

УДК 539.194: 535.37

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СИНГЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПАРА-АМИНОТИОФЕНОЛА В РАСТВОРАХ МЕТАНОЛА И *n*-ГЕКСАНА© 2024 г. С. Н. Цеплина^{1, *}, Е. Е. Цеплин¹¹Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия

*E-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Получены спектры оптического поглощения пара-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола. Выполнен расчет методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом модели поляризуемого континуума электронных спектров молекулы *p*-аминотиофенола в *n*-гексане и ее водородного комплекса с двумя молекулами метанола в растворе метанола. На основании данных расчетов проведена интерпретация основных полос поглощения и показано, что второе возбужденное синглетное состояние формируется электронным переходом $\pi \rightarrow \sigma^*$ типа, который вносит существенный вклад в первую полосу поглощения *n*-аминотиофенола в рассматриваемых растворах.

Ключевые слова: электронно-возбужденные состояния, водородный комплекс, модель поляризуемого континуума, *n*-аминотиофенол

DOI: 10.31857/S0023119324040032 EDN: TQGVJR

ВВЕДЕНИЕ

Молекула *n*-аминотиофенола становится все более важной молекулой-зондом в методе комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью [1–4], включая разработку биосенсоров [5, 6], а также и в других областях нанонауки [7–10]. При этом часто при рассмотрении механизмов процессов, протекающих с участием *n*-аминотиофенола, необходимы данные об энергии и симметрии низших возбужденных электронных состояниях, граничных молекулярных орбиталей и величинах энергетической щели ЗМО-ВМО [2, 9–11]. Такие данные для молекулы *n*-аминотиофенола в газовой фазе рассчитаны методом функционала плотности B3LYP/6-311+G(d,p) в работе [12], где первая низкоэнергетичная полоса поглощения в области длин волн ~ 300 нм относится к переходу с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую вакантную молекулярную орбиталь (ВЗМО \rightarrow НВМО) в первое возбужденное синглетное состояние (S_1), а следующая полоса (~ 250 нм) к ВЗМО \rightarrow НВМО+1 в состоянии S_3 . Это отнесение согласуется с ранее сделанным отнесением первой полосы поглощения *n*-аминотиофенола в работе [13], где ее соотносят с аналогичной первой бензольной полосой L_b . Однако применение *n*-аминотиофенола в практических целях происходит преимущественно в жидких средах, а форма кривых экспериментального спектра поглощения *n*-аминотиофенола в различных рас-

творах свидетельствует о наличии в низкоэнергетичной области поглощения (390–280 нм) двух синглетных электронных переходов, что требует уточнения интерпретации спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворах.

Для теоретического описания взаимодействия молекул растворенного вещества с континуумом растворителя предложено ряд теоретических моделей [14, 15], одной из наиболее распространенных среди них является модель поляризуемого континуума (PCM) [16]. Применение этой модели с теорией временной зависимости функционала плотности (TDDFT) хорошо описывает сдвиги полос поглощения и люминесценции в различных растворителях [17–22]. При этом в полярных растворителях, наряду с учетом влияния общего эффекта растворителя, необходимо учитывать часть молекул растворителя, образующих водородные связи с молекулой растворенного вещества [14, 20–25]. Для образования водородных связей необходимо наличие во взаимодействующих молекулах донорно-акцепторных функциональных групп [26]. Например, для ряда соединений с карбонильными группами и гидроксильной группой [21, 22, 24, 25] было показано, что хорошее воспроизведение экспериментальных сдвигов полос поглощения в растворе метанола по сравнению с неполярным растворителем (*n*-гексаном) наблюдается при расчете водородного комплекса молекулы с таким количеством молекул

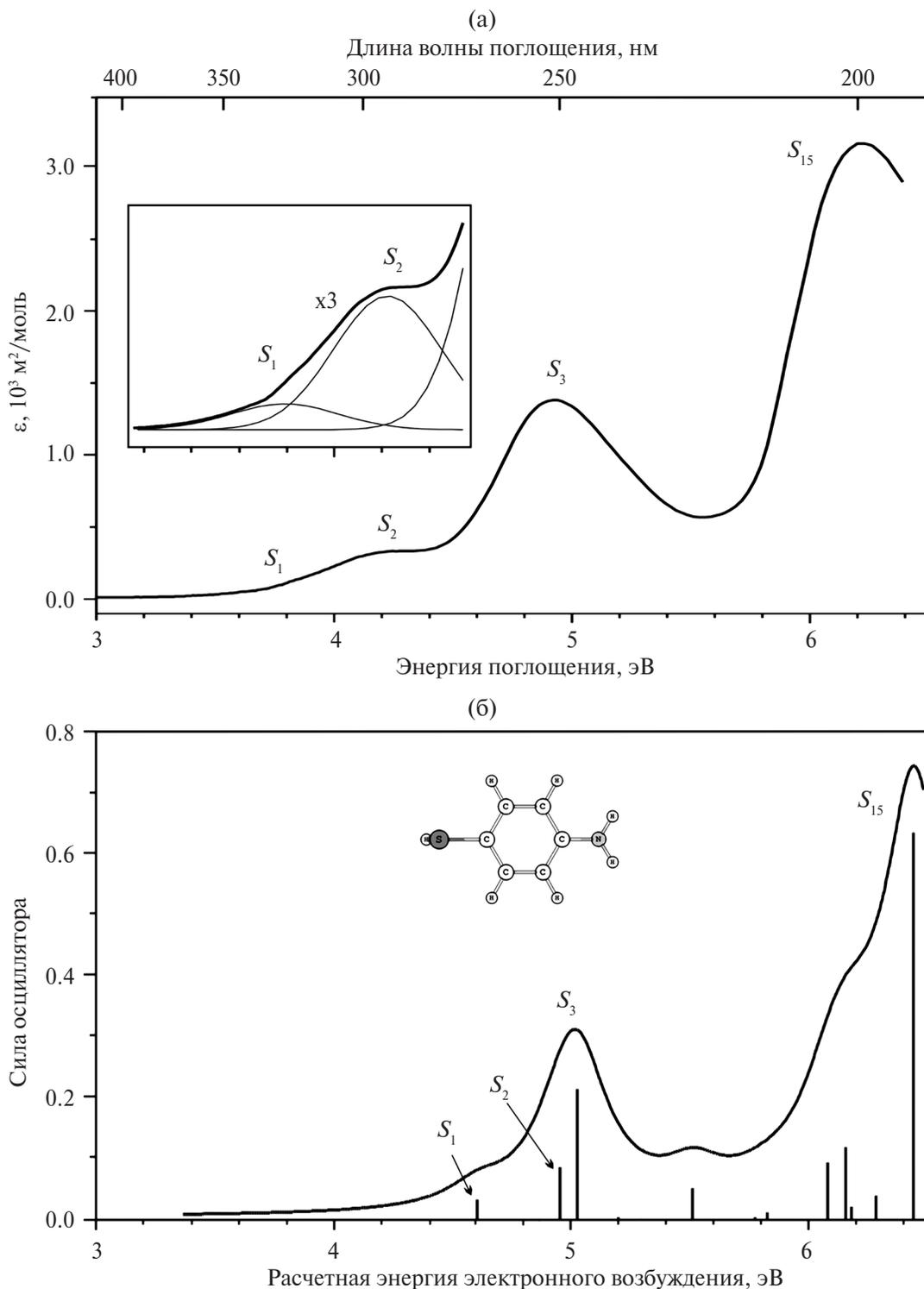


Рис. 1. (а) спектр оптического поглощения *p*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана; вставка – низкоэнергетичная часть спектра с увеличенной в 3 раза концентрацией, разложенная на кривые Гаусса; (б) расчет методом PCM TDDFT V3LYP/6-311+G(d,p) электронного спектра молекулы *p*-аминотиофенола в *n*-гексане; в верхней части рисунка приведена оптимизированная по полной энергии геометрическая структура молекулы.

метанола, которое равно количеству функциональных групп в молекуле.

В настоящей работе записаны спектры поглощения *p*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и

метанола, которые совпадают со спектрами его поглощения, записанными ранее другими авторами [13, 27, 28]. Расчеты электронных спектров *p*-аминотиофенола в отмеченных растворах выполнены

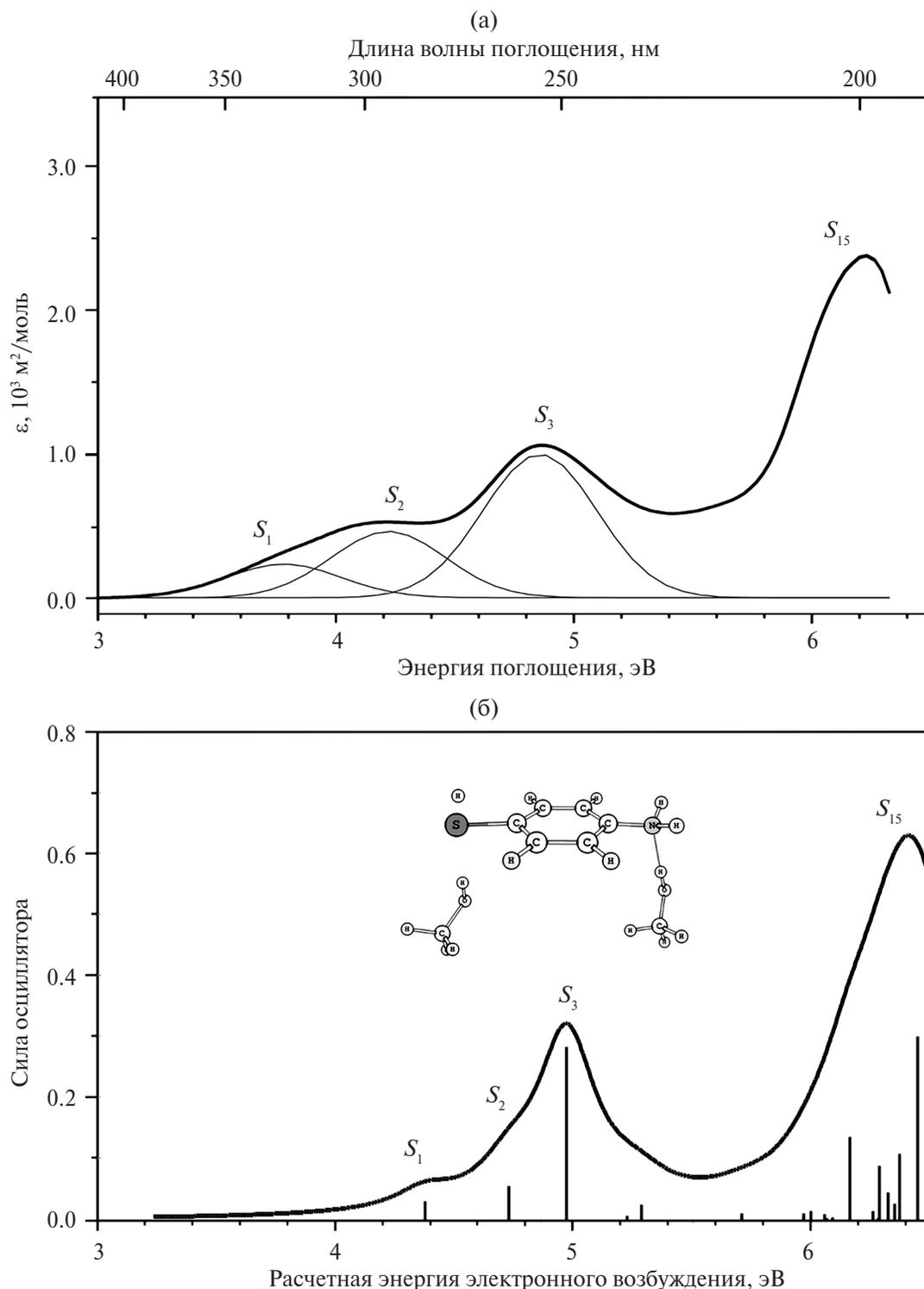


Рис. 2. (а) спектр оптического поглощения *p*-аминотиофенола в растворе метанола, с разложением низкоэнергетической части спектра на кривые Гаусса; (б) расчет методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) в растворе метанола электронного спектра водородного комплекса молекулы *p*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола; в верхней части рисунка приведена оптимизированная по полной энергии геометрическая структура рассчитанного водородного комплекса.

с учетом влияния растворителя на основе модели поляризуемого континуума, где при расчете в растворе метанола учитывалась также часть молекул метанола из первичной сольватной оболочки.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Спектры поглощения *p*-аминотиофенола (Aldrich, $\geq 97\%$) записаны в растворе метанола (Fluka, Hydralan $\geq 99.99\%$) и в растворе *n*-гексана (Panreac,

Таблица 1. Отнесение спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола на основании расчета PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p)

<i>S</i>	ЗМО-ВМО	Молекула (газовая фаза)		<i>n</i> -гексан		Молекула РСМ (<i>n</i> -гексан)		Метанол		Н-комплекс РСМ (метанол)	
		$E^{\text{рас}}$	f	$E^{\text{экс}}$	ϵ	$E^{\text{рас}}$	f	$E^{\text{экс}}$	ϵ	$E^{\text{рас}}$	f
$S_1(B_2)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \pi_4^*(a_2)$	4.63	0.0219	3.79 ^a	0.07 ^a	4.60	0.0325	3.78 ^a	0.23 ^a	4.38	0.0311
$S_2(B_1)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \sigma_{(N-H)_3}^*(a_1)$	4.88	0.0012	4.25	0.33	4.95	0.0861	4.22	0.53	4.73	0.0565
$S_3(A_1)$	$\pi_3(b_1) \rightarrow \pi_5^*(b_1)$	5.07	0.2094	4.92	1.38	5.02	0.2142	4.86	1.06	4.97	0.2850
$S_{15}(A_1)$	$\pi_2(a_2) \rightarrow \pi_4^*(a_2)$	6.54	0.4750	6.23	3.16	6.44	0.6332	6.23	2.38	6.44	0.3026

S – номера возбужденных синглетных состояний с указанием приближенной симметрии в группе C_{2v} ; ЗМО-ВМО – тип пары МО с преимущественным вкладом в электронный переход; $E^{\text{рас}}$ и $E^{\text{экс}}$ – расчетные и экспериментальные вертикальные энергии электронных переходов (эВ); f – сила осциллятора; ϵ – молярный показатель поглощения 10^3 (м²/моль).

^a Данные получены из разложения кривой поглощения на гауссианы.

≥95%) в кварцевой кювете с оптической длиной пути 2 мм на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования 420 нм/мин и спектральной шириной щели 1 нм.

Квантово-химические расчеты выполнялись методом электронной плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP с базисным набором 6-311+G(d,p) с использованием пакета программ Gaussian 09 [29]. Расчеты электронных спектров были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311+G(d,p) для 50 возбужденных синглетных состояний. Для учета общих эффектов растворителей *n*-гексана и метанола при оптимизации геометрии и расчетах электронных спектров использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) с использованием формализма интегральных уравнений. В рамках этой модели для построения полости молекулы в диэлектрическом континууме были использованы Ван-дер-Ваальсовы сферы [16] со стандартными радиусами универсального силового поля и электростатическим масштабным коэффициентом $\alpha = 1.1$. Для визуализации геометрии и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [30]. Расчетный электронный спектр симулировался с помощью кривых Лоренца с шириной на полувысоте 0.3 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола, полученные в настоящей работе, представлены на рис. 1а и 2а. В области энергии до 5.2 эВ в полученных спектрах выделяются две полосы поглощения с максимумами при ~4.2 и ~4.9 эВ. Однако при энергии ~3.7 эВ (~330 нм) на кривых поглощения наблюдается перегиб, что свидетельствует о наличии в первой полосе погло-

щения двух электронных переходов. Такой же перегиб кривой поглощения наблюдается в спектрах поглощения *n*-аминотиофенола, записанных ранее другими авторами, в растворах метанола и этанола [13, 27, 28]. Разложение кривых поглощения, записанных в растворах метанола и *n*-гексана, в рассматриваемой области энергий подтверждает предположение о наличии в этом энергетическом диапазоне трех электронных переходов (рис. 1а и 2а).

Рассчитанный в настоящей работе электронный спектр молекулы *n*-аминотиофенола (соответствует газовой фазе) методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) совпадает с таковым, рассчитанным тем же методом в работе [12]. Этот расчет также показывает в обсуждаемой области энергий три синглетных электронных перехода (табл. 1). Но сила осциллятора перехода во второе возбужденное состояние S_2 почти в 20 раз меньше, чем у перехода в первое возбужденное состояние S_1 , и в 180 раз меньше, чем у перехода в состояние S_3 . Вследствие этого наличие слабоинтенсивного перехода S_2 не должно отражаться на форме кривой поглощения *n*-аминотиофенола в газовой фазе.

В растворах происходит взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, что приводит к изменению электронного и, в некоторых случаях, конформационного строения молекулы, которое в свою очередь обуславливает изменение энергий и интенсивностей электронных переходов. Расчет электронного спектра молекулы *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана с использованием модели поляризованного континуума показан на рис. 1б. В области энергий до 5.2 эВ расчет показывает наличие трех синглетных переходов. При этом в отличие от газовой фазы сила осциллятора электронного перехода в состояние S_2 значительно увеличивается и становится даже больше

интенсивности первого синглетного перехода S_1 (табл. 1). Разложение кривой поглощения в низкоэнергетичной области (вставка на рис. 1а) соответствует данным расчета. Отнесение спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана приведено в табл. 1. Согласно разложению кривой поглощения на кривые Гаусса, максимум первого синглетного перехода наблюдается при энергии 3.79 эВ с молярным показателем поглощения $\epsilon = 0.07 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$. По данным расчета электронного спектра этот переход происходит преимущественно с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на НВМО $\pi_4^*(a_2)$ в возбужденное синглетное состояние $S_1(B_2)$. При обозначении орбиталей и возбужденных состояний в скобках указана приближенная симметрия молекулы *n*-аминотиофенола в точечной группе C_{2v} . Максимум второго электронного перехода расположен при энергии 4.25 эВ ($\epsilon = 0.33 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$), и он преимущественно происходит с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на третью ВМО $\sigma_{(N-H)_3}^*(a_1)$, локализованной преимущественно на NH_2 группе, в синглетное состояние $S_2(B_1)$. Вторая полоса с максимумом при энергии 4.92 эВ ($\epsilon = 1.38 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$) формируется в процессе электронного перехода преимущественно с ВЗМО $\pi_3(b_1)$ на вторую ВМО $\pi_5^*(b_1)$ в третье синглетное состояние $S_3(A_1)$. Третья, самая интенсивная полоса в спектре поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана, согласно расчетным данным, соответствует преимущественно электронному переходу со второй ВМО $\pi_2(a_2)$ на НВМО $\pi_4^*(a_2)$ в возбужденное синглетное состояние $S_{15}(A_1)$. Положение электронных переходов в возбужденные состояния S_4-S_{14} , расположенные между максимумами второй и третьей полос, нельзя однозначно установить на основе имеющихся экспериментальных и расчетных данных.

Аналогичная картина наблюдается и для спектра поглощения *n*-аминотиофенола в растворе метанола (рис. 2а). При расчете электронного спектра *n*-аминотиофенола в растворе метанола для учета влияния растворителя, наряду с моделью поляризуемого континуума, рассматривался водородный комплекс молекулы *n*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола (по числу функциональных групп молекулы *n*-аминотиофенола). Структура комплекса приведена на рис. 2б. Отнесение наблюдаемых полос аналогично отнесению в растворе *n*-гексана и приведено в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в спектре поглощения *n*-аминотиофенола в растворах *n*-гексана и метанола на пер-

вой полосе поглощения наблюдается перегиб, что свидетельствует о наличии в этой полосе двух электронных переходов. Расчет электронного спектра методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом модели поляризуемого континуума *n*-гексана воспроизводит в низкоэнергетичной (до 5.2 эВ) области поглощения *n*-аминотиофенола в растворе *n*-гексана три электронных перехода, происходящих с ВЗМО $\pi_3(b_1)$, на три различных ВМО $\pi_4^*(a_2)$, $\sigma_{(N-H)_3}^*$ и $\pi_5^*(b_1)$. А расчет этим же методом водородного комплекса молекулы *n*-аминотиофенола с двумя молекулами метанола с учетом поляризуемого континуума метанола воспроизводит эти же электронные переходы в спектре поглощения в растворе метанола.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Спектр” ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания по теме НИР ИФМК УФИЦ РАН: И223011200702-4 “Электронные, спиновые и квантовые процессы, динамика электронных систем, в молекулах, органических и неорганических кристаллах, перспективных функциональных материалах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan X., Zhao H., Song H., Ma J., Shi X. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 281. № 15, 121566.
2. Wang H., Liu Y., Rao G., Wang Y., Du X., Hu A., et al. // Analyst. 2021. V. 146, № 16. P. 5008.
3. Itoh T., Procházka M., Dong Z.-C., Ji W., Yamamoto Y.S., Zhang Y., Ozaki Y. // Chem. Rev. 2023. V. 123. № 4. P. 1552.
4. Al-Shammari R.M., Baghban M.A., Alattar N., Gowen A., Gallo K., Rice J.H., Rodriguez B.J. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. № 36. P. 30871.
5. File N., Carmicheal J., Krasnoslobodtsev A.V., Japp N.C., Souček J.J., Chakravart S., et al. // Biosensors. 2022. V. 12. № 1. P. 25.
6. Valério E., Abrantes L.M., Viana A.S. // Electroanalysis. 2008. V. 20. № 22. P. 2467.
7. Park W.-H., Kim Z.H. // Nano Letters. 2010. V. 10. № 10. P. 4040.
8. Tsutsui M., Taniguchi M., Kawai T. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 30. P. 10552.
9. Bhadoria P., Ramanathan V. // Chem. Phys. 2023. V. 571. 111910.

10. *Alessandri I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 28. e202205013.
11. *Watanabe S., Kaneko S., Fujii S., Nishino T., Kasai S., Tsukagoshi K., Kiguchi M.* // *Japanese Journal of Applied Physics.* 2017. V. 56. № 6. 065202.
12. *Zhao L.-B., Huang R., Huang Y.-F., Wu D.-Y., Ren B., Tian Z.-Q.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. № 13. 134707.
13. *Osawa M., Matsuda N., Yoshii K., Uchida I.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 48. P. 12702.
14. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 8. P. 2161.
15. *Tomasi J., Persico M.* // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. № 7. P. 2027.
16. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. № 8. P. 2999.
17. *Vetta M., Menger M.F.S.J., Nogueira J.J., Gonzalez L.* // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. № 11. P. 2975.
18. *Gustavsson T., Banyasz A., Lazzarotto E., Markovitsi D., Scalmani G., Frisch M.J., et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 2. P. 607.
19. *Sancho M.I., Almandoz M.C., Blanco S.E., Castro E.A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. P. 8895.
20. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Опт. и спектр.* 2021. Т. 129. № 5. С. 599.
21. *Tseplin E.E., Tseplina S.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 716. P. 142.
22. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. № 4. С. 485.
23. *Improta R., Barone V.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. №. 44. P. 14320.
24. *Цеплина С.Н., Цеплин Е.Е.* // *Химия высоких энергий.* 2018. Т. 52. № 6. С. 517.
25. *Цеплин Е.Е., Цеплина С.Н., Хвостенко О.Г.* // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 2. С. 286.
26. *Reichardt C., Welton T.* *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 718 p.
27. *Merlen A., Gadenne V., Romann J., Chevallier V., Patrone L., Valmalette J.C.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. № 21. 215705.
28. *Yamamoto Y.S., Kayano Y., Ozaki Y., Zhang Z., Koza T., Itoh T., Nakanishi S.* *Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Spectrum of Non-Resonant Aromatic Amine Showing Raman Forbidden Bands.* 2016. <http://arxiv.org/abs/1610.08270>
29. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., et al.* *Gaussian 09, Revision C.1.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* *Chemcraft version 1.7* [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.chemcraftprog.com>

LOW-ENERGY EXCITED SINGLET STATES OF PARA-AMINOTHIOPHENOL IN METHANOL AND N-HEXANE SOLUTIONS

S. N. Tseplina^a, * and E. E. Tseplin^a

^a *Institute of Molecular and Crystal Physics, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

*e-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Abstract — Optical absorption spectra of para-aminothiophenol in n-hexane and methanol solutions have been obtained. The calculation has been carried out using the TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) method taking into account the polarizable continuum model of the electronic spectra of the *p*-aminothiophenol molecule in *n*-hexane and its hydrogen-bonded complex with two methanol molecules in a methanol solution. Based on these calculations, the main absorption bands are interpreted and it is shown that the second excited singlet state is formed by a $\pi \rightarrow \sigma^*$ electronic transition, which makes a significant contribution to the first absorption band of *p*-aminothiophenol in these solutions.

Keywords: electronically excited states, hydrogen complex, polarizable continuum model, *p*-aminothiophenol