

双光谱二维异步相关光谱表征分子间相互作用的可行性研究

李晓佩^{1*}, 张勇杰², 薛丽贞¹

1. 大连工业大学实验仪器中心, 辽宁 大连 116034

2. 大连工业大学纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034

摘要 双光谱二维异步相关光谱(2T2D-异步相关光谱)是一种利用两幅一维光谱创建异步相关光谱的新方法。相对于最少需要三幅一维光谱的传统异步相关光谱, 2T2D-异步相关光谱可简化实验过程, 有利于样品昂贵体系的表征。利用数学分析、模拟及实际体系实验对2T2D-异步相关光谱应用于表征分子间相互作用的可行性进行了研究。首先建立一个包含P和Q两种溶质的模拟体系, 设定P有光谱峰, Q没有光谱峰。数学分析表明: (1) 不正确设置P和Q初始浓度, 可导致2T2D-异步相关光谱的强度恒为零; (2) 2T2D-异步相关光谱不能反映与分子间相互作用相关的峰强变化; 因此, 利用2T2D-异步相关光谱表征分子间相互作用可能得到错误的结论。为将2T2D-异步相关光谱发展成为表征分子间相互作用的可靠方法, 首先对2T2D-异步相关光谱中P和Q初始浓度的设置方法进行了研究, 得出当P和Q初始浓度满足文中式(6)时, 可避免不正确设置P和Q初始浓度导致2T2D-异步相关光谱强度恒为零的情况; 在此基础上, 为解决2T2D-异步相关光谱不能反映与分子间相互作用相关的峰强变化问题, 通过向体系中加入具有独立光谱峰和适合浓度的虚拟物质S, 发展出带有辅助交叉峰的2T2D-异步相关光谱(ASAP-2T2D-异步相关光谱)。模拟体系实验表明 ASAP-2T2D-异步相关光谱可正确反映与分子间相互作用相关的峰宽、峰位及峰强变化, 是表征分子间相互作用的可靠方法。最后, 将 ASAP-2T2D-异步相关光谱应用于表征苯并-15-冠醚-5(BC)与Li⁺间的相互作用, 实验结果表明 ASAP-2T2D-异步相关光谱可同时反映BC特征峰的峰位及峰强变化, 进一步证实 ASAP-2T2D-异步相关光谱可正确表征分子间相互作用。

关键词 分子间相互作用; 2T2D-异步相关光谱; 辅助交叉峰

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1137-06

引言

分子间相互作用, 包括范德华力^[1]、氢键^[2]、卤键^[3]、静电作用^[4]、疏水作用^[5]、 $\pi-\pi$ 堆积^[6]等, 是众多化学、生物、物理体系的重要研究内容。光谱法是一种重要的分子间相互作用表征方法^[7-10]。分子间相互作用的光谱分析基于光谱的变化, 然而众多实际体系中的分子间相互作用引起的一维光谱变化不明显, 甚至淹没在相互作用分子原有的谱峰中, 这使得光谱法在分子间相互作用研究中的应用受到了很大的限制。

二维相关光谱是对外部扰动下获得的一系列一维光谱进行相关分析得到的谱图。由于扩展了一个维度, 二维相关光谱相对于一维光谱具有简化重叠峰和增强光谱分辨率的突出

优势, 为提取淹没在一维光谱中的分子间相互作用信息提供了契机^[11-12]。二维相关光谱分为同步相关光谱和异步相关光谱; 异步相关光谱没有自相关峰, 具有更为丰富的交叉峰峰型, 这两个特点决定异步相关光谱更适合应用于分子间相互作用的表征。传统异步相关光谱的创建最少需要三幅一维光谱^[13]。最近, 二维相关光谱的创始人 Noda 教授提出一种利用两幅一维光谱创建异步相关光谱的新方法[式(1)], 即2T2D-异步相关光谱^[13]。2T2D-异步相关光谱可反映出两幅一维光谱的细微差别, 这种细微差别无法通过肉眼观察和传统的光谱比较法(比如加权光谱差减法和皮尔逊相关系数)鉴别开。因此, 2T2D-异步相关光谱在质量控制和精密检测等方面有重要的应用前景。鉴于2T2D-异步相关光谱与传统异步相关光谱有许多共性, 如能将2T2D-异步相关光谱应用于分子间相互作用的检测, 则有望进一步简化实验过程, 更有

收稿日期: 2019-03-27, 修订日期: 2019-07-18

基金项目: 辽宁省科技厅省博士启动基金项目(201601282), 辽宁省教育厅青年项目(2017J081), 国家自然科学基金青年基金项目(21704009)资助

作者简介: 李晓佩, 1984年生, 大连工业大学实验仪器中心讲师

e-mail: li_xp@dlpu.edu.cn * 通讯联系人

利于样品昂贵体系的表征。本工作就 2T2D-异步相关光谱应用于表征分子间相互作用的可行性进行了研究。

$$\Psi_{2T2D}(x, y) = \frac{1}{2}[A_1(x)A_2(y) - A_1(y)A_2(x)] \quad (1)$$

其中 $A_1(x)$, $A_1(y)$, $A_2(x)$ 和 $A_2(y)$ 为两幅一维光谱在坐标 x 和 y 处的强度。

1 实验部分

1.1 模拟体系

模拟体系包含 P 和 Q 两种溶质, 在分子间相互作用下, 一部分 P 转化为 U, 一部分 Q 转化为 V[式(2)]。



设定 Q 没有特征光谱峰, P 有特征光谱峰, 且与溶剂光谱峰不发生重叠。符合朗伯-比尔定律的模拟体系一维光谱表达式如式(3)所示。

$$A(\nu) = f_P(\nu)c_P^{(init)} + [f_U(\nu) - f_P(\nu)]c_U^{(eq)} \quad (3)$$

设定光程为 1; ν 为波长; $c_P^{(init)}$ 和 $c_U^{(eq)}$ 分别为模拟溶液中 P 的初始浓度及 U 的平衡浓度; $f_P(\nu)$ 和 $f_U(\nu)$ 为光谱项, 用高斯函数描述[式(4)]。

$$f_j(\nu) = \epsilon_j g_j(\nu) = \epsilon_j e^{-\frac{(\ln 2)(\nu - \nu_j)^2}{w_j^2}} \quad (4)$$

其中 j 表示 P, U 或 S。 ϵ_j , ν_j 和 w_j 分别为摩尔吸光系数、峰位和半高半宽。

1.2 实际体系

苯并-15-冠醚-5/氯化锂/甲醇体系, 具体实验过程参考文献[14]。模拟及实际体系数据处理程序由 MATLAB R2014a 软件编写。

2 结果与讨论

2.1 2T2D-异步相关光谱表征分子间相互作用的可靠性研究

为正确表征分子间相互作用, 2T2D-异步相关光谱应同时具有两个性质: (1)P 和 Q 间不存在相互作用时, 2T2D-异步相关光谱的强度为零; (2)P 和 Q 间存在相互作用时, 2T2D-异步相关光谱的强度不为零, 且 2T2D-异步相关光谱可反映与分子间相互作用相关的 P 光谱峰的峰宽、峰位和峰强变化。基于这两个性质, 利用数学分析和模拟体系实验对 2T2D-异步相关光谱表征分子间相互作用的可靠性进行研究。

配置两个 P/Q 溶液, 基于式(1)和式(3), 可得式(5)。

$$\Psi_{2T2D}(x, y) = F(x, y)c \quad (5)$$

$$c = \frac{1}{2}(c_{P-1}^{(init)} c_{U-2}^{(eq)} - c_{P-2}^{(init)} c_{U-1}^{(eq)})$$

$$F(x, y) = f_P(x)f_U(y) - f_P(y)f_U(x)$$

当 P 和 Q 间不存在相互作用时, $c_{P-1}^{(init)}$ 和 $c_{U-2}^{(eq)}$ 为零, 则 $c=0$; 因此 2T2D-异步相关光谱的强度为零, 表明 2T2D-异步相关光谱满足性质(1)。

当 P 和 Q 间存在相互作用时, 根据性质(2), 应同时满

足 $c \neq 0$ 和 $F(x, y) \neq 0$ 。首先对 c 进行分析; c 为两项的差值, 不正确选择 P 和 Q 的初始浓度, 可导致 $c=0$; 比如, 当 $c_{P-1}^{(init)}=0$ 时, 对应的 $c_{U-1}^{(init)}=0$, 因此 $c=0$; 基于 c 的表达式可得: 当两个溶液中 P 和 Q 的初始浓度满足式(6)时可使 $c \neq 0$ 。

$$\begin{aligned} & c_{P-1}^{(init)} \neq 0 \ \& \ c_{P-2}^{(init)} \neq 0 \ \& \ c_{Q-1}^{(init)} \neq 0 \\ & \text{或} \\ & c_{P-1}^{(init)} \neq 0 \ \& \ c_{P-2}^{(init)} \neq 0 \ \& \ c_{Q-2}^{(init)} \neq 0 \end{aligned} \quad (6)$$

对 $F(x, y)$ 进行分析, 将式(4)代入 $F(x, y)$ 的表达式中可得

$$F(x, y) = \epsilon_P \epsilon_U [g_P(x)g_U(y) - g_P(y)g_U(x)] \quad (7)$$

当 P 和 Q 间的相互作用只导致峰强变化时, $g_P(x)=g_U(x)$ 和 $g_P(y)=g_U(y)$, 因此 $F(x, y)=0$; 表明即使 P 和 Q 间存在相互作用, 2T2D-异步相关光谱的强度依然可能为零。

以下模拟实验, 进一步证实了以上数学分析结果。P 和 U 的光谱参数如表 1 所示; P 和 Q 的初始浓度按照式(6)进行设置, 列于表 2。图 1(A) 给出 P 和 Q 间不存在相互作用及 P 和 Q 间的相互作用使 P 的峰宽、峰位及峰强发生变化时, 表 2 中第一个溶液对映一维光谱。由于分子间相互作用的强度弱 ($K=0.01$) 及分子间相互作用导致的谱峰变化较小 ($\nu_U - \nu_P=1$; $W_U - W_P=1$; $\epsilon_U - \epsilon_P=-0.02$), 四幅一维光谱没有明显的区别, 基于一维光谱无法得到 P 和 Q 间的相互作用信息。图 1(B) 给出图 1(A) 所列四种情况对应的 2T2D-异步相关光谱。当 P 和 Q 间不存在相互作用时, 2T2D-异步相关光谱的强度为零[图 1(B(a))]。当分子间相互作用使 P 的峰宽和峰位发生变化时, 2T2D-异步相关光谱都出现了明显的交叉峰[图 1(B(b,c))], 且二者交叉峰峰型有明显差别, 表明 2T2D-异步相关光谱可反映与分子间相互作用相关的 P 光谱峰的峰宽和峰位变化。然而, 当分子间相互作用仅使 P 的峰强发生变化时, 2T2D-异步相关光谱的强度为零[图 1(B(d))]。

表 1 模拟体系中 P 和 U 的谱峰参数

Table 1 Peak parameters of the chemical species P and U in the model system

| Spectral variable | Peak position | Bandwidth | absorptivity |
|-------------------|---------------|-----------|--------------|
| P | 100 | 20 | 1 |
| U | ν_P | W_P | ϵ_P |

表 2 模拟体系中 P 和 Q 的初始浓度

Table 2 Initial concentrations of the chemical species P and Q in the model system

| Number | c_P | c_Q |
|--------|-------|-------|
| 1 | 1.00 | 9.00 |
| 2 | 4.00 | 6.00 |

结果表明: 2T2D-异步相关光谱满足性质 1, 但不满足性质 2。因此 2T2D-异步相关光谱不能作为表征分子间相互作用的可靠方法。

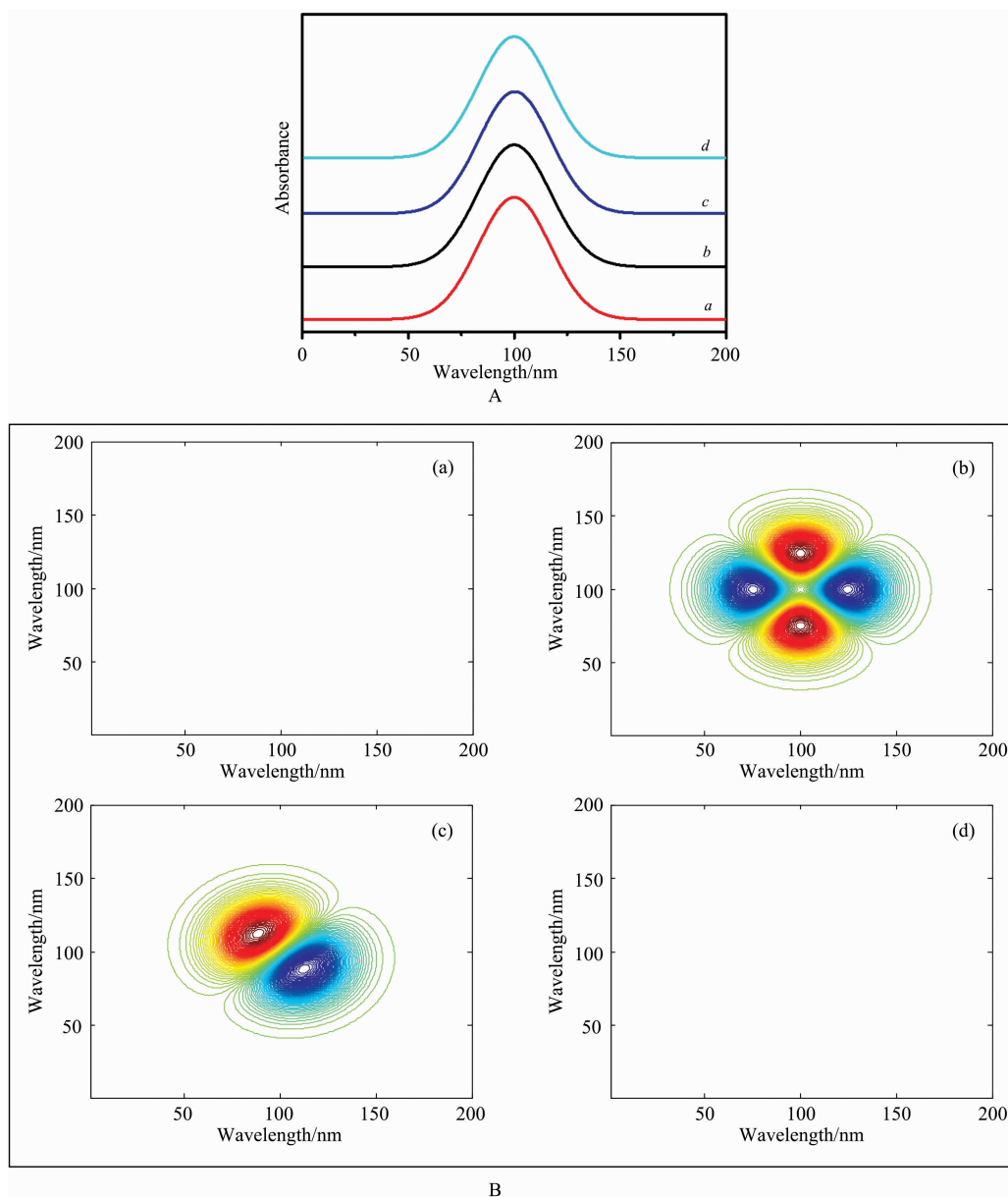


图 1 (A) P 和 Q 间不存在相互作用(表 1 $\nu_U=100$, $W_U=20$ 和 $\epsilon_U=1$, a), P 和 Q 间的相互作用使 P 的峰宽($\nu_U=100$, $W_U=21$ 和 $\epsilon_U=1$, b)、峰位($\nu_U=101$, $W_U=20$ 和 $\epsilon_U=1$, c)及峰强($\nu_U=100$, $W_U=20$ 和 $\epsilon_U=0.98$, d)发生变化时,表 2 中第一个溶液对应的一维光谱; (B) 图 1(A)所列四种情况对应的 2T2D-异步相关光谱

Fig. 1 (A) The one dimensional spectra of the first solution in Table 2 of the model system where no intermolecular interactions exist between P and Q ($\nu_U=100$, $W_U=20$ and $\epsilon_U=1$ in Table 1, a) and intermolecular interactions between P and Q cause the bandwidth ($\nu_U=100$, $W_U=21$ and $\epsilon_U=1$, b), peak position ($\nu_U=101$, $W_U=20$ and $\epsilon_U=1$, c) and absorptivity ($\nu_U=100$, $W_U=20$ and $\epsilon_U=0.98$, d) variation of the characteristic peak of P; (B) 2T2D-asynchronous correlation spectra in the conditions listed in Figure 1(A)

2.2 带有辅助交叉峰的 2T2D-异步相关光谱 (ASAP-2T2D-异步相关光谱)

仅 P 有光谱峰时,传统异步相关光谱也不能反映与分子间相互作用相关的峰强变化^[14]。通过向体系中引入具有独立光谱峰的虚拟物质 S,传统异步相关光谱解决了该问题。基于虚拟物质的传统异步相关光谱称为带有辅助交叉峰的异步相关光谱(ASAP-异步相关光谱)^[14]。借助 ASAP-异步相

关光谱的思想,将 S 引入到 2T2D-异步相关光谱中;基于虚拟物质的 2T2D-异步相关光谱命名为 ASAP-2T2D-异步相关光谱。以下,通过数学分析、模拟及实际体系实验对 ASAP-2T2D-异步相关光谱表征分子间相互作用的可靠性进行研究。

由于 S 的加入,式(3)转变为式(8)

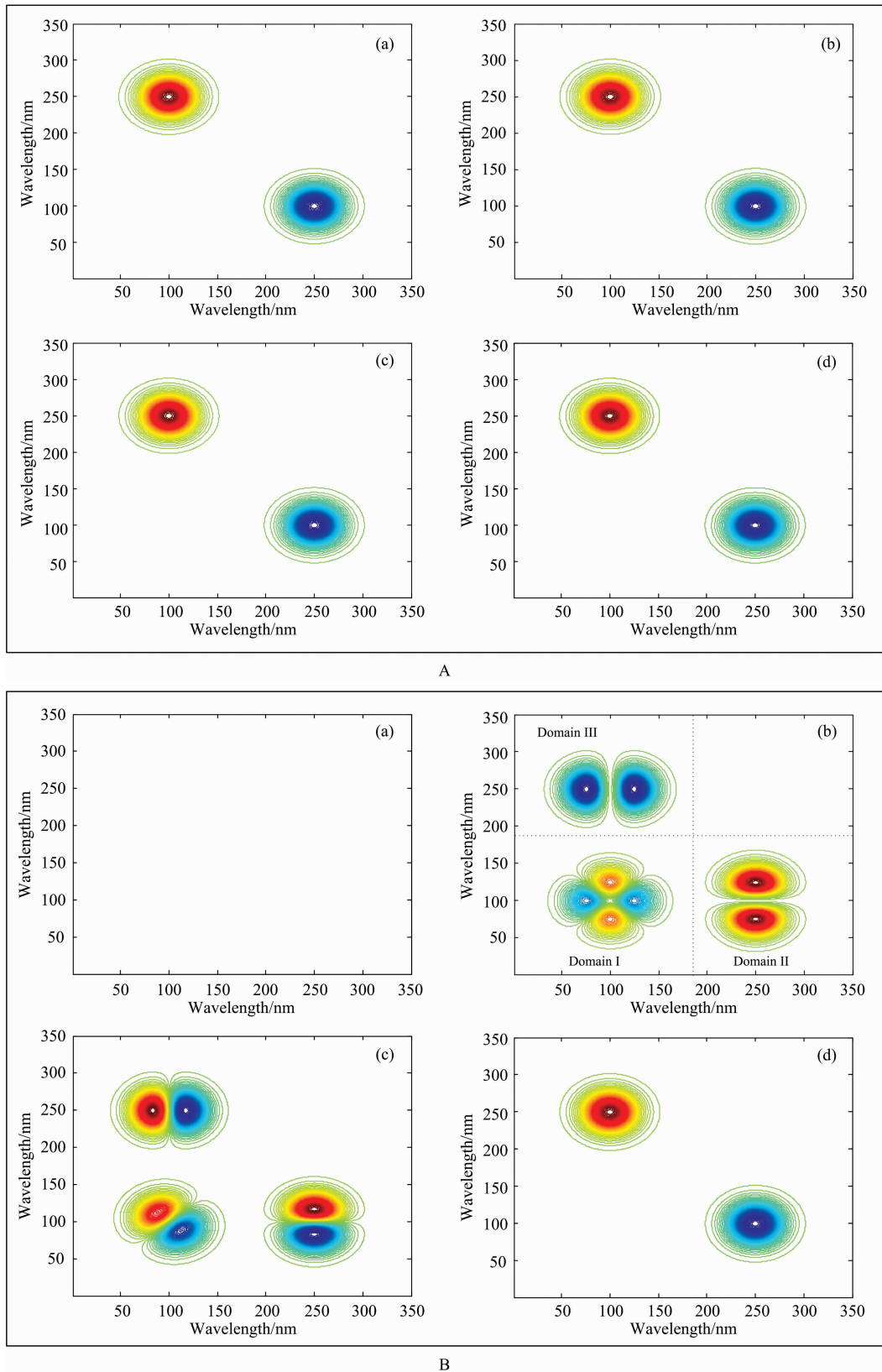


图 2 P 和 S 的浓度设置不满足式 (10) (A) 和满足式 (10) (B) 时, (A) 所列四种情况对应的 ASAP-2T2D-异步相关光谱
 Fig. 2 ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectra in the conditions listed in (A) when the concentrations of P and S do not satisfy the requirement of Eq. (10) (A) and do satisfy the requirement of Eq. (10) (B)

$$A(\nu) = f_P(\nu)c_P^{(init)} + [f_P(\nu) - f_P(\nu)]c_P^{(eq)} + f_S(\nu)c_S \quad (8)$$

其中 $f_S(\nu)$ 为光谱项, 用高斯函数描述[式(4)]; c_S 为 S 的浓度。

基于式(1)和式(8)可得

$$\Psi_{2T2D}(x, y) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 W_i$$

$$W_1 = [f_P(x)f_S(y) - f_P(y)f_S(x)] \cdot [c_{P-1}^{(init)}c_{S-2} - c_{S-1}c_{P-2}^{(init)}]$$

$$W_2 = [f_P(x)f_U(y) - f_P(y)f_U(x)] \cdot [c_{P-1}^{(init)}c_{U-2}^{(eq)} - c_{S-1}^{(init)}c_{U-2}^{(eq)}]$$

$$W_3 = [f_U(x)f_S(y) + f_P(y)f_S(x) - f_P(x)f_S(y) - f_U(y)f_S(x)] [c^{(eq)U-1}c_{S-2} - c_{S-1}c_{U-2}^{(eq)}] \quad (9)$$

当 P 和 Q 间不存在相互作用时, $c_{P-1}^{(init)}$ 和 $c_{U-2}^{(eq)}$ 为零, 则 $W_2 = 0$, $W_3 = 0$ 。这时 ASAP-2T2D-异步相关光谱还有一个非零项 W_1 , 因此 P 和 Q 间不存在相互作用时, ASAP-2T2D-异步相关光谱的强度并不为零, 表明 ASAQ-2T2D-异步相关光谱中存在与分子间相互作用无关的假峰。以下模拟体系实验表明, ASAP-2T2D-异步相关光谱的假峰对分子间相互作用的正确识别造成严重干扰。模拟体系中, 第一和第二个溶液中 S 的浓度分别设置为 7 和 3; S 的峰位、半高半宽和摩尔吸光系数分别设置为 250, 20 和 1。如图 2(A)所示, 当 P 和 Q 间不存在相互作用及 P 和 Q 间的相互作用使 P 的峰宽、峰位及峰强发生变化时, ASAP-2T2D-异步相关光谱都存在相同峰型的交叉峰, 表明 ASAP-2T2D-异步相关光谱不能正确表征分子间相互作用。

为正确表征分子间相互作用, ASAP-2T2D-异步相关光谱中的 W_1 项应该去除。根据 W_1 的表达式可得: 当 P 和 S 的浓度设置满足式 10 时 $W_1 = 0$ 。

$$c_{P-1}^{(init)}c_{S-2} - c_{S-1}c_{P-2}^{(init)} = 0 \quad (10)$$

如图 2(B)所示[根据式(10), 第一和第二个溶液中 S 的浓度分别设置为 2 和 8], 当 P 和 Q 间不存在相互作用时, ASAP-2T2D-异步相关光谱的强度为零[图 2B(a)]; 当 P 和 Q 间的相互作用使 P 的峰宽、峰位及峰强发生变化时, ASAP-2T2D-异步相关光谱中均出现明显的交叉峰[图 2B(b-d)]。以图 2B(b)为例, ASAP-2T2D-异步相关光谱可分为三个区: 一区的交叉峰即 2T2D-异步相关光谱中的交叉峰, 不能反映与分子间相互作用相关的峰强变化[图 2B(d)中一区的交叉峰强度为零]; 二区和三区的交叉峰为源于 S 的辅助交叉峰, 二者关于对角线呈反对称。图 2B(b-d)中辅助交叉峰的峰型各不相同, 表明按照式(10)设置 S 浓度时, ASAP-2T2D-异步相关光谱可反映 P 的峰位、峰宽及峰强变化。图 2(B)证实 ASAP-2T2D-异步相关光谱可同时满足性质 1 和 2, 是表征分子间相互作用的可靠方法。

基于以上结论, ASAP-2T2D-异步相关光谱进一步应用

于实际体系中分子间相互作用的表征。在前期工作中, 配置了四个溶液, 利用 ASAP-异步相关光谱对苯并-15-冠醚-5 (BC)与 Li^+ 之间的相互作用进行了研究^[14]。从四个溶液中选择前两个进行 ASAP-2T2D-异步相关光谱分析。根据式(10), S 的浓度分别设置为 0.41 和 0.30 mol · L⁻¹; S 的峰位、半高半宽和摩尔吸光系数分别设置为 1450, 10 和 1。如图 3 所示, BC/ Li^+ /CH₃OH 体系对应的 ASAP-2T2D-异步相关光谱的交叉峰峰型与 ASAP-异步相关光谱的交叉峰峰型完全相同^[14], 即一区中的交叉峰峰型表明 Li^+ 与 BC 之间的相互作用使 BC 特征峰的峰位发生了变化, 而二区和三区中的交叉峰左右两部分强度的绝对值不同(左右两部分强度的绝对值大小表现为等高线的圈数, 圈数越多, 绝对值越大), 表明 Li^+ 与 BC 之间的相互作用使 BC 特征峰的峰强也发生了变化。以上结果进一步证实了 ASAP-2T2D-异步相关光谱可正确表征分子间相互作用。

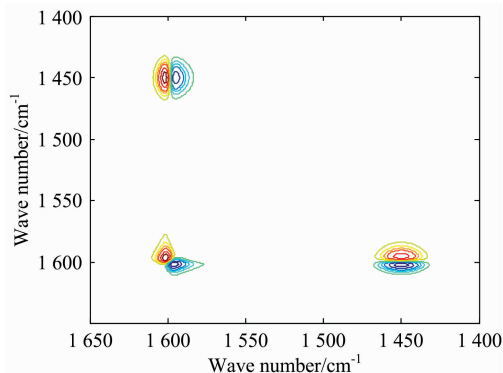


图 3 BC 和 S 浓度设置满足式(10)时, BC/ Li^+ /CH₃OH 体系对应的 ASAP-2T2D-异步相关光谱

Fig. 3 ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectrum of BC/ Li^+ /CH₃OH system when the concentrations of BC and S satisfy the requirement of Eq. (10)

3 结 论

对 2T2D-异步相关光谱应用于表征分子间相互作用的可行性进行了研究。当 P 有光谱峰, Q 没有光谱峰时, 数学分析表明 P 和 Q 的初始浓度需满足文中式(6)的要求, 否则 2T2D-异步相关光谱的强度恒为零。数学分析和模拟体系实验表明 2T2D-异步相关光谱只能反映与分子间相互作用相关的峰宽和峰位的变化, 而不能反映峰强的变化。针对此问题, 通过向体系中加入具有独立光谱峰和适合浓度的虚拟物质 S, 发展出 ASAP-2T2D-异步相关光谱。模拟体系实验表明 ASAP-2T2D-异步相关光谱可正确反映与分子间相互作用相关的峰宽、峰位及峰强变化, 是表征分子间相互作用的可靠方法。实际体系实验的结果进一步证实了此结论。

References

- [1] Jia H Y, Huang Z J, Fei Z F, et al. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5: 8193.
- [2] Mitsuhashi R, Suzuki T, Hosoya S, et al. Crystal Growth & Design, 2017, 17: 207.
- [3] Kolár M H, Hobza P. Chemical Reviews, 2016, 116: 5155.

- [4] Chen P Y, Zhang L, Zhu S G, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1131: 250.
- [5] Yim D B, Kim J E, Kim H I, et al. *Small*, 2018, 14: 1800026.
- [6] Kang M, Zhang P C, Cui H G, et al. *Macromolecules*, 2016, 49: 994.
- [7] WANG Yan, LÜ Da, GUO Ming, et al(王 燕, 吕 达, 郭 明, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(2): 494.
- [8] Alanazi A M, Abdelhameed A S, Bakheit A H, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 238: 3.
- [9] Yang F L, Yang X, Wu R Z, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 11386.
- [10] HAN Guo-cheng, SU Xiao-rui, HOU Jia-ting, et al(韩国成, 苏晓瑞, 侯嘉婷, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(12): 3958.
- [11] Wu Y Q, Zhang L P, Jung Y M, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 189: 291.
- [12] He A Q, Zeng X Z, Xu Y Z, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121: 7524.
- [13] Noda I. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1160: 471.
- [14] Li X P, He A Q, H K, et al. *RSC Advances*, 2015, 5: 87739.

Application of Two-Trace Two-Dimensional Asynchronous Correlation Spectroscopy in Characterizing Intermolecular Interactions: A Feasibility Study

LI Xiao-pei^{1*}, ZHANG Yong-jie², XUE Li-zhen¹

1. Instrumental Analysis Center, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

2. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

Abstract Two-trace two-dimensional (2T2D) asynchronous correlation spectroscopy is a new method of generating two-dimensional asynchronous correlation spectroscopy based on a pair of one-dimensional (1D) spectra. Compared with the conventional two-dimensional asynchronous correlation spectroscopy where at least three 1D spectra are needed, 2T2D asynchronous correlation spectroscopy makes the experiment easier, and is a better method for the expensive samples. In the present paper, the feasibility of using 2T2D asynchronous correlation spectroscopy to characterize intermolecular interactions was explored. Firstly, a model system containing two solutes P and Q were set up. P possessed a characteristic peak, and Q had no characteristic peaks. The mathematical analysis demonstrated that the intensity of 2T2D asynchronous correlation spectra was always zero when the initial concentrations of P and Q were set incorrectly. Furthermore, the variations of the absorptivity induced by intermolecular interactions could not be discerned by 2T2D-asynchronous correlation spectra. Therefore, incorrect results may be obtained when 2T2D asynchronous correlation spectroscopy is adopted to characterize intermolecular interactions. In order to develop 2T2D asynchronous correlation spectroscopy into a reliable method for characterizing intermolecular interactions, the setting method of the initial concentrations of P and Q in the 2T2D asynchronous correlation spectroscopy was first studied. The case that the intensity of 2T2D asynchronous correlation spectra was always zero induced by incorrectly setting the initial concentrations of P and Q could be avoided when the initial concentrations of P and Q satisfied the requirement of Eq. (6) in the text. On this basis, the 2T2D-asynchronous correlation spectroscopy with auxiliary cross peaks (ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectroscopy) was developed by introducing a virtual substance S with an isolated peak and proper concentration into the research system to solve the problem that 2T2D-asynchronous correlation spectra could not reflect the variations of the absorptivity induced by intermolecular interactions. The results of computer simulation experiments demonstrated that the ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectra could correctly reflect the variation of the peak position, bandwidth and absorptivity indicating that the ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectroscopy was a reliable method for characterizing intermolecular interactions. Finally, the ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectroscopy was adopted to characterize the intermolecular interaction between Li⁺ and benzo-15-crown-5 (BC). The results demonstrated that the variation of the peak position and absorptivity of the characteristic peak of BC could be reflected by the ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectrum. These results further confirmed that the ASAP-2T2D-asynchronous correlation spectroscopy could correctly characterize intermolecular interactions.

Keywords Intermolecular interactions; 2T2D-asynchronous correlation spectroscopy; Auxiliary cross peaks

* Corresponding author

(Received Mar. 27, 2019; accepted Jul. 18, 2019)