

Тема работы:

Исследование фотофизических свойств анионных форм сульфаниламидных препаратов с использованием методов DFT

Состав коллектива:

- Поздняков Иван Павлович, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН НГУ, с.н.с. Лаборатории Фотохимии ИХКГ СО РАН.
- Цай Иван Евгеньевич, студент 5 курса ФЕН НГУ, лаборант Лаборатории Фотохимии ИХКГ СО РАН.

Источники финансирования

- Проект Министерства науки и высшего образования FWGF-2026- 0011.

Аннотация

В рамках работы исследован феномен двойной флуоресценции, наблюдаемых для анионных форм ряда сульфаниламидных антибиотиков (в т.ч. сульфаметоксазола, сульфаниламида). Методами DFT проведены расчеты основных и возбужденных состояний нейтральных и анионных форм; проведено сканирование по координате, показавшее наличие двух минимумов в состоянии S1. На основании расчетов предложен механизм возникновения двойной флуоресценции.

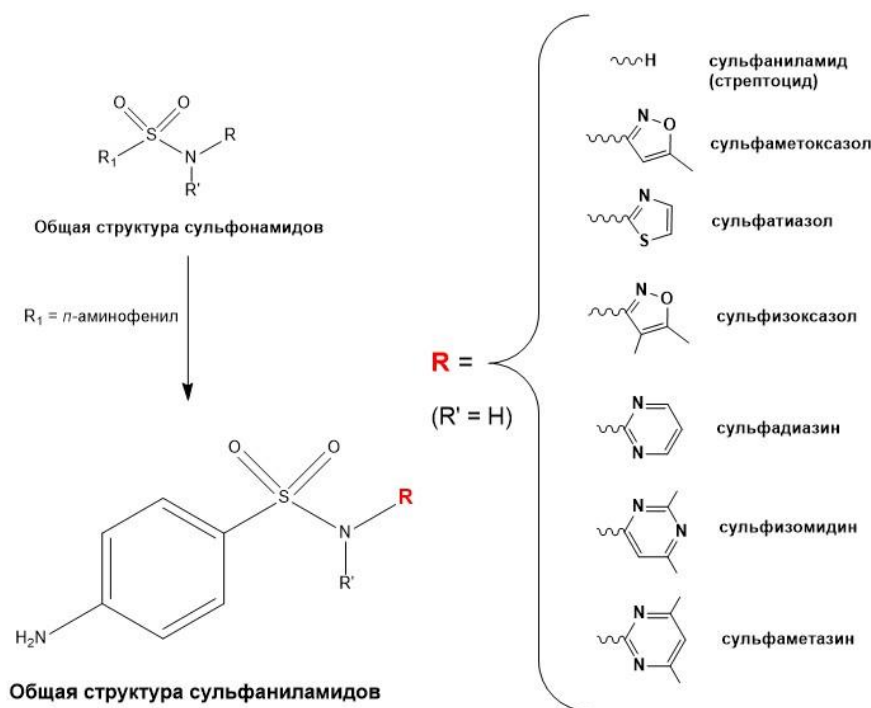
Постановка задачи

Расчеты возбужденных состояний нейтральных и анионных форм исследуемых соединений (сульфаметоксазол, сульфаниламид) для исследования феномена двойной флуоресценции, характерной для анионных форм этих соединений.

Современное состояние работы

Двойная флуоресценция – необычный феномен, при котором спектр излучения содержит два различных максимума при однократном возбуждении. Существуют различные механизмы образования двойной флуоресценции, зависящие от строения молекул, окружающей среды и т.д. Понимание этих механизмов может быть полезно для дизайна новых соединений с заданными фотофизическими свойствами.

В литературе присутствуют скудные упоминания двойной флуоресценции у некоторых сульфаниламидных антибиотиков. Нами было экспериментально установлено, что данное свойство характерно только для анионных форм антибиотиков (на пример сульфаметоксазола и сульфаниламида, структуры приведены ниже). Ранее подробное исследование фотофизики данных соединений фактически не проводилось.



Описание работы

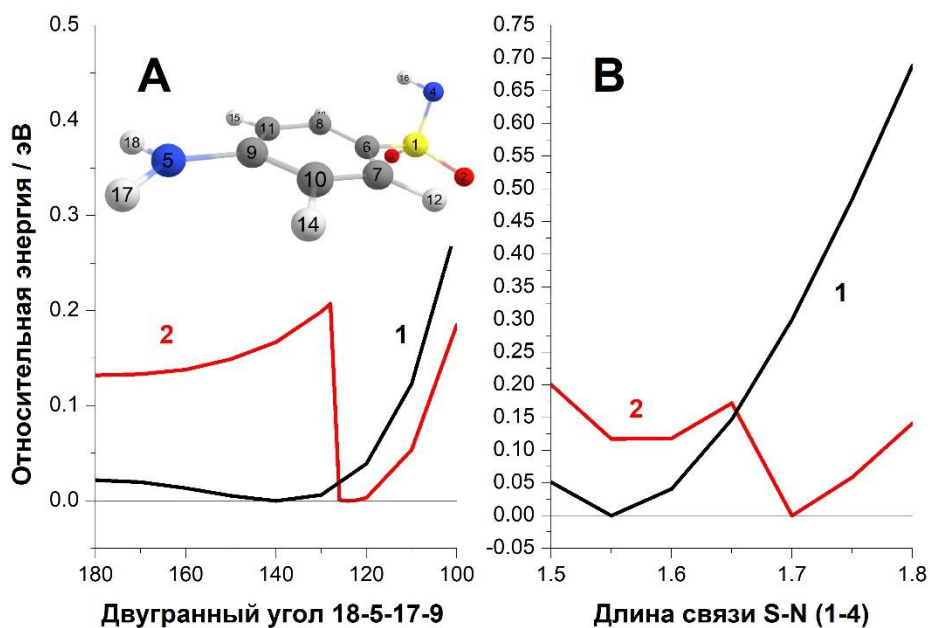
Все расчеты проводились с использованием программы ORCA 6.0.

Для определения причин возникновения двойной флуоресценции вначале были проведены расчеты основного и первого возбужденного состояний анионной формы сульфаниламида (он является более удобным объектом для расчетов ввиду более простой химической структуры). Для конформационного поиска использовался метод GOAT GFN2-хТВ.

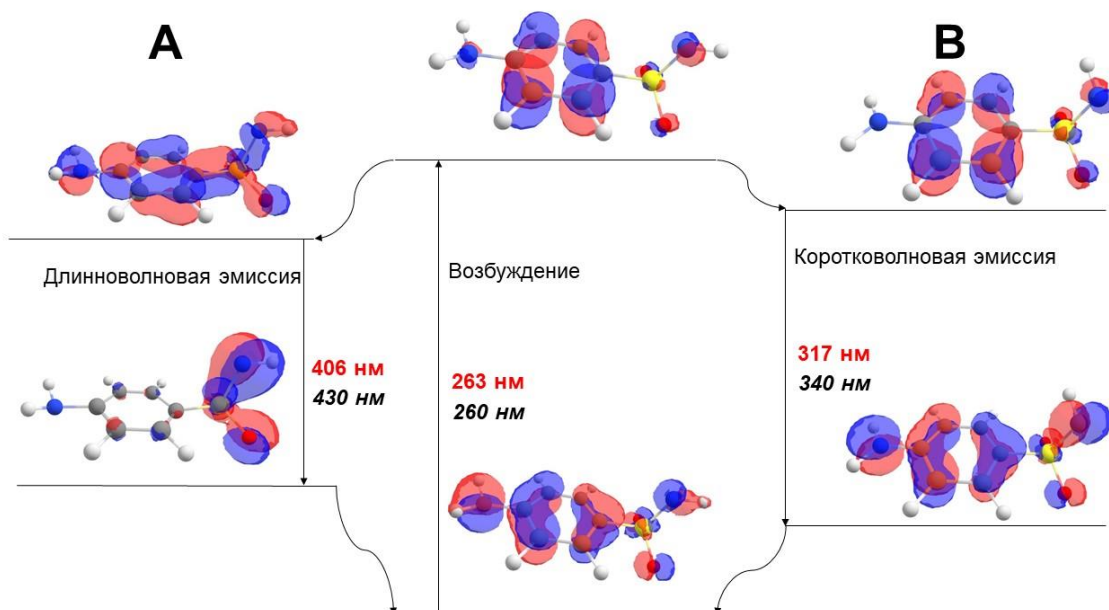
Расчеты с использованием различных функционалов, отличающихся вкладом обмена Хартри-Фока (ХФ), (BLYP – 0%, V3LYP – 20%, VHNLYP – 50%) приводили к различным минимумам, различающимся как геометрией, так и распределением электронной плотности в возбужденном состоянии. Для более детального исследования был избран функционал PBE0 (25% ХФ) с использованием базисного набора ma-def2-TZVP, дисперсионной поправкой D4 и моделью непрямои сольватации CPCM.

Результаты

С помощью указанного выше метода PBE0-D4/ma-def2-TZVP было проведено сканирование по двум координатам (независимо), в качестве которых были выбраны двугранный угол между аминогруппой и бензольным кольцом и длина связи сера-азот (эти координаты наиболее отличались для двух минимумов, упомянутых в предыдущем разделе). В обоих случаях сканирование показало наличие лишь одного минимума для основного состояния аниона сульфаниламида и двух минимумов для первого возбужденного, что хорошо соотносится с экспериментально наблюдаемой двойной флуоресценцией.



Расчет молекулярных орбиталей показал, что коротковолновая эмиссия соответствует локально-возбужденному состоянию (перенос заряда с анилиновой аминогруппы на кольцо и сульфамидную группу), тогда как длинноволновая – состоянию, в котором отрицательно заряженная сульфонамидная группа становится донорной.



Таким образом, квантово-химические расчеты позволили прояснить механизм возникновения двойной эмиссии в случае анионов сульфаниламидных антибиотиков.

Эффект от использования кластера

Кластер был непосредственно использован для всех описанных выше (а также многих других, в том числе неопубликованных, но необходимых) расчетов, требующих большого количества процессорных часов оперативной памяти.

Перечень публикаций по теме работы

По результатам работы опубликована статья в Journal of Luminescence (IF 3.6)

- Tsay I. E., Novikov M. V., Pozdnyakov I. P. Fluorescent properties of sulfamethoxazole with an emphasis on photobasicity and dual emission of its deprotonated (anionic) form. //Journal of Luminescence. – 2026. – Vol. 294. – P. 121888.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2026.121888>