

当金属 $\left(-\text{I}_2-\text{Sn}-\text{I}-\right)$ 锡上连有不同基团
 $\begin{array}{c} | \\ \text{X} \end{array}$

X 时, 上述两者之间的变化关系依然吻合。实验结果, 仅卤素取代系列中, I 取代物例外, 即 Cl、Br 取代物 R_f 值、 λ_{max} 变化关系依然一致。图4这可能是由于 $\text{Sn} \rightarrow \text{I}$ 键中, I 的诱导效应和共轭效应竞争的结果, 使受原子核较小束缚力的孤对电子向 Sn 原子上转移程度要大于 Br 取代物。通过 Sn 原子作用, 减小了 B 带电子跃迁能, λ_{max} 表现出红移。

在含 N 和含 S 化合物中, R_f 值 λ_{max} 值变化关系也一致: $R_f(-\text{NO}_2 \ 0.61 < -\text{NO}_3 \ 0.69 < -\text{N}_3 \ 0.76)$ 和 $\lambda_{\text{max}}(-\text{NO}_2 \ 358 < -\text{NO}_3 \ 360 < -\text{N}_3 \ 364)$ 。以及 $R_f(-\text{Sph} \ 0.56 < -\text{SCN} \ 0.62 < -\text{SCNMe} \ 0.71)$ 和 $\lambda_{\text{max}}(-\text{Sph} \ 337 < -\text{SCN} \ 350 < -\text{SCNMe} \ 355)$ 。

参 考 文 献

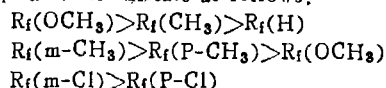
- (1) 王序昆、刘向阳、张正之、梁树森, 化学学报, 45(10), 938 (1987)。
- (2) P. Davidhova, J. Gasparic, J. Chromatogr., 410, 53(1987)。
- (3) 黄以辉等, 色谱, 2(1), 49 (1985)。
- (4) Robert C. Weast, "Handbook of Chemistry

- and Physics," The Chemical Rubber Co. Fifty-first Edition Cleveland, P E71, 1970.
- (5) 姚新生等, "有机化合物波谱分析", 人民卫生出版社, 北京, P. 33, 1981。
 - (6) 李松兰、杨学谨等, 高等学校化学学报, 11(4), 25(1990)。
 - (7) D. H. Williams et al., "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", Third edition McGraw-Hill Book Company (UK) limited London. Now York, P.24, 1984。

(收稿日期: 1988年11月26日)

Studies on the Relationship between Partition Thin-Layer Chromatography and Ultra-Violet Spectroscopy for Fe-Sn-Fe Tri-nuclears Organometallic Compounds
 Li Singlan, Yang Niejun, Sun Hualin, Sun Cheng Dept. of Chemistry, Nankai University, Tianjin Wang Nukun Liu Xiangyang Institute of Element-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin

A series of Fe-Sn-Fe tri-nuclears organometallic compounds have been separated by partition thin-layer chromatography using liquid paraffin as stationary phase. The results show that increasing the electron donating ability of the substituting groups on the aromatic rings will cause the R_f values to increase as follows:



increasing the negative induction effect of the substituted groups on the metal Sn also lead the R_f to increase. The λ_{max} values in the B band of Ultra-Violet Spectroscopy change with the same rule as the results obtained by partition thin-layer Chromatography as well.

吡啶、苯系物和季碳原子的有效碳数贡献研究

蒋筱筠 曾宪谋 顾以健

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

在气相色谱 (GC) 中, FID 对绝大多数有机化合物都有很灵敏的响应, 且响应大小和有机物的有效碳含量有关⁽¹⁾。七十年代初, Clementi⁽²⁾等证明了含 N、O、S 的茂杂环衍生物的有效碳数 (N_e) 比分子中实际碳原子数减少了一个单位; 至今对六员杂环衍生物的有效碳数 (N_e) 作了探讨, 未见报道, 本文对吡啶衍生物的有效碳数作了探讨, 为用 N_e 近似计算吡啶衍生物在 FID 上的相对

响应值提供了方便。

实 验 部 分

仪器 SP-103 型气相色谱仪, 岛津 C-RIA 微处理机, 氢焰检测器, SE-30/102 白色担体, 10%, 2m × 3mm, I.D., 不锈钢柱; 柱温见表 2; 载气 N_2 , 48ml/min; 燃气 H_2 , 45ml/min; 空气 450ml/min。

试剂 除表 2 中 4, 5, 14—22, 24—27 由吡啶金属络合物新反应^[3]合成外, 其余为商品试剂。

测定方法 称取一定量待测物和基准物, 加入适量挥发度较小的溶剂 (如四氢呋喃), 混合摇匀, 在上述 GC 条件下测定待测物和基准物峰面积, 计算待测物的 N_{ci} ; 吡

啉基 (, , ) 或表示为 α -, β -,

γ -) 的 N_c 为所测吡啶衍生物的总 N_c 减去取代基的 N_c 之差值。

表 1 吡啶及吡啉基(α -, β -, γ -)的 N_c 测定结果

测定物	基准物	柱温 ($^{\circ}\text{C}$)	Nc 测定结果						σ
			1	2	3	4	5	平均	
α -吡啉基	正十二烷	150	3.60	3.58	3.61	3.57	/	3.59	0.016
β -吡啉基	正十三烷	200	3.69	3.67	3.70	3.70	/	3.69	0.012
γ -吡啉基	正十二烷	150	3.80	3.76	3.84	3.78	3.79	3.79	0.027
吡啉	正十一烷	150	4.00	3.98	3.99	4.2	/	4.00	0.015

注 α -, β -, γ -吡啉基分别选用 α -乙基吡啉, 菸酸乙酯和 γ -丁基吡啉。

$$f_{wi} = N \cdot \frac{M_i}{N_{ci}} \quad (2)$$

按 (1), (2) 式近似计算了 20 多种吡啶衍生物的相对重量校正因子 (f_{wi}) 在上述 GC 条件下实际测定了它们的相对重量校正因子 ($f_{w\text{测}}$), 二者偏差一般小于 4%。见表 2。

表 1 数据表明: 吡啉的 N_c 为 4.00, 这个结果与 Clementi 等测定茂杂环化合物所得结果相似, 吡啉基 (α -, β -, γ -) 的 N_c 均小于吡啉的 N_c , 且大小随取代位置的不同而异, 它们分别为 α -, 3.59; β -, 3.69; γ -, 3.79。

在比较吡啉苯基衍生物的 f_{wi} 计和 $f_{w\text{测}}$ 时发现, 取苯基的 N_c 为 5.3 比取 6 时, f_{wi} 计更接近于 $f_{w\text{测}}$; 这个结果与 Perkins^[5] 等提出的芳烃的 N_c 与同碳数烷烃 N_c 相同的结果不一致; 以苯基的 N_c 为 5.3 和 6 分别计算一些苯系物的 f_{wi} 计, 与文献上发表的这些化合物的

结果与讨论

对待测物质的有效碳数 (N_{ci}), 根据下列公式^[4]计算:

$$\begin{aligned} N_{ci} &= N_{cs} \cdot \frac{A_i \cdot W_s \cdot M_i}{A_s \cdot W_i \cdot M_s} \\ &= N \cdot \frac{A_i \cdot W_s \cdot M_i}{A_s \cdot W_i} \quad (1) \end{aligned}$$

式中 N_{cs} 为基准物的 N_c ; A, W, M 分别为峰面积, 样品重量和分子量; 角注 i 为待测物, S 为基准物; $N = N_{cs}/M_s$ 。所得结果列于表 1 中。组分 i 的相对重量校正因子 (f_{wi}) 与 N_{ci} 有如下关系:

$f_{w\text{测}}$ 比较, 证明苯的 N_c 为 6, 苯基的 N_c 为 5.3。见表 3。

Clementi 等认为叔丁基中季碳原子在火焰中不可能产生有效化学电离, 即季碳原子对 N_c 的贡献为 0; 我们在比较了叔丁基化合物的 f_{wi} 计和 $f_{w\text{测}}$ 后发现, 取季碳贡献为 1, 二者比较接近, 取为 0 相差却很大。见表 4。

根据上述数据我们估计, 吡啉 N_c 为 4.00 可想象为一个碳原子与氮原子在火焰中形成了某种结合, 不提供有效离子。吡啉基的 N_c 比 4 小, 暗示氮原子以一定概率有可能占用邻近的两个碳原子。而苯基的 N_c 比苯的小, 推测有含两个碳原子的离子产生的信号 (相当于一个 CHO^+), 因是比较数据时偶然发现, 需作更多的实验验证。至于叔丁基中季碳原子对的 N_c 贡献, 由表 4 看明显是 1 而不是 0。叔丁基虽系稳定离子, 但因碳—碳键间的键能 ($345.83 \times 10^3 \text{ J/mol}$) 比碳—氢键

表 2

一些吡啶衍生物在FID上的相对重量校正因子

No	化 合 物	No	基 准 物	柱温(℃)	f _w 测	f _w 计	相对偏差 (%)
1	吡啶	4.00	正十一烷	150	1.40	1.40	0
2	α-甲基吡啶	4.59	正十二烷	150	1.46	1.44	1.4
3	α-乙基吡啶	5.59	正十二烷	150	1.36	1.36	0
4	α-(1,3-二甲基丁基)吡啶	9.59	正十二烷	160	1.17	1.21	-3.1
5	α-环己基吡啶	9.59	正十二烷	200	1.22	1.19	2.5
6	α-苯基吡啶	8.89	正十五烷	180	1.30	1.24	4.6
7	α,α-联吡啶	7.18	正十五烷	200	1.47	1.54	-4.8
8	β-甲基吡啶	4.69	正十二烷	150	1.35	1.39	-3.0
6	β-乙酰基吡啶	4.69	正十五烷	170	1.95	1.83	6.1
10	菸酸乙酯	5.19	正十三烷	200	2.07	2.07	0
11	β-苯基吡啶	8.99	正十五烷	180	1.20	1.22	-1.7
12	γ-甲基吡啶	4.79	正十二烷	150	1.36	1.38	-1.5
13	γ-乙基吡啶	5.79	正十二烷	180	1.36	1.31	3.7
14	γ-丙基吡啶	6.79	正十二烷	150	1.25	1.27	-1.6
15	γ-丁基吡啶	7.79	正十二烷	150	1.23	1.23	0
16	γ-叔丁基吡啶	7.79	正十三烷	200	1.23	1.33	0
17	γ-异丁基吡啶	7.79	正十三烷	180	1.25	1.23	1.6
18	γ-仲丁基吡啶	7.79	正十三烷	200	1.25	1.23	1.6
19	γ-(4-甲基戊基)吡啶	9.79	正十三烷	180	1.21	1.18	2.5
20	γ-(1-乙基丁基)吡啶	9.79	正十三烷	200	1.21	1.18	2.5
21	γ-仲戊基吡啶	8.79	正十三烷	180	1.18	1.20	-1.7
22	γ-环己基吡啶	9.79	正十五烷	200	1.18	1.17	0.8
23	γ,γ-联吡啶	7.58	正十四烷	180	1.43	1.46	-2.1
24	α-(γ-吡啶基)环己醇	9.19	正十七烷	200	1.38	1.32	4.3
25	1-(γ-吡啶基)苯乙醇-1	10.84	正十七烷	200	1.29	1.30	-0.8
26	α-(γ-吡啶基)环庚醇	10.19	正十七烷	200	1.34	1.29	3.7
27	γ-(α-苯乙基)吡啶	11.09	正十七烷	220	1.16	1.17	-0.9
28	γ-苯基吡啶	9.09	正十五烷	180	1.25	1.21	3.2

表 3

苯基吡啶衍生物和某些烷基苯在FID上的相对重量校正因子

No.	化 合 物	基 准 物	N _{C1}	N _{C2}	f _w 测	f _w 计 (按 N _{C1} 计)	差 值	f _w 计 (按 N _{C2} 计)	差 值
1	α-苯基吡啶	正十五烷	8.89	9.59	1.30	1.24	0.06	1.15	0.15
2	β-苯基吡啶	正十五烷	8.99	9.69	1.20	1.22	-0.02	1.14	0.06
3	γ-苯基吡啶	正十五烷	9.09	9.79	1.25	1.21	0.04	1.12	0.13
4	γ-(α-苯乙基)吡啶	正十七烷	11.09	11.79	1.16	1.17	-0.01	1.10	0.06
5	苯	正庚烷	6.00	6.00	0.89	0.91	-0.02	0.91	-0.02
6	苯	对二甲苯	6.00	6.00	0.87	0.90	0.03	0.98	0.11
7	乙苯	苯	7.30	8.00	1.09	1.12	0.03	1.02	0.07
8	异丙苯	正庚烷	8.30	9.00	1.03	1.01	0.02	0.93	0.10
9	正丁苯	正庚烷	9.30	10.00	1.02	1.01	0.01	0.94	0.08
10	正丁苯	苯	9.30	10.00	1.14	1.11	0.03	1.03	0.08
11	1-甲基3-乙基苯	正庚烷	8.30	9.00	0.99	1.01	-0.02	0.93	0.06

注 1. N_{C1}表示苯基的N_C为5.3, N_{C2}表示为6, 2. No. 4 以前的f_w测为本工作测定, 其余为文献值[6]。

间的键能 ($409.47 \times 10^3 \text{ J/mol}$) 还小, 所以季碳原子在火焰中能产生有效化学电离。

有机化合物在火焰中的电离过程是很复杂的, 影响因素除电子云分布(影响键能),

表 4

一些带叔丁基的化合物在FID上的相对重量校正因子

No.	化 合 物	基准物	Nc		fw 测	fw 计			
			季碳为 0	季碳为 1		季碳为 0	相对差(%)	季碳为 1	相对差(%)
1	γ-叔丁基吡啶	正十三烷	6.79	7.79	1.25*	1.41	-14.63	1.23	0
2	叔丁醇	正庚烷	2.75	3.75	1.35	1.83	-39.26	1.38	-2.22
3	叔丁醇	苯	2.75	3.75	1.52	2.07	-36.18	1.52	0
4	叔丁苯	苯	8.30	9.30	1.10	1.24	-12.73	1.11	-0.91
5	叔丁苯	正庚烷	8.30	9.30	0.93	1.15	-17.55	1.02	-4.08

注: *为本工作测定(fw测), 其余为文献值(6)。

还有裂解产物的稳定性; 除热力学因素, 还可能有力学因素。所以仅有限信息不易找出唯一解释。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所, 《气相色谱法》, 科学出版社, p. 101, 1972.
- [2] S. Clementi, G. Savelli and M. Vergoni, *Chromatographia*, 5, 413 (1972).
- [3] 黄耀曾等主编, 《金属有机化学进展》, 化学工业出版社, p.304, 1987.
- [4] 孙传经, 《气相色谱分析原理与技术》, 化学工业出版社, p. 294, 1979.
- [5] G. Perkins, Jr, G. M. Rouayheb, L. D. Lively and W. C. Hamilton, in "Gas Chromatography" Ed. by N. Brenner, J. E. Callen and M. D. Weiss, Academic Press, New York, p. 239, 1962.

[6] 吉林化学工业公司研究院, 《气相色谱实用手册》, 化学工业出版社, p.425, 1990.

(收稿日期: 1938年12月20日)

Contribution of Pyridyl, Phenyl and Quaternary Carbon Structure to the Effective Carbon Number
Jiang Xiaoyun, Zeng Xianmou and Gu Yijian
Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica

The effective carbon numbers (ECN) in the condition of gas chromatography with flame ionization detector contributed from pyridine and α-, β- and γ-pyridyl groups were determined, which were 4.00, 3.59, 3.69, 3.79 respectively. The relative Weight correction factors for more than twenty pyridine derivatives were approximately calculated. A brief discussion about the determined values mentioned above and the contribution of phenyl group and quaternary carbon atom to the ECN is given.

气相色谱法测定非极性(弱极性)溶质在 盐十环丁砜溶液中的无限稀释活度系数*

白同春 卢锦梭 周西顺

(河南师范大学化学系, 新乡, 453002)

以往, 气相色谱法测定溶质的无限稀释热力学参数主要集中于单组分溶剂或混合非电解质溶剂为固定液的体系^(1,2,3,4)。对于非水电解质溶液为固定液的体系则很少涉及。本文将气相色谱法推广用于测定非极性、弱极性非电解质溶质在盐(NaI, KI, KCNS)十环丁砜溶液中的无限稀释活度系数 γ_1^∞ 。

气相色谱法测 γ_1^∞ 的基本原理

气相色谱法通过测定溶质的比保留体积 V_R 求 γ_1^∞ 。

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273.2R}{M_L \cdot V_R \cdot p_1^0} + \frac{P_0}{jRT} (2B_{12} - V_1^\infty) -$$

* 国家自然科学基金资助项目。