$\Delta(T_n; W^{(\alpha)}(C_M, \alpha, 1); x)$ $0 < \alpha < 1$

$$n^{-\frac{1+\alpha}{2}} \quad \frac{2^{\alpha-1}\Gamma\left(\frac{\alpha+2}{2}\right)}{(1+\alpha)\sqrt{\pi}}(2x(1-Cx))^{\frac{1+\alpha}{2}}$$

$\Delta(T_n; \alpha; q; x)$ q 是奇数，$0 < \alpha < 1$

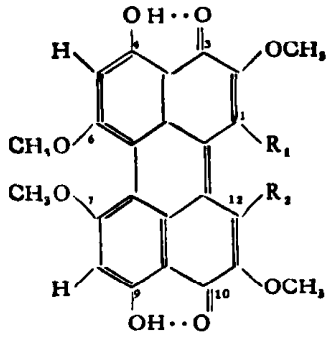
$$n^{-\frac{\alpha+q}{2}} \quad \frac{2^{\alpha-1}\Gamma\left(\frac{q+\alpha+1}{2}\right)}{(1+\alpha)_q\sqrt{\pi}}(2x(1-Cx))^{\frac{\alpha+q}{2}}$$

徐吉华

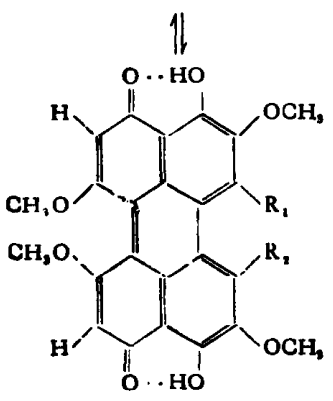
（湖北大学数学系，武汉）

溶液中竹红菌甲素的结构异构化*

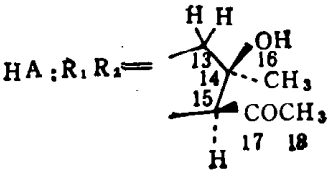
竹红菌甲素（简称 HA）是一种新发现的苝醌衍生物，其结构之一已被确定为 HAb[1]。在 HA 的 ^{1}H NMR 中酚羟基质子的化学位移为 16ppm 左右，母环上质子化学位移在 6.6ppm左右，介于芳香型质子和醌型质子，如 6.88 和6.13ppm[2] 之间，这是HA 在溶液中存在 $a \rightleftharpoons b$ 平衡的 ^{1}H NMR 证据。

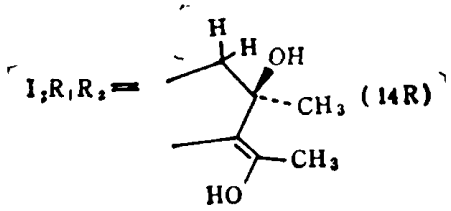


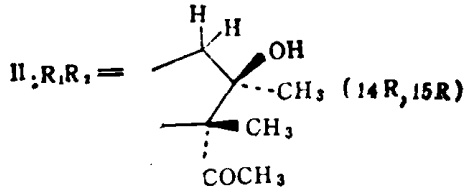
a



b







用不同溶剂重结晶一次或二次的 HA 作 ^{1}H NMR。见表 1，标号为 I 的那组峰不受重结晶次数和重结晶所用溶剂的影响，所以这组峰不是杂质峰，可能是 HA 的互变异构

* 国家自然科学基金资助项目。

表1 HA、I和II的 ^1H NMR

位 置	异构体	化学位移和偶合常数	
		实验A	实验C
2-OCH_3	HA	4.11 S	4.11 S
	I	4.31 S	4.31 S
	II		4.27 S
4-OH	HA	15.96 S	
	I	16.31 S	
	II		
5-H	HA	6.57 S	6.57 S
	I	a	a
	II		a
6-OCH_3	HA	4.08 S	4.08 S
	I	4.22 S	4.22 S
	II		4.18 S
7-OCH_3	HA	4.08 S	4.08 S
	I	4.22 S	4.22 S
	II		4.18 S
8-H	HA	6.56	6.56 S
	I	a	a
	II		a
9-OH	HA	15.92 S	
	I	16.11 S	
	II		
11-OCH_3	HA	4.11 S	4.11 S
	I	4.31 S	4.31 S
	II		4.27 S
13-H_2	HA	3.52(H_A), 2.64(H_B), J_{AB} = 12	3.52(H_A), 2.64(H_B), J_{AB} = 12
	I	3.83(H_A), 2.64(H_B), J_{AB} = 12	3.83(H_A), 2.64(H_B), J_{AB} = 12
	II		3.68(H_A), 2.35(H_B), J_{AB} = 13
14-OH	HA	1.64 S	
	I	a	
	II		
15-H	HA	3.45 S	3.45 S
	I 17-OH	6.08 S	
	II		3.71 S
16-H_2	HA	1.70 S	1.70 S
	I	a	a
	II		1.78 S
18-H_3	HA	1.89 S	1.89 S
	I	a	a
	II		1.83 S

注：a代表由于与HA的相应大峰重迭或形成肩峰难于分辨，S表示单峰．实验B除羟基峰消失外，其它和实验A相同．溶剂为 $CDCl_3$．

体 I 的峰.

实验 A，用苯-石油醚重结晶的 HA 作 ^1H NMR，浓度为 0.03mol/l. 实验 B，向实验 A 样品管中加入一滴浓盐酸，摇荡后马上测 ^1H NMR. 实验 C，实验 B 的样品置于冰箱中 12h 后再测 ^1H NMR. 见表，在实验 C 溶液中除 HA 和少量的 I 外，还产生了一个新化合物 II，HA、I 和 II 的比例根据甲氧基峰面积比估算为 83%、6% 和 11%，按 $HA \rightleftharpoons I \rightleftharpoons II$ 达到平衡.

从丙酮重结晶的 HA 的 ^1H NMR 能观察到少量 II，这说明在用丙酮重结晶 HA 时，有少量 HA 转变为 II.

参 考 文 献

[1] Chen Weishin, Chen Yuanteng et al., *Liebigs Ann. Chem.*, 1981, 1880.

[2] Lousberg, R. J. J. Ch., Weiss, U. et al., *J. Chem. Soc.(C)*, 1970, 2152.

赵开弘　蒋丽金　孙贤育

(中国科学院感光化学研究所，北京)

甲醇羰基化的微球型高聚物配位的铑催化剂的研究

在我们以前所报道的有关甲醇羰基化的高聚物配位的铑催化剂中，其配体为交联的或非交联的2-乙烯吡啶与其它烯类单体的共聚物.在此则报道 2-乙烯吡啶与交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚的高度交联微球型高聚物配体制成的铑催化剂的催化活性. 配体是以溶液聚合法制得，其比表面积为 $30m^2 \cdot g^{-1}$，N/O = 45/54 (原子比)，即交联度在 20%以上. 催化剂是以四羰基二氯二铑与悬浮于甲醇中的配体配位后，加入四苯硼钠除去氯离子而制得.

催化剂的红外光谱表明在 $2000cm^{-1}(s)$ 和 $2080cm^{-1}(s)$ 处有二个末端羰基的特征吸收峰，即铑以顺二羰基铑的形态与配体配位. 催化剂的 X-射线光电子能谱表明 N_{1s} 的结合能由配体的 398.2eV 增加到 399.5eV，相应地 O_{1s} 的结合能则由 532.0eV 增加到532.6 eV. 这表明在催化剂中顺二羰基铑与配体中的N和O配位，形成 $[Rh(CO)_2(N—N)]^+$ 和 $[Rh(CO)_2(N—O)]^+$ 二种结构状态.

甲醇羰基化反应是以甲醇/碘甲烷 = 6.4/1(mol比) 在 P_{CO} 为 $20kg \cdot cm^{-2}$(初压) 和 135℃ 下进行. 乙酸甲酯为主要产物，随反应时间的延长 (3h) 而增加，其收率可达 92%(催化剂中铑含量为 2.81%)，其余为少量乙酸. 乙酸甲酯的收率并不一定随催化剂中铑含量的增加而增加，当铑含量超过约 3% 时，其收率反而迅速下降，而少量的乙酸的收率却没有明显的变化. 对于这种现象，我们认为与催化剂中 N/Rh 和 O/Rh (原子比) 有关. 当铑含量过高时，由于与N和O配位，致使催化剂表面的自由N和O相对地减少，不利于催化剂在极性反应介质中的溶涨，从而影响了催化反应中的传质过程.

陈予英　苏天升　袁国卿　陈荣耀

(中国科学院化学研究所，北京)