ); f – сила осциллятора; ε – молярный показатель поглощения ($10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$).

S	ЗМО-ВМО	$E^{\text{рас}}$	f	$E^{\text{экс}}$	ε
S_1	$n_S \rightarrow \pi^*_{(C=N)3}$	4,25	0,0002	4,3	0,002
S_2	$n_S \rightarrow \sigma^*_{(C-Br)3}$	4,68	0,0002	4,8	0,009
S_3	$n_S \rightarrow \sigma^*_{(C-S)3}$	4,93	0,0002		
S_4	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \sigma^*_{(C-Br)3}$	5,31	0,0002		
S_5	$n_{O \text{ Me}} \rightarrow \pi^*_{(C=N)3}$	5,37	0,0026		
S_6	$n_S \rightarrow \sigma^*$	5,43	0,0010		
S_7	$n_S \rightarrow \sigma^*_{(C-Br)4}$	5,44	0,0030		
S_8	$n_{O \text{ Me}} \rightarrow \sigma^*_{(C-Br)3}$	5,59	0,0028		
S_9	$n_S \rightarrow \sigma^*_{(C-S)4}$	5,60	0,0180		
S_{10}	$\pi_{(C=N)2} \rightarrow \pi^*_{(C=N)3}$	5,72	0,1493	6,17	1,05

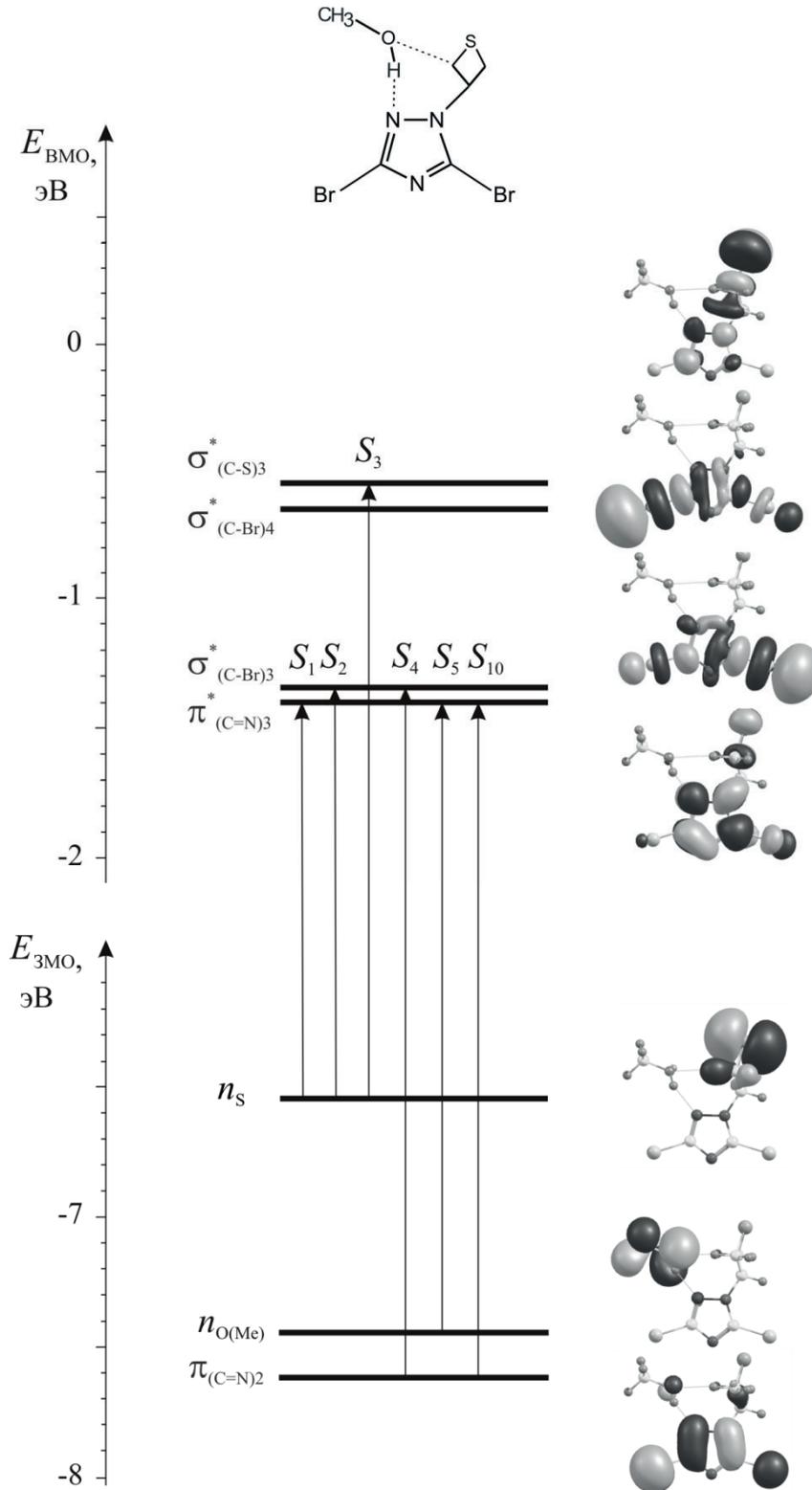


Рис. 3. Энергия высших ЗМО ($E_{\text{ЗМО}}$) и низших ВМО ($E_{\text{ВМО}}$) из расчета V3LYP/6-311+G(d,p) водородного комплекса молекулы 3,5-дибром-1-(тиетанил-3)-1,2,4-триазола с молекулой метанола. Вертикальными стрелками показаны пары ЗМО-ВМО, с которыми связаны синглетные переходы (S_1, S_2 и т.д.).

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Спектр» ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования «Химия» УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Toraskar M.P., Kadam V.J., Kulkarni V.M.* // *Inter. J. Pharm. Pharmaceutical Sci.* 2010. V.2. №2. P.132.
2. *Parmar K., Suthar B., Prajapati S., Suthar A.* // *J. Heterocycl. Chem.* 2010. V.47. №1. P.156.
3. *Rani S.S., Agaiah B., Sarangapani M.* // *Inter. J. Pharm. Technol.* 2010. V.2. №2. P.366.
4. *Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Попков С.В., Назаров Г.В., Климова Л.Г.* // *Известия АН. Сер. хим.* 2015. №2. С.445.
5. *Bektaş H., Karaali N., Şahin D., Demirbaş A., Karaoglu Ş.A., Demirbaş N.* // *Molecules.* 2010. V.15. P.2427.
6. *Gökcea H., Öztürkb N., Taşanc M., Alpasland Y.B., Alpaslan G.* // *Spectroscopy letters.* 2016. V.49. N.3. P.167.
7. *Xavier R.J.; Gobinath E.* // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2012. V.86. P.242.
8. *Reichardt C. and Welton T.* *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 718 p.
9. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2011. Т.110. №6. С.956.
10. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2012. Т.113. №4. С.454.
11. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т.120. №2. С.286.

12. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V.98. №7. P.5648.
13. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V.37. №2. P.785.
14. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // J. Chem. Phys. 1991. V.94. №9. P.6081.
15. *Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S.* // J. Chem. Phys. 1984. V.80. №7. P.3265.
16. *Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J.* // J. Chem. Phys. 1998. V.109. №19. P.8218.
17. *Runge E., Gross E.K.U.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V.52. №12. P.997.
18. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., J. A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.*
19. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.chemcraftprog.com>.