

基于密度泛函理论计算分析磺胺类抗生素的拉曼光谱

沈晓茹, 郑红, 刘国坤, 吴德印*, 田中群

厦门大学物理化学专业电化学研究所, 福建 厦门 361005

摘要 最近我们研究组发现磺胺类抗生素在不同团聚剂作用下的表面增强拉曼光谱(SERS)会发生明显的差异。为了研究产生差异的原因,我们采用密度泛函理论(DFT)计算的方法,讨论了磺胺类分子的构型变化、构象变化、质子化以及分子间二聚体等方面的变化对其在金纳米粒子上的SERS变化的影响。

关键词 SERS; 磺胺类药物; 密度泛函理论; 构型变化; 金纳米粒子

文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2018)10-0243-02

磺胺类药物作为一大类抗生素药物在世界范围内已被广泛应用数十年,是预防牛、家禽和猪(预防)感染、治疗兽医疾病和促进生长的有效抗菌药物^[1]。表面增强拉曼光谱技术具有很高的检测灵敏度,已广泛用于药物的痕量检测。

以磺胺嘧啶为例,分子结构如图1。首先,对于磺胺嘧啶来说,其结构中含有 $-SO_2NH-$ 基团,在其一端是对氨基苯环,另一端是嘧啶环。因此,该分子绕着N-S键可以产生不同构象,同时,亚胺氮原子上的氢可能发生异构化,与

嘧啶环上氮原子成键,产生新的构型。这导致分子的拉曼谱图变化。基于密度泛函理论计算,我们得到三种较稳定结构,如图1所示,它们的能量从左往右依次升高。图2a给出磺胺嘧啶的实验拉曼光谱,测量所用的激光波长为785 nm。图2也给出我们采用最稳定结构计算的拉曼谱图。通过与实验谱比较,除过低波数区氨基面外弯曲振动较强外,其他谱峰与实验谱较为一致。

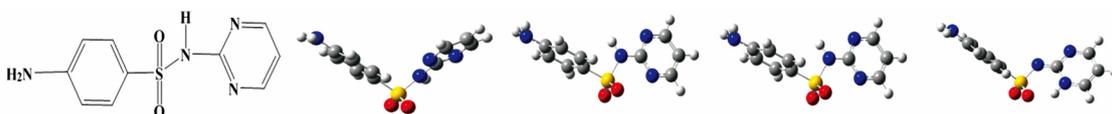


Fig 1 Molecular structure and three kinds of more stable configurations

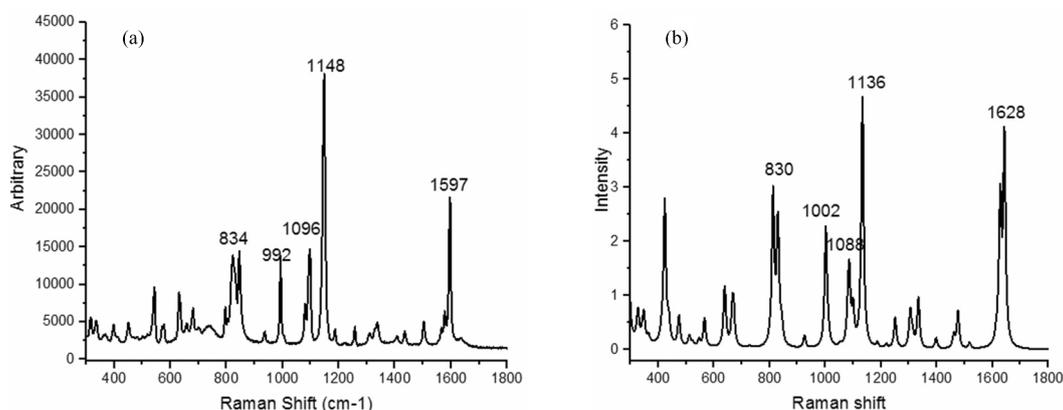


Fig 2 Comparison of (a) experimentally measured Raman spectrum of solid powder and (b) the theoretically simulated Raman spectrum of sulfadiazine molecule

收稿日期: 2018-04-30, 修订日期: 2018-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21533006, 21621091)资助

作者简介: 沈晓茹, 1994年生, 厦门大学物理化学专业电化学研究所硕士生

* 通讯联系人 e-mail: 20520171151343@stu.xmu.edu.cn

因磺胺嘧啶分子中含有氧、氮原子, 根据现有文献报道^[2], 它在固体中可形成分子间氢键作用。图 3 是考虑分子间氢键作用后, 计算的三种二聚体的优化结构, 并选择能量

最低的单体构型进行了质子化和二聚体的结构计算。与理论计算二聚体的拉曼光谱比较, 考虑氢键作用之后的谱图与实验上固体拉曼谱图更为吻合。

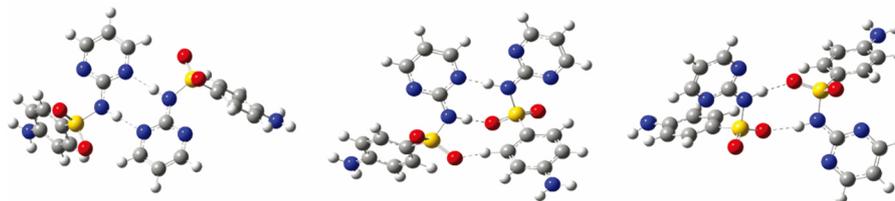


Fig 3 Three kinds of hydrogen bonding sulfadiazinedimers

最后, 我们考虑了磺胺嘧啶分子与金纳米粒子的作用。根据磺胺嘧啶分子的磺酰基及末端氨基的结构特点, 我们设计了图 4 的吸附结构, 并计算了它的拉曼光谱, 如图 4 所示。在理论计算拉曼谱中, 我们对较强的振动谱峰归属如下, 其

中谱峰 818 cm^{-1} 为 S—N 伸缩振动, 1001 cm^{-1} 为嘧啶环的扭曲振动, 1112 cm^{-1} 为 S=O 对称伸缩振动, 1622 cm^{-1} 为苯环上 C=C 伸缩振动。

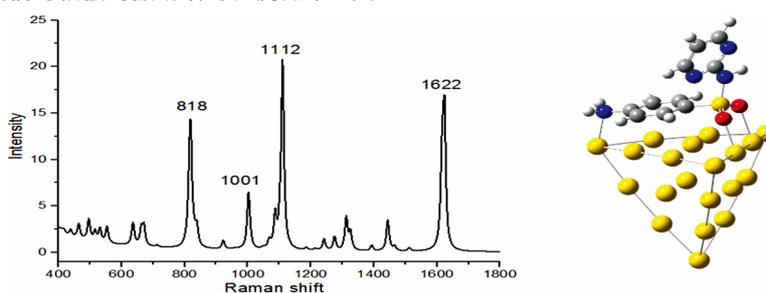


Fig 4 Theoretical Raman spectrum and optimized configuration of sulfadiazine adsorbed on gold cluster

References

- [1] Ignacio C, Francisco M M, Soriano C. J. *Pharma. Sci.*, 2018, 107; 273.
 [2] Braschi I, Gatti G, Paul G, et al. *Langmuir*, 2010, 26(12): 9524.

Density Functional Theoretical Calculations on Raman Spectra of Sulfonamide Antibiotics

SHEN Xiao-ru, ZHENG Hong, LIU Guo-kun, WU De-yin*, TIAN Zhong-qun
 Institute of Electrochemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract To understand the change of SERS spectra of sulfonamide antibiotics under different agglomerators, we explore the reasons of the difference on the basis of density functional theory(DFT)calculations and discuss the effects of configuration, protonation, dimerization, and adsorption of sulfonamides on the SERS spectra on gold nanoparticles.

Keywords SERS; Sulfamides; Density functional theory; Configurations; Au nanoparticles

(Received Apr. 30, 2018; accepted Jul. 1, 2018)

* Corresponding author