02

Квантово-химическая интерпретация электронных спектров поглощения и флуоресценции водных растворов сульфадиазина и сульфапиридина

© О.К. Базыль [1], Е.Н. Бочарникова [1,2,¶], Н.П. Безлепкина [1,2], О.Н. Чайковская [1,2], Г.В. Майер [1]

[1] Томский государственный университет,
Томск, Россия
[2] Институт электрофизики Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия
¶ e-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

Поступила в редакцию 13.01.2026 г.
В окончательной редакции 12.03.2026 г.
Принята к публикации 23.03.2026 г.

Методами квантовой химии выполнена оптимизация геометрии молекул сульфадиазина и сульфапиридина, установлена причина различий в строении сульфанильного фрагмента исследованных молекул. Рассчитаны и интерпретированы электронные спектры поглощения водных растворов названных соединений. Установлен флуоресцирующий конформер сульфадиазина и установлена причина отсутствия флуоресценции молекулы сульфапиридина и его комплексов с водой. Показано, что основными протоноакцепторными центрами обеих молекул являются атомы кислорода сульфанильного фрагмента.

Ключевые слова: сульфадиазин, сульфапиридин, поглощение, флуоресценция, комплексы с H-связью, протоноакцепторные свойства.

DOI: 10.61011/OS.2026.07.63550.8974-26

1. Введение

Настоящее исследование посвящено квантово-химическому расчету и интерпретации спектров поглощения и флуоресценции молекул сульфадиазина и сульфапиридина, относящихся к классу сульфаниламидных антибиотиков. Исследованные молекулы входят в состав препаратов, которые используются в здравоохранении и ветеринарии. Несмотря на то, что в настоящее время большинство клинически значимых бактерий приобрели устойчивость ко многим сульфаниламидам, ряд бактерий, среди которых колитифознодизентерийная группа, фридлендеровская палочка, пастереллы и бруцеллы, поддаются действию только препаратов названного класса [1]. Для наиболее эффективного использования препаратов на основе сульфаниламидов необходимо подробно исследовать их физико-химические свойства. В настоящее время исследования фармакологических препаратов и их взаимодействия со средой и светом проводятся как экспериментальными, так и теоретическими методами. Квантово-химические методы позволяют выявить взаимосвязь между молекулярной структурой, физико-химическими свойствами и биологической активностью производных сульфаниламида [2,3], что делает подобные исследования целесообразными при разработке новых фармакологических структур. С другой стороны, методы квантовой химии, позволяющие устанавливать связь фотохимических и фотофизических свойств молекул с их химическим строением, находят применение при исследовании их фотолитического поведения и интерпретации оптических спектров образующихся фотопродуктов [4,5]. Исследование фотолиза молекул данного класса чрезвычайно важно, потому что продукты их распада загрязняют окружающую среду. Разработка способов борьбы с загрязнениями требует знаний как физико-химических свойств загрязняющих продуктов, так и способов их определения (например, спектральных).

Целью настоящей работы является интерпретация электронных спектров поглощения и флуоресценции, а также влияния на них межмолекулярного взаимодействия и геометрии молекул сульфадиазина и сульфапиридина.

2. Объекты и методы исследования

2.1. Методика квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты выполнены полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO/S) со специальной спектроскопической параметризацией для органических молекул [6]. Метод INDO/S позволяет рассчитать стационарные и наведенные спектры поглощения и флуоресценции многоатомных органических молекул, распределение электронной плотности на атомах и химических связях и константы скорости излучательных и безызлучательных фотофизических процессов [7]. Расчет характеристик спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств органических молекул методами квантовой химии требует знания их пространственного

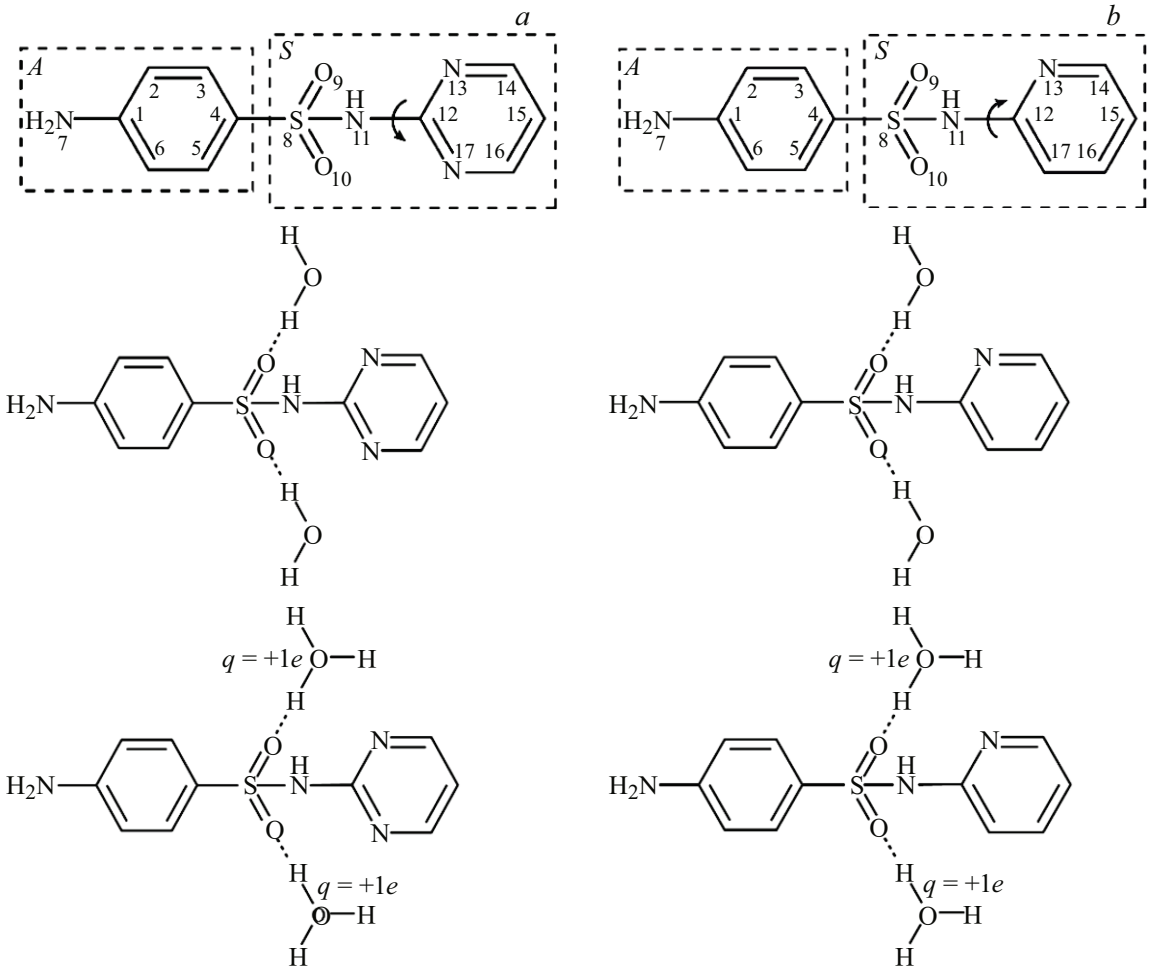

Рис. 1. Структурная формула сульфадиазина (*a*), сульфапиридина (*b*) и их комплексов с водой.

строения. Поскольку молекулы, входящие в состав лечебных препаратов, используются часто в виде водных растворов, требуется учет межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к необходимости построения геометрии комплексов исследуемых молекул с водой (незаряженные комплексы с Н-связями) и их протонированных форм (заряженные комплексы с протонами, сольватированными молекулами воды, например, с гидроксонием H_3O^+).

Оптимизация геометрии исследованных молекулярных систем выполнена методом Austin Molel 1 (остиновская модель 1 или AM1 [8] и программами Chem 3D Ultra и Huper Chem. [9]. Критерием правильного выбора геометрии молекулярных структур в основном состоянии мы считаем соответствие рассчитанных спектров поглощения молекул с выбранной геометрией экспериментальным спектрам поглощения. Для обоснованного построении геометрии комплексов в основном состоянии использован метод молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [10], позволяющий определить направление подхода протона (протонодонорного растворителя) к исследованной молекуле и координаты точки наибольшего взаимодействия пространственно распределенного электронного заряда молекулы с протоном (минимум МЭСП [11]). Хотя значение минимума МЭСП является интегральной характеристикой молекулы, сопоставление координат минимумов МЭСП с координатами атомов исследуемой молекулы позволяет говорить о принадлежности минимума к отдельным атомам. Кроме использования МЭСП при построении комплексов с Н-связями, значение МЭСП характеризует протоноакцепторные свойства и объясняет их изменения в молекуле под действием заместителей и растворителей. Модель учитывает специфическое сольватационное окружение (Н-связи), но не включает явным образом эффекты поляризации растворителя, что может влиять на абсолютные значения энергий переходов, однако не меняет качественной картины распределения электронной плотности и природы состояний.

Для корректного расчета спектров флуоресценции требуется учет изменения геометрии молекул во флуоресцентном S_1-состоянии. Эти изменения определялись из изменений заселенности химических связей при возбуждении по Малликену [12] в предположении,

что соотношение между изменением длины связи и изменением ее заселенности при возбуждении линейно. В таком случае названную зависимость можно описать соотношением

$$\Delta R^*_{\mathrm{AB}} = -k\Delta P^*_{\mathrm{AB}},$$

где ΔR^*_{AB} — изменение длины химической связи при возбуждении, $\Delta P^*_{\mathrm{AB}} = P^{\mathrm{s0}}_{\mathrm{AB}} - P^{\mathrm{s1}}_{\mathrm{AB}}$ — изменение электронной плотности связи при $S_0 \to S_1$-переходе, коэффициент $k = 0.46$ получен из изменения длины связи C−C в бензоле при возбуждении в состояние S_1 [13].

2.2. Геометрия молекул сульфадиазина и сульфапиридина

Исследованные молекулы сульфаниламидов можно представить в виде системы из двух фрагментов: анилинового (A) и сульфанильного (S) (рис. 1). Названное распределение вполне оправдано следующими соображениями. В прежних расчетах [4,5,14], как и в настоящем исследовании, установлено, что интенсивность основной полосы спектра поглощения сульфаниламидов формирует главным образом анилиновый фрагмент молекул. С другой стороны, практическое использование соединений этого класса в фармакологии показало, что противомикробные свойства определяет сульфанильный фрагмент.

Исследованные в настоящей работе молекулы отличаются между собой типом замещения в аминогруппе сульфанильного фрагмента: сульфадиазин содержит пиримидиновое, а сульфапиридин — пиридиновое кольцо (рис. 1). Исследованные молекулы в целом являются неплоскими с sp^3-гибридизацией сульфанильного фрагмента, что осложняет орбитальную идентификацию электронных состояний. Кроме этого, наличие в молекулах ординарных связей в сульфанильном фрагменте (связи S_8–N_{11} и N_{11}–C_{12}, рис. 1) обусловливает возможность вращения фрагментов молекул относительно друг друга, что приводит к существованию нескольких конформеров.

Оптимизация молекулярных структур сульфадиазина и сульфапиридина показала, что анилиновый фрагмент, расположенный в плоскости XY (рис. 2), является практически плоским, а плоскости пиримидинового (или пиридинового) колец перпендикулярны плоскости XY. В этом случае оси π-орбиталей фенильного и пиримидинового (или пиридинового) колец составляют угол $\sim 90^\circ$, отменяя сопряжение π-орбиталей этих фрагментов. Помимо конформера с оптимизированной геометрией (конформер 1) мы рассчитали спектры конформера 2, в котором плоскость пиримидинового (или пиридинового) кольца была развернута на 90° относительно конформера 1. Сравнение результатов расчета спектров названных конформеров позволит получить информацию о влиянии геометрии (в частности, π-сопряжения ароматических колец) на спектрально-люминесцентные и протоноакцепторые свойства исследованных молекул.

Оптимизация геометрии исследованных молекул выявила существенные различия в расположении ароматических колец фрагмента S (рис. 2). Пиримидиновое кольцо сульфадиазина расположено симметрично относительно цепочки связей S_8–N_{11}–C_{12}, сохраняя симметрию молекулы C_2 (ось X является осью второго порядка). При таком расположении пиримидинового кольца взаимодействие отрицательных эффективных зарядов атомов N_{13} и N_{17} ($q = -0.4e$) с положительно заряженным атомом S ($q = +2.0e$) будет одинаковым и сохранит симметрию молекулы сульфадиазина. В конформере 1 сульфапиридина пиридиновое кольцо расположено перпендикулярно к плоскости XY, но его расположение относительно фрагмента A меняется (рис. 2) по сравнению с пиримидиновым кольцом, меняя взаимодействие атомов S_8 и N_{13}. В конформере 2 сульфапиридина равновесие взаимодействий эффективных зарядов атомов серы и азота нарушается, снижая симметрию молекулы. Указанные различия в геометрии фрагментов S исследуемых молекул приводят к различиям в орбитальной природе состояния S_1 молекул.

Результаты расчетов минимумов МЭСП конформеров 1 и 2 молекул сульфадиазина и сульфапиридина в основном состоянии приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что основными протоноакцепторными центрами обеих молекул являются атомы кислорода сульфогруппы (O_9 и O_{10}, рис. 1). По этой причине в комплексах нами учтены H-связи только атомов кислорода с молекулами воды или гидроксония, т. е. рассмотрены комплексы состава 1:2. Расчет МЭСП показал (табл. 1), что протоноакцепторная способность атома азота аминогруппы анилинового фрагмента меньше протоноакцепторной способности пиридинового азота, которая, в свою очередь, выше, чем атомов азота (N_{13} и N_{17}) пиримидинового кольца. Из табл. 1 следует, что различие в геометрии комплексов исследуемых сульфаниламидов кардинально не сказывается на протоноакцепторных свойствах исследованных молекул.

3. Интерпретация спектров поглощения водных растворов сульфадиазина и сульфапиридина

3.1. Сульфадиазин

В спектре поглощения водного раствора сульфадиазина в области 200−350 nm выделяется широкая полоса поглощения с максимумами на ~ 254 и 240 nm [15]. В коротковолновой области спектра поглощения сульфадиазина фиксируется поглощение с максимумом ~ 200 nm. Отметим, что характер длинноволнового края контура основной полосы поглощения водного раствора сульфадиазина позволяет предположить существование скрытой полосы поглощения в области $\sim 280 - 300$ nm. Наши расчеты некоторых сульфаниламидов [4,5] подтвердили наличие в этой области слабого поглощения,

Таблица 1. Минимумы МЭСП (U) конформеров сульфадиазина и сульфапиридина в основном состоянии

U, kJ/M				Принадлежность минимума
сульфадиазин		сульфапиридин		
Конформер 1	Конформер 2	Конформер 1	Конформер 2	
−115	−121	−78	−85	N_7
−580	−560	−528	−543	O_9
−580	−560	−532	−562	O_{10}
−121	−151	−170	−229	N_{13}
−121	−151	–	–	N_{17}

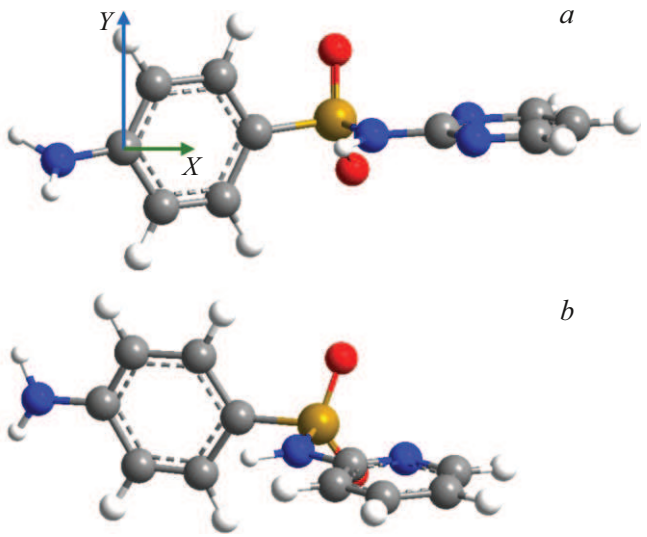

Рис. 2. Визуализация оптимизированной молекулярной структуры сульфадиазина (a) и сульфапиридина (b).

образованного переходами между молекулярными орбиталями (МО) анилинового фрагмента молекул, которые по локализации и характеру МО, его образующих, можно сопоставить электронному $\pi\pi^*$-переходу анилина в воде на ~ 280 nm [16].

Остановимся на результатах расчета спектра поглощения молекулярных систем конфигурации 1 нейтрального комплекса. В [15] приведен экспериментальный спектр раствора сульфадиазина при нормальном pH. Длинноволновый край основной полосы поглощения ($\sim 280-300$ nm) образуют три одноэлектронных перехода в состояния S_1, S_2 и S_3 из основного: переход $S_0 \to S_1(\pi\sigma^*)$ создают МО пиримидинового кольца; переход $S_0 \to S_2(\pi\sigma^*)$ локализован на связи C_4–S_8 (рис. 1), играющей важную роль в фотолизе сульфаниламидов [14]; переход $S_0 \to S_3(\pi\pi^*)$, связанный с анилиновым фрагментом, отвечает за поглощение в этой области спектра сульфадиазина. Поглощение на $\sim 254-266$ nm [15] сформировано переходами как между МО фенила фрагмента A (переход $S_0 \to S_4(\pi\pi^*)$, так и МО пиримидинового кольца (переход $S_0 \to S_6(\sigma\sigma^*)$). Максимум основной полосы поглощения сульфадиазина на ~ 240 nm образует электронные переходы, локализованные на пиримидиновом кольце, наиболее интенсивным из которых является переход $S_0 \to S_9(\sigma\sigma^*)$. Идентификация природы основной полосы поглощения сульфадиазола дает четкое объяснение присутствию двух максимумов на контуре основной полосы поглощения молекулы в отличие от спектров других сульфаниламидов [15]. Наличие двух максимумов на контуре основной полосы поглощения молекул сульфаниламидного ряда свидетельствует о присутствии в молекуле двух ароматических колец.

Коротковолновое поглощение водного раствора сульфадиазина (~ 200 nm) образуют электронные переходы из основного в возбужденные состояния $S_{16} \to S_{21}$. Наиболее значимыми для фотодеградации в природных условиях являются переходы в область > 300 nm (например, полоса сульфапиридина ~ 309 nm), однако расчет коротковолновой области необходим для фундаментальной идентификации природы МО. Анализ орбитальной природы и локализации этих одноэлектронных переходов показал, что поглощение в этой области спектра обусловлено МО обоих ароматических колец. Фенильное кольцо фрагмента A участвует переходами $S_0 \to S_{16}$ и $S_0 \to S_{19}$ $\pi\pi^*$-типа, которые можно сопоставить электронным переходам водного раствора бензола на ~ 203 nm [16]. Пиримидиновое кольцо в этой области спектра поглощения участвует одним переходом в возбужденное состояние S_{21} из основного (табл. 2), сила осциллятора которого меньше интенсивности переходов, локализованных на фениле. Различие в геометрии конформеров 1 и 2 нейтральных комплексов сульфадиазина не вносит принципиальных различий в отнесении областей спектров поглощения к тем или иным фрагментам молекулы. Сравнение рассчитанных спектров поглощения изолированной молекулы сульфадиазина и ее нейтрального комплекса с водой показало, что образование H-связей с молекулами воды слабо сказывается на положении полос поглощения изолированной молекулы.

При сравнении рассчитанных спектров поглощения нейтрального и положительно заряженного комплексов

Таблица 2. Спектры поглощения сульфадиазина и его комплексов с водой

Расчет								Эксперимент
Конформер 1				Конформер 2				[15]
Состояние	E_i, cm^{-1}	λ, nm	f	Состояние	E_i, cm^{-1}	λ, nm	f	λ, nm
Сульфадиазин								
$S_1(\pi\pi^*)$	35000	286	0.007	$S_1(\pi\pi^*)$	34470	290	0.005	
$S_2(\pi\sigma^*)$	35780	280	0.011	$S_2(\pi\sigma^*)$	35760	280	0.001	
$S_3(\pi\pi^*)$	35850	279	0.032	$S_3(\pi\pi^*)$	36000	278	0.027	
$S_4(\pi\pi^*)$	37180	269	0.482	$S_6(\sigma\sigma^*)$	38740	258	0.206	
$S_6(\sigma\sigma^*)$	38740	258	0.206					
$S_9(\sigma\sigma^*)$	42380	236	0.313	$S_7(\pi\pi^*)$	41800	239	0.119	
$S_{12}(\pi\pi^{**})$	46590	215	0.187	$S_6(\sigma\pi^*)$	44190	226	0.348	
$S_{15}(\pi\pi^*)$	47280	212	0.206	$S_{16}(\pi\pi^*)$	47940	209	0.293	
$S_{19}(\pi\pi^*)$	51450	194	0.576	$S_{22}(\pi\pi^*)$	52530	190	0.264	
$S_{20}(\pi\sigma^*)$	52360	191	0.275					
$S_{22}(\pi\sigma^*)$	52990	189	0.313	$S_{24}(\pi\sigma^*)$	53180	189	0.328	
Сульфадиазин + H_2O								
$S_1(\pi\sigma^*)$	35190	284	0.007	$S_1(\pi\sigma^*)$	34420	290	0.004	
$S_2(\pi\sigma^*)$	35540	281	0.006	$S_2(\pi\sigma^*)$	35420	282	0.001	300–287
$S_3(\pi\pi^*)$	35960	278	0.031	$S_3(\pi\pi^*)$	35950	278	0.029	
$S_4(\pi\pi^*)$	37500	267	0.485	$S_5(\pi\pi^*)$	37650	266	0.473	266–254
$S_6(\sigma\sigma^*)$	39370	254	0.208					
$S_7(\sigma\pi^*)$	41790	239	0.037	$S_6(\sigma\pi^*)$	41640	240	0.058	
$S_9(\sigma\sigma^*)$	42870	233	0.318	$S_7(\sigma\pi^*)$	41840	239	0.120	
$S_{16}(\pi\pi^*)$	47820	209	0.267	$S_{16}(\pi\pi^*)$	47810	209	0.254	
$S_{19}(\pi\pi^*)$	51940	192	0.512	$S_{20}(\pi\pi^*)$	51800	193	0.357	207–200
$S_{21}(\sigma\pi^*)$	52660	190	0.232	$S_{21}(\pi\pi^*)$	52350	191	0.164	
Сульфадиазин + $2H_3O^+$								
$S_1(\pi\sigma^*)$	31500	317	0.008	$S_1(\pi\sigma^*)$	31300	320	0.007	
$S_2(\pi\pi^*)$	34390	291	0.330	$S_3(\pi\pi^*)$	34440	290	0.282	
$S_3(\pi\sigma^*)$	35280	284	0.005	$S_4(\pi\sigma^*)$	35580	281	0.086	
$S_6(\sigma\sigma^*)$	40020	250	0.224					
$S_8(\sigma\sigma^*)$	41730	240	0.360	$S_9(\sigma\sigma^*)$	42810	234	0.262	
$S_{12}(\pi\pi^*)$	45330	221	0.219	$S_{13}(\pi\pi^*)$	45360	221	0.232	
$S_{16}(\pi\pi^*)$	49910	200	0.220	$S_{16}(\pi\pi^*)$	49930	200	0.206	
$S_{19}(\pi\pi^*)$	51820	193	0.421	$S_{20}(\pi\pi^*)$	51900	193	0.324	
$S_{23}(\pi\pi^*)$	53350	187	0.156	$S_{23}(\pi\pi^*)$	53270	188	0.165	

сульфадиазина с водой видно существенное различие между спектрами. Во-первых, электронные переходы, формирующие основную полосу поглощения спектра водного раствора (переходы $S_0 \to S_4$, $S_0 \to S_6$ и $S_0 \to S_9$ конформера 1 нейтрального комплекса, табл. 2), не меняя орбитальной природы и локализации, заметно понижают энергию (переходы $S_0 \to S_2$, $S_0 \to S_6$ и $S_0 \to S_8$ конформера 1 заряженного комплекса, табл. 2), приводя к длинноволновому сдвигу основной полосы поглощения и увеличению расстояния между максимумами ее контура. В итоге в спектре поглощения заряженного комплекса переход $S_0 \to S_2$, принадлежащий анилиново-

му фрагменту, формирует интенсивность длинноволновой полосы, тогда как в нейтральном комплексе этот переход отвечал за интенсивность полосы на ~ 261 nm. Два других электронных перехода образованы МО пиримидинового кольца. Во-вторых, в спектрах конформеров 1 и 2 заряженного комплекса появляется переход на ~ 220 nm, отсутствующий в спектре нейтрального комплекса. Область коротковолнового поглощения (~ 200 nm) образует несколько переходов, созданных как МО фенильного (переходы $S_0 \to S_{16}$ и $S_0 \to S_{23}$ конформера 1), так и пиримидинового (переходы $S_0 \to S_{19}$ конформера 1) колец, которые изменяют энергию перехода относительно спектров изолированной молекулы сульфадиазина и ее нейтрального комплекса (табл. 2). Отметим, что приведенная интерпретация спектра поглощения заряженного комплекса проведена на основании результатов расчета.

3.2. Сульфапиридин

Основная полоса экспериментального спектра поглощения водного раствора сульфапиридина содержит максимумы на ~ 309, 261 и 240 nm [14]. Сравнение его с аналогичным спектром поглощения сульфадиазина показало, что замена пиримидинового кольца пиридиновым во фрагменте S приводит к появлению полосы поглощения с максимумом на ~ 309 nm. Максимум полосы спектра сульфапиридина на ~ 254 nm сдвигается на 261 nm, тогда как максимум на ~ 240 nm не меняет своего положения. Коротковолновая полоса поглощения в спектрах обеих молекул прописана плохо и ориентировочно ее максимум в спектре сульфапиридина расположен несколько короче 200 nm.

Расчеты спектра поглощения сульфапиридина выполнен, как и для сульфадиазина для двух конформеров. Результаты расчета спектров сульфапиридина и его комплексов приведены в табл. 3. Согласно расчетам (конформер 1 незаряженного комплекса), длинноволновая полоса поглощения образована двумя электронными переходами. Электронный переход $S_0 \to S_1$ локализован на связи C_4–S_8 и по сравнению с аналогичным переходом незаряженного комплекса конформера 1 сульфадиазина значительно понижает свою энергию. Столь большое понижение энергии данного переходы обусловлено заметным различием в геометрии сульфанильного фрагмента молекулы сульфапиридина по сравнению с геометрией молекулы сульфадиазина (разд. 2). Электронный переход, формирующий интенсивность длинноволновой полосы (переход $S_0 \to S_2$), связан с анилиновым фрагментом молекулы. Поглощение в области основной полосы спектра с максимумами на ~ 261 и 240 nm обусловлено электронными переходами в состояния S_3, S_4 и S_5 (табл. 3). Электронный переход $S_0 \to S_4$, отвечающий за интенсивность поглощения на ~ 261 nm, связан с анилиновым фрагментом, а поглощение на ~ 240 nm обусловлено МО пиридинового кольца (переход $S_0 \to S_5$, табл. 3). В образовании коротковолновой полосы поглощения участвуют комбинации МО обоих ароматических колец. Электронные переходы в возбужденные состояния S_{12}, S_{14} и S_{17} из основного связаны с фенильным кольцом, а переходы $S_0 \to S_{19}$ и $S_0 \to S_{21}$ — с пиридиновым кольцом. Иначе говоря, основной вклад в интенсивность в этой области спектра вносят МО фенила фрагмента A.

Образование заряженного комплекса (дипротонированной формы) сульфапиридина с водой приводит к значительному сдвигу всех полос спектра поглощения. Наибольшее понижение энергии имеет место для электронных переходов, образующих длинноволновую полосу поглощения (переходы $S_0 \to S_1$ и $S_0 \to S_2$ при увеличении интенсивности последнего). Понижение энергии электронных переходов, образующих полосы поглощения в средней (максимумы на ~ 261 и 240 nm) и коротковолновой областях, меньше, чем понижение энергии электронных переходов длинноволновой полосы поглощения и не превышает $1500-2000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Согласно результатам расчета изменения в геометрии конформеров 1 и 2 сульфапиридина, как и в сульфадиазине, не приводит к изменениям вида спектров поглощения. Увеличение интенсивности некоторых электронных переходов в конформере 2 скорее вызвано увеличением π-сопряжения между ароматическими кольцами фрагментов A и S молекулы.

3.3. Флуоресценция сульфадиазина и судьфапиридина

На рис. 3 приведена энергетическая схема электронно-возбужденных состояний H-связанного комплекса конформера 1 сульфадиазина в геометрии флуоресцентного S_1-состояния ($E_{\text{фл}} = 33010\,\mathrm{cm}^{-1}$ (303 nm)), константы скорости фотофизических процессов (излучательного и безызлучательных) дезактивации этого состояния и квантовый выход флуоресценции. Для комплекса конформера 1 сульфадиазина расчеты показали следующее. Во-первых, изменение геометрии при переходе $S_0 \to S_1$ не меняет орбитальной природы и локализации МО, образующих флуоресцентное S_1-состояние по сравнению с состоянием S_1 спектра поглощения. Флуоресцентное состояние S_1 комплекса сульфадиазина связано главным образом с перераспределением электронной плотности на пиримидиновом фрагменте и частично с переносом электронной плотности с атомов азота пиримидинового фрагмента на фенильное кольцо анилина. Во-вторых, два нижних синглетных состояния не меняют своего взаимного расположения (рис. 3): флуоресцентным остается состояние, связанное с ароматическими кольцами молекулы, а состояние, локализованное на связи C_4–S_8, остается вторым. Учитывая высокую вероятность разрушения молекулы через разрыв связи C_4–S_8 [14], прямой фотолиз незаряженного комплекса конформера 1 сульфадиазина невозможен.

Оценка констант скоростей излучательного и безызлучательных каналов распада флуоресцентного состояния

Таблица 3. Спектры поглощения сульфапиридина и его комплексов с водой

Расчет								Эксперимент
Конформер 1				Конформер 2				[14]
Состояние	E_i, cm^{-1}	λ, nm	f	Состояние	E_i, cm^{-1}	λ, nm	f	λ, nm
Сульфапиридин								
$S_1(\pi\sigma^*)$	31630	316	0.002	$S_1(\pi\sigma^*)$	31270	320	0.002	
$S_2(\pi\pi^*)$	33950	295	0.129	$S_2(\pi\pi^*)$	33970	294	0.120	
$S_3(\pi\pi^*)$	36490	274	0.010	$S_3(\pi\pi^*)$	35940	278	0.022	
$S_4(\pi\pi^*)$	37030	270	0.645	$S_4(\sigma\sigma^*)$	34240	268	0.609	
$S_5(\sigma\sigma^*)$	38400	260	0.033	$S_5(\sigma\pi^*)$	39780	251	0.067	
$S_{11}(\sigma\sigma^*)$	44540	224	0.227	$S_{11}(\sigma\pi^*)$	46730	214	0.089	
$S_{12}(\sigma\sigma^*)$	44920	223	0.126	$S_{12}(\sigma\pi^*)$	45860	218	0.285	
$S_{14}(\pi\pi^*)$	47520	210	0.611	$S_{13}(\pi\pi^*)$	47550	2109	0.586	
$S_{17}(\pi\pi^*)$	51420	194	0.251	–	–	–	–	
$S_{19}(\pi\sigma^*)$	51820	193	0.545	$S_{20}(\pi\pi^*)$	52070	192	0.650	
$S_{23}(\sigma\sigma^*)$	52710	190	0.214	$S_{23}(\sigma\pi^*)$	52560	190	0.083	
Сульфапиридин + $2H_2O$								
$S_1(\pi\sigma^*)$	31280	320	0.003	$S_1(\pi\sigma^*)$	34420	290	0.004	309
$S_2(\pi\pi^*)$	33840	296	0.147	$S_2(\pi\pi^*)$	33870	295	0.188	
$S_3(\pi\sigma^*)$	36580	273	0.011	$S_3(\sigma\pi^*)$	35900	278	0.029	261
$S_4(\pi\pi^*)$	36740	272	0.554	$S_4(\pi\pi^*)$	36810	272	0.521	
$S_5(\pi\sigma^*)$	38330	261	0.059	$S_5(\pi\pi^*)$	39590	253	0.039	240
$S_{11}(\sigma\sigma^*)$	45080	222	0.173	$S_{11}(\sigma\sigma^*)$	46190	216	0.368	
$S_{12}(\pi\pi^*)$	45720	219	0.205	$S_{12}(\pi\pi^*)$	46260	216	0.100	
$S_{14}(\pi\pi^*)$	47160	212	0.594	$S_{13}(\pi\pi^*)$	47170	212	0.509	
$S_{17}(\pi\pi^*)$	51120	196	0.608	$S_{16}(\pi\pi^*)$	51290	195	0.257	
$S_{19}(\pi\sigma^*)$	51740	194	0.128	$S_{19}(\pi\pi^*)$	51600	194	0.188	~ 200
$S_{21}(\pi\sigma^*)$	52290	191	0.292	$S_{23}(\pi\pi^*)$	52470	191	0.262	
Сульфапиридин + $2H_3O^+$								
$S_1(\pi\sigma^*)$	27520	363	0.008	$S_1(\pi\sigma^*)$	27030	370	0.008	
$S_2(\pi\pi^*)$	32780	305	0.282	$S_2(\pi\pi^*)$	32770	305	0.285	
$S_3(\pi\pi^*)$	35860	279	0.372	$S_3(\pi\sigma^*)$	35880	279	0.324	
$S_4(\pi\pi^*)$	38170	262	0.016	$S_4(\sigma\pi^*)$	36480	274	0.020	
$S_5(\sigma\sigma^*)$	38490	260	0.096	$S_5(\sigma\sigma^*)$	39510	253	0.113	
$S_{10}(\sigma\sigma^*)$	45270	221	0.389	$S_{10}(\pi\pi^*)$	45280	221	0.509	
$S_{11}(\sigma\sigma^* + \pi\pi^*)$	45530	220	0.316	$S_{11}(\pi\pi^*)$	46560	215	0.180	
$S_{16}(\pi\sigma^*)$	50980	196	0.203	$S_{16}(\pi\pi^*)$	51450	194	0.722	
$S_{17}(\pi\pi^*)$	51210	195	0.567	$S_{18}(\pi\pi^* + \pi\sigma^*)$	51690	194	0.116	
$S_{18}(\pi\pi^*)$	51300	195	0.111					
$S_{20}(\pi\pi^* + \pi\sigma^*)$	52040	192	0.131	$S_{20}(\pi\pi^*)$	52690	190	0.133	
$S_{22}(\sigma\sigma^*)$	53280	188	0.126	$S_{21}(\pi\pi^*)$	53130	188	0.163	

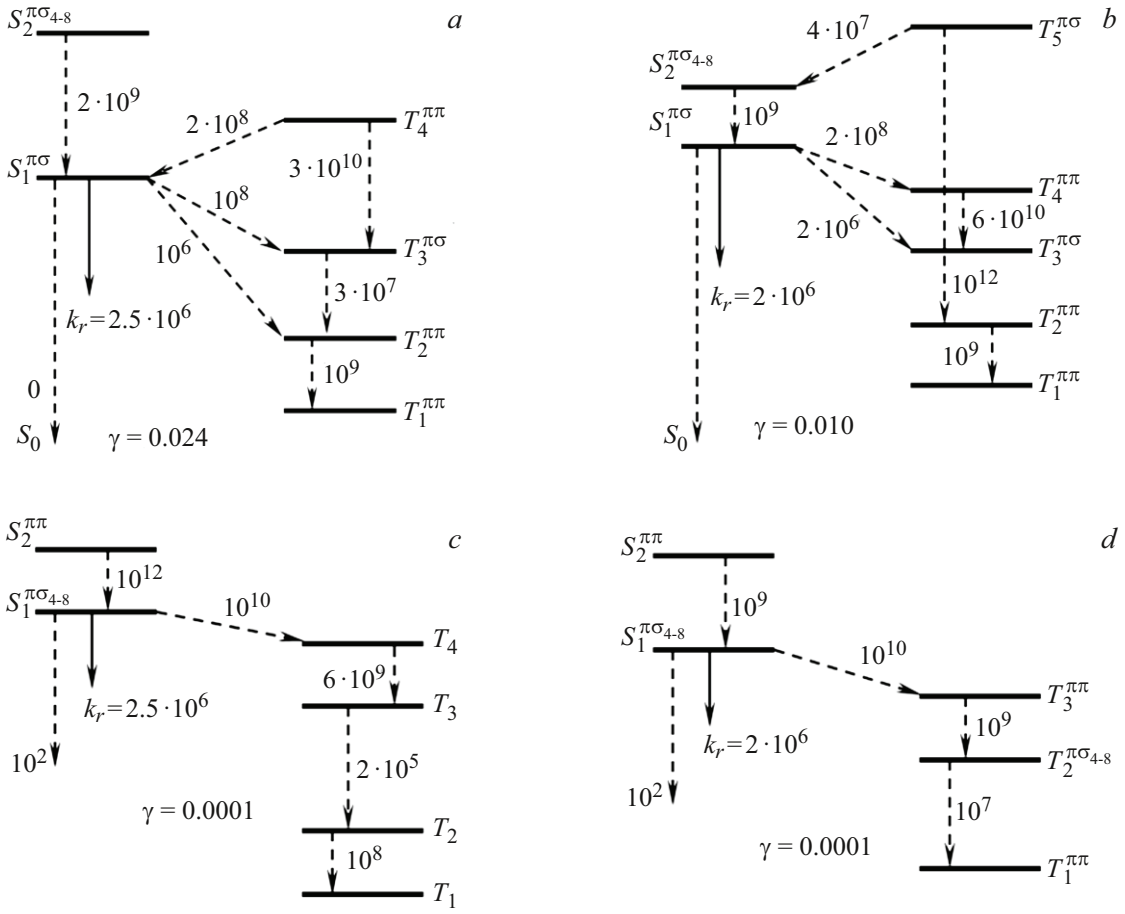

Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных флуоресцентных состояний H-связанных комплексов конформеров 1 (*a*), 2 (*b*) сульфадиазина и конформеров 1 (*c*), 2 (*d*) сульфапиридина, константы скоростей фотофизических процессов и квантовый выход флуоресценции (k_r — константа скорости радиационного распада (s^{-1}), штриховые стрелки — безызлучательные процессы внутренней и синглет-триплетной конверсии).

незаряженного комплекса конформера 1 сульфадиазина позволяет оценить квантовый выход:

$$\gamma = k_r/(k_r + k_{ic} + k_{rST}) = 0.024.$$

Низкое значение квантового выхода флуоресценции вызвано высокой эффективностью синглет-триплетной конверсии в каналах $S_1 \sim> T_3$ (конформер 1) и $S_1 \sim> T_5$ (конформер 2) при неэффективной внутренней конверсии ($S_1 \sim> S_0$) и малой эффективности радиационного распада состояния S_1 (рис. 3). Таким образом, из расчета следует, что флуоресценция водного раствора возможна, но из-за малой эффективности радиационного распада состояния S_1 интенсивность полосы флуоресценции будет низкой.

В случае комплекса 2 сульфадиазина ситуация аналогична в отношении природы флуоресцентного состояния, соотношения эффективности констант фотофизических процессов и значения квантового выхода флуоресценции (рис. 3). Однако незначительное различие энергий возбужденных состояний S_1 и S_2 незаряженного комплекса конформера 2 сульфадиазина ($\Delta E \sim 100\,\mathrm{cm}^{-1}$, в то время как в комплексе 1 $\Delta E > 2000\,\mathrm{cm}^{-1}$) позволяет предполагать возможность инверсии состояний S_1 и S_2, что увеличивает вероятность разрыва связи C_4–S_8 и распада молекулы при возбуждении.

Иная ситуация в отношении флуоресценции комплексов с водой молекулы сульфапиридина. В этой молекуле флуоресцентным состоянием является состояние, в значительной мере локализованное на связи C_4–S_8, что дает большую вероятность разрушения молекулы при возбуждении и, следовательно, отсутствие флуоресценции. Таким образом, анализ природы флуоресцентного S_1-состояния сульфапиридина, полученный из расчетов, говорит о большей вероятности разрушении молекулы при облучении солнечным светом, что указывает на необходимость создания особых условий его хранения.

Авторы работы ранее исследовали фотолиз водного раствора сульфапиридина в лабораторном фотореакторе при облучении полным спектром солнечного света, установили, что прямой фотолиз судьфапиридина протекает быстро (период полураспада составляет 2.6 h). Таким образом, теоретические выводы, полученные нами, ка-

чественно соответствуют данным экспериментального исследования [14].

4. Результаты и выводы

1. Методами квантовой химии выполнена оптимизация геометрии молекул сульфадиазина и сульфапиридина, что позволило построить молекулярные структуры комплексов исследованных молекул с водой с учетом МЭСП.

2. Дана теоретическая интерпретация спектров поглощения и флуоресценции комплексов сульфадиазина и сульфапиридина с молекулами воды.

3. Установлена флуоресцентная способность комплекса с водой конформера 1 сульфадиазина и причина отсутствия флуоресценции сульфапиридина и его комплексов с водой.

4. Причина различий в геометрии сульфанильного фрагмента молекул заключается в различном взаимодействии эффективных зарядов отрицательно заряженных атомов азота пиримидинового и пиридиновых колец с положительно заряженным атомом серы.

5. Наличие двух максимумов на контуре основной полосы поглощения в обеих исследованных молекулах связано с присутствием двух ароматических колец: поглощение на ~ 261 nm локализовано на фениле, а поглощение на ~ 240 nm связано с пиримидиновым кольцом.

6. Отсутствие флуоресценции сульфапиридина и комплексов его конформеров объясняется природой флуоресцентного состояния сульфапиридина: флуоресцентное S_1-состояние сульфапиридина в значительной мере локализовано на связи C_4–S_8, при возбуждении в S_1-состояние велика вероятность разрыва связи и разрушения молекулы.

Финансирование работы

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект FSWM-2025-0007.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

[1] С.В. Бухаров, А.Р. Бурилов, Р.Г. Тагашева, Г.Н. Нугуманова, Е.В. Никитина, Н.А. Мукменева. ЖОХ, **51** (10), 1429 (2021).
[2] A. Ovung, J. Bhattacharyya. Biophys. Rev., **13**, 259 (2021). DOI: 10.1007/s12551-021-00795-9
[3] P. Kawczak, L. Bober, T. Bczek. Med. Chem. Res., **28**, 778 (2019). DOI: 10.1007/s00044-019-02334-4
[4] Н.П. Безлепкина, О.К. Базыль, О.Н. Чайковская, Г.В. Майер. Изв. вузов. Физика, **68** (4), 42 (2025). DOI: 10.17223/00213411/68/4/6
[5] Н.П. Безлепкина, О.Н. Чайковская, Е.Н. Бочарникова, О.К. Базыль. Опт. и спектр., **131** (4), 543 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.04.55560.4388-2
[6] В.Я. Артюхов, А.И. Галеева. Изв. вузов. Физика, **29** (11), 96 (1968).
[7] Г.В. Майер. *Фотофизические процессы и генерационная способность органических молекул* (ТГУ, Томск, 1992). 212 с.
[8] [Электронный ресурс]. URL: http://www.Cembridgesoft.com
[9] M.J. Dewar, R.S. Dougherty. *The PMO theory of organic chemistry* (Springer, US, 2012).
[10] E. Scroco, J. Tomasi. Adv. Quantum. Chem., **11**, 115 (1978). DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60266-1
[11] V.Ya. Arthykhov. J. Struct. Chem., **19** (3), 364 (1978).
[12] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys., **23** (10), 1833 (1955).
[13] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Toronto. N.Y., London, 1969).
[14] J.K. Callis, J.C. Carlson, K.J. Friesen, M.L. Hanson, C.S. Wang. J. Photochem. Photobiol. A, **262**, 14 (2013).
[15] Y. Ni, Z. Qi, S. Kokot. Chemometr. Intel. Lab. Syst., **82**, 241 (2006).
[16] Э. Штерн, К. Тиммонс. *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии* (Мир, М., 1974), 205 с.