

Фотолиз сульфатуанидина в воде

© Н.П. Безлепкина, О.Н. Чайковская, Е.Н. Бочарникова[✉], О.К. Базыль

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

[✉]e-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

В окончательной редакции 11.01.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Экспериментально и теоретически исследована фототрансформация сульфатуанидина в воде под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. Получены спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемого вещества до и после облучения. Под действием излучения эксилампы KгCl образуются окрашенные фотопродукты. Квантово-химический анализ орбитальной природы и локализации электронных переходов комплексов фотопродуктов с водой 1:3 обнаруживает большое сходство со спектром комплекса исходного соединения. При этом энергия электронных переходов первичных фотопродуктов понижается, т. е. имеет место низкоэнергетический сдвиг переходов $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi)$ и $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ исходной молекулы в длинноволновую область спектра (260–315 nm) и снижение интенсивности перехода $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ комплекса сульфатуанидина. В процессе облучения под действием эксилампы KгCl происходит трансформация сульфатуанидина, его первичных фотопродуктов и последующее их взаимодействие между собой и растворителем, что приводит к возникновению окрашенного фотопродукта, поглощающего на $\lambda_{\max} = 560$ nm.

Ключевые слова: сульфатуанидин, сульфаниловая кислота, фотолиз, УФ облучение, поглощение, флуоресценция, фотодиссоциативные состояния.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55560.4388-22

Введение

Широкое использование антибиотиков в медицине и ветеринарии, неэффективное удаление в очистных сооружениях приводят к постоянному сбросу этих веществ в окружающую среду. Среди этих соединений сульфаниламиды, считающиеся сильнодействующими химическими веществами и широко используемые в больших количествах в системах здравоохранения и животноводстве, обнаруживаются в стоках и природных водах в пределах от 2,4 до 146 ng/l [1]. Благодаря способности сульфаниламидов действовать против простейших грамотрицательных и грамположительных бактерий их применяют для лечения ушных инфекций, бактериального менингита, инфекций мочевыводящих путей, глазных инфекций, хронического бронхита и др. Кроме того, остатки сульфаниламидов проникают в биожидкости человека и ткани животных [2], а далее большое их количество попадает в поверхностные и подземные воды и проникает в пищевую цепь неспецифических организмов. Загрязнение окружающей среды во всем мире является серьезной проблемой и вызывает широкое беспокойство. Судьба лекарственных соединений в окружающей среде, скорость их распространения и способность к накоплению в биосфере различны. Высокая биологическая активность антибиотиков указывает на то, что эти препараты даже в малых количествах могут вызывать значительные изменения в окружающей среде [3–7]. Исследования показали, что сульфамидные соединения присутствуют в почве при

концентрациях до 15 mg/kg [8]. Экотоксикологическое действие сульфаниламидов доказано для водных организмов, особенно для высших растений, таких как ряска малая и водоросли [9]. Известно, что биodeградация и фотodeградация являются одними из основных процессов трансформации, влияющих на удаление этих загрязняющих веществ в природных водах. Однако биологические процессы занимают длительное время и малую степень трансформации из-за биологической стойкости многих органических соединений и их побочных продуктов [10,11]. Прямой фотолиз может рассматриваться как потенциальный способ деградации [12] органических соединений в водных растворах [13].

Пути фотodeградации большинства антибиотиков до конца не изучены. Механизмы трансформации включают несколько специфических стадий, таких как десульфирование и фотогидролиз для сульфадиазина и сульфацина [14–16]. Другими предполагаемыми путями трансформации являются перегруппировка изоксазольного кольца и его гидроксильное до сульфаметоксазола, окисление/восстановление атомов азота для сульфадиазина и сульфаметазина [17].

Данные жидкостной хроматографии в сочетании с тройной квадрупольной масс-спектрометрией (ЖХ-МС/МС) определяют возможные пути фрагментации исходного соединения для дальнейшей идентификации продуктов фотodeградации [18–20]. Новые поколения масс-спектрометров высокого разрешения позволяют однозначно подтвердить молекулярные структуры продук-

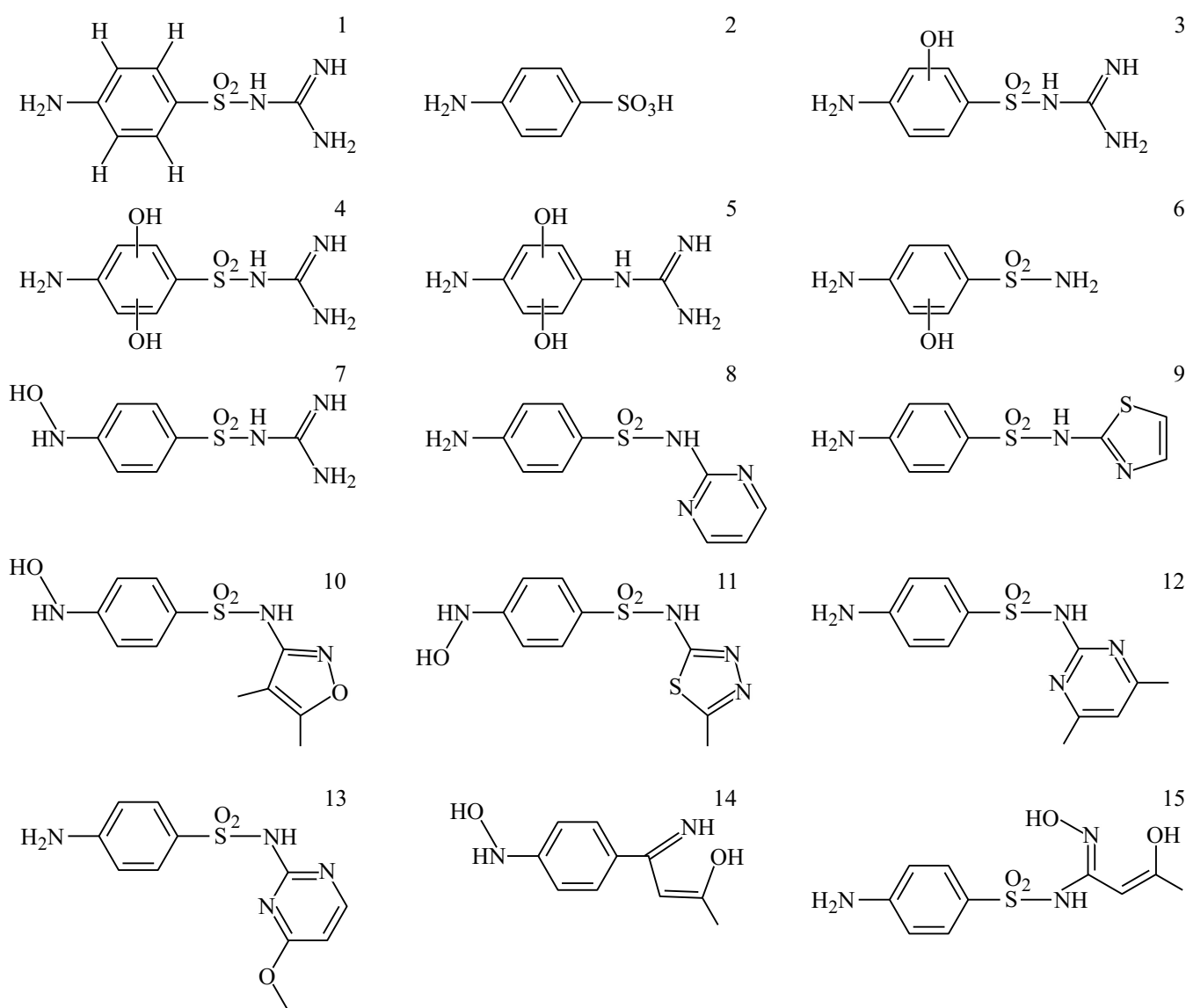


Рис. 1. Структурные формулы: 1 – сульфагуанидин, 2 – сульфаниловая кислота (SAA), 3 – P1, 4 – P2, 5 – P3, 6 – SND (PT 189), 7 – SGD (PT 231), 8 – SDZ, 9 – STZ, 10 – SFX (PT 284), 11 – SMT (PT 287), 12 – SMZ, 13 – SMP, 14 – SMX (PT 193), 15 – STZ (PT 272).

тов трансформации и недавно обнаруженные десульфированный сульфаметазин (PT 215), дефторированный и гидроксированный ципрофлоксацин (PT 330) (рис. 1). Анализ ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) облученного раствора сульфагуанидина с конверсией 20% показывает образование четырех первичных фотопродуктов под действием солнечного света [20]. Фотопродукт с временем удержания 0.18 min авторы легко идентифицировали как сульфаниловую кислоту (рис. 1, № 2). Эта идентификация была основана на сравнении с аутентичным образцом. Остальные продукты фотодegradации сульфагуанидина были обнаружены и помечены в порядке увеличения времени удержания от P1 до P3 (рис. 1, № 3–5). По меньшей мере 68 из 102 фотопродуктов были описаны впервые [1]. На

рис. 1 представлены возможные продукты трансформации сульфаниламидных лекарственных препаратов. Прямое облучение и гидролиз в воде привели к деградации всех веществ и обнаружению до 17 продуктов деградации для SMZ (сульфаметазин), 16 для SMX (сульфаметоксазол), 15 для SMP (сульфаметоксипиридазин), 13 для SDZ (сульфадиазин), 10 для STZ (сульфатиазол), 9 для SGD (сульфагуанидин), SFX (сульфизоксазол) и SMT (сульфаметизол), и 4 для SND (сульфаниламид) (рис. 1).

Цель настоящего исследования — изучение фотодegradации сульфагуанидина под действием излучения эксилампы K₂Cr₂O₇ методами спектроскопии и квантовой химии.

Объект исследования

Сульфатуанидин (4-Амино-N-(аминоиминометил)бензолсульфонамид) — противомикробное лекарственное средство бактериостатического действия, производное гуанидина и сульфаниламида с химической формулой $C_7H_{10}N_4O_2S$. Структурная формула молекулы показана на рис. 1, № 1. Вещество относится к фармакологической группе сульфаниламидов, используется для лечения кишечных инфекций, включая бактериальную дизентерию, и для предоперационной профилактики [21]. Обычно сульфатуанидин представлен в виде белого мелкокристаллического порошка без запаха. Малорастворим в воде, растворах щелочей, этаноле и ацетоне.

Методика эксперимента

Для получения матричного раствора с концентрацией $C = 10^{-3}$ mol/l потребовалось 43 mg сухой навести сульфатуанидина, в качестве растворителя использовалась дистиллированная вода. Так как сульфатуанидин плохо растворим в воде, раствор был помещён в ультразвуковую мешалку и нагрет до 45°C , после чего был оставлен в тёмном месте до полного остывания. Раствор для исследования фототрансформации был приготовлен путём разбавления до концентрации $C = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Готовый раствор сульфатуанидина объемом 90 ml облучали в стеклянном стакане диаметром 4.6 cm на магнитной мешалке при комнатной температуре в стационарном фотореакторе [22]. Источником УФ облучения служила эксилампа KrcI с максимумом излучения на длине волны $\lambda = 222$ nm. Расстояние от эксилампы до облучаемого раствора составляло 4 cm, полное время облучения — 64 min. За время облучения максимальная энергия, поглощенная исследуемым раствором, не превышала 10 J/cm^3 . Контрольное время облучения: 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32 и 64 min. В эти интервалы времени брали пробы и регистрировали спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО „SOLAR“, Беларусь), а также регистрировали изменение показателя pH с помощью pH-метра „Эксперт-pH“. После измерения проба возвращалась обратно в стакан с раствором, чтобы не нарушать объём.

Квантово-химические расчеты спектрально-люминесцентных свойств и фотоллиза молекул

При расчете спектров поглощения сульфатуанидина и его первичных фотопродуктов использовался метод ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрытием) с оригинальной параметризацией [23], реализованный в пакете программ, разработанном в лаборатории фотоники молекул Томского государственного университета. Рассчитанные волновые функции

исследованных молекул позволяют получить электронные спектры поглощения, флуоресценцию, спектры наведенного поглощения и физико-химические свойства молекул (распределение электронной плотности на атомах и химических связях, дипольный момент). Влияние на спектры молекул универсального межмолекулярного взаимодействия частично учтено в названной системе параметров, а специфические межмолекулярные взаимодействия, например H-связи, учитываются расчетом комплексов с молекулами полярного растворителя. Для обоснованного построения комплексов с H-связями используется метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), позволяющий рассчитать не только протоноакцепторную способность молекулы в основном и возбужденных состояниях, но и места наиболее вероятного присоединения молекул растворителя [24–26]. Важной особенностью данного пакета программ является возможность вычисления констант скоростей внутримолекулярных безызлучательных процессов превращения энергии возбуждения (внутренней и интеркомбинационной конверсий).

В работе [27] подробно изложена методика исследования первичного процесса фотодиссоциации химической связи молекулы на основе волновых функций метода ЧПДП. Ее основные положения состоят в следующем. Во-первых, разрыв химической связи предполагает разрушение σ -составляющей связи, поэтому ожидать разрыва следует в состояниях $\pi\sigma$ -, $\sigma\pi$ - и $\sigma\sigma$ -типа. Во-вторых, основное состояние молекулы моделируется потенциалом Морзе при использовании для его расчета экспериментальных характеристик исследуемой на разрыв связи: равновесной длины связи (R_0), частоты собственных колебаний связи (ω_0) и энергии разрыва исследуемой связи (D_0). Энергию электронно-возбужденных состояний получают суммированием значения потенциала Морзе и энергии возбужденного состояния на каждом шаге изменения длины исследуемой на разрыв связи. Характер потенциала возбужденного состояния свидетельствует о возможности разрыва или о его отсутствии: наличие минимума потенциальных кривых соответствует прочной связи, отсутствие минимума — вероятности разрыва исследуемой связи. В-третьих, по результатам анализа значений констант безызлучательных фотофизических процессов превращения поглощенной энергии определяется возможность заселения фотодиссоциативного состояния (синглетного или триплетного) и делается вывод о вероятности разрыва связи в том или ином фотодиссоциативном состоянии.

Результаты и обсуждение

С целью исследования влияния облучения на изменение показателя pH проводили соответствующие измерения. Для каждого времени облучения эксперимент повторяли трижды, результаты представлены в табл. 1. Было рассчитано среднее значение $\langle \text{pH} \rangle$ и стандартное

Таблица 1. Изменение pH и температуры раствора в зависимости от времени облучения

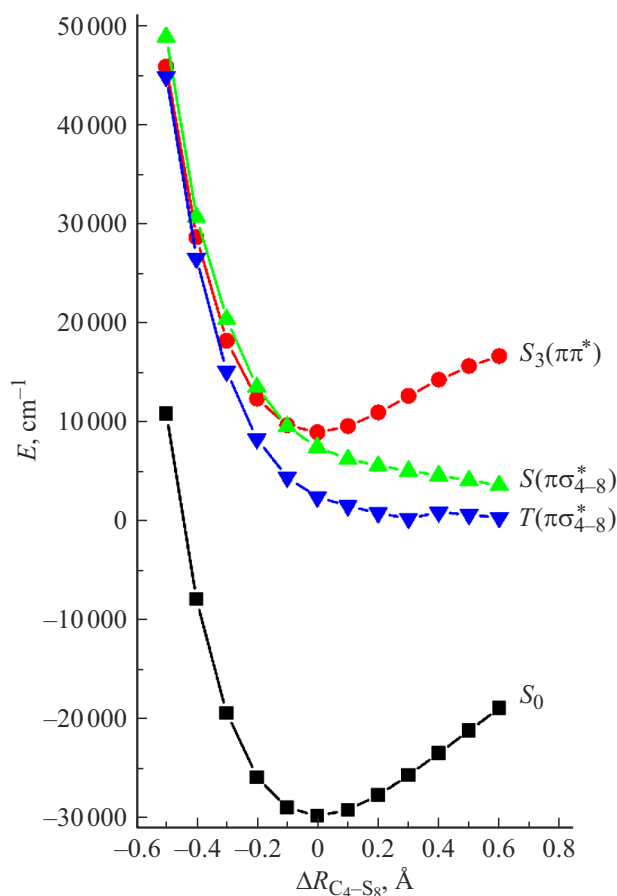
Время экспозиции, min	$t, ^\circ\text{C}$	pH			$\langle\text{pH}\rangle$	σ
0	20.9	6.721	6.699	6.733	6.718	0.014
1	21.0	7.076	7.081	7.088	7.082	0.005
2	20.8	6.703	6.659	6.562	6.641	0.059
4	20.9	6.541	6.496	6.489	6.465	0.039
8	20.9	6.526	6.482	6.448	6.485	0.032
16	21.5	6.436	6.343	6.320	6.366	0.050
32	21.7	6.161	6.165	6.159	6.162	0.002
64	22.7	6.092	6.069	6.036	6.066	0.023

отклонение σ . Ошибка измерения не превышала 1%. Из полученных данных видно, что pH меняется в сторону больших значений после 1 min облучения — с 6.7 до 7.08. При облучении раствора от 1 до 64 min pH уменьшается до 6 (табл. 1). Исследования авторов [20] показали, что эффективность фотодеградация сульфатуанидина при облучении 254 и 302 nm зависит от pH. Таким образом, было обнаружено, что фотохимическое превращение может происходить в естественных условиях ($\text{pH} < 7$), но в искусственно созданной щелочной среде ($\text{pH} > 10$) фототрансформация более эффективна, так как при больших значениях pH значительно увеличивается константа скорости деградации сульфатуанидина [20].

Квантово-химическое исследование фотолиза сульфатуанидина в водных растворах

Подробный анализ рассчитанного спектра поглощения сульфатуанидина и его комплекса с водой состава 1:3 выполнен нами ранее [28]. Для удобства сравнения спектров исходной молекулы со спектрами комплексов фотопродуктов спектр комплекса сульфатуанидина с водой приведен в табл. 2.

Расчеты показали, что интенсивная полоса поглощения $\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$ сульфатуанидина образована электронным переходом $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ (табл. 2). Состояние $S_2(\pi\sigma)$, согласно расчету, локализовано на связи C_4-S_8 молекулы, заселенность (P) которой в этом возбужденном состоянии снижается с $P(S_0) = 0.592e$ до $P(S_2) = 0.244e$, что свидетельствует о ее ослаблении при возбуждении. Что касается связи S_8-C_{11} , ее прочность при возбуждении в состоянии $S_3(\pi\pi)$ практически не меняется ($P(S_0) = 0.550e$, $P(S_2) = 0.527e$). Снижение прочности связи C_4-S_8 предполагает возможность ее разрыва. На рис. 2 приведен вид потенциальных кривых для основного и некоторых возбужденных состояний комплекса сульфатуанидина с водой состава

**Рис. 2.** Потенциальные кривые основного и некоторых возбужденных состояний комплекса сульфатуанидина с водой.

1:3. При расчете потенциала Морзе основного состояния молекулы для связи C_4-S_8 использованы следующие экспериментальные параметры: $\omega_0 = 600 \text{ cm}^{-1}$ [29], $D_0 = 29750 \text{ cm}^{-1}$ [30], $R_0 = 1.7418 \text{ \AA}$ [31]. Потенциальная кривая состояния $S_3(\pi\pi)$ имеет минимум, т.е. соответствует прочной связи C_4-S_8 в этом состоянии, а потенциальные кривые синглетного и триплетного электронно-возбужденных состояний, локализованных на связи C_4-S_8 , соответствуют ее разрыву. Таким образом, отсутствие минимума у потенциальных кривых электронно-возбужденных состояний $S_{4-8}(\pi\sigma)$ и $T_{4-8}(\pi\sigma)$ свидетельствует о возможности разрыва данной связи как в синглетном, так и в триплетном состояниях (рис. 2).

Анализ путей наиболее быстрых безызлучательных процессов в комплексе сульфатуанидина (рис. 3) показал, что после возбуждения состояния $S_3(\pi\pi)$ большая часть поглощенной энергии дезактивирует в состоянии $S_1(\pi\pi)$. Часть возбужденных молекул заселяет состояние $S_2(\pi\sigma)$, в котором имеет место снижение прочности связи C_4-S_8 . Дезактивация поглощенной энергии в канал триплетных состояний не эффективна: константы скорости интеркомбинационной конверсии $k_{ST}(S_3 \rightarrow T_3)$ и $k_{ST}(S_2 \rightarrow T_4) \sim 6 - 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

Таблица 2. Рассчитанные спектры поглощения комплексов сульфатуанидина и его фотопродуктов

Расчет*				Эксперимент	
Состояние	E_i, cm^{-1}	λ, nm	f	E_i, cm^{-1}	λ, nm
Сульфатуанидин+3H ₂ O					
$S_1(\pi\pi)$	34930	286	0.050	34500	290
$S_2(\pi\sigma)$	37640	266	0.005		
$S_3(\pi\pi)$	38570	259	0.374	38600	259
$S_9(\pi\pi + \pi\sigma)$	47560	210	0.458	48100	208
$S_{10}(\pi\pi)$	47560	210	0.386		
$S_{11}(\pi\sigma)$	48960	204	0.480		
Сульфаниловая кислота+3H ₂ O					
$S_1(\pi\pi)$	34590	289	0.055	31750–38000	315–260
$S_2(\pi\pi + \pi\sigma)$	37330	268	0.116		
$S_3(\pi\pi + \pi\sigma)$	37580	266	0.182		
$S_4(\pi\sigma)$	41980	238	0.002		
$S_8(\pi\pi)$	46870	213	0.473		
$S_9(\pi\pi)$	47440	210	0.853		
Фотопродукт P1+3H ₂ O					
$S_1(\pi\pi)$	33640	297	0.077	31750–38000	315–260
$S_2(\pi\pi)$	36240	276	0.149		
$S_3(\pi\sigma)$	36410	275	0.051		
$S_8(\pi\sigma)$	44630	224	0.416		
$S_9(\pi\pi)$	45130	222	0.328		
$S_{10}(\pi\pi)$	45880	220	0.651		
Фотопродукт P2+3H ₂ O					
$S_1(\pi\pi)$	32580	307	0.022	31750–38000	315–260
$S_2(\pi\pi)$	34800	287	0.164		
$S_3(\pi\sigma)$	36020	278	0.005		
$S_4(\sigma\sigma)$	38000	263	0.002		
$S_7(\pi\pi)$	43010	232	0.621		
$S_8(\pi\pi)$	43470	230	0.813		
Фотопродукт P3+3H ₂ O					
$S_1(\pi\pi)$	31900	314	0.040	31750–38000	315–260
$S_2(\pi\pi)$	34190	293	0.205		
$S_3(\pi\sigma)$	39180	255	0.007		
$S_6(\pi\pi)$	43090	232	0.422		
$S_9(\pi\pi + \pi\sigma)$	43670	229	0.215		
$S_{10}(\pi\pi)$	45450	220	0.303		

* E_i — энергия перехода, f — сила осциллятора перехода.

много меньше константы скорости внутренней конверсии $k_{SS}(S_3 \rightarrow S_1) = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (рис. 3). Из этого соотношения можно заключить, что разрыв связи C_4-S_8 более вероятен в синглетном состоянии, хотя вероятность фотодиссоциации может быть снижена его меньшим, чем для триплетного состояния, временем жизни.

Спектры поглощения фотопродуктов сульфатуанидина в воде

На рис. 4 приведены спектры поглощения сульфатуанидина в воде до и после облучения. В спектрах поглощения отчетливо видно уменьшение оптической плотности в области 259 нм и увеличение в диапазоне от 300 до 800 нм, что указывает на фототрансформацию сульфатуанидина и образование поглощающих фотопродуктов. Появление широкой полосы с максимумом в области 540–550 нм указывает на образование окрашенного фотопродукта. Это также подтверждается изменением окраски самого раствора в процессе облучения. Наиболее насыщенную окраску раствор приобретает после 16 мин облучения.

Исследование изменений в экспериментальных спектрах поглощения водных растворов сульфатуанидина при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$) отчетливо зарегистрировало существенную трансформацию в области от 200 до 700 нм (рис. 4). Изменения характеризуются снижением интенсивности поглощения на $\lambda = 259 \text{ nm}$ в процессе облучения, появлением поглощения в области от 260 до 400 нм и широкой полосы с максимумом

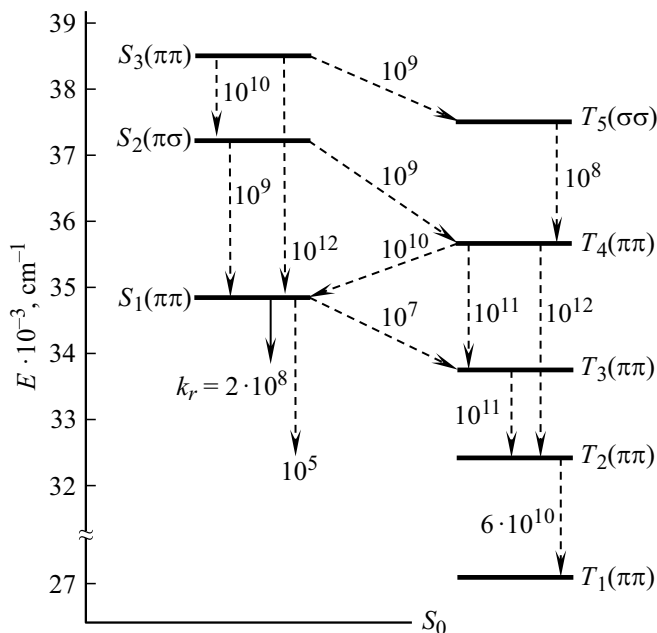


Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний комплекса сульфатуанидина с водой (геометрия основного состояния).

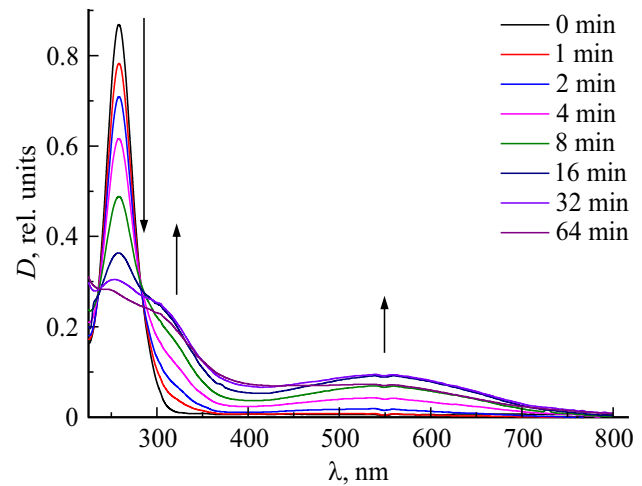


Рис. 4. Спектры поглощения сульфатуанидина в воде до и после облучения. Стрелками указано направление изменения интенсивности поглощения в зависимости от времени облучения.

на $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$. Подобные изменения могут свидетельствовать о фотопревращениях молекулы сульфатуанидина. Аналогичные изменения спектра поглощения приводятся в работе [20], авторы которой, используя масс-спектроскопию высокого разрешения в сочетании с жидкостной хроматографией, идентифицировали четыре первичных фотопродукта сульфатуанидина, структурные формулы комплексов с водой которых приведены на рис. 5. По мнению авторов [20], сульфатуанидин почти полностью разрушается и переходит в конечный продукт, поглощающий на $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$, при длительном облучении солнечным светом. Поскольку экспериментальные исследования выполнены для водных растворов, мы рассчитали и проанализировали спектры поглощения комплексов идентифицированных первичных фотопродуктов сульфатуанидина (рис. 5, табл. 2). Места присоединения молекул воды определены расчетом потенциалов МЭСП, как это сделано ранее для молекулы сульфатуанидина [28].

Присутствие гидроксильных групп в фотопродуктах P1 и P2 не увеличивает число молекул воды в комплексах этих молекул, поскольку минимум электростатического потенциала, связанный с атомами кислорода ОН-групп, незначителен по сравнению со значениями потенциалов около атомов кислорода сульфогруппы и атома азота в $>C=NH$ -группе. Доминирующим центром для образования Н-связей в молекуле P3 является атом азота в $>C=NH$ -группе. Отсутствие сульфогруппы в фотопродукте P3 увеличивает значение потенциала около атомов кислорода ОН-групп, обуславливая возможность образования Н-связей в этой молекуле с атомами кислорода гидроксильных групп. В табл. 2 приведены результаты расчета спектров комплексов исследованных первичных фотопродуктов сульфатуанидина. Из результатов расчета

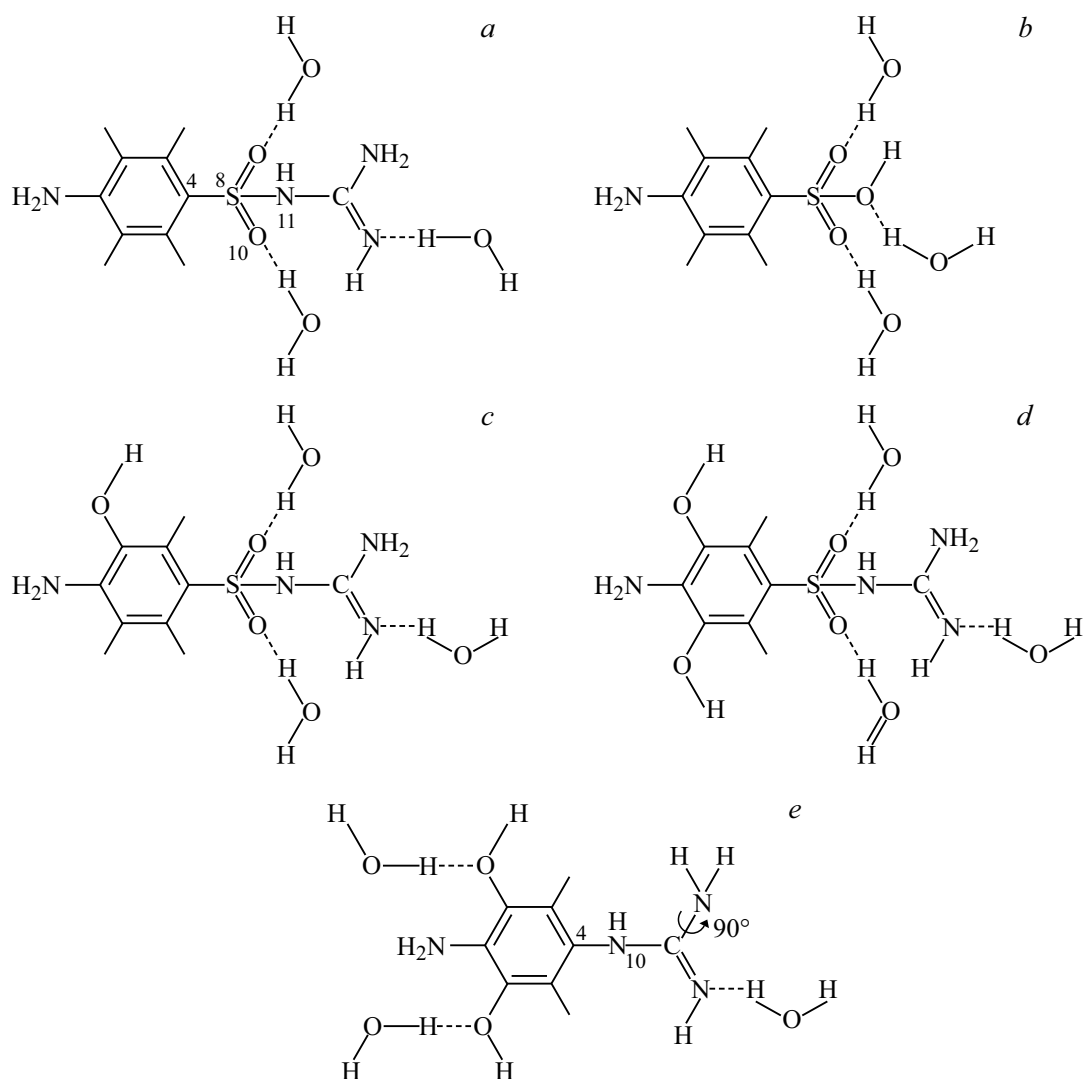


Рис. 5. Структуры комплексов идентифицированных фотопродуктов сульфатуанидина с водой: *a* — сульфатуанидин+3H₂O, *b* — сульфаниловая кислота+3H₂O, *c* — фотопродукт P1+3H₂O, *d* — фотопродукт P2+3H₂O, *e* — фотопродукт P3+3H₂O.

спектров поглощения комплексов фотопродуктов вытекает следующее.

Спектры поглощения всех изученных фотопродуктов лежат в области 260–315 nm, образующейся и растущей по интенсивности в процессе облучения раствора (рис. 4).

Орбитальная природа и локализация электронных переходов в этой области спектра комплексов фотопродуктов обнаруживает большое сходство со спектром комплекса исходного соединения. При этом энергия электронных переходов первичных фотопродуктов понижается, т.е. имеет место длинноволновый сдвиг переходов $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi)$ и $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ исходной молекулы в длинноволновую область спектра (260–315 nm) и снижение интенсивности перехода $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ комплекса сульфатуанидина (табл. 2).

В область поглощения от 200 до 240 nm, возникающую при облучении раствора исходного продукта

(рис. 4, кривые 32 и 64 min), входят электронные переходы в состояния $S_4(\pi\sigma)$ сульфаниловой кислоты и $S_3(\pi\sigma)$ фотопродуктов P1 и P2, локализованные на связи C₄–S₈, разрыв которой возможен, и состояние $S_3(\pi\sigma)$ фотопродукта P3, локализованное на связи C₄–N₁₀ (рис. 5, *e*). Присутствие фотодиссоциативного состояния комплексов фотопродуктов в области от 200 до 240 nm позволяет предположить, что в процессе облучения возможна дальнейшая трансформация первичных фотопродуктов сульфатуанидина с их последующим разрушением и взаимодействием образующихся вторичных фотопродуктов между собой и растворителем, приводящим к возникновению окрашенного фотопродукта, поглощающего на $\lambda_{\max} = 560$ nm. С помощью данных квантово-химического расчета был оценен квантовый выход флуоресценции согласно следующей формуле:

$$\varphi_f = k_r/k_d, \quad (1)$$

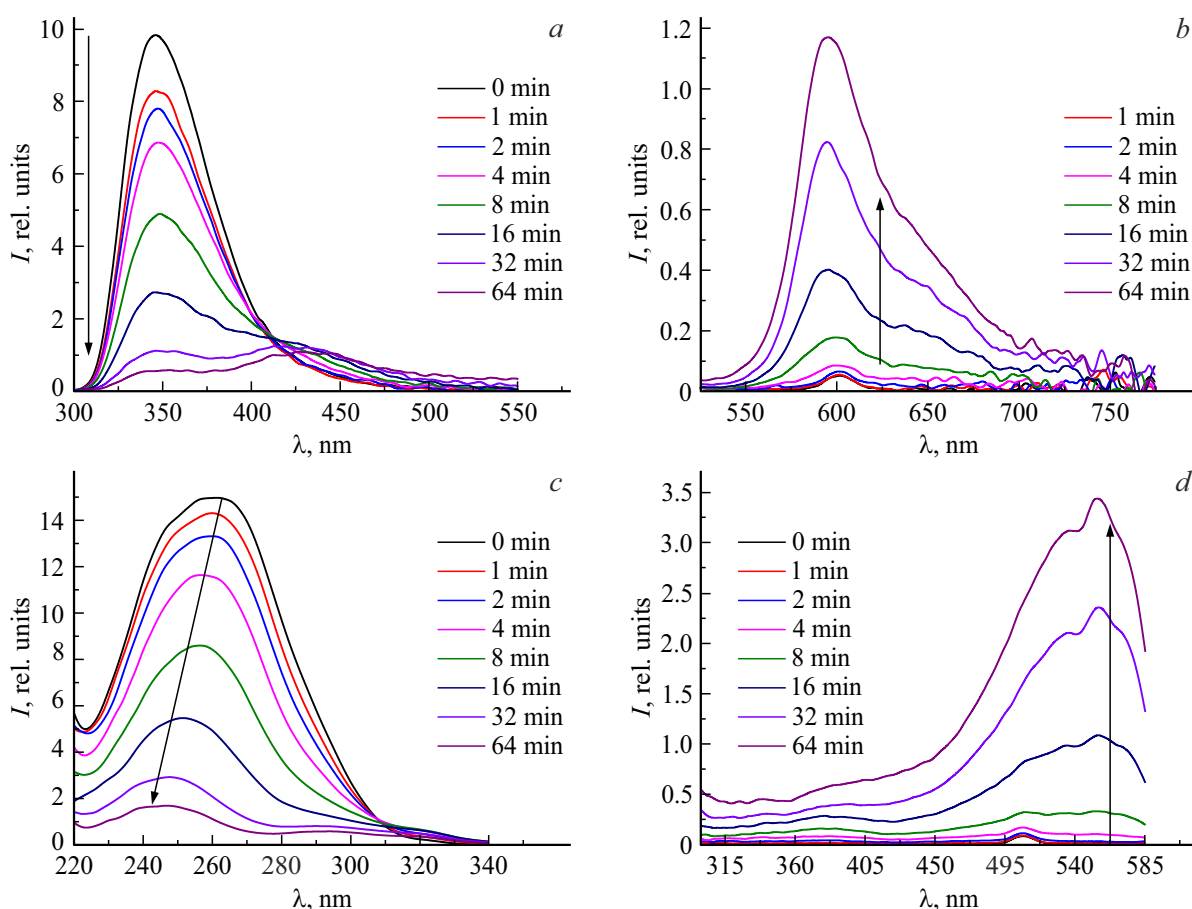


Рис. 6. Спектры флуоресценции (*a*, *b*) и возбуждения флуоресценции (*c*, *d*) сульфугуанидина в воде до и после облучения при (*a*) $\lambda_{ex} = 260$ nm, (*b*) $\lambda_{ex} = 500$ nm, (*c*) $\lambda_m = 360$ nm, (*d*) $\lambda_m = 610$ nm. Стрелками показано направление изменений в спектрах при облучении.

где φ_f — квантовый выход флуоресценции, k_r — константа скорости радиационного процесса, k_d — сумма констант скоростей радиационного и безызлучательных распадов: $k_d = k_r + k_{ic} + k_{ST}$.

Квантовый выход флуоресценции φ_f комплексов фотопродуктов равен: 0.14 для сульфаниловая кислота+3H₂O ($\lambda_n = 306$ nm), 0.23 для P1+3H₂O ($\lambda_n = 317$ nm), 0.02 для P2+3H₂O ($\lambda_n = 325$ nm), 0.30 для P3+3H₂O ($\lambda_n = 338$ nm).

Спектры флуоресценции фотопродуктов сульфугуанидина в воде

На рис. 6 приведены спектры флуоресценции сульфугуанидина в воде до и после облучения при длине волны возбуждения флуоресценции 260 (рис. 6, *a*) и 500 nm (рис. 6, *b*) соответственно. При возбуждении в 260 nm аналогично спектрам поглощения наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции в области 346 nm (рис. 6, *a*), что также объясняется процессом фототрансформации сульфугуанидина. Увеличение интенсивности флуоресценции в диапазоне 400–500 nm

после 8 min облучения указывает на образование фотопродуктов, флуоресцирующих в данной области. Образование окрашенного фотопродукта, о котором говорилось ранее, проявляется в спектрах флуоресценции при возбуждении в 500 nm (рис. 6, *b*). В процессе облучения раствора сульфугуанидина происходит эффективная фототрансформация с последующим образованием различных фотопродуктов. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности флуоресценции при увеличении времени облучения от 0 до 64 min. По полученным экспериментальным данным были построены кривые зависимости убыли сульфугуанидина и роста фотопродуктов от времени облучения (рис. 7). Анализируя данную зависимость, можно сделать вывод, что при облучении от 0 до 16 min (рис. 7, *a*, кривая 1) происходит эффективная фототрансформация, результатом которой является резкая убыль сульфугуанидина. Одновременно с этим происходит активное образование первичного и вторичного фотопродуктов при облучении от 0 до 32 min (рис. 7, *a*, кривые 2 и 3), после чего наблюдается спад при облучении до 64 min, что указывает на убыль образовавшихся ранее фотопродуктов (рис. 7, *a*, кривая 2). Аналогичные выводы можно сделать для

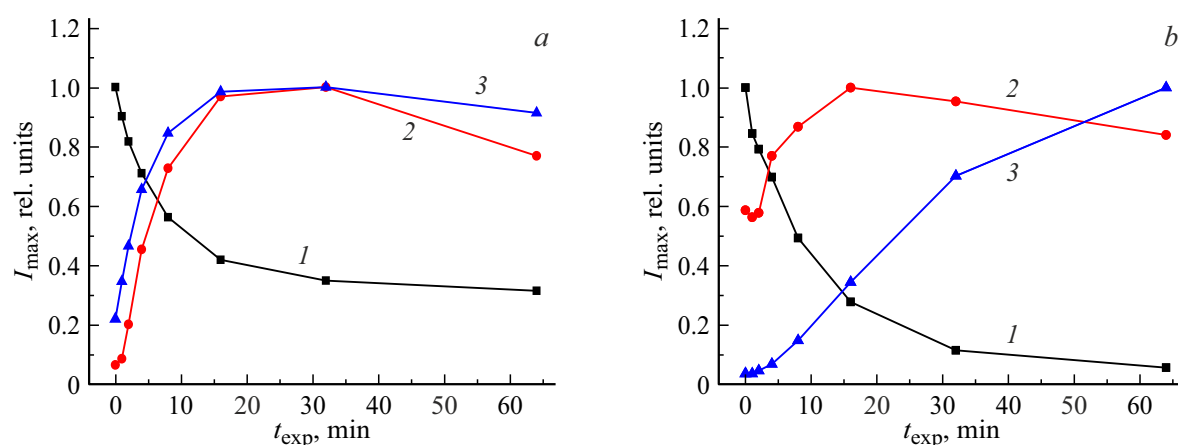


Рис. 7. Убыль сульфатуанидина и рост содержания фотопродуктов в зависимости от времени облучения по спектрам поглощения (а) и флуоресценции (b): 1 – кривая убыли сульфатуанидина, 2 – кривая образования фотопродукта 1, 3 – кривая образования фотопродукта 2.

зависимости, приведенной на рис. 7, b. Особое внимание стоит обратить на то, что при облучении от 0 до 64 min рост одного из фотопродуктов не прекращается (рис. 7, b, кривая 3), что говорит о накоплении данного фотопродукта и его устойчивости к облучению.

На рис. 6, c и 6, d приведены спектры возбуждения флуоресценции сульфатуанидина в воде до и после облучения. Из рис. 6, c видно, что максимум сдвигается в коротковолновую область, а интенсивность уменьшается с увеличением времени облучения. Кроме того, после 8 min облучения появляются несколько полос в диапазоне 280–340 nm, что указывает на фототрансформацию сульфатуанидина и образование различных фотопродуктов, которые проявляются в спектрах флуоресценции (рис. 6, a). Наблюдается увеличение интенсивности в диапазоне 450–585 nm (рис. 6, d), отвечающее поглощению фотопродукта, который, возможно, флуоресцирует в области 560–600 nm, что согласуется со спектрами флуоресценции при возбуждении в 500 nm (рис. 6, b).

Можно сделать вывод, что флуоресцирующий фотопродукт с полосой в области 596–650 nm имеет полосы поглощения в области 245, 300, 380 и 540 nm. Флуоресцирующий продукт в области 420 nm имеет полосы поглощения в области 245, 300 и 320 nm.

Заключение

По результатам работы были сделаны следующие выводы.

1. В процессе облучения pH меняется в сторону меньших значений.

2. Анализ экспериментальных данных показал, что во время облучения водного раствора сульфатуанидина происходит фототрансформация с образованием

нескольких окрашенных фотопродуктов. После облучения в растворе остается окрашенный фотопродукт, который флуоресцирует в области 596 nm.

3. Данные квантово-химического расчета показали, что спектры поглощения всех первичных фотопродуктов лежат в средней части спектра, образующейся и растущей по интенсивности в процессе облучения раствора, а именно в области от 260 до 315 nm.

4. Анализ орбитальной природы и локализации электронных переходов комплексов фотопродуктов обнаруживает большое сходство со спектром комплекса исходного соединения. При этом энергия электронных переходов первичных фотопродуктов понижается относительно электронных переходов исходной молекулы, т.е. имеет место длинноволновый сдвиг переходов $S_0 \rightarrow S_1(\pi\pi)$ и $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ исходной молекулы в длинноволновую область спектра (260–315 nm) и снижение интенсивности перехода $S_0 \rightarrow S_3(\pi\pi)$ комплекса сульфатуанидина.

5. В область поглощения 200–240 nm, возникающего при облучении раствора исходного продукта, входит электронный переход в состояния $S_4(\pi\sigma)$ сульфаниловой кислоты и $S_3(\pi\sigma)$ фотопродуктов P1 и P2, локализованных на связи C_4-S_8 , разрыв которой возможен, и в состоянии $S_3(\pi\sigma)$ фотопродукта P3, локализованное на связи C_4-N_{10} . Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что в процессе облучения происходит дальнейшая трансформация первичных фотопродуктов сульфатуанидина, а последующее взаимодействие конечных фотопродуктов между собой и растворителем приводит к возникновению окрашенного фотопродукта, поглощающего на $\lambda_{max} = 560$ nm.

6. Коротковолновая область спектра экспериментально не исследована, но расчеты позволяют говорить о снижении энергии одноэлектронных переходов, отвечающих за поглощение в этой области спектра, при сохранении их интенсивности.

Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWM-2020-0033 на 2020–2024 гг.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.M. Baena-Nogueras, E. Gonzalez-Mazo, P.A. Lara-Martín. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 3148 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.6b03038
- [2] A. Gentili, D. Perret, S. Marchese. *Trends in Analyt. Chem.*, **24** (7), 704 (2005). DOI: 10.1016/j.trac.2005.04.013
- [3] S. Rafqah, M. Sarakha. *J. Photochem. Photobiol. A*, **316**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.003
- [4] R. Rosal, A.G. Rodriguez, J.A. Perdigón-Melón, A.L. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba. *Water Research*, **44** (2), 578 (2010). DOI: 10.1016/j.watres.2009.07.004
- [5] E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, M. Melis, R. Fanelli. *J. Hazard. Mater.*, **179** (1–3), 1042 (2010). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.110
- [6] M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, D. Barceló. *Environ. Int.*, **36** (1), 15 (2009). DOI: 10.1016/j.envint.2009.09.002
- [7] J. Fick, H. Söderström, R. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D. Larsson. *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**, 2522 (2009). DOI: 10.1897/09-073.1
- [8] A. Białk-Bielińska, J. Maszkowska, W. Mroziak, A. Bielawska, M. Kołodziejaska, R. Palavinskas, P. Stepnowski, J. Kumirska. *Chemosphere*, **86** (10), 1059 (2012). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.058.
- [9] O. Zielinski, J. Busch, A. Cembella, K. Daly, J. Engelbrektsson, A. Hannides, H. Schmidt. *Ocean Sci. Discuss.*, **5**, 329 (2009). DOI: 10.5194/OS-5-329-2009
- [10] C.G. Daughton, T.A. Ternes. *Environ. Health Perspectives*, **107**, 907 (1999). DOI: 10.1289/ehp.99107s6907
- [11] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855(2002). DOI: 10.1021/es015757k
- [12] H.D. Burrows, M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken. *J. Photochem. Photobiol. B*, **67** (2), 71 (2002). DOI: 10.1016/s1011-1344(02)00277-4
- [13] A. Lin, Y. Lin, W. Lee. *Environ. Pollution*, **187**, 170 (2014). DOI: 10.1016/j.envpol.2014.01.005
- [14] J. Xu, Z. Hao, C. Guo, Y. Zhang, Y. He, W. Meng. *Chemosphere*, **99**, 186 (2014). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.069
- [15] S. Chiron, C. Minero, D. Vione. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (19), 5977 (2006). DOI: 10.1021/es060502y
- [16] P. Sukul, M. Lamshöft, S. Zühlke, M. Spiteller. *Chemosphere*, **71** (4), 717 (2008). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.045
- [17] J. Niu, L. Zhang, Y. Li, J. Zhao, S. Lv, K. Xiao. *J. Environ. Sci.*, **25** (6), 1098 (2013). DOI: 10.1016/s1001-0742(12)60167-3
- [18] U. Hubicka, P. Zmudzki, P. Talik, B. Zuromska-Witek, J. Krzek. *Chemistry Central J.*, **7** (1), 133 (2013). DOI: 10.1186/1752-153X-7-133
- [19] N.D. Khaleel, W.M. Mahmoud, G.M. Hadad, R.A. Abdel-Salam, K. Kümmerer. *J. Hazard. Mater.*, **244**, 654 (2013). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.059
- [20] L. Mersly, M. Mouchtari, M. Zefzoufi, M. Sarakha, M. Haddad, S. Rafqah. *J. Photochem. Photobiol. A*, **430**, 113985(2022). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113985
- [21] C.J. Smyth, M.B. Finkelstein, S.E. Gould, T.M. Koppa, F.S. Leeder. *J. Amer. Med. Assoc.*, **121** (17), 1325 (1943).
- [22] O.N. Tchaikovskaya, E.N. Bocharnikova, I.A. Lysak, T.D. Malinovskaya, G.V. Lysak, I.V. Plotnikova, S.E. Sakipova. *Micro and Nanosystems*, **12** (3), 345 (2020).
- [23] В.Я. Артюхов, А.И. Галеева. *Известия вузов. Физика*, **29** (11), 96 (1986). [V.Ya. Artyukhov, A.I. Galeeva. *Soviet Physics J.*, **29**, 949 (1986). DOI: 10.1007/BF00898453].
- [24] E. Scroco, J. Tomasi. *Adv. Quant. Chem.*, **11**, 115 (1978). DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1
- [25] V.Ya. Artyukhov. *J. Struct. Chem.*, **19** (3), 364 (1978). DOI: 10.1007/BF00753260
- [26] O. Rinco, M.H. Kleinman, C. Bohne. *Langmuir*, **17**, 5781 (2001). DOI: 10.1021/la010526c.
- [27] G.V. Maier, O.K. Bazyl, V.Ya. Artyukhov. *Opt.Spectrosc.*, **82** (6), 767 (1992).
- [28] О.К. Базыль, О.Н. Чайковская, В.С. Чайдонова, Е.Н. Бочарникова, Г.В. Майер. *Опт. и спектр.*, **130** (5), 627 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.11.53768.3721-22
- [29] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул* (Издательство иностранной литературы, М., 1957).
- [30] Б.Р. Эггинс. *Химическая структура и реакционная способность твердых веществ* (Химия, М., 1976).
- [31] А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. *Строение органического вещества* (данные структурных исследований 1929–1970 гг.) (Наука, М., 1980).