

恩诺沙星与甲基丙烯酸分子印迹作用的理论研究*

王艳玲¹ 刘俊渤^{1**} 孙佳妮¹ 唐珊珊¹ 靳瑞发²

(¹ 吉林农业大学资源与环境学院 长春 130118) (² 赤峰学院化学化工学院 赤峰 024000)

摘 要 以恩诺沙星(ENRO)为模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,通过密度泛函方法(DFT)模拟模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 自组装分子印迹聚合物体系的构型,研究模板与单体在其不同印迹比例时形成的稳定复合物的成键情况及反应的结合能,比较 ENRO 与 MAA 不同印迹比例时分子印迹相互作用的强弱及其作用原理,探讨 ENRO 与 MAA 合成 MIPs 的最佳印迹比例. 计算结果显示,模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 的印迹比例为 1:4 时,制备的复合物结合能最低,结构最稳定. 同时采用不同印迹比例合成恩诺沙星分子印迹聚合物(ENRO-MIPs)并测定各聚合物的吸附性,结果印迹比例为 1:4 时制备的聚合物的吸附量远大于其他印迹比例聚合物的吸附量. 研究表明,实验结果与计算结果具有一致性. 因此,理论化学计算模拟对分子印迹聚合物合成时印迹比例的选择具有很好的指导作用.

关键词 恩诺沙星, 甲基丙烯酸, 分子印迹, 印迹比例, 计算模拟, 吸附性能

恩诺沙星(enrofloxacin, ENRO)是第一个专用于畜禽养殖业中的氟喹诺酮类(FQNs)抗菌药,该类药物的不合理使用造成了动物源性食品中 ENRO 残留超限^[1,2],给动物源性食品安全带来了危害,因此,对 ENRO 的残留检测越来越受到人们的重视. 采用分子印迹技术合成的对模板分子具有特异识别性和选择性的分子印迹聚合物(MIPs),因其具有良好的物理和化学稳定性^[3,4],较高的选择性和亲合性^[5,6],可从复杂基质中快速分离、纯化、富集待测物,提高对待测物检测方法的速度、准确度及灵敏度,因此,在兽药残留分析领域越来越受到人们的关注.

实际合成 MIPs 过程中,模板分子与功能单体的结合过程是印迹聚合物制备的关键步骤,尤其是两者的印迹比例直接影响 MIPs 的稳定性、吸附性及选择性. 因此,越来越多的研究者致力于通过分子模拟来研究分子印迹的理论体系,优化 MIPs 的合成条件^[7-10],提高 MIPs 的研发效率. 针对指定的模板分子确定最佳印迹比例并研究其印迹机理,已成为分子印迹技术的研究热点之一. 目前,文献中 ENRO-MIPs 制备多采用甲基丙烯酸(MAA)作为功能单体,ENRO 与 MAA 的印迹比

例分别为 1:4^[11,12]、1:6^[13]、1:8^[14,15]或 1:10^[4],存在较大差异. 其中,吕运开等^[12]通过比较印迹比例为 1:3、1:4 和 1:6 时制备的 ENRO-MIPs 对底物 ENRO 和氧氟沙星的选择性,确定最佳印迹比例为 1:4;Li 等^[4]仅研究了印迹比例为 1:8、1:10 和 1:12 的 ENRO-MIPs 的吸附性和选择性,确定印迹比例为 1:10,其他文献未对印迹比例进行优化. 此外,文献中鲜见关于在分子水平上建立分子模型用以模拟 ENRO 与功能单体 MAA 分子印迹相互作用机理的研究报道. 因此,本文以 ENRO 作为研究对象,MAA 为功能单体,从理论上研究 ENRO 与功能单体 MAA 在其不同印迹比例时形成复合物的构型、成键情况及反应的结合能等,表征模板分子与功能单体之间相互作用的强弱,探讨 ENRO 分子印迹的作用机理,优化 ENRO 和 MAA 的最佳印迹比例,同时采用不同印迹比例合成 ENRO-MIPs,并测定各聚合物的吸附性,以验证计算模拟结果的准确度.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HH-S 恒温水浴锅,金坛市医疗仪器厂;

* 2013-04-08 收稿,2013-06-13 修稿;吉林省自然科学基金(基金号 201215180)、吉林省教育厅科学技术项目(项目号 201359)和吉林省科技发展计划项目(项目号 20130206099SF)资助.

** 通讯联系人,E-mail:liujb@mail.ccut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13117

KQ5200DE 型数控超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; FA2104N 电子天平, 上海明桥精密科学仪器有限公司; DZF-6020 真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; T6 新世纪紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司。

恩诺沙星(ENRO), 纯度 > 98%, 上海源叶生物科技有限公司; 甲基丙烯酸(MAA, 在 0.099 MPa, 65 °C 减压蒸馏除去阻聚剂), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 乙腈(ACN), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA), 分析纯, 上海晶纯试剂有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN, 先用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液洗涤 2~3 次, 再 0.099 MPa、110 °C 减压蒸馏), 分析纯, 天津光复精细化工研究所; 甲醇、乙酸, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 化学计算方法

对比文献[16]所述 ENRO 的晶体数据, 采用 Gaussian 09 软件 Revision A. 02 版^[17], 通过密度泛函理论(DFT)的 B3LYP、PBE0、LC-WPBE、CAM-B3LYP 和 WB97XD 方法^[18]优化 ENRO 的几何构型(见图 1), 计算结果如表 1 所示。观察表 1 数据, B3LYP 方法的计算结果与晶体数据很接近, 因此, 在本研究中采用 B3LYP/6-31G(*d,p*)方

法优化 ENRO、MAA 及其聚合物的几何构型。

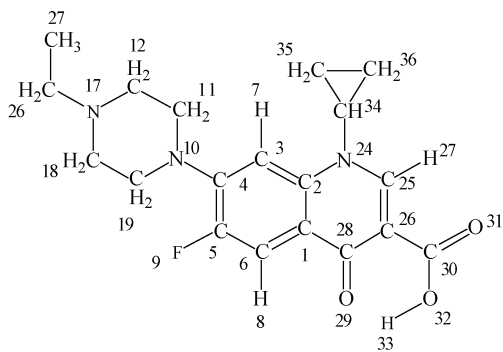


Fig. 1 Chemical structure of ENRO

计算采用 B3LYP/6-31G(*d,p*)方法, 在 60 °C 时对模板分子 ENRO 和功能单体 MAA 及其复合物进行几何构型优化, 通过研究其不同印迹比例复合物的氢键数目、键长及其作用的活性位点, 探讨 ENRO 与 MAA 分子印迹的作用机理及其相互作用的强弱; 同时通过计算 ENRO、MAA 及其所形成复合物几何构型的能量, 采用 Counterpoise (CP)方法消除基组迭加误差(BSSE)^[19], 研究 ENRO 与 MAA 相互作用的强弱。计算结合能的公式如下:

$$\Delta E_B = E_C - E_E - \sum E_M \quad (1)$$

Table 1 Structural parameters of ENRO calculated at the B3LYP, PBE0, LC-WPBE, CAM-B3LYP, and WB97XD levels and available experimental data (*R* and Φ are bond length and angles, respectively.)

Species	B3LYP	PBE0	LC-WPBE	CAM-B3LYP	WB97XD	Exp ^a
<i>R</i> (nm)						
C ₄ -C ₅	0.1422	0.1419	0.1415	0.1415	0.1418	0.1423
C ₂₆ -C ₂₅	0.1368	0.1365	0.1357	0.1357	0.1363	0.1373
C ₅ -F ₉	0.1354	0.1344	0.1345	0.1345	0.1344	0.1358
C ₂₈ -O ₂₉	0.1253	0.1247	0.1241	0.1241	0.1244	0.1274
N ₂₄ -C ₃₄	0.1452	0.1442	0.1442	0.1442	0.1445	0.1457
Φ (°)						
C ₆ -C ₅ -C ₄	122.64	122.45	122.34	122.34	122.38	123.54
C ₅ -C ₄ -C ₃	116.58	116.78	117.02	117.02	117.03	115.65
C ₄ -C ₃ -C ₂	121.64	121.54	121.43	121.43	121.41	121.77
C ₃ -C ₂ -C ₁	120.15	120.13	120.01	120.00	120.11	120.27
C ₂ -C ₁ -C ₆	118.48	118.61	118.92	118.92	118.77	118.43
C ₁ -C ₂₈ -O ₂₉	121.81	121.92	121.81	121.82	121.79	121.22
C ₁ -C ₂₈ -C ₂₆	115.13	114.98	114.92	114.93	114.97	116.54
C ₆ -C ₅ -F ₉	118.63	118.85	119.11	119.12	119.04	117.83
C ₂₆ -C ₂₈ -O ₂₉	123.05	123.10	123.26	123.25	123.24	122.23
C ₂₅ -N ₂₄ -C ₃₄	119.69	119.75	119.79	119.80	119.76	119.34
N ₂₄ -C ₃₄ -C ₃₅	119.96	119.58	119.31	119.32	119.25	121.37
N ₂₄ -C ₃₄ -C ₃₆	119.74	119.38	119.09	119.10	119.21	119.57
C ₃₄ -C ₃₆ -C ₃₅	60.22	60.21	60.17	60.18	60.14	60.37
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₃₀	117.31	117.31	117.30	117.30	117.17	118.41

^a Exp: experimental data from Ref. [16]

其中 ΔE_b 为 CP 方法校正后的结合能; E_C 为 ENRO 与 MAA 分子印迹聚合物体系的总能量; E_E 为模板分子 ENRO 的能量; $\sum E_M$ 为功能单体 MAA 的能量之和。

1.3 MIPs 和 NIPs 的制备

分别取 5 份 0.25 mmol 的 ENRO 到圆底烧瓶中, 超声溶于 30 mL 的乙腈 (ACN) 中, 再分别加入 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 mmol 的 MAA 超声混匀, 静置 24 h 后分别加入 5 mmol 的 EDMA、50 mg 的 AIBN, 超声 30 min, 充氮气脱氧, 密封, 置于 60 °C 水浴锅中反应 24 h. 聚合完成后, 离心得到聚合产物, 用乙酸/甲醇 (2:8, V/V) 溶液索氏提取一定时间直至洗脱的溶液中检测不到 ENRO 为止, 再用甲醇洗脱至中性, 再 50 °C 真空干燥至恒重得到印迹聚合物 (MIPs)。

非印迹聚合物 (NIPs) 的制备过程除不加模板分子 ENRO 外, 其余过程与其 MIPs 制备条件相同。

1.4 平衡吸附实验

称取 20.0 mg 的 MIPs, 置于 20 mL 具塞三角

瓶中, 加入 5 mL 相同浓度 ENRO-磷酸溶液, 放入 28 °C 恒温振荡器中振荡 20 h, 取上清液用 0.22 μm 的滤头过滤, 稀释一定的浓度, 用紫外分光光度计测定 ENRO 的游离浓度, 根据结合前后浓度的变化计算聚合物对目标分子的结合量 Q . NIPs 的结合量 Q 的变化测定方法与 MIPs 一致。

$$Q = (c_0 - c)V/W \quad (2)$$

其中 Q 为印迹聚合物对 ENRO 的吸附量 (mg/g), c_0 、 c 分别为 ENRO 的初始浓度和吸附后的浓度 (mg/L), V 为吸附溶剂的体积 (mL), W 为聚合物微球的质量 (mg)。

2 结果与讨论

2.1 ENRO 与 MAA 功能单体几何构型的优化

优化 ENRO 和 MAA 的分子几何构型, 同时计算其原子的 NBO 电荷. ENRO 与功能单体 MAA 的质子受体与给体位点的电荷如图 2 所示. 计算结果表明 ENRO 的质子受体为 F_9 、 O_{29} 、 O_{31} 、 O_{32} , 质子给体为 H_8 、 H_{27} 、 H_{33} ; MAA 的质子受体为羰基中的 O_{10} , 质子给体为羟基上的 H_{12} 。

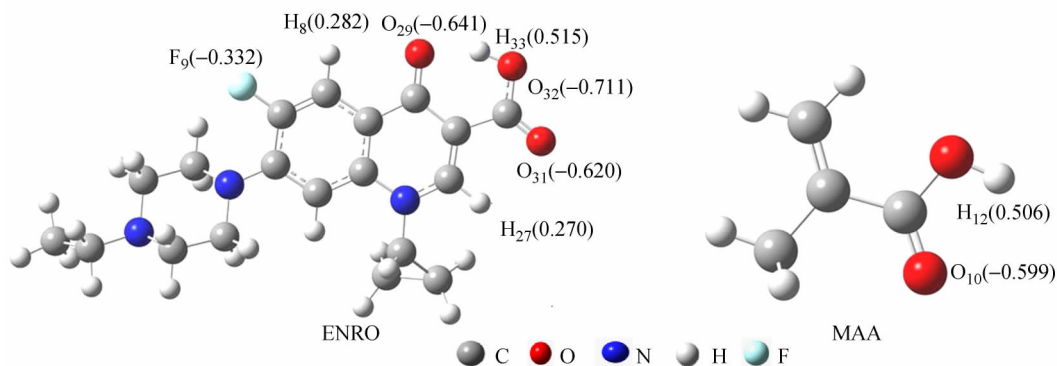


Fig. 2 Conformation of the template molecule and the functional monomer

2.2 ENRO 与功能单体 MAA 复合物几何构型的优化

根据模板分子 ENRO 和功能单体 MAA 分子几何构型优化的结果, 构建并优化 ENRO 和 MAA 之间形成的复合物几何构型. 通过研究模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 在其不同印迹比例条件下形成复合物的几何构型、成键情况以及反应的结合能等, 来探讨 ENRO 与 MAA 分子印迹的作用原理及其相互作用的强弱. 在进行计算模拟时, 按照从 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5……的顺序对这些印迹比例的计算模型进行依次研究, 但当印迹比例为 1:5 时, 过量的功能单体 MAA 引起自身的缔合, 致使作用活性位点减少. 同时由于分子间存在

空间位阻, 模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 分子间斥力增大, 功能单体之间相互影响, 使其复合物中 ENRO 与单体 MAA 之间氢键作用位点减少, 得到的复合物稳定性显著减弱. 因此, 计算模拟只计算到印迹比例 1:4.

2.2.1 几何构型

模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 相互作用总共得到 4 个稳定几何构型, 如图 3 所示, 每个稳定构型中 ENRO 与 MAA 通过分子间氢键作用, 其氢键的数目、键长及氢键相互作用的活性位点如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, 当印迹比例为 1:1 时, 模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 之间形成两个氢键. 二者相互作用所形成的氢键作用的

活性位点及形式(氢键的键长)分别为 $O_{31} \cdots H_{60}-O_{59}$ (0.1677 nm) 与 $=C_{25}-H_{27} \cdots O_{58}$ (0.2197 nm), 这些键长值均在氢键范畴内^[20]. 因此, ENRO 与 MAA 功能单体之间通过氢键相互作用.

当模板 ENRO 与单体 MAA 印迹比例为 1:2, 1:3, 1:4 时, 两者之间形成的氢键数目分别为 4, 5, 7 个, 随着模板分子与功能单体印迹比例的不断增大, 复合物形成氢键数目也逐渐在增加, 两者之间氢键作用位点也在增多. 因此, ENRO 与 MAA 之间相互作用强弱的顺序为: $1:1 < 1:2 < 1:3 < 1:4$. 且当印迹比例为 1:4 时, 由图 3(d) 优化后的几何构型可以看出, ENRO 与 MAA 功能单体

之间形成 7 个氢键, 且氢键的相互作用最强, 其氢键的构成(氢键键长)分别为 $=C_6-H_8 \cdots O_{82}$ (0.2219 nm), $O_{29} \cdots H_{60}-O_{59}$ (0.1653 nm), $O_{29} \cdots H_{84}-O_{83}$ (0.1745 nm), $O_{32}-H_{33} \cdots O_{58}$ (0.1748 nm), $=C_{25}-H_{27} \cdots O_{70}$ (0.2320 nm), $O_{31} \cdots H_{72}-O_{71}$ (0.1734 nm) 和 $O_{31} \cdots H_{96}-O_{95}$ (0.1769 nm). 当 ENRO 与 MAA 的比例大于 1:5 时, 过量的单体 MAA 引发自身缔合, 致使氢键作用位点减少, 即选择性吸附位点数减少, 从而使复合物的亲和性与选择性减弱. 因此, 对于 ENRO 而言, ENRO 与 MAA 印迹比例 1:4 时可望制备亲和性高、选择性好的 MIPs 材料.

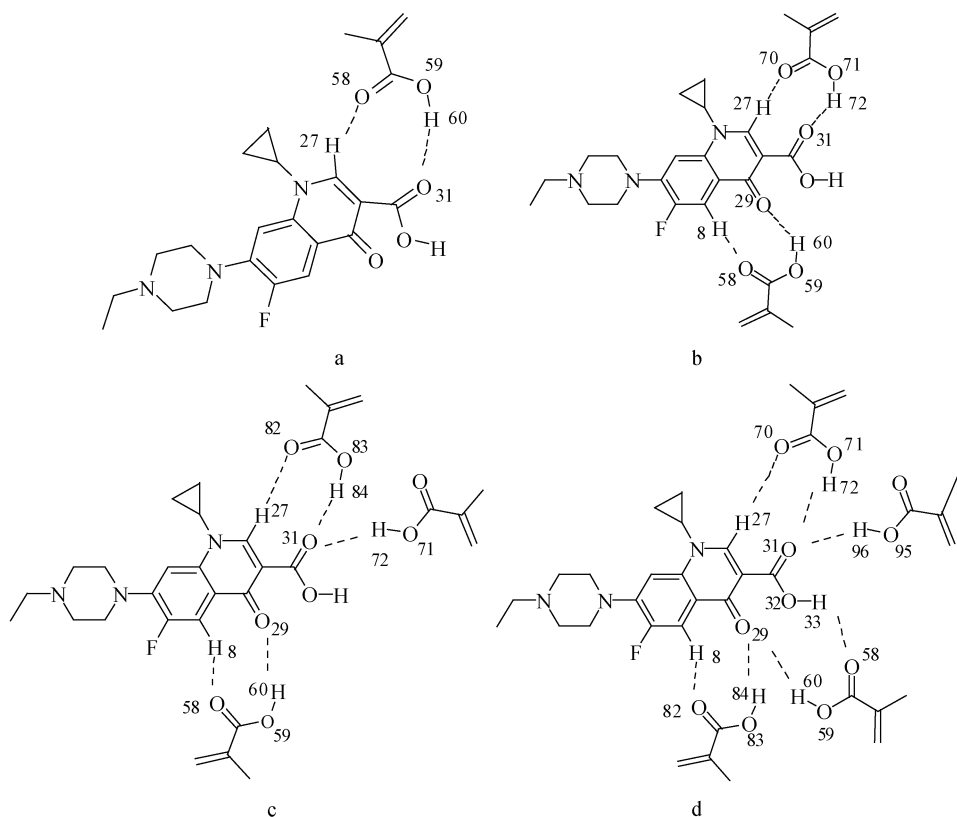


Fig. 3 Models of complexes formed from ENRO and MAA

Imprinted ratios of ENRO-MAA: (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:3 and (d) 1:4

2.2.2 结合能

为了进一步研究 ENRO 与 MAA 之间相互作用能, 通过 B3LYP/6-31G(*d,p*) 方法, 在 60 °C 时由 (1) 式计算了 4 个复合物的结合能. 复合物的形成过程是能量降低的过程, 且结合能 ΔE 越低, 复合物越稳定, 印迹效应就越强. 因此, 通过计算模拟不同印迹比例形成复合物的能量可研究印迹复合物的稳定性.

从表 3 中看出, 随着印迹比例的增加, 复合物

结合能 ΔE 的绝对值也越来越大. 模板分子 ENRO 与功能单体 MAA 的印迹比例为 1:4 时, 结合能为 -182.175 kJ/mol, 能量最低, 其复合物最为稳定. 因此, 计算模板分子、功能单体及其之间形成复合物的能量, 比较其复合物结合能的大小, 可有效筛选出印迹效果更好的模板分子与功能单体的印迹比例, 提高 MIPs 的吸附性、选择性及稳定性.

Table 2 Relevant parameters of the molecular imprinting interaction system of ENRO and MAA

Imprinted ratios	H-bond numbers	Action sites	Bond length (nm)
1:1	2	$O_{31} \cdots H_{60} - O_{59}$	0.1677
		$= C_{25} - H_{27} \cdots O_{58}$	0.2197
		$C_6 - H_8 \cdots O_{58}$	0.2193
1:2	4	$= O_{29} \cdots H_{60} - O_{59}$	0.1761
		$= C_{25} - H_{27} \cdots O_{70}$	0.2202
		$O_{31} \cdots H_{72} - O_{71}$	0.1686
		$= C_{25} - H_{27} \cdots O_{82}$	0.2232
1:3	5	$O_{31} \cdots H_{84} - O_{83}$	0.1750
		$O_{31} \cdots H_{72} - O_{71}$	0.1758
		$= C_6 - H_8 \cdots O_{58}$	0.2193
		$O_{29} \cdots H_{60} - O_{59}$	0.1766
		$= C_6 - H_8 \cdots O_{82}$	0.2219
1:4	7	$O_{29} \cdots H_{60} - O_{59}$	0.1653
		$O_{29} \cdots H_{84} - O_{83}$	0.1745
		$O_{32} - H_{33} \cdots O_{58}$	0.1748
		$= C_{25} - H_{27} \cdots O_{70}$	0.2320
		$O_{31} \cdots H_{72} - O_{71}$	0.1734
		$O_{31} \cdots H_{96} - O_{95}$	0.1769

Table 3 Binding energies (ΔE_B) of the complexes calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) level (kJ/mol)

Species	E	ΔE_B
ENRO	-3221646.47	—
MAA	-804696.958	—
Complex(1:1)	-4026406.35	-62.922
Complex(1:2)	-4831146.963	-106.577
Complex(1:3)	-5635889.592	-152.248
Complex(1:4)	-6440616.477	-182.175

2.3 不同印迹比例 ENRO-MIPs 和 ENRO-NIPs 的吸附性研究

为了验证上述计算模拟的准确性,本文以 ENRO 为模板分子,MAA 为功能单体,制备不同印迹比例时形成的 MIPs 与 NIPs,并测定不同印迹比例时聚合物对 ENRO 的吸附性. ENRO-磷酸溶液的初始浓度为 80 mg/L,测定的印迹比例分别为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 的聚合物吸附量如图 4 所示. 由图 4 可以明显看出印迹比例从 1:1 至 1:4 的吸附量逐渐增大,但印迹比例为 1:5 时聚合物的吸附量与印迹比例为 1:4 时明显减小. 这说明分子印迹过程中印迹分子与功能单体印迹比例的选择非常重要,它不仅影响印迹分子的键合速度与释出,而且还制约着 MIPs 的稳定性、选择性与吸附性. 此外,实验结果与上述计算模拟结果完全一致,进一步证实了化学理论计算的准确性.

3 结论

通过密度泛函方法模拟模板分子 ENRO 和

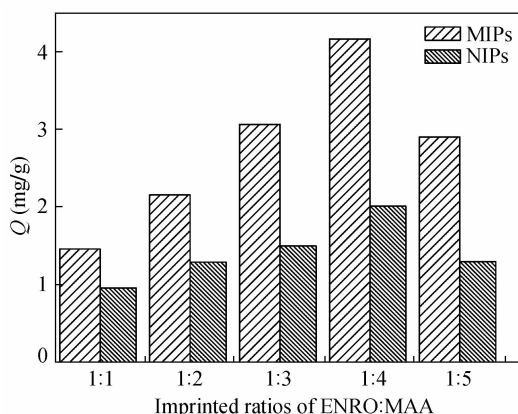


Fig. 4 Adsorption capacities of MIPs and NIPs in different imprinted ratios

功能单体 MAA 的自组装分子印迹体系的构型,讨论 ENRO 与 MAA 在不同印迹比例情况下复合物的成键情况及反应的结合能,探讨 ENRO 与 MAA 的最佳印迹比例. 计算结果,ENRO 与 MAA 的印迹比例为 1:4 时,复合物的结合能最低,为 -182.175 kJ/mol. 同时研究表明理论化学计算与实验结果具有一致性,说明理论化学计算不仅有助于指导分子印迹聚合物合成时功能单体及功能单体与印迹分子最佳印迹比例的选择,更为完善分子印迹作用的机理提供系统的理论研究.

REFERENCES

- 1 Bilandžić N, Kolanović B S, Varenina I, Scortichini G, Annunziata L, Brstilo M, Rudan N. *Food Control*, 2011, 22(12): 1941 ~ 1948
- 2 Kalpana S, Aggarwal M, Rao G S, Malik J K. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2012, 33(2): 121 ~ 126
- 3 Kryscio D R, Peppas N A. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(2): 461 ~ 473
- 4 Li X X, Bai L H, Wang H, Wang J, Huang Y P, Liu Z S. *J Chromatogr A*, 2012, 1251: 141 ~ 147
- 5 Guo Jianfeng(郭建峰), Gao Baojiao(高保娇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (1): 47 ~ 55
- 6 Du Ziwei(杜自卫), Liu Xueyong(刘学涌), Zhao Xiaodong(赵小东). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (3): 360 ~ 365
- 7 Liu Junbo(刘俊渤), Sun Jiani(孙佳妮), Tang Shanshan(唐珊珊), Jin Ruifa(靳瑞发). *J Jilin Univ: Sci Ed(吉林大学学报:理学版)*, 2012, 50(4): 805 ~ 811
- 8 Liu J B, Sun J N, Tang S S, Chen K Y, Jin R F. *Chinese J Struct Chem*, 2012, 31(12): 1794 ~ 1802
- 9 Sun Jiani(孙佳妮), Liu Junbo(刘俊渤), Tang Shanshan(唐珊珊), Jin Ruifa(靳瑞发). *Chinese J Veterinary Drug(中国兽药杂志)*, 2013, 47(4): 29 ~ 34
- 10 Dourado E M A, Herdes C, Van T P R. *Int J Mol Sci*, 2011, 12(8): 4781 ~ 4804
- 11 Zhang Yi(张毅), Dong Xiangchao(董襄朝). *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2008, 27(10): 1025 ~ 1030
- 12 Lu Y K, Liu Y, Bian C, Lu G D, Qin X Y. *CJI*, 2009, 11(5): 26
- 13 Wang Xueyan(汪雪雁), Tan Huarong(檀华蓉), Qi Kezong(祁克宗), Shao Li(邵黎), Li Hui(李慧), Xue Xiuheng(薛秀恒), Xie Ying(谢英). *Chinese J Chromatogr(色谱)*, 2010, 28(11): 1107 ~ 1110
- 14 Caro E, Marce R M, Cormack P A G, Sherrington D C, Borrull F. *Anal Chim Acta*, 2006, 562(2): 145 ~ 151
- 15 Ton X A, Acha V, Haupt K, Bui B T S. *Biosens Bioelectron*, 2012, 36(1): 22 ~ 28
- 16 Jasinski J P, Butcher R J, Siddegowda M S, Yathirajan H S, Siddaraju B P. *Acta Cryst*, 2011, E67: o432 ~ o433
- 17 Nataraj A, Balachandran V, Karthick T. *J Mol Struct*, 2013, 1031: 221 ~ 233
- 18 Acelas N Y, Mejia S M, Mondragón F, Flórez E. *Comput Theor Chem*, 2013, 1005: 16 ~ 24
- 19 Singh R N, Kumar A, Tiwari R K, Rawat P, Gupta V P. *J Mol Struct*, 2013, 1035: 427 ~ 440
- 20 Needham P. *Stud Hist Philos Sci Part A*, 2013, 44(1): 51 ~ 65

THEORETICAL STUDIES ON MOLECULAR IMPRINTED INTERACTION BETWEEN ENROFLOXACIN AND METHACRYLIC ACID

Yan-ling Wang¹, Jun-bo Liu¹, Jia-ni Sun¹, Shan-shan Tang¹, Rui-fa Jin²

¹ College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Chifeng University, Chifeng 024000)

Abstract Enrofloxacin (ENRO) was taken as a template molecule and methacrylic acid (MAA) was taken as a functional monomer. To investigate the best imprinting ratio of ENRO and MAA, the density functional theory (DFT) of quantum chemistry was used to simulate the self-assembly system of the molecularly imprinted polymers (MIPs) formed by ENRO and MAA. The geometry optimization, the bonding situation and the binding energies of ENRO with MAA in different proportions were studied. The molecular imprinting mechanism and the interaction strength between ENRO and MAA were also discussed. The results showed that the compound of the ratio of ENRO-MAA (1:4) had the lowest binding energy and the most stable structure. In addition, the MIPs of different imprinting ratios of ENRO and MAA were prepared to study the binding capacity of the polymers. The experimental results showed that the MIPs synthesized by ENRO and MAA with the ratio of 1:4 had the best adsorption capacity. The results showed that the conclusion of experiments was consistent with the results of calculation. Quantum chemistry could be used to guide the optimization of the imprinting ratio of the MIPs.

Keywords Enrofloxacin, Methacrylic acid, Molecular imprinting, Imprinting ratio, Computational Simulation, Adsorption properties