3．若添加物与原光敏剂或电子传递剂形成新的络合物时可能改变它们的氧化还原电位，使向有利方向变化。

4．添加物的存在可以促进光敏催化体系中一些活性基质的生成和再生。

5．添加物还可以作为多质子或多羟离子载体而起作用。

基于这些设想，我们选择并合成了1,2,4,5-四甲基-3,6-二吡啶基-六氢-1,2,4,5-四嗪(简称TA)的三种异构体。研究了它们的物理、化学性能。考察了它们在多种光还原水产H_2催化体系中的作用。实验结果表明，3-TA和4-TA是一类有效的光产H_2催化体系添加剂，将其用于以RuB_3^{2+}络合物为光敏剂，以RhB_3^{3+}络合物或MV^{2+}为电子传递剂，和以前黄素、吡啶橙等有机色素为光敏剂，以MV^{2+}为电子传递剂的光还原水催化体系，都能明显提高产H_2效率。其中4-TA能将$RhCl_3$体系的最大产H_2速度和总产H_2量分别提高90%和56%，在其它体系中产H_2速度和总量亦能提高20—40%。初步考察了TA在一些体系中的作用机理。在中性pH的RuB_3^{2+}-RhB_3^{3+}体系中，TA主要是作为配位体，通过生成混合配位络合物等活性基质，促进电子传递物Rh络合物的电荷转移反应循环，而在pH为5的RuB_3^{2+}-MV^{2+}体系中以及有机色素-MV^{2+}等体系中，TA除了可促进MV^+生成速度以外，还初步观察到有促进暗放H_2的作用。上述研究结果支持并丰富了关于选择添加剂提高还原水反应产H_2效率的设想。

导师：顾长立　顾婉贞　王复东

直链烷烃、环烷、烷基苯保留指数的双柱换算

戴朝政

（中国科学院大连化学物理研究所）

本文以用最少的系数获取大量的、准确的色谱保留指数为目的。用鲨鱼烷固定相上的保留指数为基准，根据统计热力学原理，取用液体均一位势模型，考虑到分子构型的影响，求出了直链烷烃、环烷、烷基苯保留指数双柱换算公式。

$$I = I' + A_{烷}(100M - I') + \sum_i B_{mi} \cdot mi + \sum_j Ce_j \cdot ej + \cdots\cdots$$

$$I = I_G + A(I' - I_G') + BN$$

$$I = I_{苯} + A(I' - I'_{苯}) + BN + C'W$$

以鲨鱼烷固定相上的保留指数为基准(I')，用第一式换算出在27种固定相上，柱温在20—190°C之间直链烷烃的保留指数1914个。其中809个中的90%与文献值偏差不大于2.0 i.u.，用第二式换算出7种固定相上，柱温25～130℃下环烷的保留指数351个。其中有文献数据的244个中，82%与文献值偏差不大于3.0.i.u.，利用第二式与第三式换算出在7种固定相上，柱温在70—100℃内237个烷基苯的保留指数。其中82%的计算值与实验值的偏差不大于3.0 i.u.。说明了采用保留指数双柱换算是获取大量准确的色谱保留指数切合实际的方法。

本文应用统计热力学单分子层模型导出了气-固色谱保留指数公式。通过理论分析，进一步推断气-固色谱以及气-液色谱与气-固色谱之间也存在着气-液色谱形式上相同保留指数双柱换算规律。

仍以鲨鱼烷固定相上的保留指数为基准，通过双柱换算公式换算出54种直链烷烃在十八烷基键合相柱上，柱温70℃时的保留指数。其中能与实验相比较的19个计算值中，84.2%的计算值与实验值偏差不大于1.9i.u.，平均偏差为0.8i.u.。利用保留指数双柱换算公式计算出来的11种烷基苯在十八烷基键合相柱上的保留指数数据22个中，95.5%的计算值与实验值偏差不大于1.8 i.u.，平均偏差为0.8 i.u.。初步证实了上述推断。

本文还列举了采用保留指数双柱换算法，对重整油样品作的色谱在线定性、定量分析实例。

导师：卢佩章 李浩春

$Nd(OR)_{3-n}Cl_n$–$AlEt_3$二元催化体系对共轭双烯的聚合及微观结构和诱导效应指数的关系

单 成 基

（中国科学院长春应用化学研究所）

本文首先对 *d*-及 *f*-区过渡金属的烷氧基化合物用于定向聚合作了简单的回顾。基于一般 *d*-区过渡金属（特别是钛）的烷氧基型 Ziegler-Natta 催化剂已经有了较充分的研究，其中包括Natta 等在1964年发表的较系统的工作。但是对于 *f*-区的相应催化剂、研究得却很少，直到1974年才有活性和定向性都很好的以甲氧基铀为基础的三元催化剂的报导。

为了寻求新催化体系，简化已有催化体系的组成，研究过渡金属原子上取代基对共轭双烯的聚合行为及对所得聚合物微观结构的影响，合成了迄今未见报导的烷氧基氯化钕二元催化剂$Nd(OR)_{3-n}Cl_n$-$AlEt_3$（其中：R = Pr^i、Bu^n、Bu^i、Bu^s、Bu^t、Am^n、Am^i、Am^s、Am^t；$n=0,1,2,3$），进而通过一系列的基本实验，从多方面考查了该催化体系对共轭双烯的聚合规律并发现：

1．该催化体系的聚合速度对单体及催化剂浓度均为一级反应。

2．R的不同异构体能使聚合速度按如下次序递降：$R^n \geqslant R^i > R^s > R^t$；但对所得聚合物的微观结构没有影响。

3．改变 *n* 值，能对聚合行为，聚合物的组成及结构产生重要的影响。当 *n* 依次由 0 → 2 增加时，聚合速度依次迅速增大，分子量也迅速变大，分子量分布曲线的峰值朝分子量的方向移动（均聚和戊/丁共聚皆如此）。在丁二烯和异戊二烯的配比相同时，*n* 增加，共聚物中异戊二烯链节含量增加。研究结果表明：在配位聚合中、催化剂中心金属原子上的阳电荷的增大、有利于共轭双键上电子云密度较大的单体（如异戊二烯）