$\mathcal{A}S$) 中命题 A, B, C 等所在的同余类, 即 $a = [A], b = [B], c = [C]$ 等等.

定理 1 在 $[\mathcal{A}]$ 中规定 $a \leq b$ 当且仅当 $\vdash (A \rightarrow B)$, 则 $[\mathcal{A}]$ 的定义与同余类中代表元的选取无关, 且 $\leq$ 为 $[\mathcal{A}]$ 中的偏序; $[\mathcal{A}]$ 上有逆序对合对应 $': [\mathcal{A}] \rightarrow [\mathcal{A}]$, 这里 $a' = [\neg A]$; $[\mathcal{A}]$ 是有界分配格, 分别以 1 与 0 记其最大元与最小元, 则 $1 = [A \rightarrow A], 0 = [\neg (A \rightarrow A)]$; 设 $f(a, b) = a \rightarrow b = [A \rightarrow B]$, 则

- (1) $f(1, a) = a$,
- (2) $a \leq f(b, c)$ 当且仅当 $b \leq f(a, c)$,
- (3) $f(a', b') = f(b, a)$,
- (4) $f(x, y)$ 关于第二变量 y 保有限交与非空有限并.

定理 2 $\mathcal{L}$ 中的 14 条公理不是相互独立的, 可以简化为 (L1), (L3) $\neg$ (L6), (M2), (M3), (M6) 和 (M7), 其中

- (L1) $A \rightarrow (B \rightarrow A)$, (L3) $(\neg A \rightarrow \neg B) \rightarrow (B \rightarrow A)$,
- (L4) $(A \rightarrow (B \rightarrow C)) \rightarrow (B \rightarrow (A \rightarrow C))$, (L5) $(B \rightarrow C) \rightarrow ((A \rightarrow B) \rightarrow (A \rightarrow C))$,
- (L6) $A \rightarrow \neg \neg A$, (M2) $A \rightarrow A \vee B$,
- (M3) $A \vee B \rightarrow B \vee A$, (M6) $(A \rightarrow C) \wedge (B \rightarrow C) \rightarrow (A \vee B \rightarrow C)$,
- (M7) $(A \wedge B \rightarrow C) \rightarrow (A \rightarrow C) \vee (B \rightarrow C)$.

基于商代数的构造定理, 可以建立起这种代数与某类拓扑空间之间的一个关系定理, 关于这一问题, 我们将于另文中讨论.

参 考 文 献

- 1 王国俊. 模糊命题演算的一种形式系统. 科学通报, 1997, 42(10): 1 041~ 1 044
- 2 Wang Guojun. On the logic foundations of fuzzy modus ponens and fuzzy modus tollens. Int J Fuzzy Math, 1997, 5(1): 229~ 250
- 3 Wang Guojun. On the logic foundation of fuzzy reasoning. In: Lecture Notes in Fuzzy Mathematics and Computer Science, Creighton University, Omaha, USA, 1997, 4: 1~ 48
- 4 王国俊. 一类代数上的逻辑学(iv). 陕西师大学报(自然科学版), 1997, 25(1): 1~ 8

何颖俞 王国俊

(陕西师范大学数学研究所, 西安 710062)

荧光探针法表征甲基化 β -环糊精空腔微环境的极性

修饰环糊精的研究是当今主-客体化学的一个热点^[1,2], 本文首次使用生物探针中性红以指示天然环糊精(β -CD) 端口上的羟基甲基化后所引起的空腔微环境极性的变化, 以期进一步了解天然环糊精修饰前后的光化学性质.

中性红在水溶液中有两种存在形态, 即酸式和中性分子. 在 $\text{pH} = 7.2$ 的 Tris-HCl 缓冲溶液中以中性分子存在, 其最大激发波长和发射波长分别为 465 和 628 nm. 随着 β -CD 或甲基化 β -CD 的加入, 荧光光谱发生显著的变化. 在 CD 浓度低于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 最大激发和

发射波长迅速蓝移,超过此浓度,则蓝移缓慢.在任何CD浓度下,甲基化 β -CD中性红体系的激发和发射波长蓝移均较 β -CD中性红体系大.水溶液中荧光体的激发和发射波长的蓝移表明荧光体所处极性的降低^[3],不难得出甲基化修饰的 β -CD空腔的极性低于天然 β -CD的结论.这可能是由于甲基的修饰,阻隔了水分子的进入,因而空腔微环境憎水性增强,极性减小.

在pH=5.8时中性红主要以酸式存在,最大激发和发射波长分别为520和620 nm.随着CD浓度的增加,除伴随着最大激发和发射波长的蓝移和荧光强度的增大,尤其激发光谱还表现出非常有趣的现象:520 nm的酸式的激发峰逐渐降低,而460 nm的中性分子的激发峰逐渐增加.其中在甲基化 β -CD中这种变化更为明显.超过0.000 2 mol/L的甲基化 β -CD存在时,即表现出强的中性分子的激发峰,而 β -CD在超过0.002 mol/L时才表现出强的中性分子的激发峰.我们认为这可能是因为CD空腔更易包容憎水性强的中性分子,因而酸式中性红分子失去质子成为中性分子进入CD空腔所致.由于甲基化 β -CD空腔的极性较小,根据相似相溶原理,对中性红分子的亲合性更强,因而这种变化更为显著.同时不论在任何CD浓度下,甲基化 β -CD均较天然 β -CD引起中性红的荧光光谱更大的蓝移,进一步证明了甲基化 β -CD比天然 β -CD空腔极性更小.

醇对CD空腔的作用一般认为是醇具有一定的空间阻碍作用.空腔微环境受水相影响减小,醇与CD小口端的伯羟基形成氢键,从而减小了CD的空腔极性.根据这一推测,甲醇对 β -CD中性红体系的影响,应由于存在着甲醇和 β -CD伯羟基的氢键结合,减小了 β -CD空腔的极性,从而更易包络中性红分子,因此应该类似于甲基化 β -CD对中性红的作用.由此类推,随着甲醇含量的增加,形成的氢键越多,空腔极性的减小越大,对中性红分子的包络能力越强,从而伴随着 β -CD中性红体系的荧光同时增大.但实验结果却与此相反,甲醇的加入,首先引起荧光强度的降低,最大激发和发射波长红移,直至表现出中性红在甲醇溶液中的峰位.这可能是由于甲醇的引入导致了中性红被从 β -CD空腔中挤出之故.当甲醇含量超过4%时,体系的激发和发射峰位不再改变,但强度反而逐渐增强,意味着中性红已被全部从 β -CD中挤出,此时甲醇对 β -CD中性红体系的影响完全类同于水溶液中甲醇对中性红的荧光增强作用.

综上所述,不论在酸性或中性溶液中,甲基化修饰 β -CD空腔的极性都小于天然 β -CD空腔的极性.醇对 β -CD的假修饰后,其对客体分子的影响完全不同于甲基化 β -CD.

致谢 本工作为国家博士后基金和国家自然科学基金(批准号:29675018)资助项目.

参 考 文 献

- 1 刘育,厉斌,张毅民,等.超分子体系中的分子识别研究 ④——环糊精双核铜配合物对芳香氨基酸的手性识别.科学通报,1995,40(20):1 858
- 2 Ueno A, Suzuki K, Osa T. Association dimers excimers, and inclusion complexes of pyrene_appended γ -Cyclodextrins. J Am Chem Soc, 1989(111): 6 391
- 3 江云宝,黄贤智.超分子体系中分子内扭转电荷转移—— β -环糊精对对二甲基胺基苯甲醛 TICT 过程的微环境效应.中国科学, B 辑, 1993, 23(1): 7~ 14

韦寿连 卢建忠 江云宝 许金钧*

(国家教委材料和生命过程分析科学开放研究实验室,厦门大学化学系,厦门 361005. * 联系人)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1998-43-6-652>