

2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑激发态结构动力学的 共振拉曼光谱研究

庞素梅,赵彦英

(浙江理工大学理学院化学系,杭州 310018)

摘 要: 获得了 2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑(DMETD)在乙腈、甲醇和水中的紫外吸收光谱以及三种溶剂中不同激发波长下的共振拉曼光谱,并结合含时密度泛函 TD-B3LYP/6-311++G(d,p)计算对 DMETD 的短时结构动力学进行了研究。通过固态的 FT-Raman、FT-IR 光谱和 DFT 计算指认了 DMETD 在溶剂中的共振拉曼光谱,并对 DMETD 共振拉曼光谱的强度模式进行了分析。结果表明 DMETD 在气相和溶剂中的跃迁主体都是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。溶剂模型计算发现溶剂的极性对拉曼强度无影响。这样,DMETD 在 Franck-Condon 区域活性振动模大致可以指认为 7 个基频 $\nu_8, \nu_{12}, \nu_{15}, \nu_{17}, \nu_{22}, \nu_{23}$ 和 ν_{27} 以及它们的倍频和组合频, C=N 和 N-N 伸缩振动占据了对拉曼强度的主要部分,说明 S_2 激发态结构动力学也主要沿这两个坐标进行。

关键词: 2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑;紫外光谱;共振拉曼光谱;密度泛函理论计算;激发态结构动力学

中图分类号: O643.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 01-0127-06

0 引 言

1,3,4-噻二唑是一类典型的含 N、S 原子的五元杂环化合物,其电子结构体系满足 $4n+2$ 的 π 电子规则,具有共轭性和芳香性,同时环具有反磁性,因而易发生取代反应^[1]。最常见的取代为 2,5 位取代,而且陆续发现不同种类 2,5 位取代-1,3,4-噻二唑作为医药中间体显示了很强的生物活性,例如可用作镇痛和抗炎性^[2]、抗菌性和抗真菌性^[3]、抗抑郁性^[4]、抗癌性^[5]、抗癆作用^[6]和抗氧化性^[7]药物等。

2,5 位取代噻二唑可以与金属络合,吸附在金属表面,起到缓蚀作用。典型的 2,5 位取代化合物是 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD),由于其特殊结构也是过渡金属离子很好的配体^[8]。DMTD 是一个强的质子给体,它的巯基可以电离出 H^+ , 化学吸附在金属表面,将 Cu 氧化为 Cu^+ , 形成 $-N=C-S-Cu$ 键,另一边硫原子形成配位键 $H-N-C \rightarrow$

S,构成一层结实的单层链状聚合物膜,起到很好的缓蚀效果^[9]。2,5 位巯基取代会发生质子迁移反应,会以硫醇或硫酮的结构存在,容易与溶剂形成强的氢键网络体系。此外,Rostkowska^[10]和他的同事已经采用低温基质隔离技术对 5-甲巯基-1,3,4-噻二唑-2-硫酮的互变异构机理进行了研究,结果发现其在气相中以硫酮式结构稳定存在;武海顺等^[11]也对 5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫酮的四种互变异构体进行了研究及光谱指认。本文主要采用共振拉曼光谱实验结合 DFT 计算对 2,5 位被相同甲基取代后的 2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑的激发态结构动力学进行研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑(2,5-Dimethyl-1,3,4-thiadiazole),纯度 98%,分子式: $C_4H_6N_2S$,相对

收稿日期: 2015-12-09 网络出版日期: 2016-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21273202,21473162)

作者简介: 庞素梅(1990-),女,山西晋中人,硕士研究生,主要从事化学反应动力学方面的研究。

通信作者: 赵彦英, E-mail: yzhaoy@zstu.edu.cn

分子质量:133.20,东京化成工业株式会社公司,日本;高纯水,分析纯,99.0%,自制;乙腈,光谱纯,99.9%,TEDIA公司;甲醇,光谱纯,99.9%,天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

UV-2501PC 紫外可见光谱仪(美国 Varian 公司);Nicolet Avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司);Nicolet FT-Raman 960 傅立叶变换拉曼光谱仪(美国 Thermo 公司);共振拉曼光谱仪(自制)。

1.3 实验方法

根据 DMETD 在不同溶剂中的紫外吸收光谱实验来确定共振拉曼实验所需的激发波长范围。

分别选取乙腈、甲醇和水作为溶剂,配制 DMETD 的不同溶液。共振拉曼光谱实验方法已在文献^[12-14]中详细描述。通过四倍频激光线(波长 266 nm)和氢气受激拉曼位移管获得不同的激发波长。本实验所采用的激发波长为 217.8、223.1、228.7、239.5 nm 和 245.9 nm。在锥形瓶中采用蠕动泵循环进样。拉曼信号的采集是通过激光束照射液膜的背向散射几何结构实现的,而拉曼信号的检测是由 CCD 检测器实现的。每张谱图是根据样品的信号比来确定取谱时间,大概为 60~150s 作为一次输出数据。每个样品采集 30~90 次,叠加得到样品的共振拉曼光谱图。采用 Origin 软件包对溶液中共振拉曼光谱溶剂峰进行扣减,最后得到样品在溶剂中的共振拉曼光谱图^[15]。实验装置中信号收集系统的强度校正原理及共振拉曼光谱的自吸收校正原理参考文献^[16]。

2 理论计算

本文分子气相的基态几何结构的优化、振动频率和溶剂化模型的理论计算都是在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平下获得的。并采用 TD-DFT 对分子的激发态电子跃迁能和振子强度等信息进行理论计算。本文所有的理论的计算都是采用 Gaussian 09W^[17]量子化学计算程序包实现的。

3 结果与讨论

3.1 基态几何结构

2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑(DMETD)的 2,5 位被相同的甲基取代,从而使 DMETD 分子的结构对称性增大。如图 1 所示,在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平

下对 DMETD 几何结构进行优化,计算得到的 DMETD 为 C_{2v} 点群,能量为 $HF = -663.81042664a.u.$

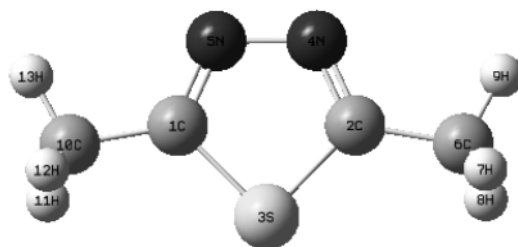


图 1 采用 B3LYP/6-311++G(d,p)计算的 DMETD 几何结构优化图

3.2 紫外光谱的研究

DMETD 在乙腈、甲醇和水中的紫外吸收光谱图见图 2,从图中可以看到 DMETD 在 3 种溶剂中的最大吸收位置没有变化,均为 217.8 nm,也就是说 DMETD 在溶剂中的构型与溶剂极性的大小无关。共振拉曼实验所需要的激发波长已经在图中用箭头标示,分别为 217.8、223.1、228.4、239.5 nm 和 245.9 nm。实验测得的 DMETD 在水、甲醇和乙腈中紫外吸收的摩尔消光系数为 $\epsilon_{H_2O} = 3909.79 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{CH_3OH} = 4566.48 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{CH_3CN} = 3456.99 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。DMETD 在气相和溶剂中的电子跃迁能、跃迁轨道和振子强度的计算都是在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平下获得的,由于计算结果显示 DMETD 在 3 种溶剂模型中的电子跃迁能,电子轨道和振子强度非常接近,因此表 1 中选乙腈的理论计算结果作为对比见表 1。而在溶剂中实验的振子强度 $f_{H_2O} = 0.1547$, $f_{CH_3OH} = 0.1475$, $f_{CH_3CN} = 0.1303$ 与气相计算的 $f = 0.1564$ 非常接近。

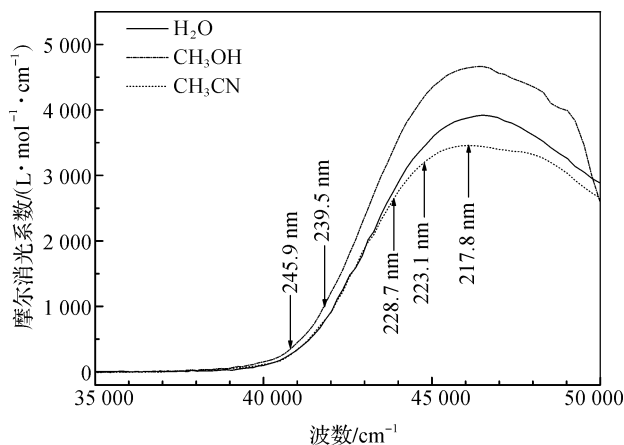


图 2 DMETD 在水、甲醇和乙腈中的紫外光谱图
注:箭头所指为共振拉曼所需的激发波长。

表 1 在 B3LYP-td(singlet, nstate=20)/6-311++G(d, p) 计算水平下获得的
DMETD 的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f)

相	激发态	电子轨道	电子跃迁	跃迁能/nm		振子强度 f	
				计算值	实验值	计算值	实验值
气相	S ₁ (A2)	30→31(0.70426)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	254.1		0.0000	
	S ₂ (B1)	27→31(0.69474)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	213.3		0.0004	
	S ₃ (B2)	29→31(0.69091)	$\pi \rightarrow \pi^*$	213.2	217.8	0.1564	
		28→31(0.48876)	$\pi \rightarrow \pi^*$				
	S ₄ (A1)	30→32(0.49094)	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	211.4		0.0003	
		30→34(0.12335)	$\sigma \rightarrow \text{Ryd}_2$				
溶剂(乙腈)	S ₁ (A2)	29→31(0.70455)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	240.6		0.0000	
	S ₂ (B2)	30→31(0.69458)	$\pi \rightarrow \pi^*$	213.3	217.8	0.1910	0.1303
	S ₃ (B1)	27→31(0.69806)	$\sigma \rightarrow \pi^*$	207.0		0.0006	
		28→31(0.60141)	$\pi \rightarrow \pi^*$	205.6		0.0149	
	S ₄ (A1)	29→32(0.34502)	$\sigma \rightarrow \sigma^*$				

为了阐明 DMETD 在气相中激发态的电子结构, 8 个前线分子轨道图见图 3: 最高占有分子轨道 30 (HOMO) 主要两个 N 原子贡献形成的 σ 轨道, 第二最高占有分子轨道 29 (HOMO-1) 主要是由 C=N 双键形成的 π 轨道, 而最低未占有空轨道 31 (LUMO) 为 π^* 反键轨道, 而轨道 27 主要是 N₄N₅ 的 p 轨道头碰头

形成的 σ 键, 轨道 28 是 π 成键轨道, 轨道 32 是 σ^* , 其它两个空轨道 33 和 34 都是弥散轨道 (Ryd₁ 和 Ryd₂), 故 S₃ 的电子跃迁可归属为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。在乙腈、甲醇和水溶剂中的分子轨道计算结果相同, 显示 S₂ 的电子跃迁是由 30 (HOMO) 的 π 轨道跃迁到 31 (LUMO) 的 π^* 反键轨道, 如图 4 所示。

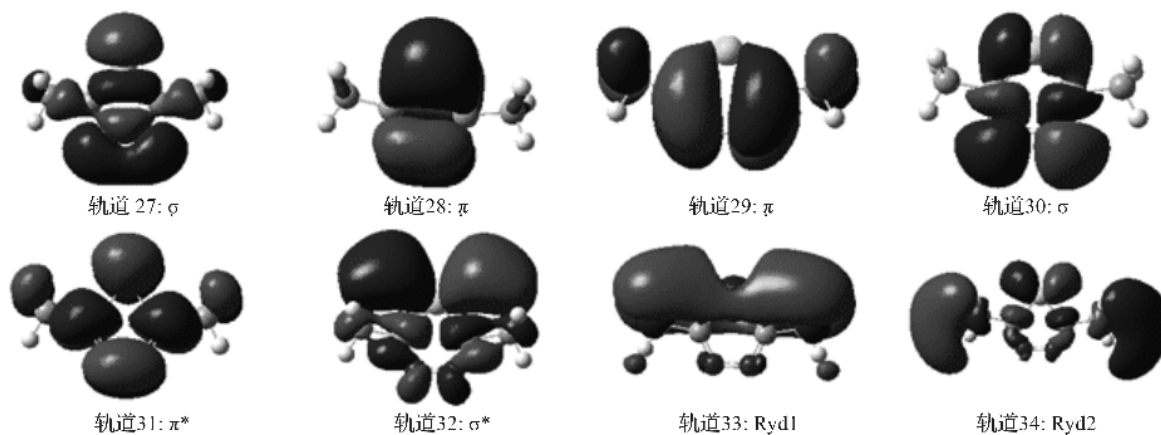


图 3 DMETD 在气相中电子跃迁的分子轨道图

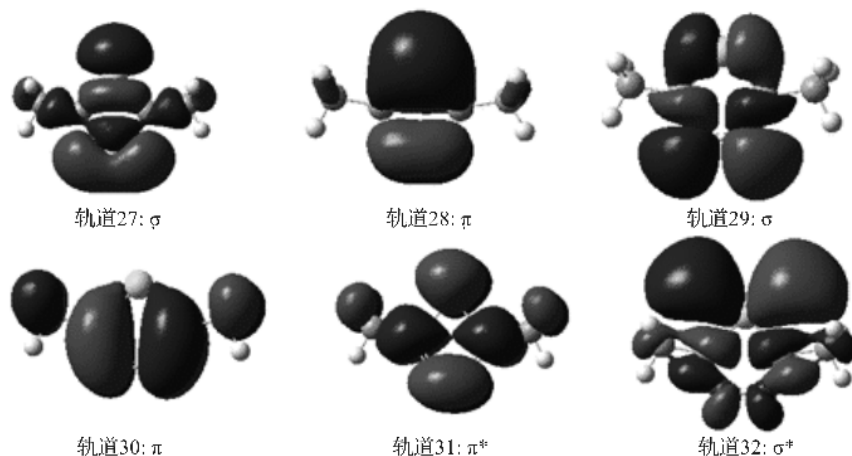


图 4 DMETD 在乙腈、甲醇和水溶剂中的电子跃迁的分子轨道图

3.3 共振拉曼光谱的研究

3.3.1 共振拉曼光谱的指认

目前,关于 DMETD 在溶剂中的共振拉曼光谱、指认和理论计算等尚无文献报道。为了探讨 DMETD 在不同溶剂中共振拉曼光谱的分析指认和激发态结构动力学信息,本文测定了 DMETD 固体 FT-Raman 和 FT-IR 的光谱图,如图 5 所示,相应的频率均已标在谱图上,对比发现两张图 500~1500 cm^{-1} 区域内主要峰的位置吻合的较好,并结合理论计算的振动频率及拉曼活性对 DMETD 的振动模式进行了归属。DMETD 分子是 C_{2v} 对称性,有 33 个振动模(11 个 A_1 ,6 个 B_1 ,6 个 A_2 和 10 个 B_2)。表 2 列出了 DMETD 的理论计算和共振拉曼实验的振动频率,FT-Raman,FT-IR 以及光谱的具体指认。

表 2 DMETD 计算的振动频率以及固体实验的 FT-Raman、FT-IR 的频率及其相应的振动指认

对称性	模式	计算值/ cm^{-1}		实验值/ cm^{-1}		振动归属	指认 (PED/%)
		a	b	FT-Raman	FT-IR		
A_1	ν_8	1536	1495	1483m	1485m	$C_2N_4 + C_1N_5$ stretch(sym)	$\nu_{C_1N_5}$ (17.1)/ $\nu_{C_2N_4}$ (14.1)
A_1	ν_{12}	1471	1434	1437m	1439s	CH_2 ($C_6H_7H_8/C_{10}H_{11}H_{12}$ scissor) sym	$S_{C_6H_7H_8}$ (41.5)/ $S_{C_{10}H_{11}H_{12}}$ (41.5)
A_1	ν_{15}	1223	1199		1209m	ring deformation(sym)	Ring-deform(96)
A_1	ν_{17}	1108	1090	1070vw	1068vw	N_4N_5 stretch	$\nu_{N_4N_5}$ (22.3)
B_2	ν_{22}	785	784	799w		N_4N_5 in plane bend/ $C_1C_{10} + C_2C_6$ stretch	$\nu_{N_4N_5}$ (23)/ $\nu_{C_1C_{10}}$ (21.6) / $\nu_{C_2C_6}$ (21.6)
A_1	ν_{23}	641	648	661s	644vs	$S_3C_1C_2$ scissor	$S_{S_3C_1C_2}$ (56)
A_1	ν_{27}	527	540	522m	519 s	$C_1C_{10} + C_2C_6$ stretch/ $C_1S_3N_5$ / $C_2S_3N_4$ / $S_3C_1C_2$ scissor	$\nu_{C_1C_{10}}$ (21.1)/ $\nu_{C_2C_6}$ (21.1) / $S_{C_1S_3N_5}$ (18.5)/ $S_{C_2S_3N_4}$ (18.5) / $S_{S_3C_1C_2}$ (14.5)

注:a;Cal. = B3LYP/6-311++(d, p) calculated;b;Calc. $\times 0.94674 + 41.30173$;v;stretching, δ ;in-plane substitute bending, γ ;out-of-plane substitute bending, ρ_1 ;twist, ρ_s ;scissor, ρ_w ;methyl wag;sym;symmetric stretching;asym;asymmetric stretching;PED;potential energy distribution.

3.3.2 共振拉曼光谱分析

图 6 为 DMETD 在乙腈溶剂中 217.8,223.1, 228.7,239.5 和 245.9 nm 5 个激发波长下,扣除乙腈溶剂峰后的共振拉曼光谱实验对比图。图中 * 表示溶剂峰位置。从图 6 中可以看到不同激发波长对 DMETD 振动模的拉曼强度和位移影响不大。这主要是由于 2,5 位取代基均为 CH_3 ,与噻二唑环形成超共轭体系,增加了分子结构的稳定性(由于在甲醇和水中不同激发波长下的拉曼强度无明显变化,因此只呈现了在乙腈溶剂中的谱图)。

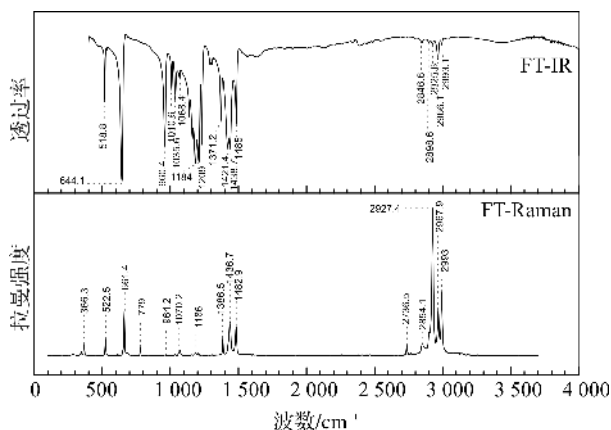


图 5 DMETD 固体实验的 FT-IR 和 FT-Raman 光谱图

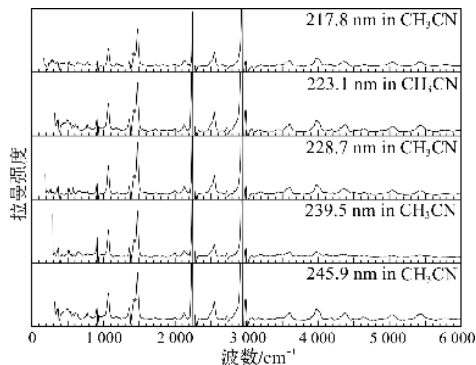


图 6 DMETD 在不同激发波长下乙腈溶剂中共振拉曼光谱对比图

注:* 为溶剂峰扣减位置。

图 7 为 DMETD 在 217.8 nm 激发波长下乙腈、甲醇和水溶剂中扣除溶剂峰后的共振拉曼光谱指认全图(图中 * 为溶剂扣减位置, # 为激光线)。从图 7 中可以看到 DMETD 在三种溶剂中的拉曼强度和位移均无明显变化,故在三种溶剂中振动模式相同,跃迁主体都是 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ 。结合表 2 中振动频率的指认,DMETD 在乙腈、甲醇和水溶剂中的共振拉曼光谱大致可以被指认为 C_2N_4 和 C_1N_5 的对称伸缩振动(ν_8), CH_2 对称($\text{C}_6\text{H}_7\text{H}_8/\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{H}_{12}$ 剪式振动)(ν_{12}), 环变形(ν_{15}), N_4N_5 伸缩振动(ν_{17}), N_4N_5 面内摆动和 $\text{C}_1\text{C}_{10} + \text{C}_2\text{C}_6$ 伸缩振动(ν_{22}), $\text{S}_3\text{C}_1\text{C}_2$ 剪式振动(ν_{23})和 $\text{C}_1\text{C}_{10} + \text{C}_2\text{C}_6$ 伸缩/ $\text{C}_1\text{S}_3\text{N}_5/\text{C}_2\text{S}_3\text{N}_4/\text{S}_3\text{C}_1\text{C}_2$ 剪式运动(ν_{27})这 7 个 Frank-Condon 区域的活动振动模的基频、倍频和它们的组合频。然而 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{N}$ 伸缩振动的基频、倍频和组合频占据了吸收带的共振拉曼的主要部分,说明在不同的溶剂中 A 吸收带的激发态结构动力学主要沿这两个振动模的初始反应坐标进行。其 S_2 激发态的衰变动力学可能是 $\text{S}_{2,\text{FC}} \rightarrow \text{S}_2/\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ 或 $\text{S}_{2,\text{min}} \rightarrow \text{S}_2/\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ 光物理过程,这有待于进一步的理论计算。

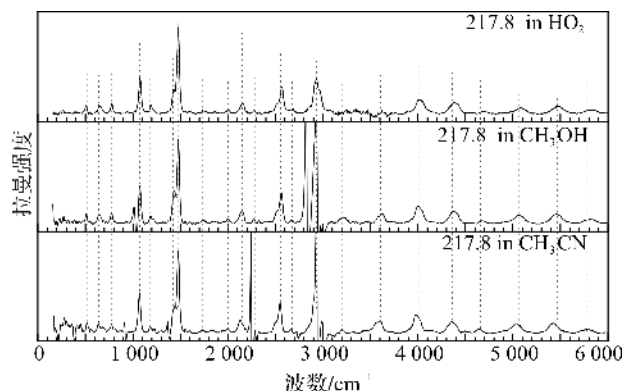


图 7 DMETD 在 217.8 nm 激发波长下乙腈、甲醇和水溶剂中的共振拉曼光谱指认全图

4 结 论

本文采用共振拉曼光谱技术联合密度泛函理论计算对 2,5-二甲基-1,3,4-噻二唑(DMETD)的激发态结构动力学进行了研究,得出如下结论:

a) DMETD 由于两个甲基与噻二唑环形成超共轭,使其结构非常稳定,因此在溶剂中的构型与溶剂极性无关。

b) DMETD 在气相和溶剂中的跃迁主体都是 $\pi \rightarrow \pi^*$,溶剂对该主体跃迁无影响。

c) DMETD 在乙腈、甲醇和水中的共振拉曼光

谱图大致可以指认为 7 个 Frank-Condon 区域的活动振动模的基频、倍频以及它们的组合频和泛频,然而 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{N}$ 伸缩振动的基频、倍频和组合频占据了共振拉曼吸收带的主要部分,故 S_2 激发态结构动力学是沿着这两个振动模的反应坐标进行的。

参考文献:

- [1] BALABAN A T, ONICIU D C, KATRITZKY A R. Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(5): 2777-2812.
- [2] JAIN S K, MISHRA P. Original research article appraisal of analgesic and anti-inflammatory activity of some 2, 5-disubstituted-1, 3, 4-thiadiazoles [J]. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci, 2014, 3(10): 849-855.
- [3] BANDAY M R, RAUF A. Synthesis and evaluation of in vitro antibacterial activity of novel 2, 5-disubstituted-1, 3, 4-thiadiazoles from fatty acids [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19(12): 1427-1430.
- [4] YUSUF M, KHAN R A, AHMED B. Syntheses and anti-depressant activity of 5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivatives [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008, 16(17): 8029-8034.
- [5] WEI M X, FENG L, LI X Q, et al. Synthesis of new chiral 2, 5-disubstituted 1, 3, 4-thiadiazoles possessing γ -butenolide moiety and preliminary evaluation of in vitro anticancer activity [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2009, 44(8): 3340-3344.
- [6] ORUC E E, ROLLAS S, KANDEMIRLI F, et al. 1, 3, 4-Thiadiazole derivatives. Synthesis, structure elucidation, and structure-antituberculosis activity relationship investigation [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2004, 47(27): 6760-6767.
- [7] KHAN I, ALI S, HAMEED S, et al. Synthesis, antioxidant activities and urease inhibition of some new 1, 2, 4-triazole and 1, 3, 4-thiadiazole derivatives [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 45(11): 5200-5207.
- [8] 刘琳, 潘晓娜, 张强, 等. 噻二唑衍生物分子结构与其缓蚀性能的关系 [J]. 化工学报, 2014, 65(10): 4039-4048.
- [9] HUANG L, TANG F, HU B, et al. Chemical reactions of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole (DMTD) with metallic copper, silver, and mercury [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(33): 7984-7989.
- [10] ROSTKOESKA H, LAPINSKI L, NOWAK M J. UV-induced transformations of matrix-isolated 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiones [J]. Journal of Physical Organic Chemistry, 2010, 23(1): 56-66.

- [11] 武海顺, 许小红, 马文瑾, 等. AMT 异构体互变机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 408-413.
- [12] ZHENG X M, PHILLIPS D L. Effect of geometrical conformation on the short-time photodissociation dynamics of 1-iodopropane in the A-band absorption [J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 108(14): 5772-5783.
- [13] ZHENG X M, LI Y L, PHILLIPS D L. Resonance Raman study of the short-time photodissociation dynamics of the α -band absorption of cyclopropyl iodide in cyclohexane solution [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(39): 8032-8039.
- [14] ZHU X M, ZHANG S Q, ZHENG X, et al. Resonance Raman study of short-time photodissociation dynamics of the charge-transfer band absorption of nitrobenzene in cyclohexane solution [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(13): 3086-3093.
- [15] JIAN J W, ZHANG H B, CHEN C Q, et al. Resonance Raman spectroscopic and density functional theory investigation of the excited state structural dynamics of 2-mercapto-1-methylimidazole [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(4): 582-589.
- [16] MYERS A B, LI B, CI X. A resonance Raman intensity study of electronic spectral broadening mechanisms in CS₂/cyclohexane [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 89(4): 1876-1886.
- [17] FRISCH M, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian [J]. Inc., Wallingford, CT, 2009, 19: 227-238.

Resonance Raman Spectroscopic Investigation of Excited State Structural Dynamics of 2, 5-dimethyl-1, 3, 4-thiadiazole

PANG Sumei, ZHAO Yanying

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The ultraviolet absorption spectra and resonance Raman spectra of 2, 5-dimethyl-1, 3, 4-thiadiazole (DMETD) were obtained in acetonitrile, methanol and water. Short-time structural dynamics of DMETD was studied in combination of density functional theory TD-B3LYP/6-311++G(d,p). Resonance Raman spectra of DMETD in the solvents were identified through solid-state FT-Raman, FT-IR spectrum and DFT calculation. Besides, the intensity mode of Resonance Raman spectra of DMETD was analyzed. The results show that transition subject of DMETD in gas phase and solvents is $\chi \rightarrow \chi^*$. Solvent model calculation indicates that the polarity of solvents has no influence on Raman intensity. Thus, the active vibrational mode of DMETD in the Franck-Condon region can be identified as 7 fundamental frequencies (ν_8 , ν_{12} , ν_{15} , ν_{17} , ν_{22} , ν_{23} and ν_{27}), their frequency doubling and combined frequencies. C=N and N-N stretching vibrations occupy the main part of Raman intensity. This indicates that S₂ excited state structural dynamics is mainly along the two coordinates.

Key words: 2, 5-dimethyl-1, 3, 4-thiadiazole; UV spectra; resonance Raman spectra; density functional theory; excited state structural dynamics

(责任编辑: 许惠儿)