

УДК 539.194: 535.37

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ****1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ТИОЛА****Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.***Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН**г. Уфа, пр. Октября, 151, SN\_Tseplina@mail.ru*

Получен спектр поглощения 1Н-1,2,4-триазол-5-тиола в растворе метанола. На основании теоретического расчета методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) электронного спектра водородного комплекса молекулы 1Н-1,2,4-триазол-5-тиола с двумя молекулами метанола установлены электронные конфигурации электронно-возбужденных синглетных состояний 1Н-1,2,4-триазол-5-тиола.

**Введение**

Триазолы и их производные обладают высокой и разнообразной биологической активностью. Известно, что они проявляют противогрибковую, противоопухолевую, анальгетическую, гербицидную, туберкулостатическую, анти-малярийную активности [1-4]. При этом в настоящее время продолжается активный поиск и синтез новых соединений, относящихся к 1,2,4-триазольному ряду, поскольку они являются перспективными противоопухолевыми, противомикробными, антидепрессивными и противотуберкулезными фармакологическими препаратами [5-10]. Среди этих новых потенциальных лекарственных препаратов часто встречаются соединения, содержащие заместитель с атомом серы [8-10]. Одним из методов идентификации вновь созданных лекарственных препаратов является спектроскопия поглощения в УФ- и видимом диапазоне [11-12], в связи с чем актуальной становится задача выяснения особенностей формирования спектров поглощения замещенных 1,2,4-триазол-тионов(тиолов) [13-17]. Вместе с тем, спектр поглощения 1Н-1,2,4-триазол-5-тиола – соединения, модельного для целого ряда более сложных производных, – до сих пор не исследован и не интерпретирован.

Целью настоящей работы является получение спектра поглощения 1Н-1,2,4-триазол-5-тиола (TzSH) и идентификация его возбужденных спектро-

скопических состояний. Замещенные 1,2,4-триазола хорошо растворяются в полярных растворителях [13, 15-17], в связи с чем в качестве растворителя был выбран метанол. В то же время хорошо известно, что в полярных растворителях легко образуются водородные комплексы, которые оказывают существенное влияние на энергетическое положение спектральных полос (специфические эффекты растворителя) [18]. Ранее нами было показано [19-21], что спектры поглощения соединений в растворе метанола хорошо воспроизводятся теоретическими квантово-химическими расчетами методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) водородных комплексов молекул этих соединений с молекулами метанола. Применение данного подхода в настоящей работе позволило соотнести экспериментально зарегистрированные спектральные полосы TzSH с расчетными электронными переходами и, таким образом, идентифицировать синглетные электронно-возбужденные состояния.

### **Экспериментальная часть**

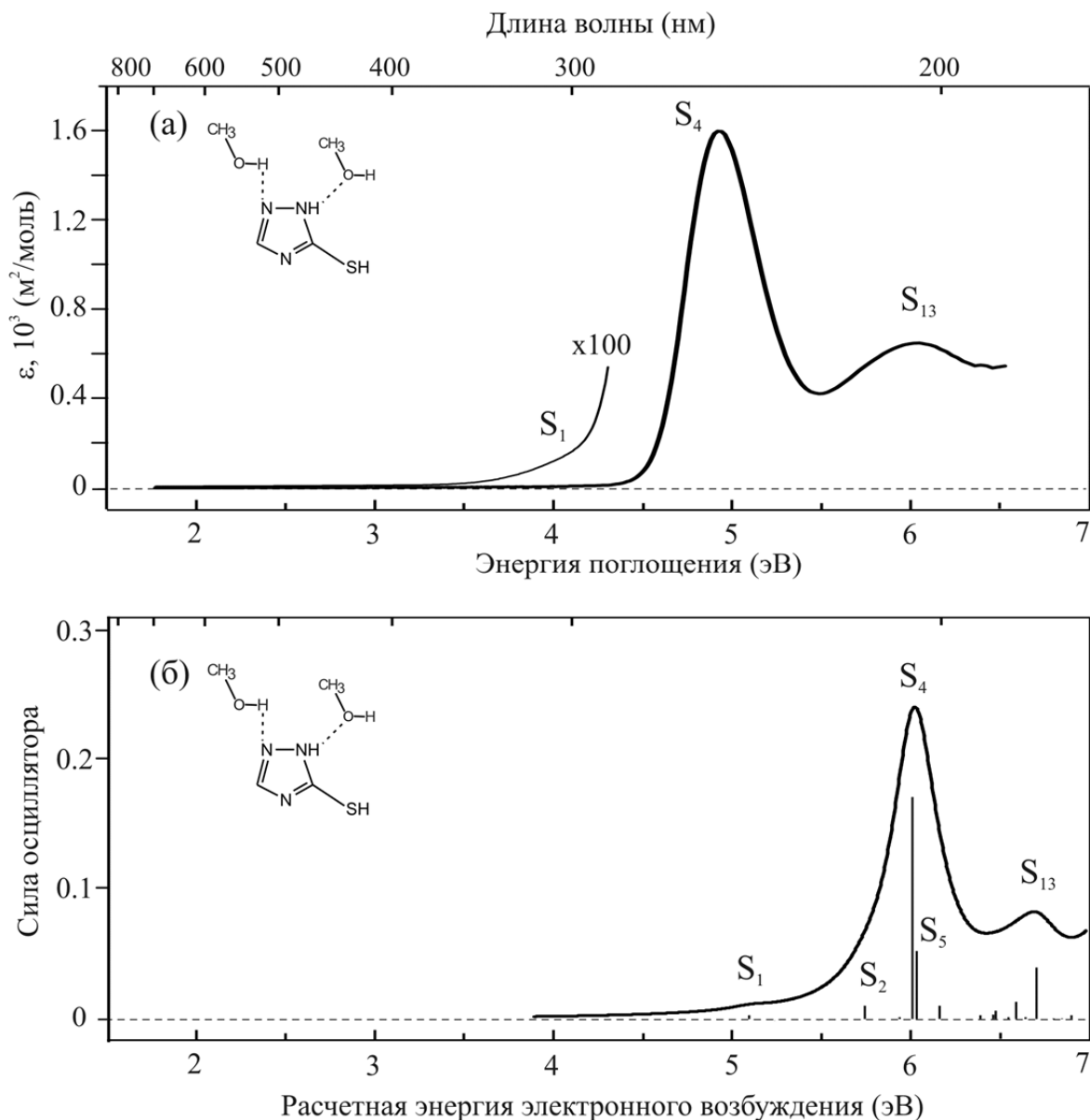
Спектр поглощения 1H-1,2,4-триазол-5-тиола записан в растворе метанола (Fluka, Hydranal  $\geq 99,99\%$ ) на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования 210 нм/мин и спектральной шириной щели 1 нм. Расчет электронного спектра водородного комплекса TzSH с двумя молекулами метанола был выполнен методом TDDFT на основе функционала B3LYP и базисного набора 6-311+G(d, p) после предварительной оптимизации геометрии комплекса по полной энергии.

### **Обсуждение и результаты**

Спектр поглощения TzSH в растворе метанола показан на рис. 1(а). Расчет электронного спектра комплекса TzSH с двумя молекулами метанола (рис. 2) методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) показан на рис. 1(б). При сопоставлении рис. 1(а) и 1(б) видно, что расчетный электронный спектр возбуждения комплекса воспроизводит спектр поглощения, но при этом он сдвинут примерно на 1 эВ в высокоэнергетическую область. Экспериментальные и расчетные энергии синглетных переходов комплекса, а также их отнесение к определенной комбинации занятых и вакантных молекулярных орбиталей (ЗМО-ВМО) при-

ведены в табл. 1. Отнесение электронных переходов с указанием энергии молекулярных орбиталей (МО) и их вида представлено на рис. 3.

Первая низкоинтенсивная полоса поглощения TzSH ( $\varepsilon \approx 1 \text{ м}^2/\text{моль}$ ) в растворе метанола с максимумом при энергии 4.0 эВ соответствует, согласно расчету электронного спектра комплекса, переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) неподеленной пары атома серы  $n_S$  на низшую ВМО  $\sigma_{S-H}^*$ , являющейся разрыхляющей МО S-H связи (табл. 1, рис. 3).



**Рис. 1.** Спектр поглощения 1H-1,2,4-триазол-5-тиола в растворе метанола (а); электронный спектр комплекса 1H-1,2,4-триазол-5-тиола с двумя молекулами метанола, рассчитанный методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) (б).

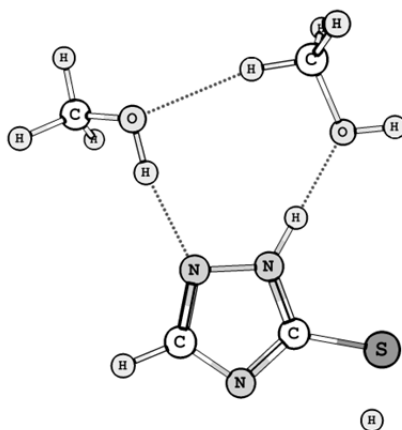


Рис. 2. Геометрически оптимизированная методом B3LYP/6-311+G(d,p) структура водородного комплекса молекулы 1H-1,2,4-триазол-5-тиола с двумя молекулами метанола.

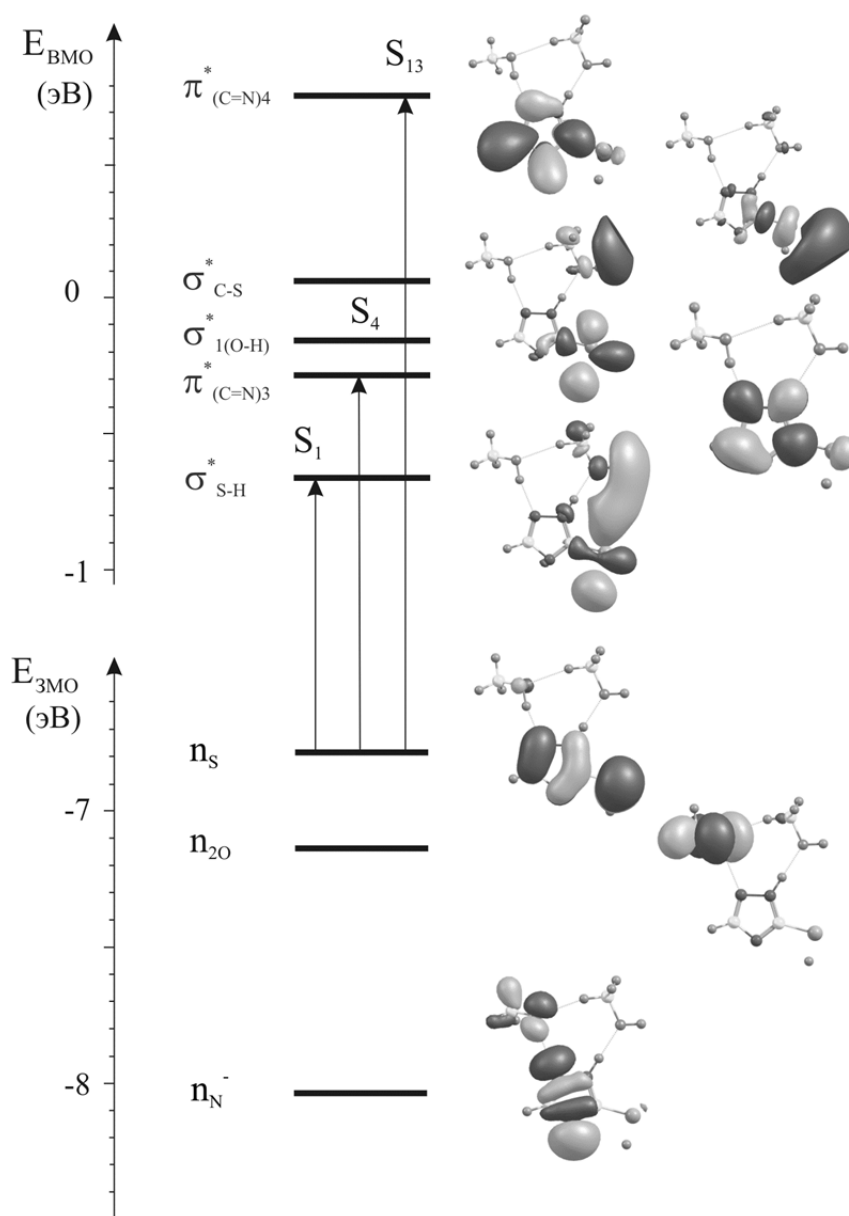
Таблица 1

Отнесение полос поглощения 1H-1,2,4-триазол-5-тиола в растворе метанола на основании расчета методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p).

Синглетно-возбужденное состояние	Тип электронного перехода ЗМО-ВМО	Расчетное значение энергии вертикального перехода, эВ	Сила осциллятора, f	Экспериментальное значение энергии вертикального перехода, эВ	Молярный показатель поглощения, $\epsilon$ , $10^3$ м <sup>2</sup> /моль
S <sub>1</sub>	$n_S \rightarrow \sigma^*_{S-H}$	5.11	0.0028	4.0	~0.001
S <sub>2</sub>	$n_S \rightarrow \sigma^*_{1(O-H)}$	5.76	0.0103		
S <sub>3</sub>	$n_{2O} \rightarrow \sigma^*_{S-H}$	5.96	0.0017		
S <sub>4</sub>	$n_S \rightarrow \pi^*_{(C=N)_3}$	6.03	0.1728	4.92	1.60
S <sub>5</sub>	$n_S \rightarrow \sigma^*_{C-S}$	6.05	0.0532		
S <sub>6</sub>	$n_{2O} \rightarrow \pi^*_{(C=N)_3}$	6.18	0.0103		
S <sub>11</sub>	$n_{N^-} \rightarrow \sigma^*_{S-H}$	6.61	0.0132		
S <sub>13</sub>	$n_S \rightarrow \pi^*_{(C=N)_4}$	6.73	0.0401	6.05	0.65

Этот электронный переход преобладает в первом возбужденном синглетном состоянии S<sub>1</sub> (табл. 1). Вторая, самая интенсивная полоса ( $\epsilon = 1.6 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/моль) в спектре поглощения TzSH, имеет максимум при энергии 4.92 эВ и соответствует преимущественно самому интенсивному электронному переходу ( $f = 0.1728$ ) с ВЗМО  $n_S$  на орбиталь  $\pi^*_{(C=N)_3}$  триазольного кольца в состоянии S<sub>4</sub> (табл. 1, рис. 3). Согласно расчетным данным (табл. 1), переходы в возбужденные состояния S<sub>2</sub> и S<sub>3</sub> являются низкоинтенсивными и теряются на фоне интенсивной второй полосы. Следующая, третья интенсивная ( $\epsilon = 0,65 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/моль)

полоса при энергии 6.05 эВ, согласно расчетным данным, соответствует преимущественно переходу с ВЗМО  $n_S$  на более высоколежащую  $\pi^*_{(C=N)4}$  триазольного кольца в состояние  $S_{13}$  (табл. 1, рис. 3). Таким образом, наблюдаемые в спектре поглощения TzSH в растворе метанола полосы преимущественно определяются переходами с ВЗМО  $n_S$   $\pi$ -типа, отвечающей неподеленной паре атома серы, на различные ВМО молекулы TzSH.



**Рис. 3.** Энергия высших ЗМО ( $E_{\text{ЗМО}}$ ) и низших ВМО ( $E_{\text{ВМО}}$ ) по данным расчета B3LYP/6-311+G(d,p) водородного комплекса 1H-1,2,4-триазол-5-тиола с двумя молекулами метанола. Вертикальными стрелками показаны пары ЗМО-ВМО, с которыми связаны синглетные переходы ( $S_1$ ,  $S_4$ ,  $S_{13}$ )

**Литература**

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. / М.: Новая волна, 2012. - 16 изд. - 1216 с.
2. Газиева Г.А., Кравченко А.Н. Тиосемикарбазиды в синтезе пяти- и шестичленных гетероциклических соединений // Успехи химии - 2012. Т. 81. №6. С. 494-523.
3. Brodie A. Aromatase inhibitors in breast cancer // Trends Endocrin. Met. - 2002. Vol. 13. No.2. P. 61-65.
4. Каплан Г.И., Кукаленко С.С. Триазолы и их пестицидная активность // Современные проблемы химии и химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ. 1983. Вып. 2(140). – 36 с.
5. Toraskar M.P., Kadam V.J., Kulkarni V.M. Synthesis and antimicrobial activity of functional analogues of fluconazole // Inter. J. Pharm. Pharmaceutical Sci. - 2010. Vol. 2. Is. 2. P. 132–133.
6. Parmar K., Suthar B., Prajapati S., Suthar A. Synthesis and biological activity of novel 1,3,5-trisubstituted 1,2,4-triazole derivatives // J. Heterocycl. Chem. - 2010. Vol. 47. Is. 1. P.156–161.
7. Rani S.S., Agaiah B., Sarangapani M. Antioxidant and DNA binding study 3,3'-(5,5'-methylene bis(3-mercapto-4H-1,2,4-triazole-5,4-diyl)bis(azan-1-yl-ylidene)diindolin-2-ones // Inter. J. Pharm. Technol. - 2010. Vol. 2. Is. 2. P. 366–374.
8. Калдрикян М.А., Григорян Л.А., Мелик-Оганджян Р.Г., Арсенян Ф.Г. Синтез и противоопухолевая активность некоторых бензофурилзамещенных 1,2,4-триазолов и триазолинтионов-5 // Химико-фармацевтический журнал - 2011. Т. 45. № 4. С. 15-18.
9. Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Попков С.В., Назаров Г.В., Климова Л.Г. Синтез и антимикробная активность некоторых производных акридона, содержащих 1,3,4-тиадиазольный и 1,2,4-триазольный фрагменты // Известия АН. Сер. хим. - 2015. № 2. С. 445-450.

10. Bektaş H., Karaali N., Şahin D., Demirbaş A., Karaoglu Ş.A., Demirbaş N. Synthesis and Antimicrobial Activities of Some New 1,2,4-Triazole Derivatives // *Molecules* - 2010. V. 15. P. 2427-2438.
11. Георгиевский Г.В. Разработка комплекса физико-химических методик, обеспечивающих создание и контроль качества оригинальных отечественных препаратов, производных 1,2,4-триазола // *Запорожский мед. журнал* – 2011. Т. 13. № 1. С. 58-69.
12. Викрищук А.Д. Строение и люминесцентные свойства 5-орто-гидроксифенил-1-бензтиазолил-1,2,4-триазолов // *Вестник южного научного центра РАН* – 2011. Т. 7. № 4. С. 42-45.
13. Gökcea H., Öztürkb N., Taşanc M., Alpasland Y.B., Alpaslan G. Spectroscopic characterization and quantum chemical computations of the 5-(4-pyridyl)-1H-1,2,4-triazole-3-thiol molecule // *Spectroscopy letters* 2016, V. 49. N. 3. P. 167–179.
14. Xavier R.J.; Gobinath E. FT-IR, FT-Raman, ab initio and DFT studies, HOMO-LUMO and NBO analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* – 2012. 86. P.242–251.
15. Palaska E., Sahin G., Kelicen P., Durlu N.T., Altinok G. Synthesis and anti-inflammatory activity of 1-acylthiosemicarbazides, 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-3-thiones // *Il Farmaco* – 2002. V. 57 P.101–107.
16. Colanceska-Ragenovic K., Dimova V., Kakurinov V., Molnar D.G., Buzarovska A. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of 4-Substituted-5-Aryl-1,2,4-Triazoles // *Molecules* - 2001. V. 6. P. 815–824.
17. Kubata S.; Uda M. 1, 2, 4-Triazoles. III. The Tautomerism of 3-Phenyl-1, 2, 4-triazolin-5-one, 3-Phenyl-1,2,4-triazoline-5-thione and Their N-Methyl Derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* – 1973. 21. P. 1342-1350.
18. Reichardt C., Welton T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 677 p.

- 19.Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. К вопросу о механизмах специфических эффектов полярного растворителя в спектрах оптического поглощения // Оптика и спектроскопия 2011. Т. 110, № 6. С. 956-962.
- 20.Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. Специфические эффекты полярного растворителя в спектрах оптического поглощения 5,12-тетраценхинона // Оптика и спектроскопия 2012. Т. 113, № 4. С. 454-459.
- 21.Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г. Специфические эффекты полярного растворителя в спектрах оптического поглощения 1,2-нафтохинона // Оптика и спектроскопия – 2016. Т. 120. № 2. С. 286-291.