

# $\beta$ -环糊精对双酚 A 分子识别作用的表征研究\*

王光辉<sup>1</sup>, 黄磊<sup>1</sup>, 于荣<sup>1</sup>, 邓南圣<sup>2</sup>

(1. 东华理工大学 土木与环境工程系, 江西 抚州 344000; 2. 武汉大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430079)

**摘要:** 运用紫外光谱、红外光谱、荧光光谱、<sup>1</sup>H 核磁共振谱研究了  $\beta$ -环糊精对双酚 A 的分子识别行为, 结果表明: 双酚 A 经分子识别后其紫外吸收有所增加, 吸收峰发生 2~3 nm 红移; 红外特征峰被  $\beta$ -环糊精不同程度掩盖, 且特征吸收峰都在不同程度发生一定的偏移; 荧光强度随  $\beta$ -CD 浓度的增大而逐渐增强;  $\beta$ -环糊精与双酚 A 形成稳定 1:1 的包结物, 包结物常数为  $1.84 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 双酚 A 从  $\beta$ -环糊精的大口端部分进入其空腔。

**关键词:** 双酚 A;  $\beta$ -环糊精; 表征; 分子识别

**中图分类号:** O 6643.36; X 783 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)06-0606-05

分子识别指主体与客体之间通过非共价键的作用而选择性结合并产生某种特定功能的过程。作为第 2 代超分子主体化合物的代表,  $\beta$ -环糊精(Cyclodextrin, CD) 是一类由 D-吡喃葡萄糖单元通过  $\alpha$ -1,4 糖苷键首尾相连形成的大环化合物, 其内部空腔具有疏水性, 腔外羟基具有亲水性, 环糊精这种特殊的分子空腔结构, 能使许多尺寸匹配且极性相当的分子通过分子识别作用进入空腔形成主-客体包结物, 从而使环糊精在食品、药物、化妆品、环境保护包装及纺织行业有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。在环境保护领域中, 由于环糊精及其衍生物本身的分子特性及分子识别功能而被用于促进疏水性的有机污染物的溶解<sup>[2]</sup>、有毒污染物的水解<sup>[3]</sup>和生物代谢<sup>[4]</sup>, 吸除空气中污染物, 控制污染源的释放<sup>[5]</sup>。分子识别作用的研究可以为涉及应用  $\beta$ -环糊精分子识别作用去除环境中有机污染物的研究提供有效的表征手段。环糊精对各种客体的分子识别行为及机制的研究作为超分子化学领域的一个重要组成部分已经得到广泛而深入的开展<sup>[6]</sup>。双酚 A (Bisphenol A, BPA) 是一类生产碳酸聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚丙烯酸酯及牙齿密封剂等重要化工原料, 在化工、轻工、电子、机电、仪表、建筑工业和食品工业有着广泛的用途, 但其本

身却是一种典型的环境内分泌干扰物, 研究表明它对大型水蚤在 24 h 内的半数有效质量浓度  $EC_{50}$  为  $24 \text{ mg/L}$ <sup>[7]</sup>, Wang 等曾报道利用  $\beta$ -环糊精对双酚 A 的分子识别作用促进双酚 A 的光降解<sup>[8]</sup>, 目前针对环境样品中的双酚 A 虽然有利用荧光法的测试报道<sup>[9]</sup>, 但没有给出用于衡量分子识别作用强弱的包结物常数, 没有对分子识别行为进行系统研究, 尤其针对双酚 A 分子识别机制的研究目前尚未见报道。本文在系统研究双酚 A 分子在被  $\beta$ -环糊精分子识别后的紫外光谱、红外光谱、荧光光谱特征的基础上, 结合 <sup>1</sup>H 核磁共振谱获得的化学位移情况及计算机分子模拟技术, 首次揭示  $\beta$ -环糊精对双酚 A 的分子识别机制。

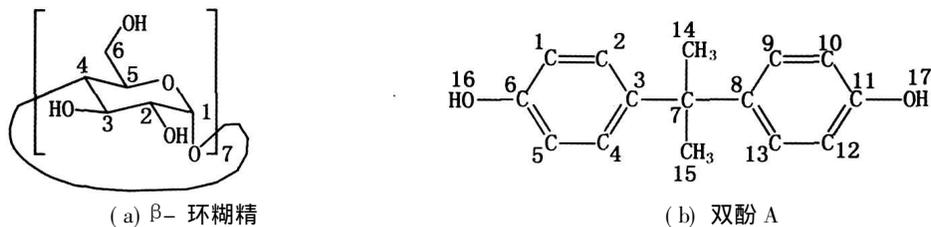
## 1 实验部分

**1.1 仪器与试剂** F-4500 荧光分光光度计 (Hitachi, 日本), UV-1601 紫外可见分光光度计 (Shimadzu, 日本), Nicolet 5700 红外光谱仪 (Thermo Electron Corporation, 美国);  $\beta$ -环糊精 (北京双旋微生物培养基厂, 分子结构见图 1(a)); 双酚 A (分析纯, 天津市大茂化学仪器供应站, 分子结构见图 1(b)), 乙腈 (分析纯, 上海凌峰化学试剂公司); 盐酸; 氢氧化钠 (分析纯); 实验用水均为二次水。

\* 收稿日期: 2008-07-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40861017); 江西省自然科学基金资助项目(2007GZH0477)。

作者简介: 王光辉(1968-), 男, 江西人, 博士, 主要从事环境分析化学方面的研究。

图 1  $\beta$ -环糊精、双酚 A 的化学结构式Fig. 1 Chemical structure of  $\beta$ -CD and bisphenol A

## 1.2 实验方法

1.2.1 包结物荧光光谱的测定 荧光测定的激发波长为 276 nm, 发射波长为 325 nm, 其激发和发射狭缝均为 2.5 nm, 扫描速度为  $240 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 1 cm 标准样品池。

1.2.2 液相包结物的表征 配制双酚 A 与  $\beta$ -CD 的混合溶液, 保持双酚 A 的质量浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别加入不等量的  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\beta$ -CD 并定容, 然后分别测定上述几组溶液的紫外吸收光谱和荧光光谱。

1.2.3 固相包结物的制备与表征 参照逐步滴加法, 称取双酚 A 0.379 g 溶于 10 mL 乙腈中, 再称取 1 份 1.89 g  $\beta$ -CD 于 250 mL 烧杯中, 然后加入 100 mL 二次蒸馏水并超声助溶 5 min, 然后再将少量乙腈溶解好的双酚 A 逐滴加入超声溶解好的  $\beta$ -CD 溶液中, 连续磁力搅拌 12 h, 然后放入冰箱 48 h, 待有白色的结晶出现后, 溶液过滤并用少量的水冲洗, 在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 2 h. 然后用红外光谱和 H 核磁对其进行表征。

1.2.4 模拟计算 利用 Chemioffice (2004) 中 Chemdraw Ultra 8.0 工具建立 BPA,  $\beta$ -CD 的分子结构式, 然后依此用 MM 法和 PM3 法分别对 BPA,  $\beta$ -CD 和  $\beta$ -CD/BPA 包结物进行结构优化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包结物的表征

2.1.1 分子识别前后的紫外吸收光谱 双酚 A 在被  $\beta$ -CD 分子识别前后的紫外吸收光谱如图 2 所示. 由图可知分子识别后的双酚 A 的紫外吸收都有所增加, 紫外吸收强度随着  $\beta$ -CD 浓度的增

加而增加, 并且它们的最大吸收波长有 2~3 nm 的红移, 这种光谱的变化是由于 CD 空腔内高电子密度诱导客体分子电子发生移动的结果, 从而可以说明双酚 A 进入  $\beta$ -CD 空腔发生了分子识别作用。

2.1.2 分子识别前后的红外吸收光谱 利用固相包结物制备方法获得的 BPA/ $\beta$ -CD 的红外光谱分别如图 3 所示. 由图可知  $\beta$ -CD 本身的特征吸收频率覆盖了  $400 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$  区域. 对于一般有机小分子, 在包结物中所占的份量不超过 25% (质量分数), 它们的特征峰容易被 CD 的吸收峰掩盖, 所以从峰形、峰位和强度的变化能够提供关于客体分子是否进入空腔以及相互作用力性质的证据<sup>[10]</sup>. 如图 3 所示, 分子识别前双酚 A (4,4'-二羟基二苯基丙烷) 主要特征峰为:  $1510.2, 828.6 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收带属于对位取代苯环的特征吸收, 在  $1241.1 \text{ cm}^{-1}$  处的强烈吸收带属于 C—O 非对称伸缩振动, 苯环骨架 (C=C) 的振动在  $1611.9, 2969 \text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  非对称伸缩振动,  $\beta$ -CD 的主要特征峰  $3392.2 \text{ cm}^{-1}$  为 O—H 伸缩振动,  $1417.4 \text{ cm}^{-1}$  为 O—H 平面弯曲振动,  $1029.5 \text{ cm}^{-1}$  为偶合 C—C/C—O 伸缩振动. 而分子识别后双酚 A 特征峰  $2969 \text{ cm}^{-1}$  被完全掩盖, 特征峰  $1510.2, 828.6, 1611.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $1241.1 \text{ cm}^{-1}$  的强度在不同程度上都有所降低, 且特征峰  $1510.2, 828.6, 1611.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $1241.1 \text{ cm}^{-1}$  分别移至  $1512.7, 831.3, 1611.1 \text{ cm}^{-1}$  和  $1244.1 \text{ cm}^{-1}$ .

从双酚 A 的红外特征峰在其分子识别前后的峰位和强度变化可以说明双酚 A 进入了  $\beta$ -CD 空腔与  $\beta$ -CD 发生了分子识别作用, 说明红外吸收光谱可以有效表征  $\beta$ -CD 与双酚 A 的分子识别行为。

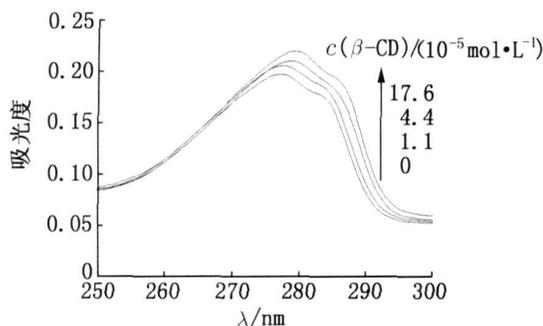


图 2 分子识别前后 BPA 的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorbance spectra of BPA before and after molecular recognition  $\rho(\text{BPA}) = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$

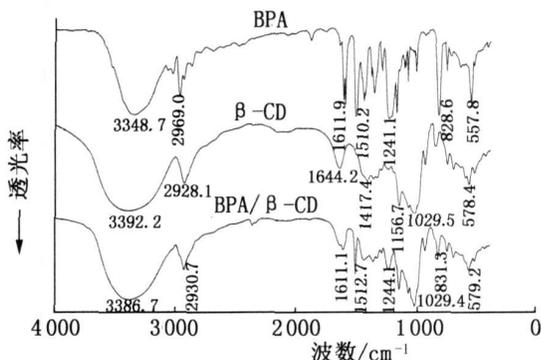


图 3 BPA,  $\beta$ -CD, BPA/ $\beta$ -CD 红外光谱

Fig. 3 IR spectra of BPA,  $\beta$ -CD, BPA/ $\beta$ -CD inclusion complex

2.1.3 分子识别前后的荧光光谱 大多数物质在有机溶剂中有强荧光,但在水中无荧光或荧光很弱,将 CD 加入到它们的水溶液中时,经过分子识别后能导致荧光发生<sup>[11]</sup>.双酚 A 其本身的荧光强度较弱,在被  $\beta$ -CD 分子识别后包结物的荧光光谱如图 4 所示.由图可知,双酚 A 在分子识别后其荧光强度明显增加,且荧光强度随着  $\beta$ -CD 浓度的增大而增强.这主要由于 CD 与客体(双酚 A)形成包结物后,对客体分子的荧光有以下几方面的影响:CD 的结构保护了客体分子的荧光激发单重态,使之不被外界因素所淬灭,即 CD 在一定程度上起到了屏蔽作用.形成包结物后,客体分子的自由旋转受到阻碍,同时溶剂分子所引起的弛豫效应也大大减弱,减少了因弛豫而失活的客体激发分子,CD 空腔的疏水性使被包结的化合物类似于在有机溶剂中,即 CD 为客体分子的发色团提供了一个非极性环境,这种微环境的极性改变导致了量子产率的提高,因此增加了荧光强度.

2.1.4 包结常数的测定 包结常数是衡量主客体之间分子识别能力强弱的一个重要指标,文献报道的测定方法主要有:紫外-可见光谱法、圆二色光谱法、核磁共振法、荧光光谱法、高效液相色谱法、表面张力法、相溶解度法、电化学法、量热法、竞争法,但其中由于荧光光谱法灵敏度高,操作简单,因而用得普遍,荧光双倒数法即改进的 Hildebrand-Benesi 方程已广泛用于测定包结比和包结常数<sup>[12]</sup>,荧光双倒数法的公式为

$$\frac{1}{\Delta F} = \frac{1}{K_a \cdot \alpha \cdot [c_G]} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\alpha [c_G]} \quad (1)$$

式中,  $\Delta F$  为主体浓度为  $c$  时测得体系总荧光强度

( $F$ ) 与主体浓度为零时体系总荧光强度 ( $F_0$ ) 之差,  $[c_G]$  为荧光客体的浓度,  $\alpha$  为荧光测量系数,  $K_a$  为包结物的生成常数.固定客体(BPA)的浓度,改变主体( $\beta$ -CD)的浓度,用  $1/\Delta F$  对  $1/c$  作图,见图 5.由图可知,  $1/\Delta F$  与  $1/c$  存在很好的线性关系,由此可以推断在分子识别的作用下  $\beta$ -CD 可与 BPA 以 1:1 的形式进行包结,且直线的拟合方程见图 5.包结物的生成常数  $K_a =$  直线的截距/直线的斜率,由此可以计算得出双酚 A 的包结常数为:  $1.84 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

2.2 分子识别机制 为了明确  $\beta$ -CD 对 BPA 的分子识别机制,研究了 BPA,  $\beta$ -CD 和  $\beta$ -CD/BPA 的 H 核磁共振谱(所用溶剂均为二甲基亚砜),化学位移有关数据分别列于表 1 和表 2.由表 1 可知, BPA 被  $\beta$ -CD 分子识别后, BPA 的 1-H, 2-H, 4-H, 5-H, 9-H, 10-H, 12-H, 13-H, 14-H 和 15-H 发生了明显的化学位移,且向低场移动.由表 2 可知,  $\beta$ -CD 在识别 BPA 分子后,  $\beta$ -CD 的吡喃葡萄糖单元上 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H 和 6-H 向低场移动且 3-H 的化学位移比 5-H 的化学位移大, 3-H 和 5-H 原子位于 CD 的空腔内,构成 CD 空腔的内壁原子,而 1-H, 2-H 和 4-H 则位于 CD 腔外,由此可以推测客体分子 BPA 通过分子识别作用与  $\beta$ -CD 形成包结物且可能从  $\beta$ -CD 开口大的一端进入主体内腔<sup>[13]</sup>.

基于计算机分子模拟技术, PM3 优化的 BPA,  $\beta$ -CD 和 BPA/ $\beta$ -CD 包结物的结构如图 6 所示,由图可知 BPA 的分子为非平面构型,由于这类物质的结构特点及进入空腔存在的空间位阻效应,使

得这类物质只能部分从  $\beta$ - CD 大口端进入空腔.

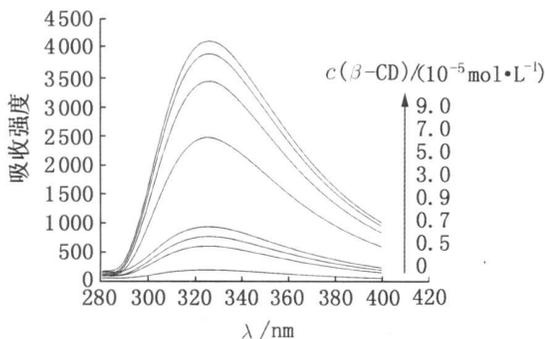


图 4 分子识别前后的 BPA 的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of BPA before and after molecular recognition  $\rho(\text{BPA}) = 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 325 \text{ nm}$

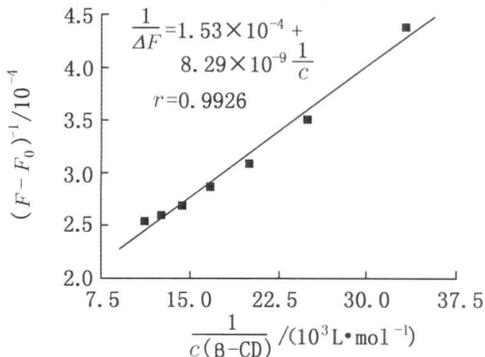


图 5  $\beta$ - CD/BPA 包结物的荧光双倒数图

Fig. 5 Double reciprocal plots for the  $\beta$ - CD/BPA inclusion complex

表 1 BPA 质子的化学位移

Tab. 1 Chemical shifts of BPA

化合物	1- H	2- H	4- H	5- H	9- H	10- H	12- H	13- H	14- H	15- H
BPA	6. 606	6. 948	6. 942	6. 599	6. 970	6. 628	6. 628	6. 964	1. 505	1. 505
$\beta$ - CD/BPA	6. 753	7. 086	7. 079	6. 740	7. 132	6. 787	6. 761	7. 107	1. 669	1. 669
$\Delta\delta(\beta$ - CD/ BPA)	0. 147	0. 138	0. 137	0. 141	0. 162	0. 159	0. 133	0. 143	0. 164	0. 164

表 2  $\beta$ - CD 质子的化学位移

Tab. 2 Chemical shifts of  $\beta$ - CD

化合物	1- H	2- H	3- H	4- H	5- H	6- H
$\beta$ - CD	4. 874	3. 414	3. 674	3. 362	3. 617	3. 586
$\beta$ - CD/BPA	4. 971	3. 511	3. 777	3. 492	3. 694	3. 694
$\Delta\delta(\beta$ - CD/ BPA)	+ 0. 097	+ 0. 097	+ 0. 103	+ 0. 130	+ 0. 077	+ 0. 108

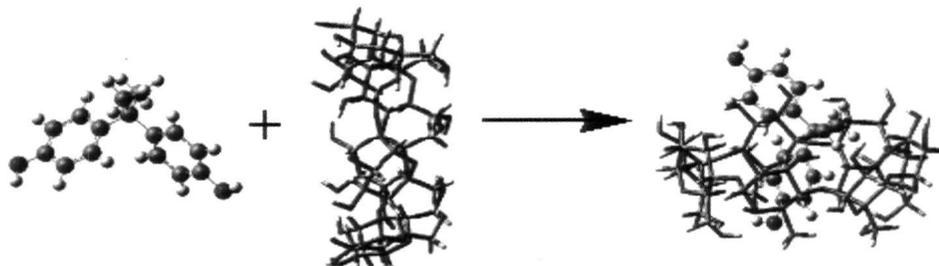


图 6  $\beta$ - CD 与 BPA 形成包结物的包结模式

Fig. 6 Model of  $\beta$ - CD/BPA inclusion complex

## 参考文献:

- [1] HEDGES R A. Industrial applications of cyclodextrins [J]. Chem Rev, 1998, 98: 2 035-2 044.
- [2] HANNA K, BRAUER C D, GERMAIN P. Cyclodextrin - enhanced solubilization of penta - chlorophenol in water [J]. Environ Manage, 2004, 71( 1) : 1-8.
- [3] KAMIYA M, NAKAMURA K, SASAKI C. Inclusion effect of  $\beta$  - cyclodextrins on the hydrolysis of organophorus pesticide [J]. Chemosphere, 1995, 30( 4) : 653-660.
- [4] JEZSEF O L, CSEKHATI T, SZEJTLI J.  $\beta$ - cyclodextrin enhanced biological detoxification of industrial wastewaters [J]. Water Res, 1988, 22( 11) : 1 345.
- [5] WANG Y, ZHOU S L, XIA J R, et al. Trapping and degradation of volatile nitrosamines on cyclodextrin and zeolites [J]. Micropor Mesopor Mat, 2004, 75: 247-254.
- [6] REKHARSKY M V, INOUE Y. Complexation thermodynamics of cyclodextrins [J]. Chem Rev, 1998, 98: 1 875-1 918.
- [7] CHEN M Y, IKE M, FUJITA M. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols [J]. Environ Toxicol, 2002, 17: 80-86.
- [8] WANG G H, WU F, ZHANG X, et al. Enhanced photodegradation of bisphenol A in the presence of  $\beta$ - cyclodextrin under UV light [J]. J Chem Technol Biot, 2006, 81( 5) : 805-811.
- [9] 唐舒雅, 庄惠生. 荧光法测定水中双酚 A 残留的研究 [J]. 工业水处理, 2006, 26(3) : 74-76.
- [10] 童林蓉. 环糊精化学——基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 续浩, 陈亮. 环糊精包结物的制备与研究方法 [J]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7 ( 3) : 143-151.
- [12] MA AFI M, LAASS B, AARON J J. Photochemically induced fluorescence investigation of a  $\beta$ - cyclodextrin: Azure a inclusion complex and determination of analytical Parameters [J]. J Incl Phenom Mol Recognit Chem, 1995, 22: 235-247.
- [13] 李光水, 夏文水.  $\beta$ - 环糊精与肉桂醛包合物的制备及热分解动力学研究 [J]. 食品科学, 2005, 26( 2) : 142-145.

## Study on characterization of molecular recognition interaction of bisphenol A by $\beta$ - cyclodextrin

WANG Guang-hui<sup>1</sup>, HUANG Lei<sup>1</sup>, YU Rong<sup>1</sup>, DENG Nan-sheng<sup>2</sup>

(1. Department of Environmental Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

2. School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** Molecular recognition behavior of bisphenol A by  $\beta$ - cyclodextrin was studied with ultraviolet spectrum, infrared spectrum, fluorescence spectrum and <sup>1</sup>H NMR, the results from ultraviolet spectrum showed that the absorbance of bisphenol A after molecular recognition increases with increasing of the concentration of  $\beta$ - cyclodextrin and results in 2—3 nm red shift of maximum absorbance wavelength, the results from infrared spectrum showed that some characteristic peaks of bisphenol A after molecular recognition were covered and results in shift of absorbance peaks, the results from fluorescence spectrum showed that the fluorescence intensity of bisphenol A after molecular recognition increases with increasing of the concentration of  $\beta$ - cyclodextrin.  $\beta$ - cyclodextrin reacts with bisphenol A forming a 1: 1 inclusion complex, the formation constant of which is  $1.84 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , bisphenol A can enter the inner cavity of  $\beta$ - CD from the bigger opening.

**Key words:** bisphenol A;  $\beta$ - cyclodextrin; characterization; molecular recognition