

加替沙星的拉曼、红外光谱和密度泛函理论研究

徐 笛, 范 雅, 辛敏思, 刘春宇, 张 焱, 蔡红星*

长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

摘 要 加替沙星作为第四代氟喹诺酮类抗生素被大量的使用, 在人体以及家畜体内会有药物残留, 危害每个人的生命健康。为了避免人体二次摄入, 能够快速检测肉制品中是否含有加替沙星残留的方法尤为重要。为此, 进行了振动光谱和密度泛函理论计算, 以期能为加替沙星的振动光谱检测与鉴定提供基础数据, 为在药品检测领域的应用提供参考。具体研究内容和结果如下: 第一步以密度泛函理论(DFT)为基础, 构建加替沙星分子空间结构, 利用 B3LYP/6-311+G(d) 基组优化结构并计算其理论拉曼光谱与红外光谱。理论计算结果发现加替沙星分子在 $3\ 700\sim 2\ 800$ 与 $1\ 800\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内具有明显的拉曼与红外活性, 前者主要是官能团上键的振动, 后者为指纹区上键的振动。由于两种光谱信息互补的优越性, 首先通过对比理论拉曼光谱与红外光谱, 标记出同时具有两种或只具有一种振动活性的振动峰频率, 结合 Gaussian view 显示加替沙星分子中每个键对应的振动频率进行全面的归属, 同时给出加替沙星分子的键长、键角和二面角等空间结构参数。第二步通过实验测量了加替沙星(Gatifloxacin, Gati)的自然拉曼光谱(NRS)与红外光谱(IR)。理论计算结果误差由频率校正因子 0.977 修正, 再与实验数据相比较, 峰值波数相差大多在 $0\sim 10\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 计算结果与实验数据基本一致。

关键词 加替沙星; 拉曼光谱; 红外光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1372-05

引 言

加替沙星(Gatifloxacin, Gati)是由日本杏林制药株式会社首创的新 6-氟-8-甲氧基喹诺酮类外消旋化合物, 是第四代氟喹诺酮类药物。主要用于由敏感病原体所致的轻、中度感染性疾病, 因其广谱、高效、低毒的优越性, 受到国内外广泛关注并使用。

加替沙星的分子量为 375.39, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_4$, 危险标识码 Xn, 属于有害物质。除了临床使用有诸多禁忌外, 使用后还可能存在药物残留, 危及健康。所以快速检测鉴定便尤为重要。目前常用的主要有高效液相色谱法(HPLC), 荧光光度法等。但 HPLC 法的实验成本高, 样品前处理较为复杂, 液相色谱仪价格及日常维护费用比较昂贵, 不利于实现快速检测。

拉曼光谱与红外光谱法具有无损快速、检出限低、且光谱信息互补的优越性, 越来越多的在食品、药品检测中得到应用。密度泛函理论(density functional theory, DFT)是计算

振动光谱的一种理论方法, 其优势在于不明显增加计算量的同时, 又考虑到了电子相关^[1-2]。因其能够直观反应分子振动信息, 是量子化学计算常用的方法^[3-4]。目前以密度泛函计算为基础、与拉曼光谱相结合来分析物质结构信息的研究工作在文献中多有报道^[5-6]。但还没有关于加替沙星的 IR、Raman 和 DFT 的比较研究。

1 实验部分与理论计算

加替沙星选用阿拉丁试剂官网的分析纯药品(按 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FN}_3\text{O}_4$ 计, 含量 $>98\%$); LabRam HR Evolution 型拉曼光谱仪(HORIBA 公司), 选择 532 nm 激光为激发光源, 激光输出功率为 31.675 mW, 扫描时间 10 s, 探测器采用研究级大芯片尺寸空冷 CCD; Thermo Scientific Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪, 光谱分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 加替沙星粉末由 KBr 压片处理, 扫描 32 次。

加替沙星的理论计算采用 Gaussian09^[7] 软件包, 分子构型由 Gaussian view 5.0 构建。由于加替沙星分子主要由 C,

收稿日期: 2019-04-12, 修订日期: 2019-08-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(4140109)资助

作者简介: 徐 笛, 1994 年生, 长春理工大学理学院硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: ciomsz@126.com

e-mail: 2240034076@qq.com

H, O 和 N 等轻元素构成, 而 Beckes 三参数混合模(B3LYP)泛函在轻元素构成的分子计算中被广泛应用^[5-6], 故利用 B3LYP 泛函来算加替沙星的拉曼光谱与红外光谱。

首先利用 B3LYP/3-21G 基组对初始结构进行粗优化, 在得到的优化结构的基础上, 选择 B3LYP/6-311+G(d)基组进行再优化并计算拉曼与红外光谱。理论光谱的频率修正选择 6-311+G(d)基组的校正因子 0.977^[8], 修正后再与实验数据相比较。计算结果无虚频, 说明得到的是稳定结构。优化后得到的加替沙星分子结构和各个原子的名称与编号如图 1 所示。同时给出加替沙星分子优化后的空间几何参数, 包含键长、键角和二面角, 详见于表 1。图 2 给出 Gati 分子的理论拉曼光谱(a)与红外光谱(b)的对比; 而理论拉曼光谱(c)与实验拉曼光谱(d)的对比如图 3 所示出, 理论红外光谱(e)与实验红外光谱(f)的对比如图 4 所示。

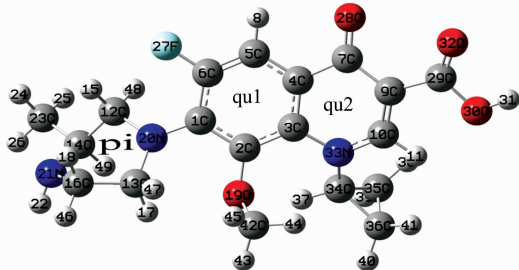


图 1 在 B3LYP/6-311+G(d)基组优化后加替沙星结构

Fig. 1 Optimized structure of Gatifloxacin at B3LYP/6-311+G(d) levels

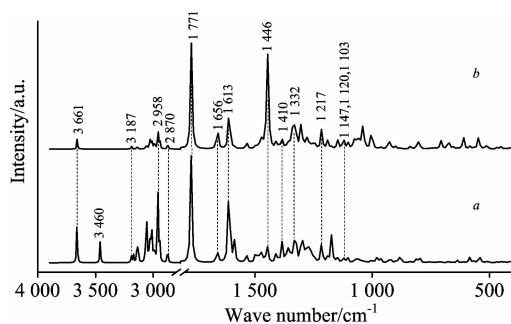


图 2 400~4 000 cm⁻¹ 范围内加替沙星的理论拉曼与红外光谱

Fig. 2 DFT-RS (a) and DFT-IR (b) of Gatifloxacin in the 4 000~400 cm⁻¹ region

2 结果与讨论

2.1 Gati 分子的空间几何结构

通过 Gaussian09 优化后的 Gati 分子为三维非平面结构。如图 1 所示, Gati 分子结构主要由以喹啉环为主体, 1C 上连接一个哌嗪环, 2C 与 33N 上分别连接一个甲氧基与环丙基, 9C 上连接一个羧基; 喹啉环 14C 上连接一个甲基。从表 1 中 1C—2C—3C—4C 二面角为 9.381 096 0°, 7C—9C—10C—33N 二面角为 -7.809 60°等发现喹啉环不是平面几何结构;

表 1 加替沙星优化后的几何参数

Table 1 Optimized geometrical Parameters of Gatifloxacin

Tag	Symbol	Bond length/Å	Bond angle/(°)	Dihedral / (°)
1	C			
2	C	1.415 783 6		
3	C	1.416 328 2	121.273 103 6	
4	C	1.408 926 4	119.441 884 5	9.381 096 0
5	C	1.397 802 9	119.229 618 3	-7.064 859 0
6	C	1.367 051 2	120.046 886 7	1.002 520 2
7	C	1.487 827 0	122.810 125 7	169.239 991 8
8	H	1.083 368 8	118.898 387 2	179.196 628 5
9	C	1.467 713 9	113.576 035 6	-2.621 671 0
10	C	1.369 099 0	119.114 276 0	11.295 080 6
11	H	1.079 859 1	118.872 307 0	170.746 014 4
12	C	2.481 626 7	96.315 787 2	-161.095 143 7
13	C	2.496 508 5	60.590 118 3	-144.721 702 6
14	C	1.530 900 1	132.542 844 4	169.683 486 6
16	C	1.530 683 1	79.602 178 8	156.811 513 4
17	H	1.095 692 5	112.084 688 2	-95.811 442 3
18	H	1.095 583 1	109.051 619 3	-76.446 226 6
19	O	1.380 716 7	117.168 818 1	177.132 838 0
20	N	1.386 419 3	120.384 981 4	178.446 934 6
21	N	1.468 730 5	113.313 697 0	45.630 521 1
22	H	1.012 925 1	110.781 157 0	96.318 510 5
23	C	1.527 308 0	111.490 575 4	-153.014 448 3
24	H	1.092 934 3	110.691 821 2	-58.271 038 7
25	H	1.094 527 9	111.359 244 4	63.009 603 2
26	H	1.093 653 7	110.525 720 2	-177.257 948 0
27	F	1.357 508 6	118.326 115 4	178.402 047 1
28	O	1.222 374 8	121.181 362 9	177.818 215 2
29	C	1.475 858 4	121.702 085 1	-172.557 054 5
30	O	1.378 920 7	112.064 395 3	-171.823 035 8
31	H	0.968 568 4	106.162 008 7	-179.185 872 0
32	O	1.203 709 4	127.218 205 5	8.933 182 4
33	N	1.356 365 5	125.823 799 7	-7.809 601 9
34	C	1.469 934 8	117.916 815 0	155.698 519 1
35	C	1.505 912 5	121.629 264 1	-34.632 318 7
36	C	1.503 685 7	122.722 146 6	38.384 929 3
37	H	1.075 524 5	110.997 478 8	-177.405 830 8
38	H	1.084 336 4	118.101 367 3	5.678 975 3
39	H	1.084 278 0	117.840 076 1	-138.227 901 9
40	H	1.084 221 8	117.274 868 6	139.832 999 6
41	H	1.083 941 4	119.389 112 4	-3.991 912 0
42	C	1.435 256 9	115.541 093 7	-113.169 496 6
43	H	1.089 419 8	106.161 485 9	175.104 955 7
44	H	1.092 181 9	111.626 105 5	-65.674 219 6
45	H	1.093 210 4	110.689 670 7	56.195 432 8
46	H	1.093 099 7	109.412 342 9	167.361 792 7
47	H	1.094 195 2	133.114 986 5	50.205 592 8
48	H	1.090 983 3	82.544 709 6	-155.450 297 5
49	H	1.102 707 8	106.957 897 5	-34.615 660 9

14C—21N—16C—13C 二面角为 -28.671 47°, 13C—20N—12C—14C 二面角为 -33.357 11°等证明哌嗪环同样不是平面环结构。

2.2 光谱分析

通过 Gaussian view 5.0 观察 Gati 分子理论拉曼与红外光谱各谱峰的振动形式, 对其振动模归属进行指认, 整理归纳于表 2。表中前 2 列分别是实验测得与 DFT 计算所得的

外光谱各谱峰的振动波数, 中间 2 列分别是实验测得与 DFT 计算所得的拉曼光谱各谱峰的振动波数, 每个谱峰所属的振动模式均在第 5 列中给出。

表 2 加替沙星理论与实验振动频率 (cm^{-1}) 与归属Table 2 Theoretical and experimental vibrational frequencies (cm^{-1}) and assignments of Gatifloxacin

IR	DFT-IR	NRS	DFT-RS	Assignments
3 441	3 661		3 661	$\nu(30\text{O}-\text{H})$
	3 187	3 218	3 187	$\nu(34\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{as}}(35\text{C}-\text{H} \ 36\text{C}-\text{H})$
		3 168	3 169	$\nu(10\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
	3143		3134	$\nu(15\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
3 078		3 079	3 055	$\nu_{\text{s}}(36\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
	3 028			$\nu_{\text{as}}(12\text{C}-\text{H} \ 42\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{s}}(23\text{C}-\text{H})$
3 012	3 011	3 016	3 011	$\nu_{\text{as}}(16\text{C}-\text{H})$
	2 993			$\nu_{\text{as}}(13\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{s}}(16\text{C}-\text{H})$
2 976	2 958	2 973	2 958	$\nu_{\text{s}}(12\text{C}-\text{H} \ 13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H} \ 23\text{C}-\text{H})$
2 939	2 940	2 937		$\nu(16\text{C}-\text{H}) \nu_{\text{s}}(12\text{C}-\text{H} \ 13\text{C}-\text{H})$
2 842	2 870		2 870	$\nu(14\text{C}-\text{H})$
	1 771		1 771	$\nu(7\text{C}=\text{28O} \ 29\text{C}=\text{32O}) \ \sigma(30\text{O}-\text{H})$
1 636	1 656		1 656	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \nu(7\text{C}=\text{28O})$
1 616	1 613	1 614	1 613	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \rho(5\text{C}-\text{H} \ 10\text{C}-\text{H})$
		1 587	1 586	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}) \ \nu(7\text{C}=\text{O}) \ \rho(5\text{C}-\text{H} \ 10\text{C}-\text{H})$
1 548	1 553	1 531	1 534	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \sigma(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
	1 472	1 477	1 498	$\sigma(12\text{C}-\text{H} \ 13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H} \ 21\text{N}-\text{H})$
1 447	1 446	1 450	1 446	$\sigma(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5 \ \nu(\text{C}-\text{C})$
	1 410	1 396	1 410	$\rho(34\text{C}-\text{H}) \ \omega(12\text{C}-\text{H}) \ \sigma(36\text{C}-\text{H})$
1 393	1 384	1 365	1 358	$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{pi}}$
1 323	1 331	1 348	1 332	$\omega(13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H}) \ \rho(18\text{C}-\text{H} \ 30\text{O}-\text{H})$
		1 324	1 297	$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{pi}} \ \rho(10\text{C}-\text{H} \ 30\text{O}-\text{H})$
1 281	1 278	1 276	1 270	$\tau(12\text{C}-\text{H} \ 13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H})$
	1 243	1 242		$\tau(\text{C}-\text{H})_{\text{pi}} \ \rho(30\text{O}-\text{H})$
1 209	1 217	1 211	1 217	$\rho(30\text{O}-\text{H}) \ \tau(12\text{C}-\text{H} \ 13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H})$
1 179	1 190	1 182	1 173	$\rho(5\text{C}-\text{H} \ 10\text{C}-\text{H}) \ \nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})\text{C}_3\text{H}_5$
1 142	1 147	1 145	1 146	$\rho(13\text{C}-\text{H} \ 23\text{C}-\text{H} \ 30\text{O}-\text{H}) \ \tau(13\text{C}-\text{H})$
1 118	1 120	1 119	1 120	$\tau(\text{C}-\text{H}) \ \text{C}_3\text{H}_5$
1 093	1 103	1 093	1 103	$\rho(\text{C}-\text{H}) \ \text{C}_3\text{H}_5 \ \nu(14\text{C}-\text{C}) \ \rho(12\text{C}-\text{H} \ 23\text{C}-\text{H})$
1 068	1 059	1 070	1 067	$\nu(29\text{C}-30\text{O}) \ \rho(13\text{C}-\text{H} \ 16\text{C}-\text{H})$
1 056	1 041	1 057		$\omega_{\text{as}}(35\text{C}-\text{H} \ 36\text{C}-\text{H})$
997	1 006	1 024		$\omega_{\text{s}}(35\text{C}-\text{H} \ 36\text{C}-\text{H})$
		975	979	$\omega(\text{C}-\text{H} \ \text{N}-\text{H})_{\text{pi}} \ \nu(29\text{C}-30\text{O}) \ \nu(\text{C}-\text{F})$
	962		962	$\nu(29\text{C}-\text{O}) \ \omega(\text{C}-\text{H} \ \text{N}-\text{H})_{\text{pi}}$
939	927	939		$\sigma(\text{C}-\text{C})\text{C}_3\text{H}_5$
912	900			$\rho(\text{C}-\text{H} \ \text{N}-\text{H})_{\text{pi}} \ \nu(13\text{C}-16\text{C}) \ \rho(23\text{C}-\text{H})$
890		892	883	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \nu_{\text{s}}(13\text{C}-16\text{C}) \ \rho(23\text{C}-\text{H}) \ \sigma(\text{C}-\text{C})$
821	839	842	813	$\rho(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
807	804			$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}, \text{qu2}} \ \rho(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5$
		800	795	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})_{\text{pi}} \ \delta(\text{qu1}, \text{qu2})$
774		773		$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \rho(35\text{C}-\text{H} \ 36\text{C}-\text{H}) \ \delta(\text{qu1}, \text{qu2})$
736	707	732		$\rho(\text{C}-\text{H})\text{C}_3\text{H}_5 \ \delta(\text{qu1}, \text{qu2})$
688	672	689		$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}} \ \rho(\text{C}-\text{H} \ \text{N}-\text{H})_{\text{pi}}$
647		665		$\rho(5\text{C}-\text{H} \ 6\text{C}-\text{F} \ 29\text{C}-\text{O} \ 30\text{O}-\text{H})$
595	610	649	637	$\rho(15\text{C}-\text{H} \ 25\text{C}-\text{H} \ 36\text{C}-\text{H})$
571	584			$\sigma(19\text{O}-\text{C}) \ \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{qu1}}$
547	549	569	584	$\omega(38\text{O}-\text{H})$

续表 2

		549	541	$\rho(\text{C—H})\text{C}_3\text{H}_5$ $\delta(\text{qu}1)$ $\nu(\text{C—F})$
515	513	512		$\omega(\text{C—C})_{\text{qu}1}$ br(pi)
485	469			$\rho(\text{C—H})\text{C}_3\text{H}_5$ $\delta(\text{qu}2)$
	452	456		$\sigma(\text{C—N})_{\text{pi}}$
	399	392		$\rho(6\text{C—F } 7\text{C—O } 29\text{C—O})$
		374		$\rho(2\text{C—19O})$ $\sigma(\text{C—30O})$
		339		$\rho(14\text{C—23C})$
		328	312	$\omega(\text{C—19O})$

Note: (1) ν : Stretch; σ : Scissoring; ρ : In-plane-rocking; ω : Out-of-plane-rocking; τ : Torsion-vibration; δ : Deformation-vibration; br: Ring-breath; (2) s: Symmetric; as: Antisymmetric; (3) pi: Pierazine ring; qu: Quinoline

2.2.1 理论计算所得拉曼与红外光谱的对比分析

和大多数有机分子一样, 加替沙星分子也具有不完全的对称性, 因而在红外与拉曼光谱中都有反映, 故对其理论计算所得的红外光谱与拉曼光谱(图 3)进行对比分析。

首先, 同时具备拉曼活性与红外活性的振动模式在两种光谱中的峰位有很好的—致性: 如 O—H 伸缩振动都位于 $3\ 661\ \text{cm}^{-1}$ 处; 环丙基上 C—H 不对称伸缩振动都位于 $3\ 187\ \text{cm}^{-1}$ 处; 位于 $2\ 958$ 和 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$ 处的两个振动峰属于喹啉环上 C—H 伸缩振动; 位于 $1\ 771\ \text{cm}^{-1}$ 处的振动峰为不饱和 C=O 的伸缩振动; 喹啉环上 C—C 伸缩振动则位于 $1\ 446\ \text{cm}^{-1}$ 处。

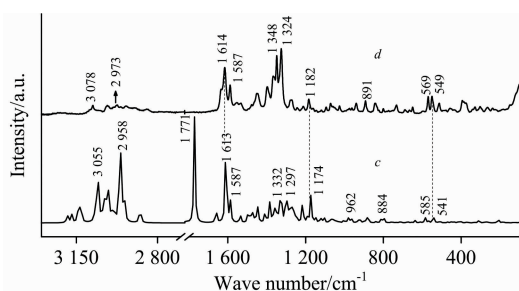


图 3 加替沙星理论与实验拉曼光谱比较

Fig. 3 Comparison of DFT-RS (c) and NRS (d) of Gati

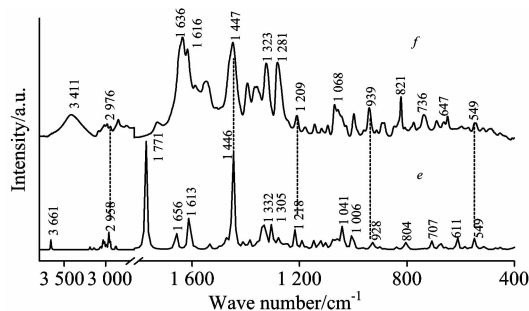


图 4 加替沙星理论与实验红外光谱比较

Fig. 4 Comparison of DFT-IR (e) and IR (f) of Gati

另外一些振动峰则只具有单一光谱活性, 只在某一种光谱中出现。以下振动模式只具有拉曼活性: $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 振动峰为喹啉环上 21N—H 的伸缩振动; $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$ 振动峰主要是喹啉环上 C=C 非对称伸缩振动, 并伴随着 C=O 的伸缩振动; $1\ 297\ \text{cm}^{-1}$ 振动峰是喹啉环上 C—H 的面外摇摆振动, 并伴随 30O—H 的面内摇摆振动; 环丙基上 C—H 的面

内摇摆振动则位于 $541\ \text{cm}^{-1}$ 处。而只具有红外活性的振动模式则包括: 位于 $3\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 处的喹啉环与甲氧基上 C—H 伸缩振动; 位于 $1\ 041$ 和 $1\ 006\ \text{cm}^{-1}$ 处的环丙基上 C—H 面外摇摆振动; 位于 $804\ \text{cm}^{-1}$ 处的喹啉环上 C—C 伸缩振动。显然, 将两种光谱结合即可获得关于加替沙星分子结构的丰富而完整的信息。

2.2.2 理论光谱与实验光谱的对比分析

将理论计算所得的光谱与实验测得的光谱进行对比, 如图 4 与图 5 所示。实验测得的拉曼光谱与红外光谱谱峰数量多、强度明显, 说明实验结果较好。通过比较理论光谱与实验光谱的光谱线型和振动频率发现, 大部分谱峰的峰位基本一致。如喹啉环上 16C—H 的对称伸缩振动在实验红外光谱中位于 $3\ 012\ \text{cm}^{-1}$, 理论红外光谱中位于 $3\ 011\ \text{cm}^{-1}$; 实验拉曼光谱中位于 $3\ 016\ \text{cm}^{-1}$, 理论拉曼光谱中位于 $3\ 011\ \text{cm}^{-1}$ 。喹啉环上 C—C 伸缩振动在实验光谱中位于 $1\ 616\ \text{cm}^{-1}$ (IR), $1\ 614\ \text{cm}^{-1}$ (NRS), 理论红外和拉曼光谱中都位于 $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$ 。

个别谱峰存在差异, 这些差异主要体现在两方面: 其一为相应峰位不一致: 如环丙基上 C—H 的面内摇摆振动在实验光谱中都位于 $1\ 093\ \text{cm}^{-1}$, 而在理论光谱中都位于 $1\ 103\ \text{cm}^{-1}$, 峰位波数相差 $6\ \text{cm}^{-1}$ 。其原因可能是实验设备会产生随机误差, 同时量子化学的计算中过多考虑了电子相关的影响。其二是理论光谱中存在的个别谱峰在实验光谱中没有测到: 如理论光谱中 $1\ 771\ \text{cm}^{-1}$ 等处的谱峰在实验红外和拉曼光谱中都没有观测到。这可能是由于理论计算模拟纯理论振动, 而实验中加替沙星以固体粉末形式存在, 有分子间作用力影响。

3 结论

拉曼光谱是由具有对称分布的键的对称振动引起, 而红外光谱是由分子的不对称振动所引起。利用这两种光谱信息互补的特性, 能够实现有机化合物种类和结构的准确判断。采用密度泛函理论的方法, 结合 Gaussian 可视化软件, 对加替沙星的分子结构进行了优化, 计算出其拉曼光谱与红外光谱, 确定了各谱峰的振动模式归属, 并与加替沙星分析纯药品的实验光谱进行了对比分析。该研究为新型喹诺酮类抗生素的振动光谱检测储备了基础数据, 为其在药品残留检测领域的应用提供参考。

References

- [1] Salahub D R, Zerner M C. *Cheminform*, 1990, 21(33): <https://doi.org/10.1002/chin.199033368>.
- [2] Kohn W, Sham L J. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133.
- [3] Gao S M, Wang H Y, Zhang B M. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1038: 95.
- [4] Mehmet K, Leena S, Onkar P, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, 93: 33.
- [5] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *J. Phys. Chem.*, 2002, 98(45): 11623.
- [6] Dewar M J S, Rzepa H S. *Chemischer Informationsdienst*, 1978, 9(17): <https://doi.org/10.1002/chin.197817060>.
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B. *Gaussian09 (Revision B.01)*. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2010.
- [8] US Department of Commerce. *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase Release 20 (August 2019) Standard Reference Database 101 National Institute of Standards and Technology*.

Raman, IR and DFT Studies of Gatifloxacin

XU Di, FAN Ya, XIN Min-si, LIU Chun-yu, ZHANG Ye, CAI Hong-xing*

School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

Abstract Gatifloxacin is widely used as a fourth-generation fluoroquinolone antibiotic, and it has drug residues in humans and livestock, which endangers everyone's life and health. In order to avoid secondary intake, it is particularly important to be able to detect the presence of gatifloxacin residues in meat products quickly. To this end, this paper uses vibrational spectroscopy combined with density functional theory to provide basic data for the vibrational spectroscopy detection and identification of gatifloxacin and provides a reference for its application in the field of drug detection. The specific research contents and results are as follows: The first step is to construct the molecular structure of gatifloxacin based on Density functional theory (DFT), and optimize the structure by using B3LYP/6-311+G(d) basis set. Calculate its theoretical Raman and infrared spectra. Theoretical calculations show that the gatifloxacin molecule has obvious Raman and infrared activity in the range of 3 700 ~ 2 800 and 1 800 ~ 400 cm^{-1} . The former is mainly the vibration of the upper group of the functional group, and the latter is the fingerprint area. The vibration of the upper button. Due to the superiority of the complementary information of the two kinds of spectral information, firstly, by comparing the theoretical Raman spectrum and the infrared spectrum, the vibration peak frequency of two or only one vibration activity is marked, and the Gaussian view is combined with each of the gatifloxacin molecules. The vibration frequency corresponding to each key is fully attributed, and the spatial structure parameters such as the bond length, bond angle and dihedral angle of the gatifloxacin molecule are given. In the second step, the natural Raman spectroscopy (NRS) and infrared spectroscopy (IR) of Gatifloxacin (Gati) were measured experimentally. The theoretical calculation result error is corrected by the frequency correction factor of 0.977 and compared with the experimental data. In the fingerprint area, the Raman and infrared characteristic peak wave number matching degree are good. The peak wave number difference is mostly in the range of 0 ~ 10 cm^{-1} . The calculation results are basically consistent with the experimental data. The results provide basic data for the vibrational spectrum detection and identification of gatifloxacin, and provide a reference for its application in the field of drug detection.

Keywords Gatifloxacin; NRS; IR; DFT

(Received Apr. 12, 2019; accepted Aug. 19, 2019)

* Corresponding author