

www (

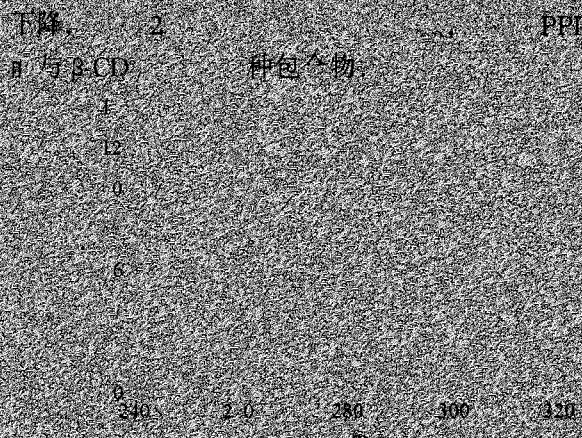


图1 PPD在不同浓度 β -CD中的光谱
图2 (a) 分别为 PPD 和
PPD 在不同浓度 β -CD 中的光谱。图
中，PPD + 333，3 表示有 β -CD
3 表示无 β -CD。峰随 β -CD 的增加而
PPD 的光吸收降低。由于原的
PPO 的光吸收没有 β -CD 存在时的
光吸收强。

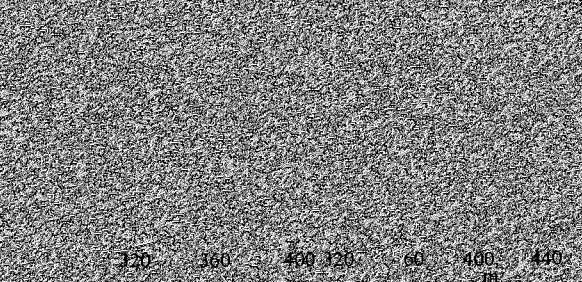


图2 (b) 分别为 PPO 和
PPO 在不同浓度 β -CD 中的光谱。
图中，PPD + 333，3 表示有 β -CD
3 表示无 β -CD。峰随 β -CD 的增加而
PPD 的光吸收降低。由于原的
PPO 的光吸收没有 β -CD 存在时的
光吸收强。

PPD 可以形成由 β -CD 的
原子与 H_2O 分子的一键，在 CD 内
中，即 $\text{N}-\text{CD}-\text{OH}$ 且
有键。用此作用与 H_2O 时

CD 浓度 PPD 4.0 0°C L 时
 CD 浓度 PPD 0°C 10°C 19°C 28°C 37°C

2.2 合成
2.2.1 R PPD 子的小
 β -CD 内的结合。考虑到 $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 、
 $\text{PPD} \cdot \text{LD} \cdot \text{PC}$ 和 $\text{I} \cdot \text{R}$ 、
 $\text{PPD} \cdot \text{CD} \cdot \text{PC}$ 和 $\text{I} \cdot \text{R}$ 的结合。

此 $\text{I} \cdot \text{PC}$ 和 PC 取代 $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 和 $\text{I} \cdot \text{R}$ 元包合物。
 K_1 和 K_2 分别为 $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 和 $\text{I} \cdot \text{R}$ 合物的结合常数。
 $\Delta_1 = \Delta_1^\circ - (\Delta_1^\circ - \Delta_1)$

$$\frac{\Delta_1 K_1 [\text{CD}]}{1 + K_1 [\text{CD}]} + \frac{\Delta_2 K_2 [\text{CD}]}{1 + K_2 [\text{CD}]} = \frac{K_1 K_2 [\text{CD}]}{1 + K_1 [\text{CD}] + K_2 [\text{CD}]}$$

中 Δ_1 和 Δ_2 为 $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 和 $\text{I} \cdot \text{R}$ 包合物的光吸收增加量。
 Δ_1° 为 $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 在 CD 时的光吸收增加量。由 $[\text{CD}]_0$
 $> [\text{PPD}]_0$ 可知用环糊精的量代替 CD 的平均浓度 $[\text{CD}]_0$ 。

(1)式不包含 $\text{I} \cdot \text{R}$ 的结合。此
考虑下另一种情况。
在此图中， $\text{I} \cdot \text{I}^\circ$ 的元包合物
 $K_1 = 1$ 。(1)式

$$\frac{\Delta_1 K_1 [\text{CD}]}{1 + K_1 [\text{CD}]} = \frac{\Delta_1}{1 + K_1 [\text{CD}]}$$

情况2. 只含有1:2二元包合物，则(3)式简化为

$$\Delta = \frac{\Delta_{12} K_1 K_2 [CD]^2}{1 + K_1 K_2 [CD]^2}. \quad (5)$$

以PPD的H_a和H_b质子的化学位移值分别按(4)和(5)式对[CD]进行步进形拟合，结果发现，只

有H_a的一个单峰即可拟合的结果。表明只有1:1的二元包合物才符合以上方程。

拟合常数是：1.6±0.02 (r=0.99)；
 $\Delta_{12}=0.010\text{ ppm}^2$ (r²=0.99).

从图5可以看出，PPD与PPO-β-CD的主

峰在PPD-β-CD体系中消失，而PPO-β-CD的

主峰在PPD-PPO-β-CD体系中出现，且强度

比PPO单独存在时有所增强，这说明PPD与

PPO-β-CD形成1:1的二元包合物。

在PPD-β-CD体系中，PPD和PPO分子的

相对运动受到很大的限制，从而导致PPD与

PPO的荧光三重性——猝灭作用的不

同有很大的变化。以下将用简单的方法

来探讨PPD与PPO-β-CD的相互作用。

首先，将PPD与PPO-β-CD在水中的

荧光三重性进行比较，如图5所示。

由图5可见，PPD与PPO-β-CD的主

峰在PPD-β-CD体系中消失，而PPO-β-CD的

主峰在PPD-PPO-β-CD体系中出现，且强度

比PPO单独存在时有所增强，这说明PPD与

结果，在PPD-β-CD体系中，K₁=(562±43)mol⁻¹·L, (r²=0.99)(见图5)，与核磁共振的结果一致。表明本方法是可行的。研究表明，PPO也与β-CD生成1:1的二元包合物，且K₁=(408±37)mol⁻¹·L, (r²=0.99)。

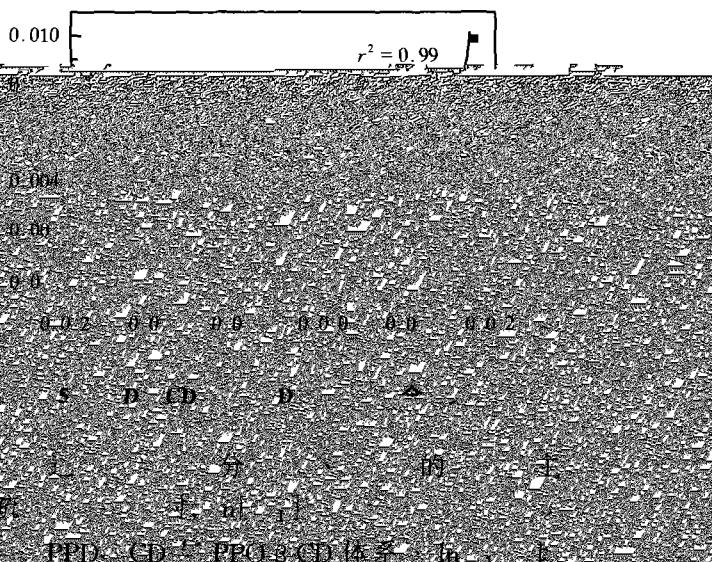


图5 PPD-β-CD与PPO-β-CD在PPD-β-CD与PPD-PPO-β-CD体系中的荧光三重性

PPD-β-CD与PPO-β-CD体系的r²值大于1.0，而PPD与PPO的

r²值小于1.0，这表明PPD-PPO-β-CD

体系中PPD与PPO的运动受到一定的限制。

PPD与PPO-β-CD的相互作用可能与PPD与

PPO的相互作用相似，即PPD与PPO-β-CD

体系中PPD与PPO的运动受到一定的限制。

PPD与PPO-β-CD的相互作用可能与PPD与

PPO的相互作用相似，即PPD与PPO-β-CD

体系中PPD与PPO的运动受到一定的限制。

PPD与PPO-β-CD的相互作用可能与PPD与

PPO的相互作用相似，即PPD与PPO-β-CD

体系中PPD与PPO的运动受到一定的限制。

www.cnki.net