A SZERVETLEN TELITETLEN GYŰRŰS VEGYÜLETEK ELEKTRONSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA

Doktori disszertáció

VETÉSSY ZSUZSANNA
okl. vegyész

Készült
a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai
Kémiai Intézetében
SZEGED
1969

JATE KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
Folyóiratok
Szeged
Diss. B 646
József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára
SZEGED

Tartalomjegyzék

Bevezetés 1

I. A gyürüs foszfor-nitrid-, szilazán- és kén-nitrid-származékok szerkezetéről és kémiájáról 4

1. A foszfor-nitrid-vegyületek 4

A foszfor-nitrid-vegyületek, mint Lewis-féle bázisok 6

A gyürüs trimer foszfor-nitridek nukleofil szubsztituciója 13

2. A gyürüs szilazánok 14

3. A gyürüs kén-nitrogén-halogén-vegyületek 18

II. Kisérleti rész 20

1. A vizsgált vegyületek előállitása 20

2. Az oldószerek tisztitása 33

3. Ultraibolya abszorpciós spektrumok felvétele 35

4. Infravörös spektroszkópiai mérések 37

III. Kisérleti eredmények 38

1. Ultraibolya abszorpciós spektroszkópiai mérések 38

Kiegészitések a foszfor-nitrid-halogenidek vizsgálatához 38

A trimer foszfor-nitrid-amino- és -dimetil-amino--származékok vizsgálata 43

A gyürüs szilazánok vizsgálata 44

A tritiazil-klorid abszorpciója 47

2. Infravörös abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok 47

A vizsgált vegyületek tisztaságának ellenőrzése és azonositása 47

Sávintenzitás meghatározása 49

IV. A kisérleti eredmények értékelése 51

1. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok 51

A foszfor-nitrid-származékok vizsgálata 51

A gyürüs szilazánok spektrumának értelmezése 57

A tritiazil-klorid abszorpciója 62

2. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok 63

A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán abszorpciós sávjainak értelmezése 63

A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán sáv-intenzitásának vizsgálata 65

Összefoglalás 67

Irodalom 69

Táblázatok 72

B e v e z e t é s

A szénatomot nem tartalmazó telitetlen hattagu gyürüs vegyületeket - a szénatomot tartalmazó aromás vegyületekkel szemben - a klasszikus vegyértékkötési képletek alapján, gyakran mint a „pszeudoaromás" szerkezet képviselőit emliti a szakirodalom. Az ilyen összehasonlitások érdekesek és vizsgálatokra serkentenek, de kérdés, hogy mennyiben közelitik meg az igazságot. Ezeknek a vegyületeknek pszeudoaromás, illetve aromás jellege vitás, igy elméleti és gyakorlati szempontból is érdekesnek látszott a szervetlen gyürüs vegyületek elektronszerkezetének vizsgálata.

Vizsgálataink során azokat a heterociklusos telitetlen vegyületeket tanulmányoztuk, amelyek azonos tipusu kötésekből épültek fel és a gyürüt alkotó különböző atomokat alternálva tartalmazzák.

A szervetlen gyürüs vegyületeknek ugyanis két nagy csoportját különböztetjük meg: a telitett és telitetlen vegyületeket. A telitetlen gyürüs vegyületek is - mint a szerves vegyületek - lehetnek homociklusosak és heterociklusosak. Aszerint, hogy a gyürüt alkotó atomoknak milyen tipusu pályái vesznek részt a π-kötés kialakitásában: $p(\pi)$—$p(\pi)$, $d(\pi)$—$d(\pi)$, illetve $p(\pi)$—$d(\pi)$-kötés jön létre.

Elméletileg két fő tényező fellépésétől várható, hogy eltérést okoz a gyürüben kialakuló elektronrendszerben az aromás vegyületekkel szemben: egyrészt a gyürüt alkotó akceptoratomoknál a d-pálya jelenléte, másrészt a gyürüt alkotó atomok elektronegativitásbeli különbsége. E szempontokat figyelembe véve, a do-

noratomok közül csak a nitrogén jöhet számitásba a gyürü felépitésében. Az elektronegativabb partner más atom - pl. oxigén vagy fluor - nem lehet, mert tul nagy lenne az elektronegativitásbeli különbség. Ez utóbbi esetben az elektronegativabb atomon olyan jelentős lenne a gyürü Π-elektronrendszerének lokalizációja, hogy ez gyakorlatilag megakadályozná az egész gyürüre kiterjedő Π-elektrondelokalizáció kialakulását. - Az akceptoratomok közül a szilicium, foszfor és a kén vehet részt a gyürü alkotásában. Ezeknél elektropozitivabb elemek részvétele a nagy elektronegativitási különbség miatt, szintén Π-elektronlokalizációt eredményezne. Ez esetben eleve kizárt a delokalizáció.

A fentiek értelmében a szervetlen telitetlen gyürüs vegyületek családjából vizsgálataink tárgyául csak a foszfor-nitrid-, szilazán- és tritiazil-származékok jöhettek szóba.

A gyürüs foszfor-nitrid-halogén- és pszeudohalogén-származékok [1.a] ultraibolya abszorpciós spektrumának vizsgálata alapján kimutatható volt, hogy a gyürüs foszfor-nitrid-származékok nem rendelkeznek az aromás rendszerekre jellemző sávokkal. A vegyületek spektrumaiban jelentkező abszorpciós sávok nem a gyürüvázhoz tartozó Π-tipusu elektrongerjesztéstől származnak, hanem a szubsztituensek kötésben részt nem vevő, ill. Π-elektronjainak gerjesztésétől. Ez utóbbi elektronok exociklusos Π-kötéseket létesitenek a gyürü foszforatomjaival, az átmenetek $\Pi \rightarrow \Pi^*$ tipusuak. A vizsgált foszfor-nitrid-vegyületek ultraibolya spektruma nagyon hasonló volt a megfelelő nem-gyürüs foszforszármazékokéhoz.

A foszfor-nitrid-pszeudohalogén-származékok integrált sáv-

intenzitás vizsgálata alapján megállapitható volt, hogy a gyürüs foszfor-nitridek esetén háromcentrumu Π-elektrondelokalizációval és nem aromás rendszerekkel kell számolni [1.b].

A foszfor-nitrid-gyürüben levő Π-elektronrendszer további tanulmányozása céljából megvizsgáltuk a szubsztituenseknek a gyürü p(Π)--d(Π) elektronrendszerére gyakorolt hatását nukleofil szubsztituensek esetén is.

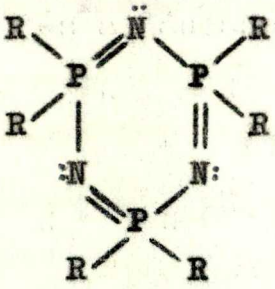
A gyürüs foszfor-nitrid-származékok spektrumvizsgálata alapján felmerült a lehetősége annak is, hogy a foszfor-nitrid-vegyületek a megfelelő nem-gyürüs telitetlen vegyületekhez hasonló elektronszerkezetüek. Ezért megvizsgáltuk a petroléterben oldhatatlan láncszerü foszfor-nitrid-klorid és -bromid polimereket.

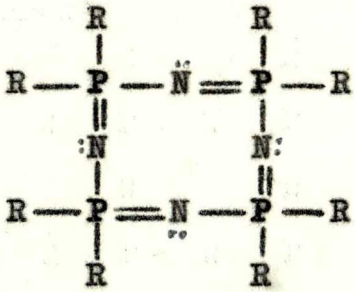
Vizsgálataink második részében a cikloszilazán- és a tritiazil-származékok ultraibolya abszorpciója alapján kivántuk megállapitani a molekulában kialakuló aromás delokalizáció mértékét, továbbá a gyürün helyetfoglaló szubsztituensek hatását a gyürü Π-elektronrendszerére. - Ez utóbbira felvilágositást kaphatunk a vegyületek infravörös abszorpciós spektrumának a szubsztituensekre jellemző részének vizsgálata révén is, mert a többszörös kötéssel rendelkező szubsztituensek feltehetően jelentős kölcsönhatásba lépnek a gyürü Π-elektronrendszerével. Igy többszörös kötésü szubsztituensek esetén ennek a kölcsönhatásnak a tanulmányozása is értékes felvilágositást nyujthat a gyürü elektronszerkezetére.

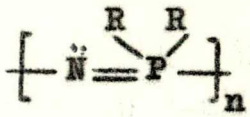
I. A gyürüs foszfor-nitrid-, szilazán- és kén-nitrid-származékok szerkezetéről és kémiájáról

1. A foszfor-nitrid-vegyületek

A foszfor-nitridek gyürüs, vagy nyiltlánou vegyületek, melyek a lánoban alternálva tartalmazzák a foszfor(V)- és a nitrogénatomokat, minden egyes foszforatomon két szubsztituenssel. Legjellemzőbb képviselői a trimer és tetramer gyürük és a lánoszerü polimerek:



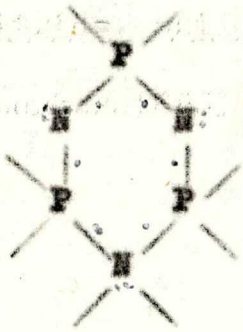




A szubsztituens (R) lehet pl. halogén, pszeudohalogén, amino-, azidoosoport és egyéb monofunkciós szerves gyök. A ciklusos dimert és a monomert még nem izolálták [2]. A legtöbb gyürüs trimer kristályos anyag, melyek organikus oldószerekben jól oldódnak, és atmoszférikus körülmények között elég stabilisak. A kisebb tagszámu lánoszerü polimerek olajos, a nagyobbak elasztikus vagy termoplasztikus anyagok.

A foszfor-nitrid-gyürü π-kötéseihez a donor nitrogénatom s^2 magános elektronpárja és $p(\pi)$ elektronja, valamint az

akceptor foszforatom üres p(π) vagy üres külső d(π) pályái járulnak hozzá:



Ezek alapján koordinativ telitetlenséggel lehet számolni. A legkülönbözőbb kisérleti vizsgálatok megállapitották a gyürü P—N-kötéseinek többszörös telitetlen jellegét, de nem lehetett egyértelmüen dönteni a gyürü aromáshoz hasonló, vagy nem aromás jellege között [1a]. A kvantummechanikai számitások is különböző eredményeket hoztak [3]. A gyürü elektronszerkezetének értelmezésére több modellt vezettek le, azok legtöbbje azonban a következő két alapvető strukturához rendelhető. Az egyik szerint a π-elektronrendszer minden foszforatomnál megszakad, és a gyürüben háromcentrumu π-kötések alakulnak ki; a másik értelmében a molekulában nemcsak p(π)→ →d(π)-delokalizációt, hanem egy gyürün kivüli konjugációt is felvettek.

A trimer foszfor-nitrid-halogenidek és pszeudohalogenidek ultraibolya abszorpciós spektrumvizsgálata alapján valószinü, hogy nem számolhatunk aromás delokalizációval [4]. A vegyületek spektrumában jelentkező abszorpciós sávok a szubsztituensek kötésben részt nem vevő elektronpárjaihoz rendelhetők. A spektrumok alapján arra lehetett következtetni, hogy

olyan nagy a kölcsönhatás a szubsztituensek magános elektronpárjai és a foszforatom d-pályáin át a gyürü π-elektronrendszere között, hogy magános elektronpár jellegük megszünik. Gerjesztésük nem mint $n \rightarrow \sigma^*$, illetve $n \rightarrow \pi^*$, hanem mint $\pi \rightarrow \pi^*$ jelentkezik a spektrumban. A spektrumok helyzete és intenzitása független volt az NPY_2 egységek számától. A mért sávmaximumok intenzitásértékei ($\log \varepsilon \cong 4$) is a $\pi \rightarrow \pi^*$ megengedett átmenetre utaltak.

A foszfor-nitrid-vegyületek, mint Lewis-féle bázisok

A nukleofil szubsztituensek hatását a foszfor-nitrid-vegyületek amino- és dimetil-amino-származékaival vizsgáltuk. Ezekben a vegyületekben három elektroncsoport szolgálhat potenciális Lewis-bázis centrumként: a gyürü π-elektronrendszere, a gyürüben kötött nitrogénatom (sp^3-hibrid egyik pályájának) magános elektronpárja, és végül a gyürüben kötött foszforatomhoz kapcsolódó gyürün kivüli nitrogénatom p_z típusu elektronpárja.

Az eddigi kisérleti és elméleti megfontolások alapján valószinü, hogy a gyürü $p(\pi) - d(\pi)$-elektronrendszere nagy kötési energiája miatt nem szolgálhat Lewis-bázis centrumként. A trimer és tetramer foszfor-nitrid-dihalogenidek ultraibolya spektrumának vizsgálata [4, 5] azt mutatta, hogy az abszorpciós maximumokhoz tartozó hullámhosszértékek a szubsztituens halogénatom elektronegativitásától függnek. A sávmaximumok in-

tenzitása nagy, az oldószerek polaritását hexántól kénsavig változtatva, alig változott a spektrum. Ezek alapján valószinüvé vált, hogy az abszorpció nem a nitrogén magános elektronpárjának $n \rightarrow \pi^*$ tipusu gerjesztésétől, hanem a szubsztituens halogénatomok $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztésétől származik. A benzolra és a szubsztituál aromás rendszerekre jellemző p_π-elektronok gerjesztésének három sáv felel meg: a B-sáv (254--287 mμ), az A-sáv (203-268 mμ) és a C-sáv ($\sim$180 mμ). Mivel ezek a sávok nem találhatók meg a foszfor-nitrid-dihalogenidek spektrumában, feltehetjük, hogy a gyürü elektronrendszerének gerjesztése sokkal nagyobb energiát igényel. A gyürü π-elektronrendszere csak olyan szubsztituensek π-tipusu elektronrendszerével léphet kölcsönhatásba, amelyek gerjesztési energiája, illetve ionizációpotenciálja hasonló nagyságrendü. Igy a fluor- (gerjesztési energia 12,69 eV) az oxigén- (9,14 eV), a nitrogén- (10,07 eV), a klór- (9 eV) szubsztituensek magános elektronpárjai erős kölcsönhatásba kerülnek a gyürüben levő π-elektronrendszerrel, a bróm (7,67 eV), a kén (6,36 eV) nem lép kölcsönhatásba.

Kisérleti bizonyitékok is ismeretesek arra vonatkozóan, hogy a foszfor-nitrid-vegyületek elektronrendszere nem szolgálhat Lewis-bázis centrumként. Az átmenetifém-halogenidek, (mint Lewis-féle savak) acetonos oldatban, vagy olvasztott állapotban nem reagálnak a trimer és tetramer foszfor-nitrid--dikloriddal, a hexametoxi-trifoszfor-nitriddel, a spektrofotometrikus kiértékelés alapján [6]. A trimer és tetramer fosz-

for-nitrid-dikloridok és -dibromidok, a hexakisz-N-propil--amino-trifoszfor-nitrid még gyenge töltésátviteli komplexeket sem adnak a Lewis-féle savakkal (pl. elemi jóddal) szén-tetrakloridos oldatban, vagy ezüst-perkloráttal benzolos oldatban [7].

A foszfor-nitrid-vegyületek gyürüjének nitrogénatomja, illetve ennek kötésben részt nem vevő elektronpárja viselkedik Lewis-bázis centrumként. Savakkal különböző összetételü 3, 2 és 1 molekula savat tartalmazó foszfor-nitrid-vegyületeket lehetett izolálni. Pl.: $[NP(NH_2)_2.HOOCCH_3]_n$ (n = 3, 4) [8], $N_4P_4Cl_8.2HClO_4$ [9], $N_3P_3Cl_4(NHCH_3)_2.HClO_4$ [8], $N_3P_3F_6.2HF.2H_2O$ [10]. A bázisok erősségére vonatkozó vizsgálatok szerint az első proton igen erősen, a második gyengében, a harmadik igen gyengén kapcsolódik a gyürü nitrogénatomjaihoz.

Nagyon valószinü, hogy a Co(II)-, a Ni(II)-, a Cu(II)--acetonitril komplexekkel és a hexakisz-N-propil-amino-trifoszfor-nitriddel acetonitriles oldatban képződő sárga szinü Lewis-féle sav-bázis-rendszerekben [7] szintén a gyürü nitrogénatomjainak kötésben részt nem vevő elektronpárjai képeznek donorkötést a kétértékü átmenetifémionnal. A foszfor-nitrid--dihalogenideknél a foszforatomokhoz kapcsolódó halogénatomok elektronszivó hatása feltehetően nagymértékben lecsökkentette a gyürü nitrogénatomjainak donorkapacitását. Igy ezek gyengébb Lewis-bázisoknak bizonyultak, mint az acetonitril, illetve tetrahidrofurán, ezért nem képesek Lewis-féle sav-bázis

kapcsolatba kerülni az átmenetifémionokkal. Az elektrondonor szubsztituensek, mint pl. aminocsoportok esetén, ezzel szemben megnövekszik a gyürü elektronsürüsége, ezáltal a gyürü donorkapacitása. Az amino-foszfor-nitridek tehát kétértékü átmenetifémionokkal Lewis-féle sav-bázis korrelációt hozhatnak létre.

A hexakisz-N-alkil-amino-trifoszfor-nitrid-bázisok első és második disszociációállandójának különbségéből - feltételezve, hogy a bázisos centrumok gyakorlatilag nincsenek kölcsönhatásban egymással - közelitőleg meghatározták a bázisos centrumok egymástól való távolságát [11]. Ez inkább a gyürü nitrogénjeinek távolságával (2,7 Å) adódott azonosnak, mint a gyürün kivüli nitrogének távolságával (5 Å). Ha összehasonlitjuk a $PO(NH_2)_3$ és $PO(NMe_2)_3$ vegyületek és az amino-foszfor-nitrid-vegyületek bázicitását, akkor egyértelmüen következtethetünk arra, hogy a gyürü nitrogénjeinek bázicitása jóval nagyobb, mint a gyürühöz kapcsolódó exociklusos nitrogéneké. A $PO(NH_2)_3$ és $PO(NMe_2)_3$ vegyületek bázicitása igen csekély. Ez a tény, valamint a rövid P—N-kötéstávolság arra mutat, hogy a nitrogénatom parciális negativ töltése részben visszajut a foszforatomokhoz. A nitrogénatomok magános elektronpárjainak a p(π)—d(π)-tipusu pályákon keresztüli viszontkoordinációja teszi ezt lehetővé. Ezáltal lecsökken a nitrogénatomok bázicitása. Hasonló a helyzet az amino-foszfor-nitrid-származékok P—N exociklusos kötésénél is. Pl. a $N_4P_4(NMe_2)_8$ [12.a, b] P—N exociklusos kötése rövid, tulnyomóan kettős kötés jellegü és igy a gyürün kivüli nit-

rogénatom parciális negativ töltésének jó részét visszaviszi a foszforatomhoz a viszontkoordináció révén. A gyürü π-elektronrendszere ezáltal erősebben lokalizálódik a gyürü nitrogénatomjain, melyek donorkapacitása megnő. A foszfor-nitrid-dikloridnál a klóratomok elektronszivó hatása következtében kisebb lesz a parciális negativ töltés a gyürü nitrogénjein. Ezért a gyürüs foszfor-nitrid-dikloridok bázicitása nem észlelhető. - A hexaamino-trifoszfor-nitrid-vegyületek monohidro-klorid származékainak infravörös spektruma is a gyürü nitrogénatomjának protonfelvételére utal [13]. A fellépő hipszokróm eltolódás hasonló volt ahhoz, amit a piridingyürü protonálódásakor észleltek. Ha a proton a gyürün kivüli nitrogénhez kapcsolódna, akkor csak kis hatást gyakorolna a gyürü P=N kötésfrekvenciájára. A foszfor-nitrid-vegyületek bázicitásának nagyságáról tájékoztat a következő oldalon levő táblázat [11, 14].

Összehasonlitásul néhány szabad amin bázicitása [11]:

Vegyület	Nitrobenzolos oldat pK_1	Vizes oldat pK_1
NH_3	-	9,25
NH_2Me	6,85	10,62
$NHMe_2$	7,45	10,77
NH_2Et	7,05	10,63
$PO(NH_2)_3$	-	3,6
$PO(NMe_2)_3$	-	1,6

A foszfor-nitrid-vegyületek bázicitása

Vegyület	Nitrobenzolos oldat 25 C°		Vizes oldat	
	p_{k_1}	p_{k_2}	p_{k_1}	p_{k_2}
$N_3P_3Cl_6$	-6,0			
$N_4P_4Cl_8$	-6,0			
$N_3P_3(OPh)_6$	-6,0			
$N_4P_4(OPh)_8$	-6,0			
$N_3P_3(SEt)_6$	-2,75			
$N_3P_3Cl_2(NMe_2)_4$	-1,4			
$N_3P_3(OEt)_6$	0,2			
$N_4P_4(OEt)_8$	0,6			
$N_3P_3Et_6$	6,4		5,82	
$N_4P_4Et_8$	7,6	0,2	6,47	
$N_3P_3(NMe_2)_6$	7,6	-3,3	7,42	3,20
$N_4P_4(NMe_2)_8$	8,3	0,55	7,65	3,20
$N_3P_3(NHMe)_6$	8,8	-2,0	7,78	2,85
$N_4P_4(NHMe)_8$	8,2	3,35	7,95	5,20
$N_3P_3(NH_2)_6$			7,65	3,2
$N_4P_4(NH_2)_8$			7,55	5,22

A bázicitásbeli különbség nem nagy a trimer- és tetramer vegyületek között. A legkevésbé bázikusak a halogénszármazékok, közepes bázicitásuak az alkoxiszármazékok, legbázikusabbak az amino-, az etil- és az alkil-amino-származékok. A teljes mértékben szubsztituált aminovegyületek bázicitása összemérhető a szabad aminok bázicitásával.

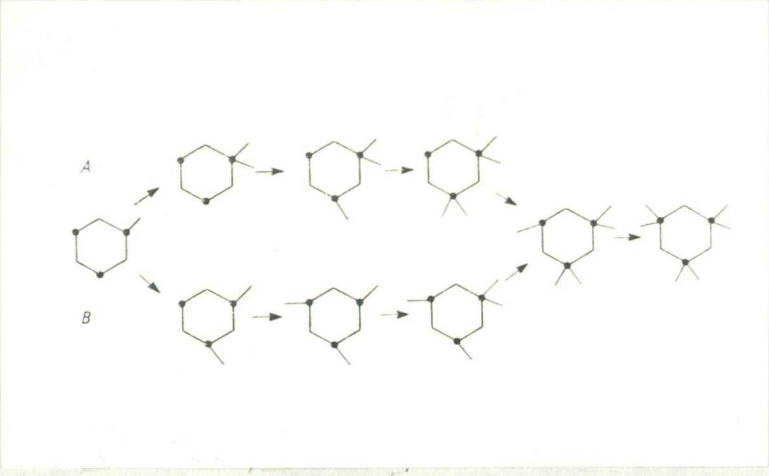
Érdekes összefüggés van a foszfor-nitrid-vegyületek bázicitása és a gyürü P=N kötésfrekvenciája között a szubsztituens hatás függvényében:

N_3P_3-gyürü szubsztituensei	ν_{as} P=N hullámszám cm^{-1}
F_6	1297
Cl_4F_2	1246, 1226
Cl_6	1218, 1220
NCS	1208
Cl_2Br_4	1180
Br_6	1170
$[(CH_3)_2N]_6$	1195
$(CH_3)_6$	1180
$(CH_3NH]_6$	1175
$(NH_2)_6$	1170
$(CH_3CH_2)_6$	1157

A szubsztituensek elektronegativitásának csökkenésével fokozatosan csökken a gyürü P=N frekvenciája a halogénszármazékoktól a nitrogénszármazékokon át az alkilszármazékokig. Ez a frekvencia ugy tekinthető, mint a gyürüstabilitás mértéke. Minél nagyobb tehát a szubsztituens elektronegativitása, azaz elektronszivó hatása, annál nagyobb lesz a P=N kötés erőssége, igy a P=N frekvencia nagysága. Ennek megfelelően változik a foszfor-nitrid-vegyületek bázicitása is.

A gyürüs trimer foszfor-nitridek nukleofil szubsztitució ja

A foszfor-nitridek legismertebb reakciói a halogénatomok cseréje más csoportokkal. A foszfor-nitrid-halogenidek nukleofil reagensekkel részben vagy teljesen szubsztituált termékeket adnak. A helyettesités lehet geminális vagy nem geminális, az utóbbi esetben cisz- és transz-izomerek is keletkezhetnek. A geminális helyettesités az A, a nem geminális a B séma szerint fut le [15]:

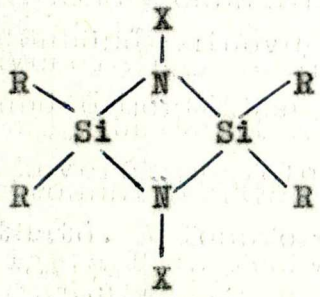


Az izomerek szintézisével bizonyitották a szubsztitució szabályait. Ezzel a kémiai bizonyitással összeegyeztethetők a magrezonanciás spektrumok is. A trimer foszfor-nitrid-diklorid és a különböző aminovegyületek oldószeres reakciójában leginkább a különböző mértékben helyettesitett termékek keveréke keletkezik, mely keverék megfelelő kémiai módszerekkel tökéletesen szétválasztható. A foszfor-nitrid-diklorid direkt ammonilizisénél két egyértelmü termék keletkezik: a diamid $[N_3P_3Cl_4(NH_2)_2]$ és a hexaamid $[N_3P_3(NH_2)_6]$ [16]. Ma már bizonyitott [15], hogy a diamid geminális helyettesités terméke. A hexaklór-trifoszfor-nitrid és dimetil-amin reakciójakor kilenc vegyületet izoláltak, s ugy

találták, hogy a nem-geminális szubsztitució dominál [17], Egy dimetil-amino-csoport beépülése a foszforatomra annyira megnöveli az elektronsürüséget, hogy gátolja a második halogénatom helyettesitését. A sztérikus árnyékolás is indokolja a nem-geminális mechanizmust a szekunder aminocsoportok esetén. A legjobban definiált nem-geminális vegyületek a 2,2,4-transz-6-tetrakloro-4,6-biszdimetil-amino-ciklo-trifoszfor-nitrid (op. 103 C° $N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$) és a 2-cisz-4-dikloro-2,4,6,6-tetrakiszdimetil--amino-ciklo-trifoszfor-nitrid (op. 104 C°, $N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$). Dimetil-amin felesleggel a reakció tovább megy és a hexadimetil--amino-vegyület keletkezik.

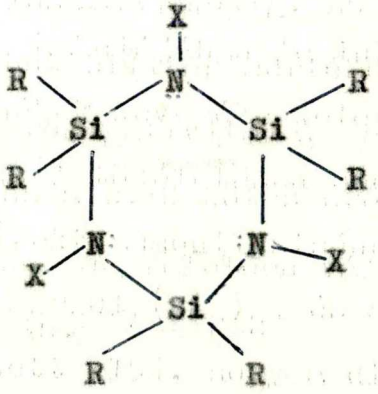
2. A gyürüs szilazánok

A szilicium- és nitrogénatomokból álló vegyületek igen hajlamosak a ciklizációra. A gyürüben szilicium--nitrogén-kötést alternálva tartalmazó ciklusos vegyületek két alapvető csoportját különböztethetjük meg [18], a ciklo-diszilazánokat és a ciklo-tri- és tetraszilazánokat:



R: Me, Et, Ph, Cl, H.

X: Me, Et, Me_3Si, Cl_3Si.



R: Me, Et, MeO, Cl.

X: Me, Et, H stb.

Elektrondiffrakciós mérések szerint [19] a hexametil-ciklo--triszilazánnak nem planáris, gyürüs szerkezete van. (Si--N = = 1,78±0,03 Å, Si--C = 1,87±0,05 Å, Si--N--Si = 117±4°, N--Si--N = 111±5°.) A Si--N--Si szög számitások [20] az elektrondiffrakciós mérések eredményének helyességét bizonyitják. Az infravörös spektrumvizsgálatok [21, 22] a gyürü (váz) ν_{aszimm} Si--N--Si kötésfeszitő vegyértékrezgését 925 - 950 cm^{-1}-nél, mig a ν_{szimm} Si--N--Si vegyértékrezgést 618 - 620 cm^{-1}-nél találták a nitrogénen szubsztituált és nem-szubsztituált trimer és tetramer ciklo-szilazánoknál.

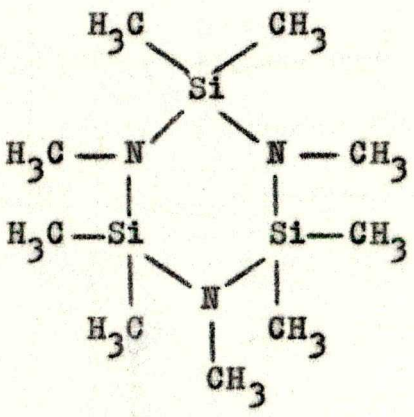
A gyürüs szilazánok elektronszerkezetét még nem értelmezték egyértelmüen. A gyürü π-kötéseinek kialakitásában a nitrogénatom $2p_z$-pályája és a sziliciumatom 3d-pályája fed át, igy itt is p(π)--d(π)-kötés alakul ki. Kérdéses a sziliciumon már részlegesen lokalizált nitrogén-π-elektronok elmozdulása a gyürüben.

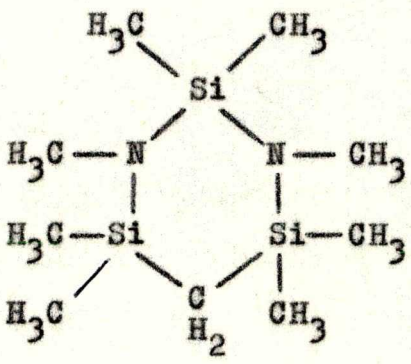
A szilicium 3d-pályája önmagában nem képez aromás rendszert, de különböző vizsgálatok bizonyitják, hogy a szilicium 3d-pálya alkalmas arra, hogy több atomra kiterjedő aromás delokalizációba bekapcsolódjék. COWELL és munkatársai [23] a bisz-(2,2'-bisz--fenilén)-szilán kétértékü negativ ion diamágnesességét a sziliciumatom részvételével kialakuló aromás π-elektronszerkezettel magyarázták. NAGY és munkatársai [24] a fenilcsoport és a IV/1 csoport elemei között kialakult p(π)--d(π)-kötés karakterét vizsgálták. A szilicium-, germánium- és ónatomokat tartalmazó trimetil-fenil- és trimetil-benzil-vegyületek esetén a dipólusmomentumok és az ultraibolya spektrumok alapján megállapitották, hogy a heteroatomok konjugáció révén közvetlen kapcsolatban

állnak az aromás rendszerrel. A szilíciumon levő szubsztituens és a szilíciumatom közötti p(π)—d(π)-kölcsönhatásra utalnak ABEL [25] vizsgálatai is. A szilíciumvegyületek igen széles körére kiterjedő vizsgálatokban határozták meg azok diamágneses szuszceptibilitását. Megállapitották, hogy a moláris szuszceptibilitás és a vizsgált vegyületekben levő alkillánc hossza között lineáris összefüggés van. Igy az adott vegyületekben jellegzetes csoport, illetve atomi szuszceptibilitás-inkrementum határozható meg. A szilíciumra vonatkozó inkrementum valamennyi alkilszármazéka közel azonos (21,0). Ha a szilíciumhoz klór, oxigén, vagy nitrogén kapcsolódik, melyekkel a szilcium p(π)—d(π)-kölcsönhatásba léphet, a szilcium diamágneses szuszceptibilitás inkrementuma jelentősen lecsökken.

ADRIANOV és munkatársai [26] a cikloszilazánok esetében megvizsgálták, hogy az Si_3N_3-gyürüváz részt vesz-e a szilíciumhoz kapcsolódó csoportok konjugációjában. A szilíciumon vinilszubsztituenst tartalmazó ciklo-triszilazán ultraibolya spektruma alapján megállapitották, hogy nincs konjugáció. A nitrogénatom kötetlen elektronpárjai részlegesen delokalizáltak a szilícium 3d-pályájának felhasználásával.

LIENHARDT és ROCHOW [27] a szilazángyürü aromás karakterét vizsgálták. Bebizonyitották, hogy a nonametil-ciklo-triszilazán nem aromás. Azt találták, hogy a vizsgált vegyületben a $Si(CH_3)_2$ csoport protonrezonanciás eltolódásai ugyanolyanok, mint a $N_2Si_3(CH_3)_8CH_2$ gyürüs vegyületben.



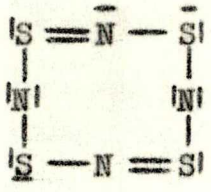


Mivel a π-elektronok rezonanciája az utóbbi vegyületnél megszakadt, itt egy feltünő változásnak kellett volna lennie.

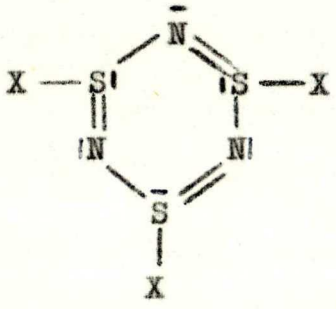
A szilazángyürüben kialakuló elektrondelokalizáció mértékének tanulmányozására a gyürüvázhoz különböző szubsztituenseket kapcsoltunk. Megfigyeltük, hogy az elektronküldő és az elektronszivó szubsztituensek hatására milyen változás következik be az ultraibolya abszorpciós spektrumban. A foszfor-nitrid-pszeudohalogén-származékok integrált sávintenzitásának meghatározásánál bebizonyosodott [1.b], hogy ez a módszer a π-elektrondelokalizációt vizsgálatára általánosan alkalmas. Ezért megfelelő cikloszilazánszármazék esetén ilyen méréseket is végeztünk.

3. A gyürüs kén-nitrogén-halogén-vegyületek

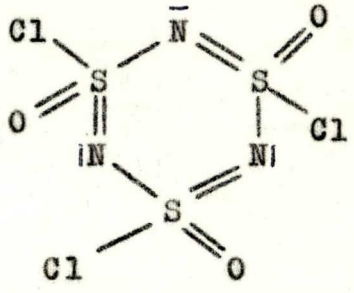
A foszfor-nitrid- és a szilazán-vegyületek mellett a szervetlen telitetlen gyürüs vegyületek külön csoportját képezik a gyürüben kén- és nitrogénatomot alternálva tartalmazó hat- és nyolctagu gyürük [28]. Nemcsak kémiai tulajdonságaik figyelemreméltóak, hanem a kémiai kötéseik is, mivel a gyürüben lokalizált és delokalizált kettős kötések lépnek fel:



tetrakén-
-tetranitrid



tritiazil-halogenid



szulfanur-klorid

A kén-nitrogén-vegyületek gyürüjének Π-elektronrendszere a nitrogén p(Π) és a kénatom d(Π) elektronjainak átfedésével jön létre. A gyürü elektronrendszere hasonlóan értelmezhető, mint a foszfor-nitrid-vegyületeké, melyekre kétféle kötésmódot tételeztek fel. CRAIG szerint [29] az egységes S—N-kötéstávolság miatt delokalizált Π-kötéseket vehetünk fel. DEWAR szerint [30] viszont a Π-kötéseket, mint közel szeparált háromcentrumu kötéseket kell felfogni, amelyek egy centrális nitrogénatomot és két szomszédos kénatomot fognak át. Minden ilyen háromcentrumu Π-kötésben csak két elektron helyezkedik el. Ha a tetrakén-tetranitridet - mely nyolctagu gyürüs vegyület - halogénekkel kezelik, keletkeznek a tritiazil-halogenidek. Ha fluorral óva-

tosan reagáltatják, megmaradhat a nyolctagu gyürü, de a klórozás mindig gyürütagszám-csökkenéssel jár, s hattagu gyürü keletkezik. A tiazil-halogenidek szerkezetéről az első felvilágositást a $N_4S_4F_8$ és a $N_3S_3F_6$ tiazilokban a fluor magrezonanciás mérései adták [31]. A rezonanciaspektrumból következett, hogy minden fluoratom szerkezetileg azonos helyet foglal el, tehát a molekula szimmetrikus felépitésü, és a fluoratomok a kénhez kötődnek. A $N_4S_4F_8$-ban 1,66 Å-ös ill. 1,54 Å-ös S--N-kötéstávolságot találtak [32]. Az utóbbi egy S--N kettős kötésnek felel meg, ezért feltételezték, hogy az $N_4S_4F_8$ molekulában lokalizált kettős kötések vannak. Ezzel ellentétben a $N_3S_3Cl_3$-molekulában csak 1,605 Å-ös kötések vannak, mely a π-elektronok delokalizáltságára utal. A molekula hattagu gyürüje szék--konfigurációju, a nitrogénatomok 0,18 Å-mel térnek el a kénatomok képezte siktól, a klóratomok axiális helyzetben találhatók. A tritiazil-kloridot oxidálva jutottak a szulfanur-kloridhoz ($N_3S_3O_3Cl_3$) melynek két izomerjét izolálták [33,34], az α-$N_3S_3O_3Cl_3$-ot (op: 144-145 C°) és a β-$N_3S_3O_3Cl_3$-ot (op: 42-43 C°). A N_3S_3-gyürü szék-konfigurációju [32], az S--N-kötéstávolság (1,564 Å) kisebb, mint a tritiazil-kloridban. A rövidebb S--N-kötéstávolság visszavezethető a kénatom polarizációjára (az oxigén által), és arra, hogy a szulfanur-kloridban a kénnek nincs szabad elektronpárja. A klóratomok a molekula egyik oldalán axiálisan, mig az oxigénatomok ekvatoriálisan találhatók. Ez esetben is delokalizált π-kötéseket tételeztek fel.

A kén--nitrogén-gyürük esetén sem tisztázott tehát egyértelmüen a gyürüben levő -elektronrendszer lokalizált vagy delokalizált mivolta, ezért találtuk érdekesnek vizsgálatukat. Elsősorban arra kivántunk felvilágositást kapni, érvényesek-e erre a vegyületcsoportra is a szervetlen telitetlen gyürüs vegyületek eddigi vizsgálatai alapján tett megállapitásaink.

II. Kisérleti rész

1. A vizsgált vegyületek előállitása

Láncszerü foszfor-nitrid-dikloridok $(NPCl_2)_n \cdot PCl_5$ [35].

Több uton juthatunk petroléterben oldhatatlan lineáris polimerekhez.

a) A foszfor-nitrid-dikloridok oldószeres előállitásakor a gyürüs homológokkal együtt keletkezik.

$$n\ PCl_5 + n\ NH_4Cl \rightarrow (NPCl_2)_n + 4n\ HCl$$

156,3 g foszfor-pentaklorid és 44,1 g (poritott és 110 C°-on száritott) ammónium-klorid keverékét szimm. tetraklór-etánban (izzitott kalcium-kloridról frissen desztillált) 7 órán át intenziven kevertük az oldószer refluxhőmérsékletén. A reakció beindulását a sósav buborékolása jelezte. A reakció végén feleslegben maradt ammónium-kloridot leszürtük. Miután az oldószert vákuumban eltávolitottuk, barna szinü nyersterméket kaptunk, mely fehér kristályok és barna olaj keveréke. Ismételt petroléteres (fp. max. 80 C°) extrakcióval a ciklusos termékek elkülönithetők. A petroléterben oldhatatlan sötétbarna olaj lineáris polimerek keveréke.

b) A foszfor-pentaklorid és ammónium-klorid részleges reakciójával.

68,80 g foszfor-pentaklorid és 16,05 g ammónium-klorid keverékét 400 ml szimm. tetraklór-etánban keverés mellett az oldószer for-

ráspontjáig melegitettük. Olajfürdő segitségével 3 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. Ezután a feleslegben maradt szilárd anyagokat leszürtük. A vizsgálatokhoz a reakcióelegyet használtuk fel. A keletkezett termék több, mint 50%-ban tartalmazott lineáris polimereket.

c) A ciklusos polimerek termikus bomlása foszfor-pentaklorid jelenlétében.

Trimer foszfor-nitrid-dikloridot és foszfor-pentakloridot 1:2 és 1:1 mólarányban (1 és 1,2 g, illetve 1 és 0,6 g) összekevertünk. levegő kizárása mellett (szárazkamra, nitrogénáram).

$$N_3P_3Cl_6 + 2PCl_5 \rightarrow [Cl_3P{=}N{-}(PCl_2N)_2{-}PCl_3]^+[PCl_6]^- .$$

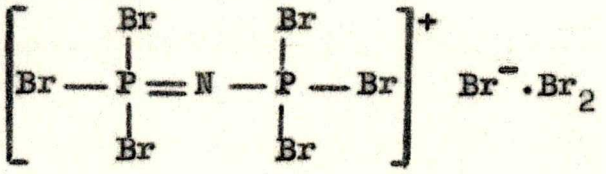
A keveréket bombacsőbe töltve és leforrasztva 5 órán át 350 C°-os kemencében hevitettük. Sárga szinü, olajos termék keletkezett, amely petroléterben oldhatatlan.

Lineáris foszfor-nitrid-bromid (P_2NBr_9) [36].

A bróm, a foszfor-tribromid és az ammónium-bromid közötti reakció szimm. tetraklór-etánban, vagy szimm. tetrabróm-etánban a reakcióhőtől függően P_2NBr_9-t vagy az $(NPBr_2)_n$ homológ sor tagjait eredményezi.

$$2\ PBr_3 + 3\ Br_2 + NH_4Br \rightarrow P_2NBr_9 + 4HBr .$$

A vegyület szerkezeti képletét BECKE-GOEHRING és LEHR [37] hasonló tipusu klórvegyületekre vonatkozó vizsgálatai alapján a következőképpen irhatjuk fel:



Ez magyarázná az oldószerekkel szembeni viselkedését, valamint azt, hogy az anyag 85 C°-on hét napig vákuumban tartva két brómot veszit és átalakul P_2NBr_7-dá.
115 C° és 120 C° között keletkeznek a nem-gyürüs, 130 C° felett a gyürüs homológok. A láncszerü vegyületek szintézise és preparálása igen nehéz, mikroméretben azonban eredményes volt a reakció.

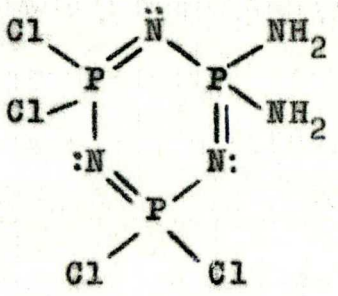
Ügyeltünk arra, hogy a reakció vizmentes anyagokkal és a légnedvesség kizárása mellett játszódjék le. A foszfor-tribromidot és az oldószert frissen desztilláltuk, az utóbbit foszfor-pentoxidról; az ammónium-bromidot vákuum száritószekrényben 105 C°-on száritottuk. A háromnyaku csiszolatos reakcióedényt foszfor-pentoxidos száritócső zárta le.

2,63 ml foszfor-tribromid, 7,5 g ammónium-bromid és 15 ml szimm. tetraklór-etán elegyéhez erős keverés közben apró részletekben 13 ml brómot csepegtettünk. - A lombikot olajfürdő segitségével 115 - 118 C°-ra melegitettük és ezen a hőmérsékleten tartottuk 14 órán át, állandó keverés mellett. A még meleg elegyet szárazkamrában, száraz nitrogénáramban leszürtük, hogy a változatlanul maradt ammónium-bromidot eltávolitsuk. A szürletből 0 C°-on hamarosan tüalaku kristályok váltak ki. A kristályokat ismét száraz nitrogénatmoszférában, az anyalugtól elválasztottuk, kevés hideg oldószerrel mostuk, vákuum ekszikkátorban száritottuk és azonnal leforrasztottuk.

Diamino-tetrakloro-trifoszfor-nitrid $[N_3P_3(NH_2)_2Cl_4]$ [16].

6 g hexaklór-trifoszfor-nitridet 50 ml absz. éterben oldottunk és az oldatot jéggel lehütöttük. A hideg oldat apró részleteit cseppfolyós ammóniához adagoltuk.

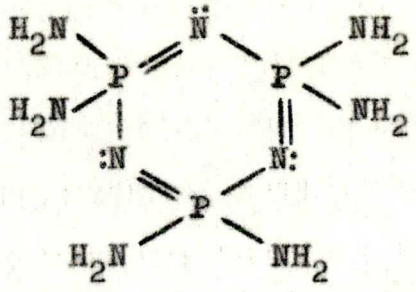
$N_3P_3Cl_6 + 4\ NH_3 \rightarrow N_3P_3(NH_2)_2Cl_4 + 2\ NH_4Cl$



A reakció pillanatszerüleg lejátszódott, amit az ammónium-klorid kiválása jelzett. Az étert és a fölös ammóniát vizfürdőn azonnal elpárologtattuk. A keletkezett terméket az ammónium-klorid mellől éterrel extraháltuk. Az éteres oldatból kapott nyersterméket petroléterből ismételten átkristályositottuk. A nyert fehér, tüs kristályok olvadáspontja 165 C°, molekulasulya: 308,822.

Hexaamino-trifoszfor-nitrid ($N_3P_3(NH_2)_6$) [16].

$N_3P_3Cl_6 + 12\ NH_3 \rightarrow N_3P_3(NH_2)_6 + 6\ NH_4Cl$



A reakcióedényban először ammóniát cseppfolyósitottunk. Az ammóniabombából paraffinolajos buborékoltatón, vatta, kalcium-oxid és kálium-hidroxid töltetü tisztió, illetve szárító tornyokon át vezettük az ammóniát a lombikba. A cseppfolyósodáshoz szükséges alacsony hőmérsékletet (-70 C°) szénsav-acetonos hütőkeverékkel biztosítottuk. A nem cseppfolyósodó ammónia gázelvezető csővön át távozott. A rendszert kálium-hidroxidos száritótoronnyal védtük

a levegő nedvességétől. E módszerrel 1,5 óra alatt kb. 300 ml ammónia cseppfolyósodott.

A háromnyaku reakcióedényt ezután csepegtető tölcsérrel és keverővel láttuk el, a hütést folytattuk. Állandó keverés mellett 45 perc alatt az ammóniához csepegtettük a hexaklór-trifoszfor-nitrid éteres oldatát (10 g/100 ml absz. éter). Az ammónium-klorid leválása azonnal megindult. A reakciót 4 órás keverés és hütés után fejeztük be. Miután a reakcióelegy szobahőmérsékletre felmelegedett, enyhe melegitéssel a fölös ammóniát és az étert elpárologtattuk. A nyerstermék a hexaamino-vegyület és ammónium-klorid keveréke. A termékeket az alábbi módszerek egyikével választottuk el, mindkettő igen tiszta anyagot eredményezett:

a) az ammónium-kloridot 4x60 ml cseppfolyós ammóniával kioldottuk a hexaamid mellől,

b) a keletkezett anyagkeveréket desztillált vizben oldottuk és 200 ml absz. alkohollal a hexaamidot kicsapattuk a vizes oldatból. A kristályosodás hütéssel és az edény falának kapargatásával elősegithető. A csapadékot G 3-as szürőn leszürtük, alkohollal mostuk. Kitermelés 60 %. Fehér, amorf kristályok 280 C°-ig nem olvadnak meg, csak vizben és ecetsavban oldódnak. Molekulasuly: 230,99.

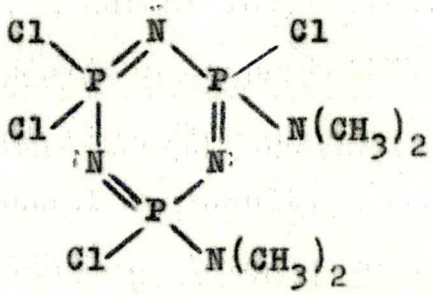
Bisz-N-dimetil-amino-tetraklór-trifoszfor-nitrid [38]

$N_3P_3[N(CH_3)_2]_2Cl_4$

10 g trimer foszfor-nitrid-dikloridot 120 ml absz. éterben feloldottunk és kb. 0 C°-ra hütöttük. A hideg oldatot jéggel hütött 30 %-os vizes dimetil-amin-oldathoz (8,16 ml dimetil-amin +

+ 12,7 ml viz) öntöttünk. A lombikot azonnal lezártuk, 15 percig ráztuk.

$$N_3P_3Cl_6 + 4\ (CH_3)_2NH \rightarrow N_3P_3[N(CH_3)_2]_2Cl_4 + 2\ (CH_3)_2NH \cdot HCl$$

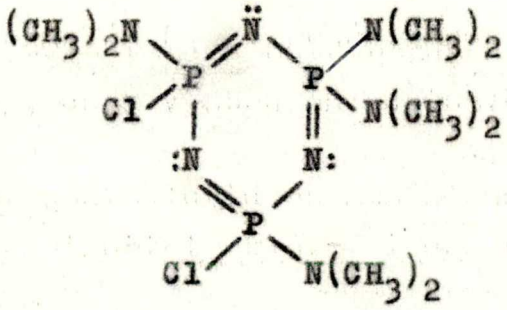


A reakció exoterm volt, ezért rázás közben is hütöttük. Az éteres fázist választótölcsérben elválasztottuk a vizes fázistól és izzitott kalcium-kloridon száritottuk. Az oldószert vákuumban eltávolitottuk, a nyerstermeket petroléterből ismételten átkristályositottuk. Fehér kristályokat nyertünk, melyek 103,5 C°-on olvadnak, molekulasuly: 364,918.

Tetrakisz-N-dimetil-amino-diklór-trifoszfor-nitrid [39].

$N_3P_3[N(CH_3)_2]_4Cl_2$

$$N_3P_3Cl_6 + 8\ (CH_3)_2NH \rightarrow N_3P_3[N(CH_3)_2]_4Cl_2 + 4\ (CH_3)_2NH \cdot HCl$$



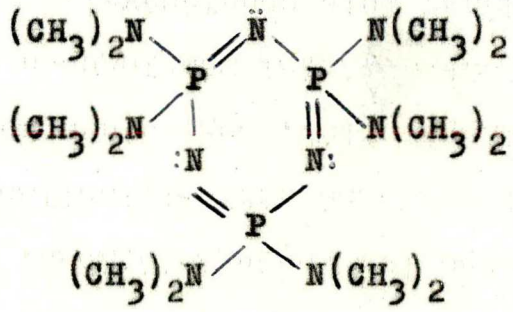
10 g trimer foszfor-nitrid-diklorid 100 ml absz. éterben készült oldatához 0 C°-on feleslegben dimetil-amint adagoltunk, amig több dimetil-amin-hidroklorid csapadék nem vált le. A szürlet bepárlása után szilárd terméket nyertünk. E nyersterméket pet-

roléterből kétszer átkristályositottuk; fehér lemezkék alakjában kaptuk a kivánt vegyületet. Olvadáspontja: 104 C°, molekulasulya 382,16.

Hexakisz-N-dimetilamino-trifoszfor-nitrid [38].

$N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$

$$N_3P_3Cl_6 + 12(CH_3)_2NH \rightarrow N_3P_3[N(CH_3)_2]_6 + 6(CH_3)_2NH \cdot HCl$$



50 ml absz. éterben 23,9 ml dimetil-amint kondenzáltunk só-jég hütés mellett, és lassan 10 g hexaklór-trifoszfor-nitrid 100 ml absz. éterben készült oldatát adtuk hozzá. A reakciókeveréket 30 órán át 7 - 7,5 C°-on a dimetil-amin forráspontjának közelében tartottuk. A reakció során képződött dimetil-amin-hidrokloridot leszürtük. Az oldószert ledesztillálva megkaptuk a keresett vegyületet, melyet petroléterből átkristályositva tisztitottunk tovább. Fehér kristályok olvadáspontja 98 - 100 C°, molekulasulya 399,402.

Hexametil-ciklo-triszilazán $H_3N_3Si_3(CH_3)_6$ és

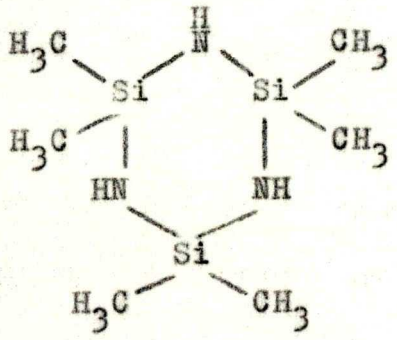
oktametil-ciklo-tetraszilazán $H_4N_4Si_4(CH_3)_8$ [40]

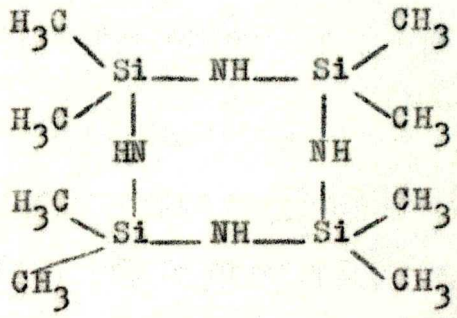
Reakcióedényként egy 500 ml-es háromnyaku lombikot használtunk. Középre keverőt, két oldalra gázbevezető csövet, illetve kálium-hidroxidos csővel lezárt golyós hütőt szereltünk fel. A lombikba 54 g dimetil-szilicium-dikloridot és 250 ml kalcium-klorid

don száritott és frissen desztillált petrolétert helyeztünk. Az irodalmi leirásokban oldószerként benzol szerepel, helyette petrolétert alkalmaztunk, hogy nyomnyi aromás szennyezés se maradjon az anyagban. Az oldatot erősen kevertük és felszine alá nagy sebességgel vezettük be az ammóniát. Az ammónia paraffinolajos buborékoltatón, kalcium-oxidos, kálium-hidroxidos száritótornyokon, áramlásmérőn át jutott a lombikba.

$$3\ (CH_3)_2SiCl_2 + 9\ NH_3 \rightarrow H_3N_3Si_3(CH_3)_6 + 6\ NH_4Cl$$

$$4\ (CH_3)_2SiCl_2 + 12\ NH_3 \rightarrow H_4N_4Si_4(CH_3)_8 + 8\ NH_4Cl$$

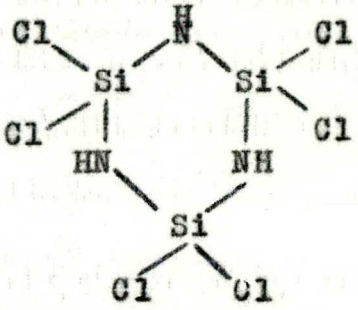




A reakció erősen exoterm volt, szénsav-aceton-hütőkeverékkel -10 C° alatt tartottuk a hőmérsékletet. Az ammónia bevezetését és a hütést 3 órán át folytattuk. A fölösleges ammónia elpárologtatása után a reakciókeveréket a petroléter forráspontjáig melegitettük, s rövid visszafolyatás után az oldatot az ammónium-kloridról leszürtük és ujabb 200 ml petroléterrel extraháltuk. A petroléteres oldatokat egyesitettük, az oldószert vákuumban bepároltuk. Kb. 12 g nyerstermeket kaptunk. Ebből desztillációval elkülönithető a trimer vegyület, mely 188 C°-on forró, szintelen olaj. A kristályos maradékot, mely a tetramer vegyület, petroléterből ismételten átkristályositva tisztitottuk. Molekulasulyuk: 219,27, illetve 292,36.

Hexaklór-ciklo-triszilazán $H_3N_3Si_3Cl_6$ [41, 42]

$$SiCl_4 + 2NH_3 \rightarrow H_3N_3Si_3Cl_6 + Cl_3Si\text{-}NH\text{-}SiCl_3 + [\text{-}Cl_2\text{-}Si\text{-}NH\text{-}]_x + NH_4Cl$$



A szilicium-tetraklorid és ammónia reakciójakor keletkező reakciókeverékből nyerhető ki a hexaklór-ciklo-triszilazán. 42 ml (2 mól) ammóniát cseppfolyósitottunk, majd állandó keverés mellett bevezettük 118 ml (1 mól) szilicium-tetraklorid éteres oldatába. A reakcióhoz szükséges -80 C°-ot szénsav--acetonos hütéssel biztositottuk. Amikor a nagytömegü ammónium-klorid és más reakciótermékek kiválása a keverést megakadályozta, a hütést megszüntettük, a reakciót befejeztük. A reakciótermékből a feleslegben maradt ammóniát a szilicium--tetrakloridot és az oldószert vákuumban eltávolitottuk. Az anyagkeveréket 60 C°-ra melegitve, további desztillációval (vákuumban) egy hütött lombikba kondenzáltuk a $(Cl_3Si)_2NH$-t. A desztilláció után 2 x 100 ml száraz petroléterrel visszafolyatva extraháltuk a keverékben maradt hexaklór-származékot. A petroléteres oldat szárazrapárlása után kapott nyerstermékét vákuumban szublimáltuk 80 C°/0,1 Hgmm-en. A nyert fehér kristályos anyag a levegő nedvességére igen érzékeny, olvadáspontja 164,5 C°, molekulasulya 342,06.

Diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán

$H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$

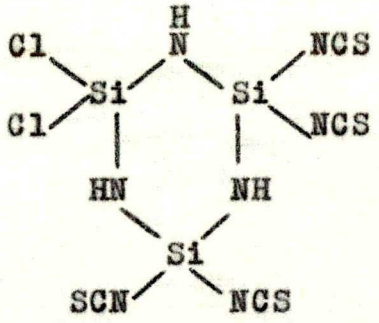
Az irodalomban ez a vegyület még nem ismert, előállításához a szilcium-tetrakloridnak és a metil-szilicium-kloridoknak ammónium-rodaniddal lefolyó reakcióját vettük alapul [43]:

$$SiCl_4 + 4\ NH_4SCN \rightarrow Si(NCS)_4 + 4\ NH_4Cl$$

$$(CH_3)_nSiCl_{4-n} + (4-n)\ NH_4SCN \rightarrow (CH_3)_nSi(NCS)_{4-n} + (4-n)\ NH_4Cl \qquad n = 1, 2, 3$$

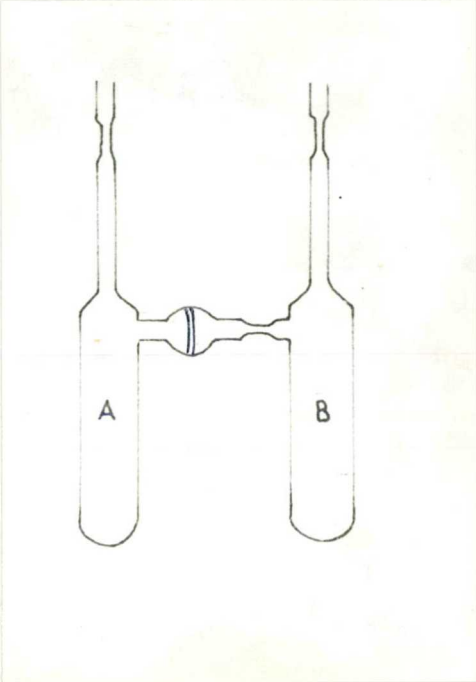
A fenti reakciók alapján elvileg tehát nem lehet akadálya a következő reakciónak sem:

$$H_3N_3Si_3Cl_6 + n\ NH_4SCN \rightarrow H_3N_3Si_3Cl_{6-n}(NCS)_n \qquad n = 2, 4, 6$$



Az irodalom szerint, ha az ammónium-rodanid absz. benzolos szuszpenziójához szilicium-tetrakloridot, illetve metil-szilicium-kloridot csepegtetünk keverés közben, néhány órás melegitás után a reakció befejeződik. A benzllos oldatból a szilicium-izo-tiocianát-vegyület kinyerhető.

A reakció során a levegő nedvességét teljes mértékben ki kellett zárni, hogy az izo-tiocianát hidrolizisét megakadályozzuk. Ezért a reakcióhoz egy speciális, jénai üvegből készült, kettős lombikot használtunk [44]:

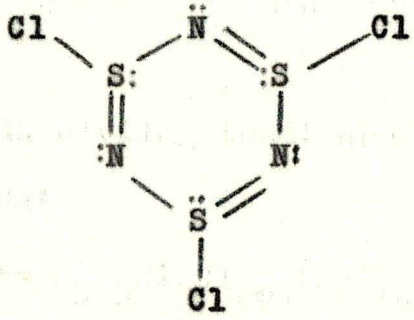


A két, egyenként kb. 120 ml térfogatu hosszukás, vákuumcsonkkal ellátott lombikot összekötő csőbe egy G3-as szürőt forrasztottunk. A reakció kivitelezése: az A lombikba helyeztünk 1g (0,003 mól) hexaklór-ciklo-triszilazánt és 2g (50% elméleti felesleg) ammónium-rodanidot. Az ammónium-rodanidot előzőleg finomra őröltük és 110 C°-on szárítottuk. A B lombikba 50 ml abszolut benzolt töltöttünk. Az anyagok betöltését száraz-kamrában végeztük, a készüléket foszfor-pentoxidos szárítócsővel zártuk le. A lombikokat ezután cseppfolyós levegővel hütöttük, evakuáltuk és leforrasztottuk. Az oldószert átszürtük az A lombikba. A lombikokat vizfürdőbe helyezve 48 órán át forraltuk a benzolt, majd az egész rendszert 48 órán át rázógépen rázattuk. Igen finom csapadék vált ki, mely egy éjjelen át tökéletesen leülepedett. A készüléket elforditva, az oldatot a csapadékról G3-as szürőn át, óvatosan a B lombikba szürtük. Az A lombik és a csapadék tökéletes kimosására az oldószer egy részét átdesztilláltuk a B-ből - amelyet vizfürdőn melegitettünk - a hütött A-ba. Az oldatot ismét átszürtük B-be. Végül az egész oldószert átdesztilláltuk B-ből A-ba. A B lombikban csak a keletkezett anyag maradt. Ekkor a lombikot leválasztottuk a rendszerről. A terméket légnedvesség-mentes körülmények között átkristályositottuk absz. benzolból, és vákuumekszikkátorban szárátottuk. Fehért kristályos anyagot kap-

tunk, mely nedvesség hatására megsárgul. Az analizis és az infravörös felvétel (lásd a 20. ábrát) alapján bebizonyosodott, hogy csak 4 klór cserélődött ki izo-tiocianátcsoporttal. Mólsuly: 432,568.

Tritiazil-klorid $N_3S_3Cl_3$[45]

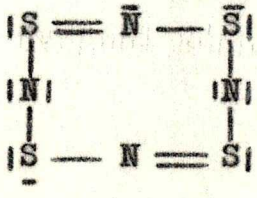
$$3\ N_4S_4 + 6\ Cl_2 \rightarrow 4\ N_3S_3Cl_3$$



1,2 g kén-nitridet feloldottunk 20 ml foszfor-pentoxidról frissen desztillált szén-tetrakloridban. Az oldatot 100 ml-es oxiszolatos háromnyaku lombikba helyeztük. Állandó keverés mellett, 20 percen át erős áramban (cc. kénsavas mosókon át) klórgázt vezettünk az oldatba. Eközben az oldat sötét naranosvörös lett. A lombikot kalcium-kloridos szárítócsővel zártuk le és 24 órán át állni hagytuk. Sárga kristályok váltak ki. Foszfor-pentoxidos száraz-boxban, száraz nitrogén áramban G4-es szürőn a kristályokat leszürtük, kevés vizmentes szén-tetrakloriddal mostuk és vákuum exszikkátorban szárítottuk. Kitermelés 0,8 g. Olvadáspont: 162,0 C°, a sárga kristályok nedvss levegőn megbarnulnak, az anyag elbomlik. Molekulasulya 144,593.

Tetrakén-tetranitrid N_4S_4 [46].

$$4\ S + 6\ Cl_2 + 12\ NH_3 \rightarrow N_4S_4 + 12\ NH_4Cl$$



Egy két literes osiszolatos háromnyaku gömblombik közepére osiszolatos KPG keverőt, két másik nyakához kálium-hidroxidos csővel lezárt golyós-hütőt, illetve egy gázbevezető csővet csatlakoztattunk. A bő gázbevezető cső mélyen benyult a lombikba. Az ammóniabombából kalcium-oxidos és kálium-hidroxidos szárítótornyokon át jutott az ammónia a lombikhoz. A lombikba helyeztünk 1,0 l foszfor-pentoxidról frissen desztillált szén-tetrakloridot és 60 ml dién-dikloridot (frissen desztillált). Telitődésig klórgázt, majd 8 órán át kb. 50ml/h erős áramban, élénk keverés mellett ammóniát vezettünk az oldatba. Az ammónia-bevezetés ideje alatt só-jég-keverékkel hütöttük a lombikot, s igy a reakcióhőmérséklet nem emelkedett 40 C^{o} fölé. Először egy vörösbarna massza keletkezett, mely később kivilágosodott, s végül élénk vörös lett. A csapadékot egy nagy nucoson leszürtük, és 10 perc alatt 1 liter vizzel átráztuk. Szürés után szárítottuk a csapadékot. A száraz maradékot 250 ml absz. éterrel 1 órán át ráztuk, az éteres fázist elválasztottuk, kevés éterrel mostuk. A maradékot Soxhlet extrakciós csőben 200 ml, nátriumról frissen desztillált dioxánnal kezeltük. A dioxános oldatot vákuumban bepároltuk, a kapott vörösbarna maradékot feloldottuk forró absz. benzolban. A benzolos oldat hütésekor kikristályosodott az N_4S_4(5,1 g). Narancsvörös tüs kristályokat kaptunk, melyek olvadáspontja 177,5 C^{o}, molekulasulya 184,296.

2. Az oldószerek tisztitása.

Vizmentes és spektroszkópiailag tiszta oldószerek készitése [47, 48]

Éter

A peroxidtartalom eltávolitása céljából az anyagot először a térfogatára számitott 1/4 rész 10 %-os kénsavval megsavanyitott vas(II)-szulfát-oldattal rázattuk, amig a vas(II)-szulfát-oldat szine nem változott. Ezután desztillált vizzel, 10 %-os nátrium-karbonát-oldattal, majd ismét desztillált vizzel rázattuk mindaddig, mig semleges nem lett. A vizes fázis elválasztása után 1-2 napig kalcium-kloridon állni hagytuk. Az étert ezután száraz lombikba szürtük és finomra szeletelt fémnátriummal teljesen megszáritottuk. A száritást addig fdytattuk mig az oldatból hidrogéngáz távozott el. Ezután néhány szelet nátrium jelenlétében ledesztilláltuk. A kapott éter forráspontja 34,0 C^{o}; kismennyiségü nátrium-drót jelenlétében tároltuk.

Benzol

1 liter benzolt rázótölcsérben 80 ml cc. kénsavval ráztunk másfél órán át, szobahőmérsékleten. A sötétre szineződött savat elválasztottuk és a benzolt 80 ml savval ismét kiráztuk; ezt addig ismételtük, mig a sav már nem szineződött el. A benzolt gondosan elválasztottuk a savtól, s több részletben desztillált vizzel, hig lugoldattal, ismét vizzel semlegesre mostuk. Kalcium-kloridon előszáritottuk, majd fémnátriumról ledesztilláltuk. Az első részlet ledesztillálása és elkülönitése után a maradék vizmentessé vált. Nátriumdróton tartottuk el, forráspontja 80 C^{o}

Szén-tetraklorid

Az esetleges kismennyiségü szén-diszulfid-szennyezést 0,1 térfogatnyi koncentrált, alkoholos kálium-hidroxid-oldattal 60 C°-on rázva távolitottuk el. A kirázást 2-3-szor megismételtük, ezután az oldószert vizzel mostuk és szobahőmérsékleten kismennyiségü konc. kénsavval addig mostuk, mig a sav már nem szineződött el. Ismét vizzel mostuk, a viztől elválasztottuk, s 2 napig kálcium-kloridon száritottuk. Száraz lombikba szürve, foszfor-pentoxidról ledesztillálva az előpárlattal a maradék viz eltávozik s a desztillátumként kapott termék már vizmentes. Forráspontja: 77,0 C°.

Dioxán

Az oldószer kismennyiségü szennyezettséget tartalmazott, ezért a vizmentesitéshez elegendő volt fém-nátriumról ledesztillálni.

Szimm. tetraklór-etán

1 liter oldószert 80 ml konc. kénsavval 30 percen át kevertünk, közben vizfürdőn (80 - 90 C°) melegitettük. Elválasztás után a müveletet friss kénsavval addig ismételtük, mig a sav csak gyengén szineződött el. A savat elkülönitettük, az oldószert kalcium-karbonát-oldattal, vizzel mostuk, majd vizgőzzel ledesztilláltuk. Kalcium-kloridon, majd kálium-karbonáton 2-2 napig állni hagytuk, szürtük és desztilláltuk. Forráspont: 146,2 C°.

Etanol

REANAL abszolut etanolt használtunk.

Petroléter

Vizmentesités céljából először a folyadék sulyára számitott 5 % kalcium-kloridot adtunk hozzá és időnként összerázva 1-2 napig állni hagytuk. A tiszta folyadékot leszürve, finomra vágott fém-nátriumon ismét állni hagytuk. Használat előtt friss nátriumról ledesztilláltuk.

Hexán

BDH spektroszkópiai hexánt használtunk.

Kloroform

1 liter kloroformot 3 x 60 ml konc. kénsavval ráztuk, majd ismételten mostuk vizzel és hig nátrium-hidroxid-oldattal. A vizes fázist elválasztva, az oldószert foszfor-pentoxidról ledesztilláltuk. Ezután vizmentes kálium-karbonáttal 15 percen át visszafolyós hütővel főztük. Szürtük, majd ledesztilláltuk, az előpárlat után kaptuk a vizmentes oldószert. Forráspontja: 61 C°. Használat előtt frissen ledesztilláltuk vizmentes kálium-karbonátról.

3. Az ultraibolya abszorpciós spektrumok felvétele

Az ultraibolya abszorpciós méréseket UNICAM SP 500, Beckman DU, és Optica Milano CF 4 tipusu készülékeken végeztük (a továbbiakban jelölésük: USP, BDU, ill. OM). Tapasztalataink alapján a rövidebb hullámhosszakat magában foglaló tartományban (190-280 mμ) az elektronsokszorozóval ellátott Beckman DU - melynek érzékenysége igen nagy és a mérések jól reprodukálhatók - mig a hosszabb hullámhosszaknál (280 - 400 mμ) az Optica Milano CF 4 tipusu regisztráló spektrofotométer bizonyult vizsgálatokra alkalmasabbnak. Az egyes készülékek hullámhossz hitelesité-

sét a mérések alkalmával nem végeztük el, az abszorpciómérés során kapott adatok helyességét az abszorpciós spektrumásmás tipusu készüléken történő felvételével ellenőriztük. Az abszorpciós sávok maximumához tartozó hullámhossz-értékek változatlanok voltak, illetve esetleg ±1 mμ eltérést mutattak.

A méréseket szobahőmérsékleten (20-25 C°), oldószerben, főleg 0,1 cm, ritkábban 1 cm illetve 5 cm rétegvastagságu kvarcküvettákban végeztük.

A felhasznált oldószerek saját abszorpciója elhanyagolható ebben a tartományban nem tartalmaztak olyan szennyezéseket, melyek abszorpciójukkal zavarták a spektrum felvételét, bennük a vizsgálandó anyag megfelelő töménységü oldata ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} mól/l) elkészithető volt. BDH minőségü spektroszkópiai tisztaságu n-hexánt, spektroszkópiai célra tisztitott szén-tetrakloridot, szimm. tetraklór-etánt (lásd oldószerek tisztitását) és 3-szor desztillált vizet alkalmaztunk, tisztaságukat külön spektrumfelvételekkel ellenőritzük.

A Lambert--Beer-törvényből nyert összefüggés segitségével számitottuk ki a mért hullámhosszakhoz tartozó moláris extinkció-értékeket:

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \cdot \lg \frac{I_o}{I}$$

c — koncentráció (mól/liter)

d — rétegvastagság

I_o — oldatba lépő fény intenzitása

I — oldatból kilépő fény intenzitása.

A grafikonokon a moláris extinkció logaritmuást ($\lg\varepsilon$) vagy a készüléken közvetlenül leolvasható extinkció-értéket (ha a

koncentrációt nem ismertük) ábrázoltuk. A mért és számitott értékek táblázatokba gyüjtve (lásd az I - XV. táblázatot) találhatók meg.

4. Infravörös spektroszkópiai mérések

Infravörös spektrumfelvételeket a vegyületek azonositására és tisztaságának ellenőrzésére készitettünk. A szinképeket 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} tartományban UNICAM SP 200 és Zeiss UR-10 spektrofotométereken vettük fel.

Oldatban történő méréseknél oldószerként Merck-minőségü szén-tetrakloridot, gondosan tisztitott benzolt és kloroformot használtunk 0,1 cm és 1 cm rétegvastagságu nátrium-klorid és kálium-bromid küvettákat alkalmazva. Egyes esetekben a vizsgálandó anyag szinképét nujolban és kálium-bromidban pasztillázva is felvettük.

Egy esetben a vizsgált vegyület egyik csoportja ν_{aszimm} (lásd a kisérleti eredményeket) rezgésének megfelelő sávintenzitását is meghatároztuk. A méréseket Perkin Elmer 225 rácsos infravörös spektrofotométeren végeztük. Több felvételt készitettünk, különböző beméréssekkel. A felvételek előtt a 0%-os abszorpciónak megfelelő vonalat regisztráltuk. Kálium-bromid mikrométer-küvettát használtunk, a rétegvastagságot interferenciával ellenőriztük. Az intenzitások számitásánál a módositott WILSON--WELLS-féle [49] módszert alkalmaztuk és az integrálást a SIMPSON-féle [50] közelitő képlettel végeztük el.

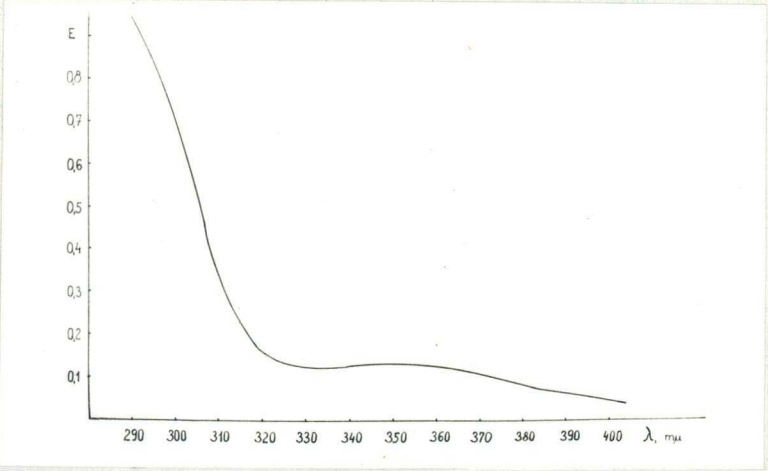
III. Kisérleti eredmények.

1. Ultraibolya abszorpciós spektroszkópiai mérések.

Kiegészitések a foszfor-nitrid-halogenidek vizsgálatához

A petroléterben oldhatatlan lineáris foszfor-nitrid-halogenidek abszorpcióját tanulmányoztuk. Ezek a vegyületek a foszfor-nitrid-dikloridok oldószeres előállitásánál ammónium-kloridból és foszfor-pentakloridból, valamint termikus bontással közvetlenül a gyürüs trimer foszfor-nitrid-dikloridból képződnek.

Megvizsgáltuk a foszfor-pentaklorid és ammónium-klorid nem teljes reakciója után (spektroszkópiailag tiszta szimm. tetraklór-etánban) kapott reakcióelegyből vett átlagmintát, 290-400 mμ között nem jelentkezett abszorpciós sáv, az anyag fényelnyelése folytonosan növekedett (lásd az 1. ábrát).

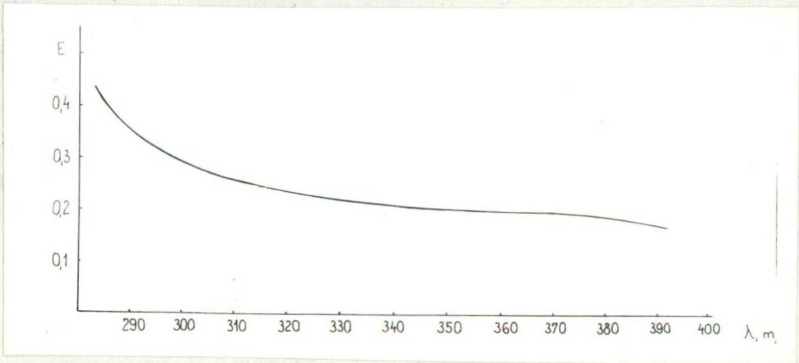


1. ábra

$[NPCl_2]_n.PCl_5 + [NPCl_2]_n$

szimm. tetraklór-etánban, d = 0,1 cm, készülék: OM

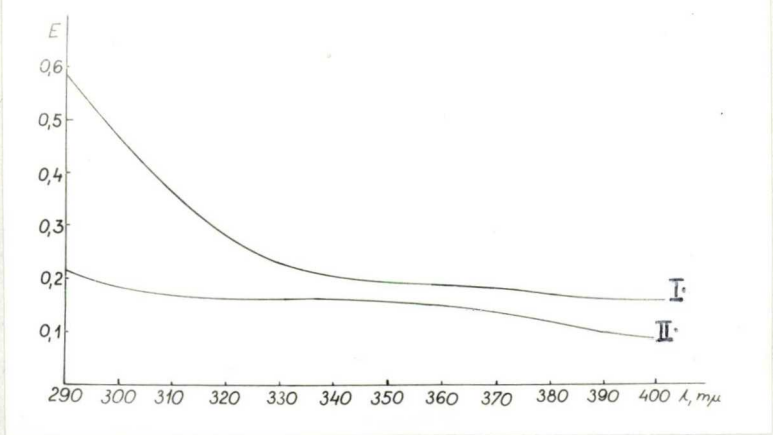
A petroléterben oldhatatlan olajos polimer elegy spektrumát oldószer nélkül is felvettük, hogy az oldószerszennyezés zavaró hatását kiküszöböljük. Levegővel szemben vizsgálva ez esetben sem jelentkezett maximum a 290-400 mμ-os tartományban, amint az a 2. ábrán látható:



$[NPCl_2]_n.PCl_5$

d =0,001cm, készülék: OM

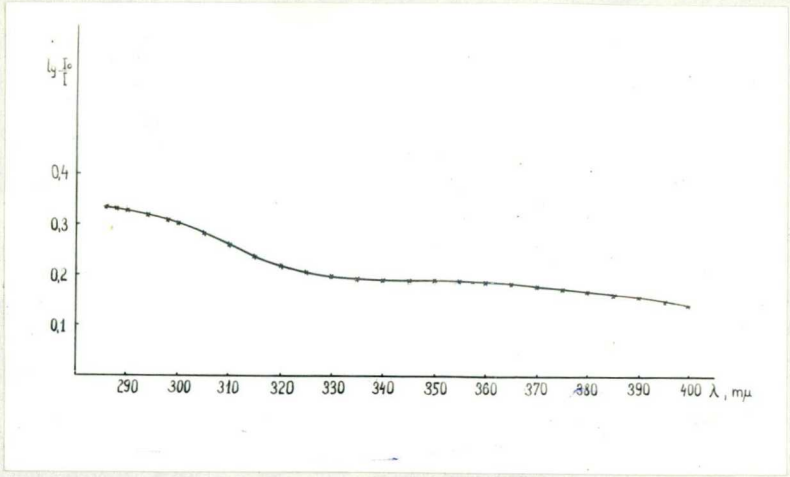
Végül megvizsgáltuk a gyürüs trimer foszfor-nitrid-diklorid és foszfor-pentaklorid 1:2 és 1:1 mólarányu keverékének hevitése után kapott olajos termékeket is. A szimm. tetraklór-etános és szén-tetrakloridos oldatok spektrumát felvéve ismét azt találtuk, hogy 290-400 mμ-ig maximum nélküli, lassu, folytonos az anyag fényelnyelése (lásd a 3. és 4. ábrát és az I.táblázatot)



3.ábra

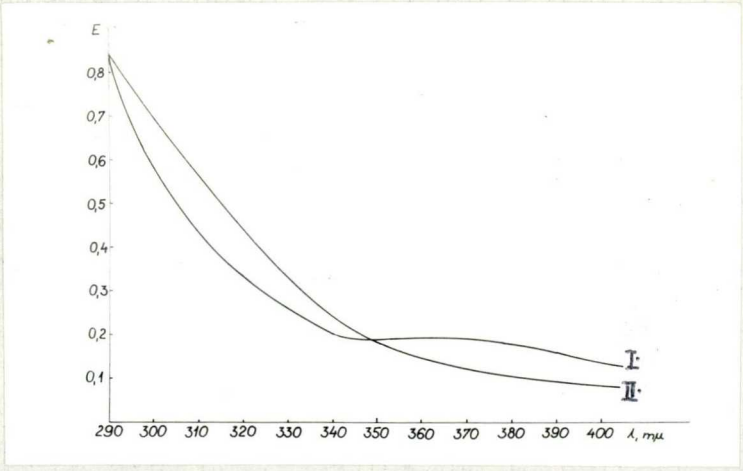
I. 0,3%-os szimm.tetraklór-etános oldat, d = 1 cm,

II.0,5%-os szén-tetrakloridos oldat, d = 5 cm; készülék: OM.



4.ábra
$[NPCl_2]_3$: PCl_5 = 1 : 1
szén-tetrakloridos oldata, d=5 cm,
készülék: BDU

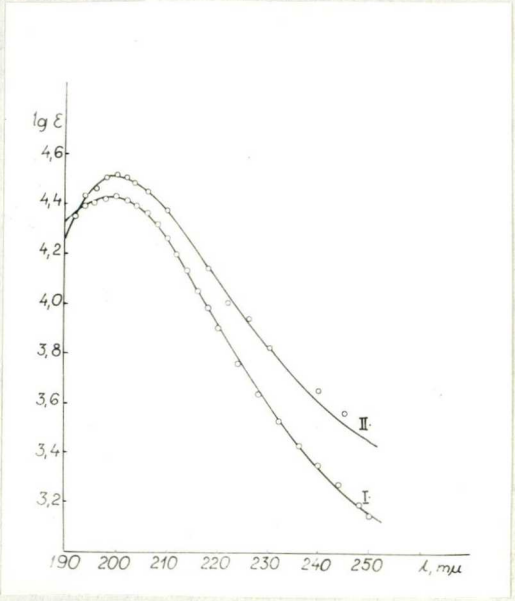
A foszfor-pentaklorid és az oldószerként alkalmazott szimm. tetraklór-etán spektrumát külön is megvizsgáltuk, tisztaságát ellenőriztük (lásd az 5. ábrát):



5.ábra
I. PCl_5 10^{-2}mólos szimm. tetraklór-etános oldata, d=1cm
II.szimm. tetraklór-etán, levegővel szemben, d = 5 cm;
készülék: OM

Igen tiszta trimer és tetramer gyürüs foszfor-nitrid-dibromid n-hexános oldatának spektrumát ismét megvizsgáltuk,

hogy az abszorpciós maximum pontos helyét megállapitsuk. A trimer származék abszorpciós maximuma λ_{max} = 200 mμ, log ε = = 4,4 intenzitás értékkel, a tetrameré 199 mμ, log ε = 4,5 intenzitásértékkel (lásd a 6.ábrát és a II., III.táblázatot).



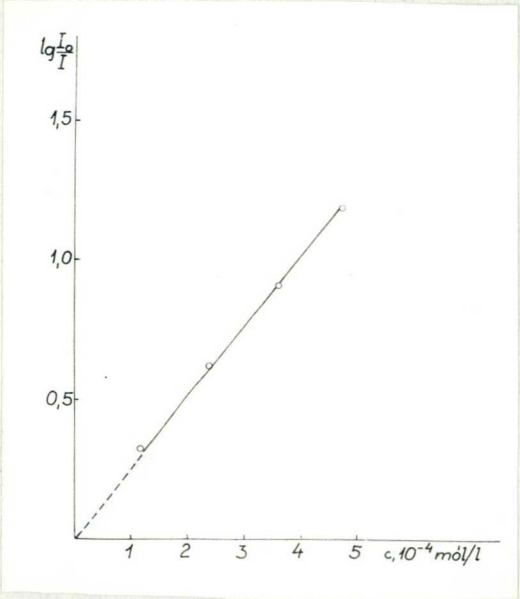
6. ábra

I. $N_3P_3Br_6$
$2,36 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldata
d = 0,1 cm;

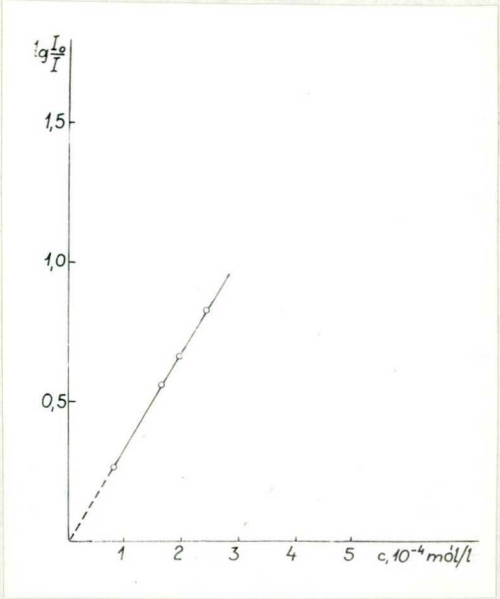
II. $N_4P_4Br_8$
$1,97 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldata
d = 0,1 cm.

Készülék: BDU

Mindkét vegyület esetén - azonos oldószert használva, de különböző higitásban - az abszorpciós maximum hullámhosszán igazoltuk, hogy a Lambert—Beer-törvény érvényes a rendszerre (lásd a 7., 8. ábrát és a IV., V. táblázatot).



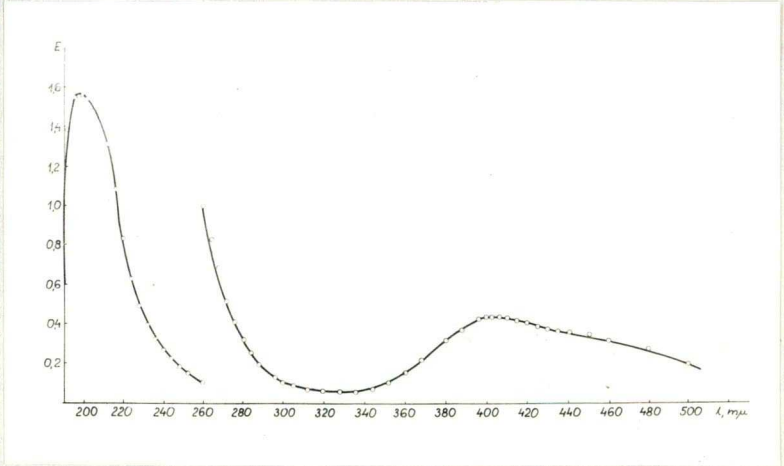
7.ábra: $N_3P_3Br_6$ λ_{max} = 200 mμ



8.ábra: $N_4P_4Br_8$ λ_{max} = 199 mμ

oldószer:n-hexán, készülék:BDU

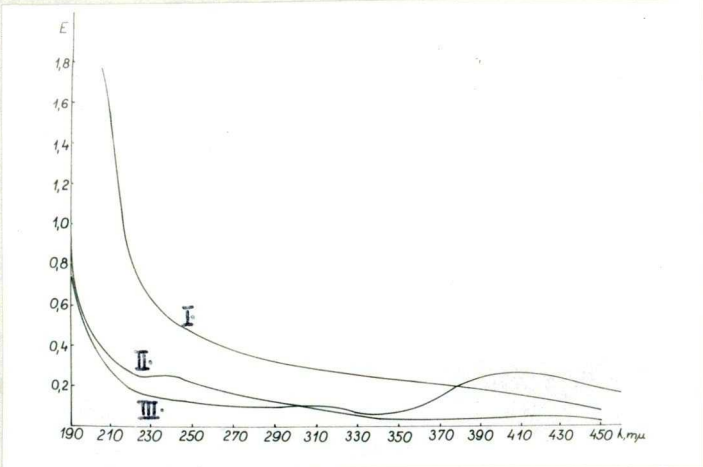
A lineáris foszfor-nitrid-bromidok, pontosabban a $[Br-P=N-PBr_3]^+Br^-.Br_2$ ultraibolya spektrumát 190-500 mμ-os tartományban vizsgáltuk, Mivel a vegyület hideg szerves oldószerekben oldhatatlan, meleg oldószerekben bomlik, a spektrumfelvételhez alkalmas oldószert kellett keresni.Koncentrált kénsavban oldódott és ez a méréseket lehetővé tette. A mért tartományban 200-204mμ és 400-403mμ-nál maximumokat találtunk, amint az a 9. ábrán látható (VI.táblázat).



9.ábra

P_2NBr_9 konc.kénsavas oldata, d=0,1cm, ill. d=1cm; (USP)

A reakciópartnerek spektrumát is felvettük konc.kénsavban (l.VII.táblázat):

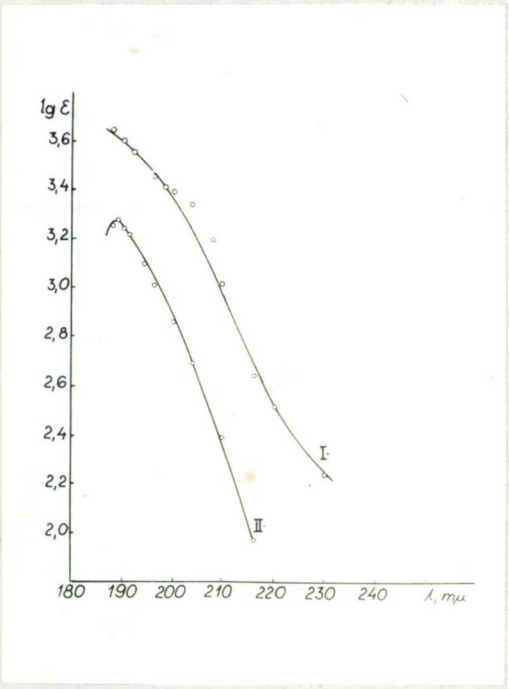


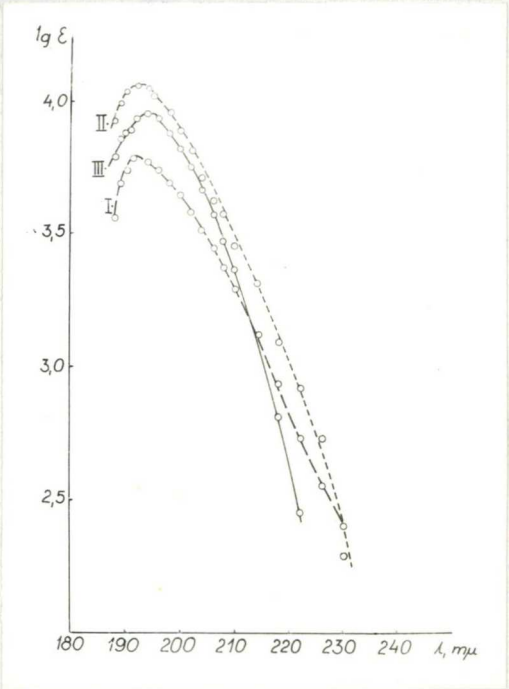
10.ábra

I.szimm. tetraklór-etán; II. NH_4Br; III. Br_2; d=0,1cm (USP)

A trimer foszfor-nitrid-amino- és -dimetil-amino- -származékok vizsgálata

Az aminoszármazékok spektrumát 188-280 mμ-os tartományban vizsgáltuk (lásd a VIII., IX. táblázatokat). A diamino-tetraklór-származék, $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$ a mérési tartományban nem mutat abszorpciót. A $N_3P_3(NH_2)_6$, a $N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$, valamint a $N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$ és a $N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$ spektruma a méréshatár közelében nagy intenzitásu maximumot mutat, amint a 11. és 12. ábrák szemléltetik:





11.ábra: $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$ $1{,}83.10^{-3}$M vizes oldata II. $N_3P_3(NH_2)_6$ $3{,}05.10^{-3}$ M vizes oldata;

12.ábra: $N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$ $1{,}469.10^{-3}$M; II. $N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$ $8{,}217.10^{-4}$M; III. $N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$ $1{,}352.10^{-3}$M n-hexános oldatok;

d=0,1 cm; készülék: USP.

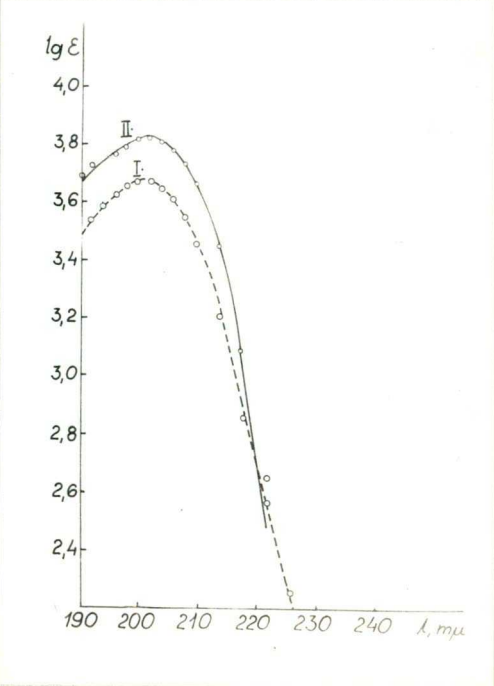
A maximumok helyének hullámhossza és intenzitásértékei:

Vegyület	λ_{max} (mμ)	log ε
$N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$	-	-
$N_3P_3(NH_2)_6$	189	3,269
$N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$	191	3,789
$N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$	193	4,060
$N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$	194	3,955

A gyürüs szilazánok vizsgálata

A gyürüs szilazánok közül - a sziliciumhoz kapcsolódó szubsztituensek elektrontaszitó, ill. -szivó hatását figyelembe véve - egyes metil-, klorid- és izo-tiocianát-származékokat vizsgáltunk.

A hexametil-ciklo-triszilazán és az oktametil-ciklo-tetraszilazán spektrumát 190-240 mμ-ig terjedő tartományban n-hexános oldatban vettük fel. Mindkét vegyületnél egy erős abszorpciós sáv jelentkezett, a hexametil-vegyületnél 201 mμ-nál log ε = =3,66 intenzitásértékkel, mig az oktametil-vegyületnél 202 mμ-nál log ε =3,81 intenzitásértékkel található a maximum (lásd a 13. ábrát és a X. táblázatot):



13. ábra:

I. $H_3N_3Si_3(CH_3)_6$

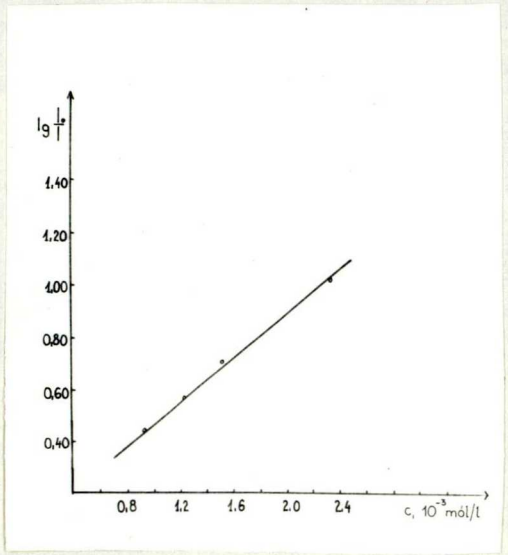
$1{,}545.10^{-3}$ M hexános oldata;

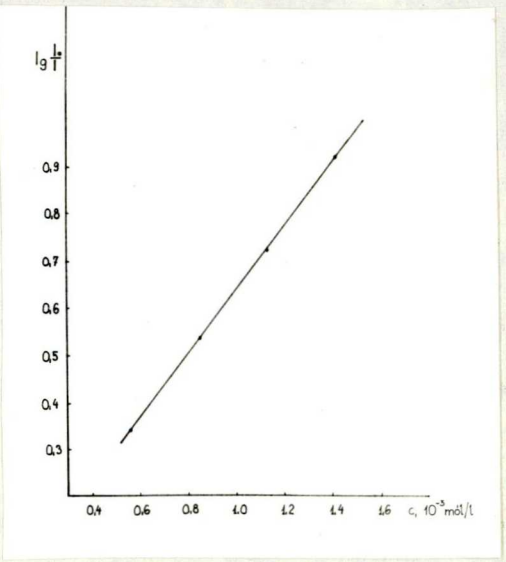
II. $H_4N_4Si_4(CH_3)_8$

$1{,}415.10^{-3}$ M hexános oldata;

d=0,1 cm; készülék: BDU

230-350 mμ között ugyancsak n-hexános oldatban abszorpciós sávot nem találtunk. Az abszorpciós maximum hullámhosszán vizsgálva a Lambert--Beer-törvény érvényességét, a mérési pontok egy egyenesbe estek (XI--XII. táblázat).

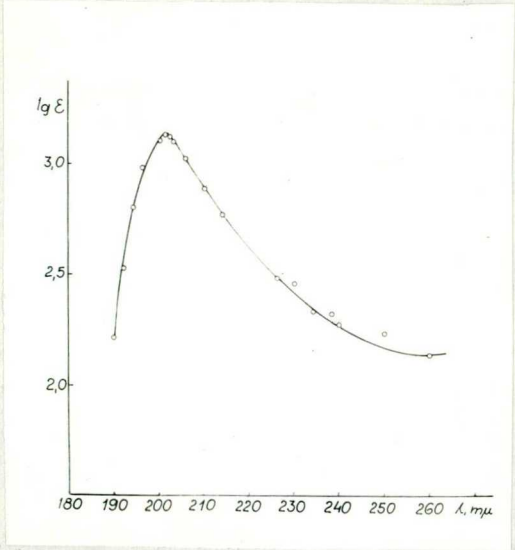




14.ábra: $H_3N_3Si_3(CH_3)_6$ λ_{max} = 201 mμ; d= 0,1 cm (BDU)

15.ábra: $H_4N_4Si_4(CH_3)_8$ λ_{max} = 202 mμ; d=0,1 cm (BDU)

A hexaklór-ciklo-triszilazán abszorpciós spektrumában 190-250 mμ között 201 mμ-nál jelentkezett egy sáv log ε= 3,12 intenzitásértékkel (XIII.táblázat), amint az alábbi ábrán látható:



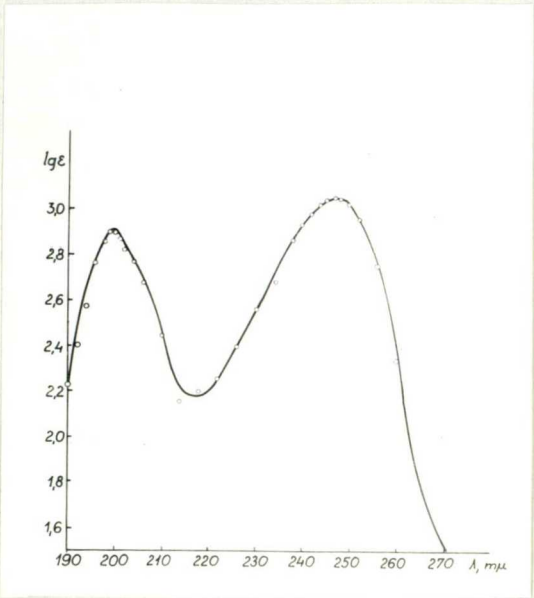
16. ábra:

$H_3N_3Si_3Cl_6$ $4,44.10^{-4}$ M, n-hexános oldata; d = 0,1 cm; készülék:BDU.

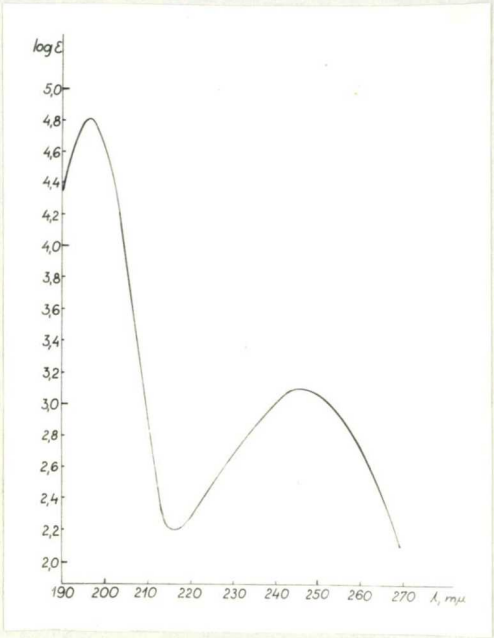
A 250-300 mμ-os hullámhossztartományban abszorpció nem volt.

A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán ultraibolya spektrumában 190-270 mμ között két maximumot kaptunk, 199 mμ-nál és 247 mμ-nál $\log\varepsilon = 2{,}90$, ill. $\log\varepsilon = 3{,}04$ intenzitásértékkel (lásd a 17. ábrát és a XIV. táblázatot).

A dimetil-szilicium-di-izo-tiocianát spektrumában 198, illetve 246 mμ-nál $\log\varepsilon = 4{,}8$ ill. $\log\varepsilon = 3{,}09$ intenzitásértékkel jelentkezett két abszorpciós sáv, a 18. ábra szerint.



17.ábra: $H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$
$7{,}23.10^{-4}$ M, n-hexános oldata
d = 1 cm; Készülék: BDU



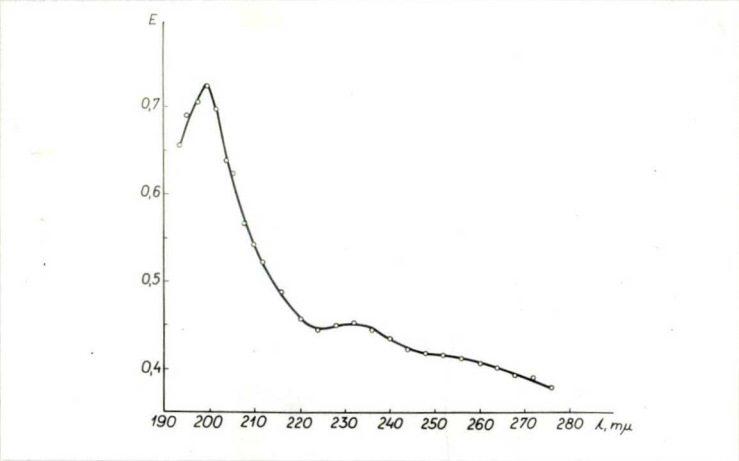
18.ábra: $(CH_3)_2Si(NCS)_2$
Oldószer: n-hexán, d = 0,1cm.
Készülék: BDU

A vizsgált szilazánszármazékok abszorpciós maximumának helye és intenzitása:

Vegyület	λ_{max} (mμ)	$\log\varepsilon$	λ_{max} (mμ)	$\log\varepsilon$
$H_3N_3Si_3(CH_3)_6$	201	3,66		
$H_4N_4Si_4(CH_3)_8$	202	3,81		
$H_3N_3Si_3Cl_6$	201	3,12		
$(CH_3)_2Si(NCS)_2$	198	4,8	246	3,09
$H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$	199	2,90	247	3,04

A tritiazil-klorid abszorpciója

A tritiazil-klorid abszorpciós spektrumában 190-280 mu között két gyenge sávot találunk: 200 mμ- és 232 mμ-nál (lásd a 19. ábrát):



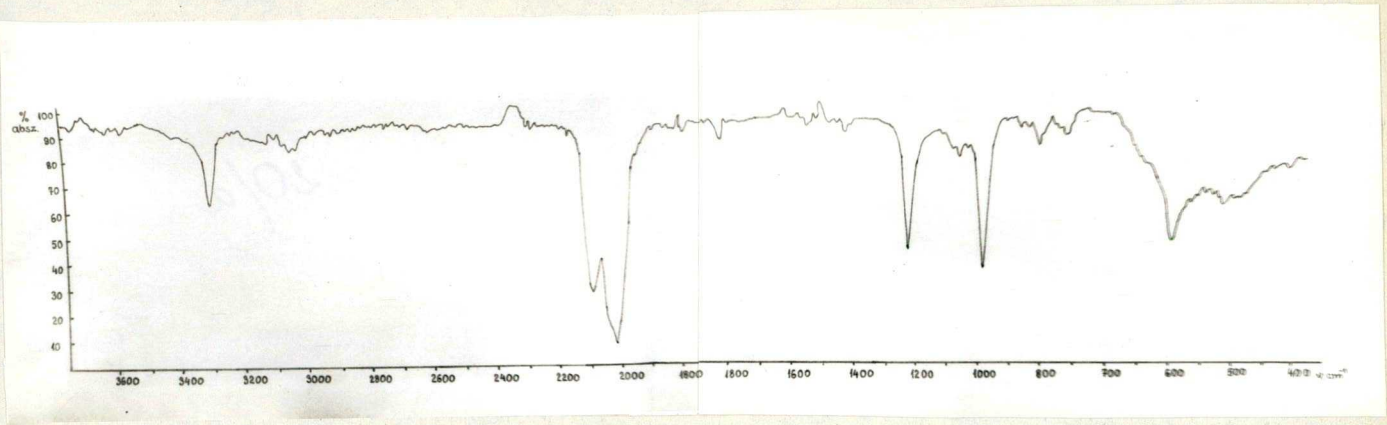
19.ábra

$N_3S_3Cl_6$ n-hexános oldata; d = 0,1cm; (USP)

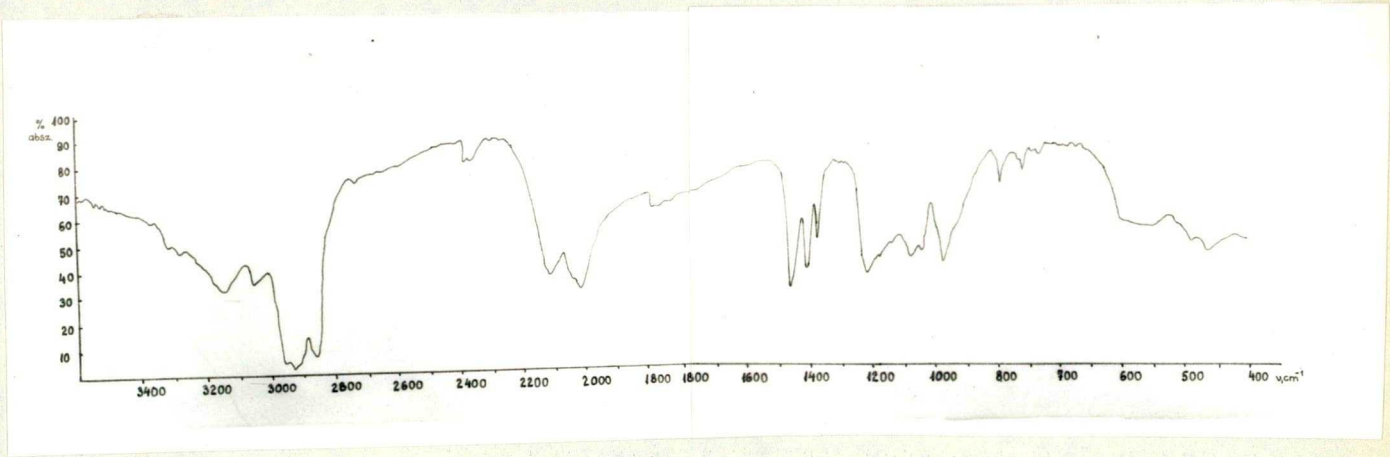
2. Infravörös abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok.

A vizsgált vegyületek tisztaságának ellenőrzése és azonositása

Az ultraibolya vizsgálatokhoz előállitott vegyületek tisztaságát az olvadáspont (illetve forráspont) meghatározásán kivül, elsősorban infravörös szinképük alapján ellenőriztük. A tisztitási (átkristályositás, szublimálás) müveleteket addig ismételtük, mig az eredetivel egyezőszinképet kaptunk. Az irodalomban még nem ismert vegyület, a diklór-tetra-izo-tiocianáto-ciklo-triszilazán azonositását is infravörös szinképe alapján végeztük el (lásd a 20/a és 20/b ábrán).

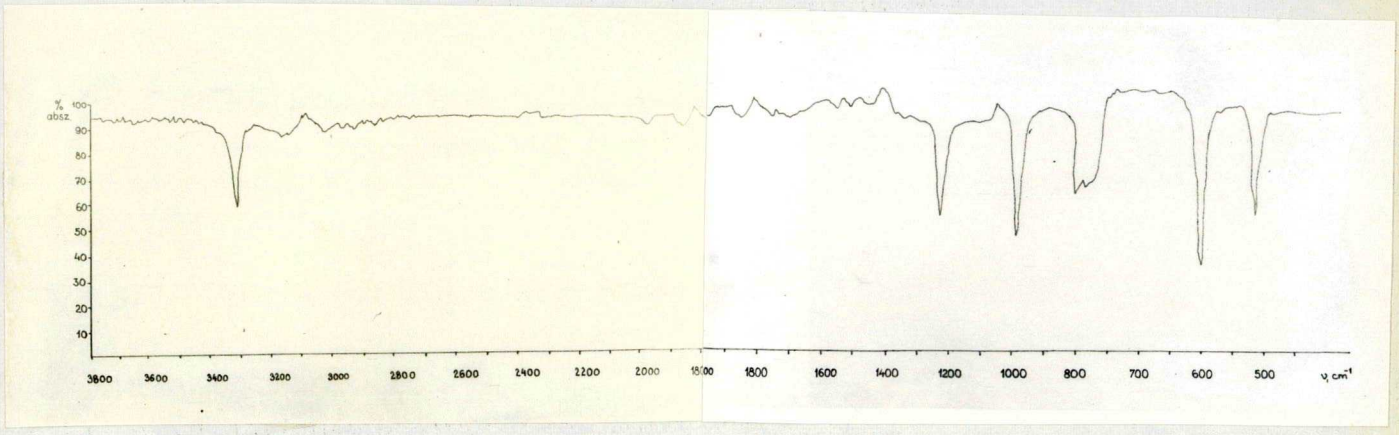


20/a ábra
$H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$ benzolos oldata
készülék: Zeiss UR-10

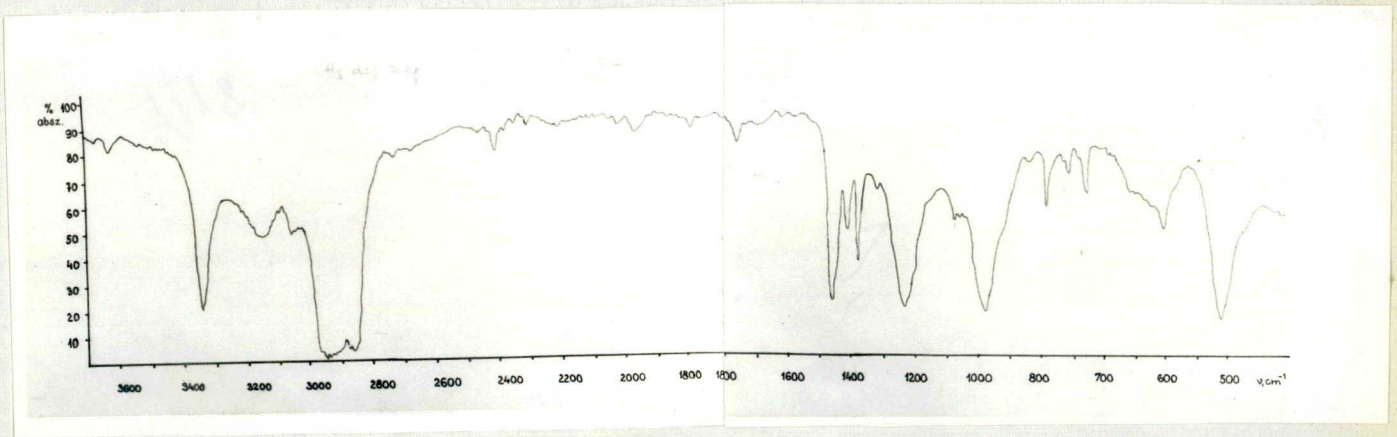


20/b ábra
$H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$ nujolban
készülék: Zeiss UR-10

Összehasonlitási alapul és hogy a sávok hozzárendelését megkönnyitsük az izo-tiocianát-származék előállitásánál kiindulási anyagként használt hexaklór-ciklo-triszilazán spektrumát is felvettük (lásd a 21/a és a 21/b ábrákat).
Arról, hogy a reakció valóban lejátszódott és nem a reakciópartner ammónium-rodanid vagy a kiindulási anyagkeverék felelős a spektrumért ezek szinképének felvételével is meggyőződtünk.



21/a ábra
$H_3N_3Si_3Cl_6$ benzolos oldata



21/b ábra
$H_3N_3Si_3Cl_6$ nujolban
készülék: Zeiss UR-10

2. Sávintenzitás meghatározása

A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán ν_{aszimm} (—N=C=S) rezgésének megfelelő infravörös sávintenzitás vizsgálatánál szereplő adatokat és az integrált intenzitás számolásánál kapott eredményeket a következő táblázatban

Jozsef Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

foglaltuk össze:

Készülék:	Perkin-Elmer 225
Sávszélesség:	1900 - 2175 cm^{-1}
KBr-küvetta réteg-vastagsága:	Névleges: 215 u = 0,0215 cm Interferenciával meghat.: 0,0208±3% cm
Oldószer:	Absz. benol
h	2,5 cm^{-1}

	Koncentráció	T_o	lg T_o	S	C	B
I.	$1,081.10^{-2}$M	19,10	1,2810	91,966	76,640	$19,624.10^{-4}$
II.	$5,409.10^{-3}$M	19,45	1,2889	44,596	37,163	$19,017.10^{-4}$
III.	$2,164.10^{-4}$M	19,50	1,2900	18,476	15,396	$19,659.10^{-4}$
					Átlag:	19,433

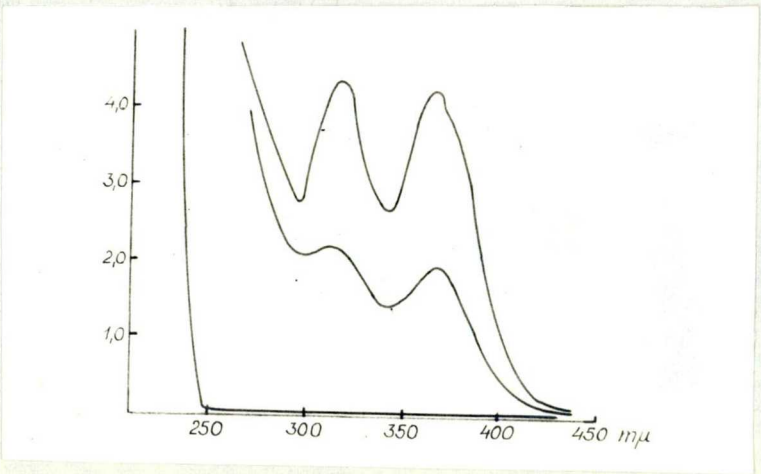
A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán integrált sáv-intenzitás értéke tehát 19,433 cm^{-2} $mól^{-1}$ l/csoport.

IV. A kisérleti eredmények értékelése

1.Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok

A foszfor-nitrid-származékok vizsgálata

A lineáris polimer foszfor-nitrid-kloridok spektruma. A gyürüs foszfor-nitrid-dikloridok ultraibolya abszorpciós spektrumának eddigi vizsgálata ellentmondó eredményeket hozott; egyes szerzők abszorpciós maximumot találtak a 200-250 mμ-os tartományban, mig mások csak folytonos intenzitás-emelkedést tapasztaltak 190 mμ-ig [1.a]. A gyürüs foszfor-nitrid-vegyületek abszorpciójának értelmezése során felmerült, hogy elektronszerkezetük nem aromás, hanem[a] megfelelő nem-gyürüs telitetlen vegyületekéhez hasonló. Szükségessé vált tehát a nem-gyürüs foszfor-nitrid-kloridok ultraibolya spektrumának ismerete. A különböző molekulasulyu, petroléterben oldhatatlan, lineáris $(NPCl_2)_n.PCl_5$ összetételü olajos polimerek spektruma SMITH [51.a] vizsgálataiból ismert. 0,1 - 0,2 suly%-os szén-tetrakloridos oldatban a 260 - 450 mμ-os tartományban, 315 és 365 mμ-nál két éles maximumot kapott (lásd az alábbi ábrát):



Különböző molekulasulyu terméket vizsgálva azt tapasztalta, hogy csak a maximumok intenzitása változott, helyzetük mindig azonos maradt. Ezek alapján az olajos lineáris polimereket a foszfor-nitrid-dikloridok külön osztályaként fogta fel, melyeknél az ultraibolya spektrumban két csucs jelenik meg. Ez alapján a gyürübezáródás feltételezhetően lényeges változást hoz az elektronszerkezetben, s igy érthető lenne a lineáris polimerekre levezetett, a gyürüs származékoktól eltérő -elektronszerkezet. Ez ellentmondásban van a foszfor-nitrid-diszubsztituált származékok ultraibolya spektrumából levont következtetéssel [1.a], éspedig azzal, hogy a molekula funkciós része a P--Y π-kötés; jelen esetben a P--Cl π-kötés, mivel a gerjesztésben a szubsztituens atomok „magános", illetve π--kötő elektronpárjai vesznek részt. A kérdés tisztázására ismét megvizsgáltuk a foszfor-pentaklorid és ammónium-klorid oldószeres reakciójában, valamint a foszfor-pentaklorid és a gyürüs hexaklór-trifoszfor-nitrid reakciójában 350 C^{o}-on keletkező $[NPCl_2]_n PCl_5$ tapasztalati képletü polimerek spektrumát. (Lásd vegyületek előállitását.) Több módon állitottunk elő lineáris vegyületeket, mert az irodalmi forrásokból nem derült ki pontosan, milyen uton nyerték a vizsgált terméket. A különböző olajos termékekkel különböző oldószerekben elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy 290-400mμ-ig maximum nélküli, lassu, folytonos az abszorpció. Feltételeztük, hogy az oldószer esetleges szennyezései okozhatták a maximumokat, ezért az olajos polimer elegy spektrumát oldószer nélkül is felvettük. E vizsgálat is azonos eredményt hozott az előbbiekkel,

290-400 mμ között nem jelentkezett abszorpciós sáv.

Ezek alapján nem igazolódott a lineáris polimereknek a gyürüs homológoktól eltérő Π-elektronszerkezete. A fenti vizsgálatok eredménye is összhangban van azzal a - korábbi tapasztalatok alapján tett - megállapitásunkkal, hogy a gyürüs foszfor-nitridek elektronszerekezete a megfelelő nemgyürüs származékokéhoz hasonló. Ez ujabb bizonyitéka lett annak, hogy a foszfor-nitrid-gyürüben nincs nagymértékü p(Π)--d(Π)-elektrondelokalizáció, mely könnyen gerjeszthető Π-elektronrendszert eredményezne.

Kiegészitések a foszfor-nitrid-bromidok spektrumvizsgálatához. A gyürüs trimer foszfor-nitrid-dibromidok spektrumát 210-300 mμ tartományban ugyancsak SMITH [51.b] vette fel és fokozatos intenzitásnövekedést talált. HESZ [4] ujabb méréseiben a trimer és tetramer származék n-hexánban 200 mμ körül nagy intenzitásu maximumot mutatott, de a maximum helye a koncentrációval változott.

Ismételten átkristályositott és szublimált trimer és tetramer vegyületekkel a méréseket megismételve n-hexános oldatban, az abszorpciós maximum helyét pontosan meghatároztuk. A gyürüs trimernél λ_{max} = 200 mμ, logε = 4,4, a tetramernél λ_{max} = 199 mμ, logε = 4,5 intenzitásértékkel. A maximum helye a koncentrációval nem változott, az abszorpciós maximum hullámhosszán igazoltuk a Lambert--Beer-törvény érvényességét.

A lineáris foszfor-nitrid-bromidok közül csak egy vegyület, a P_2NBr_9 bizonyult spektrumvizsgálatra alkalmasnak. A lineáris származékok általában nagyon ritkán szerepelnek az irodalomban, mivel nehezen preparálhatók és igen érzékenyek.

A P_2NBr_9-et sikerült elég tisztán előállitanunk és koncentrált kénsavban spektrumát felvennünk. A 190-500 mμ között található két abszorpciós maximum közül az egyik ($\lambda \sim 200$ mμ), az anyagban maradt oldószernyomokhoz, mig a másik ($\lambda \cong 400$ mμ) a brómszennyezésekhez rendelhető. Tehát ebből arra lehet következtetni, hogy a tiszta lineáris termék nem mutat abszorpciós sávot a mérési tartományban.

Ez is alátámasztja az eddig feltételezésünket, hogy a gyürüs foszfor-nitridek spektruma a megfelelő szervetlen lineáris telitetlen homológokhoz mutat hasonlóságot.

A foszfor-nitrid-amino- és dimetil-amino-származékok ultraibolya spektruma. A foszfor-nitrid-dihalogenidek ultraibolya spektrumvizsgálata alapján valószinü, hogy az abszorpció nem a gyürü-nitrogén magános elektronpárjának n $\rightarrow \pi^*$ tipusu gerjesztéséhez, hanem a halogénatomok $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztéséhez rendelhető. Kérdés azonban, ezek az összefüggések érvényesek-e más szubsztituensek esetén is. A probléma eldöntésére a foszforatomokhoz nitrogénszubsztituenst kapcsoltunk, hogy az elektronegativitási különbségek ne befolyásolják a viszonyokat. Megnéztük, hogy az exociklusos nitrogén „magános" elektronpárja hasonlóan viselkedik-e a gyürü-nitrogén „magános" elektronpárjához.

Az irodalomból ismert [52], hogy az ammónia és a metil-aminok gőzállapotu spektrumában kétféle átmenettel kell számolni, egy $\sigma \rightarrow \sigma^*$ és egy $n \rightarrow \sigma^*$ átmenettel.

		NH_3	H_3C-NH_2	$H_3C-NH-CH_3$	$N(CH_3)_3$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ	151,5	173,7	190,5	199,0
	ε	1000	2200	3300	3950
$n \rightarrow \sigma^*$	λ	194,2	215,0	220,0	227,3
	ε	5600	600	100	900

A $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet a nagyobb energiáju távoli ultraibolya tartományba esik. Intenzitása nagy. Az n $\rightarrow \sigma^*$ átmenet energiája sokkal kisebb, mint a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -é, mivel a nitrogénatom magános elektronpárjának energiája jóval nagyobb, mint az N—H, illetve N—C σ -tipusu kötőelektronoké. A hidrogénatom kicserélése erősen elektrontaszitó metilcsoporttal a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ és az n $\rightarrow \sigma^*$ átmenet energiáját lecsökkenti. A megfelelő sávok a hosszabb hullámhossz felé tolódnak el. Az elektrontaszitó hatás folytán csökken az N—C-kötés erőssége, nagyobb lesz az elektronsürüség a nitrogénatomon, nagyobb lesz a taszitás a N—C-kötés elektronjai és a nitrogén kötésben részt nem vevő elektronpárja között. Az oldószerhatás is bizonyitja, hogy az átmenetek n $\rightarrow \sigma^*$ tipusuak. Az oldószer polaritásának növekedtével a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el a sáv. A trimetil-amin pl. vizben még 215 mμ-nál jelentkező sávja savas oldatban a méréshatárig nem észlelhető. A sav protonjainak hatására a nitrogénatom magános elektronpárjával hidrogénhidkötés jön létre, igy a magános elektronpár energiája nagymértékben lecsökken.

A trimerfoszfor-nitrid-amino- és -dimetil-amino-vegyületek általunk mért spektrumában 190 mμ körül jelentkeznek nagy intenzitásu maximumok. Ezek a maximumok nem a gyürü nitrogénjének n $\rightarrow \sigma^*$ tipusu átmenetéhez, hanem a szubsztituensek nitrogénatomjának $\pi \rightarrow \pi^*$ tipusu gerjesztéséhez tartoznak. A vegyületek maximumainak hullámhossza konc. kénsavban gyakorlatilag nem változik (lásd a IX/b. táblázatot), ami azt bizonyitja, hogy nem az abszorpciós maximum létrejöttéért felelős nitrogénatomok elektronpárjai protonálódtak, hanem a gyürü nitrogénatom-

jai. Ez összhangban van a bázicitással kapcsolatban mondottakkal is. A gyürün kivüli nitrogénatom közvetlenül kapcsolódik a gyürü foszforatomjához, ezáltal $p(\pi) \rightarrow d(\pi)$ tipusu kötést hoz létre. Igy valószinü, hogy gerjesztéskor egy $\pi \rightarrow \pi^*$ tipusu elektronátmenet jön létre. Az abszorpciós sávok nagyintenzitásuak, $\lg \varepsilon \sim 4$, ami általában= a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetekre jellemző. Ha az aminocsoporthoz még a hidrogénnél is erősebb π-elektronszivórendszert, pl. foszfor-nitrid-gyürüt kapcsolunk, akkor várható, hogy az aminocsoport nitrogénjének „magános", illetve kötésben levő elektronpárjának gerjesztése rövidebb hullámhossznál történik. Az erős elektronszivó hatásra a nitrogénatom $p(\pi)$ elektronrendszere kölcsönhatásba lép a gyürüben levővel és feléje tolódik. Ezáltal lecsökken a nitrogénatom π-elektronrendszerének energiája. Valóban, a diaminoszármazék spektrumában a méréstartományban nem találtunk, a hexaaminovegyületnél pedig 189 mu-nál észleltük az abszorpciós maximumot, tehát nagymértékben eltolódott a rövidebb hullámhosszak felé az alifás aminek és az ammónia $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetéhez tartozó hullámhossz értékekhez képest.

Az aminocsoport hidrogénjeit elektrontaszitó metilcsoporttal helyettesitve az abszorpciós sáv a hullámhosszak nagyobb értékei felé tolódik el. A hexakisz-N-dimetilamino-trifoszfor-nitrid λ_{max} értéke 5 mμ-nal hosszabb hullámhosszu tartományban van, mint a megfelelő aminoszármazék maximuma. A metilcsoportok bevitele a maximum intenzitását is megnöveli. A dimetil-amino-szubsztituensek számának növekedtével az abszorpciós maximumok hullámhossza a nagyobb értékek felé tolódik el.

Ez szintén az elektronszivó klóratomok számának csökkenésével és az elektronküldő metilcsoportok számának növekedésével értelmezhető.

A gyürüs származékok spektruma ez esetben is a megfelelő lineáris polimerek spektrumához hasonló. A nagy molekulasulyu nyiltlánou polimerek, mint a $[NP(NHC_2H_5)_2]_n$ és a $[NP/N(CH_3)_2/_2]_n$ spektrumában 200 mμ-ig nem találtak jelentős abszorpciót [53]. A 220 - 350 mμ között talált igen gyenge sávot ($lg\varepsilon < 0,4$) nyomnyi szennyezések okozhatták.

A nitrogén szubsztituenst tartalmazó trimer foszfor--nitrid-vegyületek ultraibolya spektrumában jelentkező sávok is a gyürün kivüli nitrogénatom „magános", pontosabban a foszforatommal $p(\pi)\rightarrow d(\pi)$-kötést alkotó elektronok gerjesztésétől származnak. Az ultraibolya abszorpciós spektrumban ezuttal sem jelentkeztek olyan sávok, melyek a gyürüben kialakult delokalizált π-elektronrendszerre utalnának.

A gyürüs szilazánok ultraibolya abszorpciójának értelmezése

A diszubsztituált foszfor-nitrid-származékok ultraibolya abszorpciós szinképe alapján valószinüvé vált, hogy a foszfor--nitrid-gyürüben nincs nagymértékü $p(\pi)\rightarrow d(\pi)$-elektrondelokalizáció. A további vizsgálatok során megnéztük, ez a megállapitás érvényes-e más $p(\pi)\rightarrow d(\pi)$-elektronrendszerrel rendelkező szervetlen gyürüs vegyület, igy a cikloszilazánok esetén is.

A gyürü elektronszerkezetének tanulmányozására elektrontaszitó és -szivó szubsztituenseket kapcsoltunk a szilazángyü-

rühöz, hogy lássuk, hatásukra milyen változás következik be a spektrumban. A gyürüs szilazánok ultraibolya spektrumában ADRIANOV [26] 240-300 mμ között nem talált maximumot, csak folytonos intenzitásnövekedést a vinilszubsztituenst tartalmazó gyürüs vegyületek esetén.

A hexametil-, oktametil-, klorid- és izo-tiocianát-származékok spektrumát 230 - 350 mμ között vizsgálva, n-hexános oldatokban nem találtunk abszorpciós maximumot, mely a gyürüben levő aromáshoz hasonló delokalizációra utalna. Ugyanakkor az összes vizsgált cikloszilazán spektrumában 200 mμ körül nagy intenzitásu sáv jelentkezett.

A hexametil-ciklo-triszilazán λ_{max} = 201 mμ, $\log\varepsilon$ = 3,66 és az oktametil-ciklo-tetraszilazán λ_{max} = 202 mμ és $\log\varepsilon$ = 3,81 abszorpciós sávja a gyürüben levő nitrogénatom magános elektronpárjához rendelhető. A maximum fellépése elektronegativitásbeli különbségekkel értelmezhető, ez ugyanis kisebb a Si--N-kötés esetén, mint a P--N-kötésnél, ezáltal kevésbé csökken a nitrogén „magános" elektronpár energiája. Az elektronküldő metilcsoportok hatására nagyobb lesz az elektronsürüség a nitrogénen, miáltal könnyebben gerjeszthetővé válik. Több tény bizonyitja, hogy a maximumért a nitrogén magános elektronpárjának gerjesztése a felelős. A trimer és tetramer vegyület esetén közel azonos helyen van a maximum. A szilicium--nitrogén π-kötés létrejöttével a szilcium üres d-pályáira lehetséges az átmenet; az abszorpciós intenzitás értékei igen nagyok, tehát $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetről van szó. A molekulában csak egy magános elektronpár

van, csak ehhez rendelhető a gerjesztés; minden más kötés lényegében tulnyomóan σ-kötés, melynek gerjesztése jóval nagyobb energiát igényelne.

A hexaklór-ciklo-triszilazán ultraibolya spektrumában 201 mμ-nál $\lg \varepsilon = 3{,}12$ intenzitás értékü abszorpciós sávot kaptunk. Összehasonlitva a metilszármazék spektrumával, láthatjuk hogy ugyanazon hullámhossznál, de kisebb intenzitásértékkel jelenetkezett most is a sáv. Az abszorpció ez esetben is a nitrogén magános elektronpárjának $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztéséhez rendelhető. A szubsztituens klóratom magános elektronpárjának gerjesztése kizárható, ha figyelembe vesszük, hogy a szilicium elektropozitivabb, mint a foszforatom, a klór parciális töltése nagyobb, igy a szilicium—klór-kötés (σ) ionos karaktere még nagyobb, mint a foszfor—klór-kötésé, ezáltal erősebb a Si—Cl π-kötés. Valamint azt, hogy több üres szilicium d-pálya van, s ezek akceptor hatására igen erős π_{Cl}—d(π) dativ kötés jön létre. Ez erősen lecsökkenti a szubsztituens klóratomon az elektronsürüséget, azaz a π_{Cl}-pálya energiáját, a gerjesztéshez tehát nagyobb energia szükséges. Ez már a méréshatáron kivüli rövidebb hullámhosszu tartományba esik. Az intenzitás csökkenését a klórszubsztituensek jelenléte magyarázza, ugyanis az $n \rightarrow \pi^*$ jelleget növeli a $\pi \rightarrow \pi^*$ jelleggel szemben.

A gyürü π-elektronrendszerének vizsgálata volt a feladatunk, igy olyan szubsztituens bevitele is célszerünek látszott, mely jelentős többszörös kötéssel rendelkezik és ily módon kapcsolódik a gyürühöz is. Ezáltal - feltehetően - jelentős kölcsönhatásba lép a gyürüben levő π-elektronrendszerrel.

Az irodalomban ebből a szempontból vizsgálatra alkalmas vegyületet nem találtunk. Az izo-tiocianát-származékot állitottuk elő, mivel számos összehasonlitásra alkalmas izo-tiocianát-csoportot tartalmazó vegyület ultraibolya spektruma állt rendelkezésre az irodalomból.

A diklór-tetraizo-tiocianát-ciklo-triszilazán ultraibolya spektrumát vizsgálva 190 - 270 mμ között két abszorpciós sávot kaptunk. Az egyik maximum 199 mμ-nál, a másik 247 mμ-nál jelentkezett $\lg\varepsilon$ = 2,89, illetve 3,04 intenzitásértékkel. Azt, hogy a sávok mely átmenetekhez rendelhetők, eldönthetjük az alifás, allil, és más, külső d-pályával rendelkező atomot tartalmazó izo-tiocianátok ultraibolya abszorpciójának figyelembevételével. Minden n-alkil és n-allil vegyületnek 249 mμ-nál, illetve 244-248 mμ között egy $\lg\varepsilon \simeq 3$-3,5 intenzitásu abszorpciós sávja van, mely az izo-tiocianát-csoport kénatomjának $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetére jellemző [54, 55]. A foszfor és szilicium tartalmu izo-tiocianátoknál két sávot észleltek, mint az az alábbi táblázatból is kitünik [4]:

	λ_{max}	$\lg\varepsilon$	λ_{max}	$\lg\varepsilon$
$P(NCS)_3$	206	4,08	230	3,96
$PO(NCS)_3$	213	4,00	250	3,50
$N_3P_3(NCS)_6$	196	5,09	250	3,44
$(CH_3)_2Si(NCS)_2$	198	4,83	246	3,09

A rövidebb hullámhosszaknál (196-210 mμ) jelentkező nagyobb intenzitásu sáv - a foszfor-nitrid-amino- és -dimetil-amino-

-származékok spektrumát figyelembe véve - a nitrogén magános elektronpárjának $\pi \rightarrow \pi^*$ gerjesztéséhez rendelhető. A 247 mμ körül jelentkező abszorpciós maximum itt is egyértelműen rendelhető az izo-tiocianát-csoport kénatomjának $\pi \rightarrow \pi^*$ tipusu átmenetéhez. A kénatom elektronegativitása kisebb, mint a nitrogénatomé, effektiv elektromos térerőssége gyengébb, ezért várható, hogy hosszabb hullámhossznál eredményez abszorpciót. Hogy a kénatom felelős a fényelnyelésért, bizonyitja az is, hogy a foszfor-izo-cianát és a foszforil-izo-cianát nem abszorbeál ebben a tartományban [56].

Az izo-tiocianát-származék 199 mμ-nál jelentkező kisebb intenzitásu sávja a rövidebb hullámhosszak felé tolódott el a hexaklór-vegyület 201 mμ-nál jelentkező abszorpciós maximumához képest. Hat exociklusos klórszubsztituens helyett négy elektronegativabb nitrogénszubsztituens kapcsolódik a gyürühöz, melyek erősebben megszivják a σ-kötéseken át a gyürük σ-elektronrendszerét. Ezáltal nem a gyürü nitrogénatomjai felelősek a gerjesztésért, inkább az exociklusos nitrogének.

Ha összevetjük a dimetil-szilil-di-izo-tiocianát és a ciklo-szilazán-származék spektrumát, láthatjuk, hogy a maximumok közel azonos helyen lépnek fel:

	λ_{max}	$\lg \varepsilon$	λ_{max}	$\lg \varepsilon$
$(CH_3)_2Si(NCS)_2$	198	4,83	246	3,09
$H_3N_3Si_3(NCS)_4Cl_2$	199	2,89	247	3,04

A nemgyürüs vegyülettel szemben beálló intenzitáscsökkenés azzal magyarázható, hogy az utóbbi esetben az izo-tiocianát-cso-

portok egy erősen elektronszivó rendszerhez, a szilazángyürühöz kapcsolódnak.

A diklór-tetra-izo-tiocianát-cikloszilazán abszorpciós spektruma tehát a gyürün kivüli nitrogén „magános", illetve kötésben levő elektronpárjának és a kénatomnak a gerjesztésétől származik. A nemgyürüs szilíciumszármazék spektrumához mutatkozó nagy hasonlóság ismét arra utal, hogy elektronszerkezetüknek is hasonlónak kell lennie.

Összefoglalva, megállapithatjuk az ultraibolya spektrumok alapján, hogy a gyürüs szilazánok esetén is egy lokalizáltabb π-elektronrendszerrel kell számolnunk. A spektrumban nem jelentkeznek elektrondelokalizációra utaló sávok. A talált abszorpciós maximumok a gyürüben levő nitrogénatom, illetve a szubsztituens nitrogénatom „magános" elektronpárjának gerjesztéséhez rendelhető.

A tritiazil-klorid abszorpciója

A $N_3S_3Cl_3$ ultraibolya spektrumában 190 - 300 mμ között 200 és 232 mμ-nál abszorpciós sávot találtunk. A diklór-tetraizo-tiocianát-ciklo-triszilazán ultraibolya spektrumát figyelembe véve, a 200 mμ-nál található sáv a gyürünitrogén „magános", illetve π-kötésben levő elektronpárjának $\pi \rightarrow \pi^*$, mig a shosszabb hullámhosszu sáv a kén $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetéhez rendelhető. Egy lokalizáltabb elektronrendszer valószinübb tehát ez esetben is a gyürüben.

A tritiazil-klorid igen bomlékony, szubsztitucios reakciója nem ismert, mert a szubsztitució során a gyürü felhasad; a szubsztituenseknek a gyürüben levő π-elektronrendszerre gyakorolt hatását ezért az α-szulfanur-klorid, illetve annak azidszármazékán kivántuk tanulmányozni. Az α-szulfanur-kloridot azonban nem sikerült tisztán előállitani, igy a N_3S_3-gyürüt tartalmazó vegyületek elektronszerkezetére vonatkozó vizsgálatokat nem tudtuk lezárni.

2. Infravörös spektrumvizsgálatok

A diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán abszorpciós sávjainak értelmezése

Számos ciklo-triszilazán-vegyületnek vették fel és értelmezték már a spektrumát, igy a metil- és a klórszármazékokét is [21, 42, 57]. Az általunk előállitott $H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$ infravörös spektrumát (lásd a 20/a és 20/b ábrákat) ezek alapján és más, nemgyürüs szilicium-izo-tiocianát-származék spektrumának figyelembevételével tudtuk értelmezni.

A hexametil- és a hexaklór-ciklo-triszilazán spektrumában jelentkező sávok közül a következőket rendelték a gyürü SiNSi és NH kötéseinek vegyérték, ill. deformációs rezgéseihez:

		$H_3N_3Si_3(CH_3)_6$ [21, 57]		$H_3N_3Si_3Cl_6$ [42]	
		oldatban		oldatban	nujolban
ν_s	SiNSi	620	618	602	612
ν_{as}	SiNSi	928	928	974	793, 976
γ	NH	1159	1167	1215	1235
ν	NH	3399	3402	3341	3340±10

A $H_3N_3Si_3Cl_6$ spektrumában a SiCl vegyérték rezgések a következők [42]:

	oldatban	nujolban
ν SiCl	474	474
	515, 572	512

A különböző nemgyürüs szilicium-izo-tiocianátok vizsgálatánál [58] talált sávokat az alábbi módon rendelték az egyes vegyérték, illetve deformációs rezgésekhez:

δ SiNC	277
ν SiN	433
δ NCS	467
ν_sNCS	1050
ν_{aszimm}NCS	2066

Egyuttal ezek azok a rezgések, melyek alapján egyértelmüen eldönthető, hogy a vegyületben izo-tiocianát-csoport és nem rodanidcsoport szerepel. Az izo-tiocianát-csoportra különösen két rezgési sáv jellemző, a szimmetrikus és az aszimmetrikus vegyértékrezgés. Ezek frekvenciaértékei néhány nemgyürüs izo-tiocianát esetén:

	$\nu_{szimm.}$NCS	ν_{aszimm}NCS
CH_3NCS	1087	2162
$Si(NCS)_4$	1085	2012
Cl_3SiNCS	1067	2020
$(CH_3)_2Si(NCS)_2$	1010	2049
$(CH_3)_3Si(NCS)$	993	2066

A fentiek figyelembevételével a diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazán infravörös abszorpciós spektrumában található sávokhoz a következő vegyérték, illetve deformációs

rezgéseket rendeltük hozzá:

	$H_3N_3Si_3(NCS)_4Cl_2$ benzolos oldat	nujol
ν SiCl	490	460, 490
ν_s SiNSi	595	550 -600
δ NCS	755	765
ν SiN	805	800
ν_{as}SiNSi	983	980
ν_{as}NCS	1055	1055, 1080
γ NH	1223	1220
ν (NH_4^+ -só)	1410	1410
ν_{as}NCS	2007, 2087	2010, 2110
ν NH	3310	3320

A diklór-tetraizo-tiocianát-ciklo-triszilazán sávintenzitásának vizsgálata

A trimer foszfor-nitrid-pszeudohalogenidek esetén az aszimmetrikus azid- és izo-tiocianát integrált sávintenzitás-értékeinek vizsgálata alapján is megállapitható volt, hogy nem valószinü a delokalizált elektronrendszer a gyürüben [1, b]. E vizsgálatok analógiájára következtetéseket próbáltunk levonni a szilazángyürü elektronszerkezetére az izo-tiocianát-származék sávintenzitásának mérése alapján.

Minden izo-tiocianátnál az 1900-2150 cm^{-1} tartományba esik a ν_{aszimm} rezgés. Intenzitásmérésre különösen alkalmas ez a rezgés, mert rezgéstartományában általában nincs másik alap-

rezgés, és igen kevéssé csatolódik a molekula többi részének rezgéseihez, valamint feltünően nagy az intenzitása. Ha az izo-tiocianát-csoporthoz könnyen polarizálható mozgékony π-elektronrendszer kapcsolódik a ν_{aszimm} rezgés integrált intenzitásának értéke jelentősen megnövekszi. A rezgés során létrejövő dipólus ugyanis polarizálja a mozgékony elektronfelhőt, igy megnő a rezgés során a dipólusmomentum-változás és ezzel együtt az abszorpciós sáv intenzitása. A nagy intenzitásnövekedés tehát delokalizált zárt elektronrendszer jelenlétére utal.

A $H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$ ν_{aszimm} sávjának integrált intenzitásértéke (19,43) nem mutat nagy növekedést a megfelelő nemgyürüs származék értékéhez képest, beleillik az üres, d-pályás központi atomokat tartalmazó izo-tiocianátok sorába:

	ν_{as} cm^{-1}	intenzitás/csoport
$P(NCS)_3$	1940	18,3
$PO(NCS)_3$	1923	20,1
$N_3P_3(NCS)_6$	1960	15,7
$(CH_3)_2Si(NCS)_2$	1865	13,6
$H_3N_3Si_3(NCS)_4Cl_2$	2007	19,4

Ezek alapján is valószinü, hogy a cikloszilazánok esetén - hasonlóan a ciklusos foszfor-nitridekhez - lokalizáltabb π-elektronrendszerrel kell számolni.

Összefoglalás

A dolgozat a hattagu gyürüs foszfor-nitrid-, szilazán- és kén-nitrid- diszubsztituált származékok elektronszerkezetének felderitésére végzett vizsgálataink eredményeit foglalja össze.

A korábbi tapasztalatok szerint a foszfor-nitrid-halogén- és pszeudohalogén-származékok ultraibolya és infravörös abszorpciós spektruma alapján megállapitható volt, hogy a foszfor-nitrid-gyürüben nincs nagymértékü, aromáshoz hasonló delokálizáció. A vegyületek ultraibolya spektrumaiban jelentkező abszorpciós sávok a szubsztituensek kötésben részt nem vevő, illetve π-elektronjainak gerjesztésétől származnak.

Ujabb trimer foszfor-nitrid-, valamint ciklo-szilazán- és tritiazil-származékoknál tanulmányoztuk a molekulában kialakuló elektrondelokalizáció mértékét, a szubsztituensek hatását a gyürü π-elektronrendszerére.

Vizsgálataink első részében a gyürüs foszfor-nitridek abszorpciójának értelmezéséhez megvizsgáltuk a lánczszerü foszfor-nitrid polimerek spektrumát és a nukleofil szubsztituensek hatását a foszfor-nitrid-gyürü $d(\pi)$--$d(\pi)$-elektronrendszerére. A lánczszerü termékek vizsgálata alkalmával kapott eredmények - szemben az irodalmi adatokkal - alátámasztották azt a korábbi feltevésünket, hogy a gyürüs foszfor-nitridek elektronszerkezete a megfelelő nemgyürüs származékokéhoz hasonló. A nitrogén szubsztituenst tartalmazó trimer foszfor-nitrid-vegyü-

letek ultraibolya spektrumában jelentkező sávok is a gyürün kivüli nitrogénatom „magános", pontosabban a foszforatommal Π--kötést alkotó elektronjainak gerjesztésétől származnak. Nem találunk olyan sávokat, melyek a gyürüben kialakult delokalizált elektroneloszlásra utalmának.

Vizsgálataink második részében a ciklo-szilazán-származékok és a tritiazil-klorid ultraibolya abszorpciója alapján megállapitottuk, hogy ezen vegyületekre is érvényesek azok a megállapitásaink, melyeket - a telitetlen gyürüs vegyületek elektronszerkezetére vonatkozóan - eddigi vizsgálataink alapján tettünk. Az abszorpciós spektrumban jelentkező sávok a gyürü nitrogénatomjának kötésben részt nem vevő elektronpárjának, illetve a szubsztituenseknek a gerjesztéséhez rendelhetők. A nemgyürüs származékokhoz mutatkozó nagy hasonlóság ismét arra utal, hogy elektronszerkezetük is hasonló, tehát a gyürüs szilazánok esetén is egy lokalizáltabb Π-elektronrendszerrel kell számolnunk.

Sikerült előállitanunk egy, az irodalomban eddig nem ismert gyürüs szilazánszármazékot, a diklór-tetra-izo-tiocianát-ciklo-triszilazánt. E vegyület infravörös abszorpciós spektrumában az aszimmetrikus izo-tiocianát integrált sávintenzitásának értékét összehasonlitva más, analóg nemgyürüs és gyürüs származék hasonló értékével, megállapitottuk, hogy a gyürü nem tartalmaz delokalizált elektroneloszlást. Ez alátámasztotta az ulbraibolya spektrumok alapján nyert tapasztalatainkat.

Irodalom

1.a LAKATOS B., HESZ Á., VETÉSSY Zs., HORVÁTH G.: MKF 74, 468 (1968).

b PULAY P., LAKATOS B., TÓTH G., HESZ Á., VETÉSSY ZS.: MKF 74, 479 (1968).

2. ALLCOCK, H.R.: Chem. Eng. 46, 68 (1968).

3. MITCHELL, K.A.R.: J. Chem. Soc. 1968A, 2683.

4. HESZ Á. doktori dissz. Szeged, 1967.

5. LAKATOS, B., HESZ, Á., HOLLY, S.: Naturw. 49, 493 (1962).

6. LAKATOS B., BOHUS J., HESZ Á.: MKF 67, 374 (1961); Acta Chim. Hung. 31, 357 (1962).

7. MOELLER, T., KOKALIS, S.G.; J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 875 (1963).

8. SOWERBY, D.B., AUDRIETH, L.J.: Ber. 94, 2670 (1961).

9. BENSON, A., ROSSETT, M.: Ber. 81, 547 (1948).

10. SCHMITZ-DUMONT, O., KULEENS, H.: Z. anorg.Chem. 238, 189 (1938).

11. SHAW, R.A. et al.: Chem. Ind. 1962, 510.

12.a BULLEN, G.J.: Proc. Chem. Soc. 1960, 425.

b BULLEN, G.J.: J. Chem. Soc. 1962, 3193.

13. WITCOP, B.: Experientia 10, 420 (1954).

14. SHAW, R.A. et al.: Chem. Ind. 1963, 164.

15. LEHR, W.: Z. anorg. allg. Chem. 350, 18 (1967).

16. SOWERBY, D.W., AUDRITH, L.J.: Ber. 94, 2670 (1961).

17. KEAT, R., SHAW, R.A.: J. Chem. Soc. 1965, 2215.

18. FINK, W.: Angew. Chem. 5, 760 (1966).

19. YOKOI, M., YAMASAKI, K.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4139 (1953).

20. KRÜGER, C., ROCHOW, E.G.: Inorg. Chem. 2, 1295 (1963).

21. KRIEGSMANN, H.; Z. anorg. allg. Chem. 298, 223 (1959).

22. BREED, L.W., ELLIOTT, R.L.: Inorg. Chem. 3, 1622 (1964).

23. COWELL, R.N., WEISMANN, S.I.; J. Am. Chem. Soc. 85, 822 (1963).

24. NAGY J. et al.: J. Organometal. Chem. 7, 393 (1967).

25. ABEL, E.W. et al.: Trans. Faraday Soc. 60, 1214 (1964).

26. ADRIANOV, K.A. et al.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 150, 93 (1963).

27. LIENHARD, K., ROCHOW, E.G.: Z. anorg. allg. Chem. 331, 307 (1964).

28. GLEMSER, O.: Angew. Chem. 75, 697 (1963).

29. CRAIG, D.P.: J. Chem. Soc. 1959, 997.

30. DEWAR, M.J.S. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2423.

31. RICHERT, H., GLEMSER, O.: Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961).

32. WIEGERS, G., VOS, A.: Proc. Chem. Soc. 1962, 387.

33. BECKE-GOEHRING, M., MALZ, H.: Z. Naturforsch. 96, 567 (1954).

34. BECKE-GOEHRING, M., MANN, Th., EULER, H.D.: Chem. Ber. 94, 193 (1961).

35. PADDOCK, N.L., SEARLE, H.T.: J. Chem. Soc. 1960, 2542.

36. JOHN, K., MOELLER, T.: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 199 (1961).

37. BECKE-GOEHRING, M., LEHR, W.: Z. anorg. allg. Chem. 325, 287 (1963).

38. BECKE-GOEHRING, M.: Z. anorg. allg. Chem. 302, 103 (1959).

39. RAY, S.K., SHAW? R.: J. Chem. Soc. 1961, 872.

40. BREWER, D.: J. Am. Chem. Soc. 70, 3888 (1948).

41. WANNAGAT, U., SCHMIDT, P., SCHULZE, M.: Angew. Chem. 9, 409 (1967).

42. BÜRGER, H., SCHULZE, M., WANNAGAT, U.: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 43 (1967).

43. Inorg. Synt. VIII. 27. McGraw-Hill Book Co., New York, 1966.

44. ZIEGLER, K., SCHNELL, B., Ann. 445, 266 (1925).

45. SCHRÖDER, H., GLEMSER, O.: Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 (1959).

46. BECKE-GOEHRING, M.: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie Verlag, Berlin, 1957.

47. KEIL B.: A szerves kémia laboratóriumi módszerei, Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966; 652. o.

48. PESTEMER, M.: Angew. Chem. 63, 118 (1951).

49. WILSON, E.B., WELLS, A.J.: J. Chem. Phys. 14, 578 (1946).

50. WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry, 9, Interscience Publ., London, 1956.

51.a PADDOCK, N.L., SEARLE, H.T.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 351 (1959); Fig. 1.

b PADDOCK, N.L., SEARLE, H.T.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 371 (1959); Fig. 6.

52. TANNENBAUM, E. et al.: J. Chem. Phys. 21, 311 (1953).

53. ALLCOCK, H.R., KUGEL, R.L.: Inorg. Chem. 5, 1716 (1966).

54. RAO, C.N.R. et al.: Curr. Sci. 27, 474 (1958).

55. SVATEK, E. et al.: Acta Chem. Scand. 13, 442 (1959).

56. MILLER, F.A., BAER, W.K.: Spectrochim. Acta 17, 977 (1961).

57. ADRIANOV, K.A. et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR 1962, 1197.

58. GOUBEAU, J., REYHING, J.: Z. anorg. allg. Chem. 294, 96 (1958).

I. táblázat

$N_3P_3Cl_6 : PCl_5 = 1 : 1$

szén-tetrakloridos telitett oldat

λ	E	λ	E
280	0,295	330	0,195
282	0,318	335	0,191
284	0,328	340	0,190
286	0,336	345	0,189
288	0,330	350	0,188
290	0,325	355	0,186
294	0,316	360	0,183
298	0,306	365	0,180
300	0,300	370	0,176
302	0,293	375	0,171
305	0,283	380	0,165
310	0,260	385	0,159
315	0,241	390	0,155
320	0,222	395	0,145
325	0,206	400	0,138

II. táblázat

$N_3P_3Br_6$

$2{,}366 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldata

λ mμ	E	ε	lg ε
190	0,491	20769	4,3174
192	0,548	23180	4,3651
194	0,580	24534	4,3897
196	0,600	25380	4,4045
198	0,618	26141	4,4173
199	0,621	26268	4,4194
200	0,622	26311	4,4202
201	0,618	26141	4,4173
202	0,608	25718	4,4102
204	0,578	24449	4,3883
206	0,538	22757	4,3591
208	0,486	20558	4,3130
210	0,428	18104	4,2577
212	0,372	15693	4,1956
214	0,317	13409	4,1274
216	0,269	11379	4,0561
218	0,226	9560	3,9805
220	0,188	7952	3,9005
224	0,135	5711	3,7567
228	0,102	4315	3,6350
232	0,080	3384	3,5294
236	0,064	2707	3,4325
240	0,053	2242	3,3506
244	0,044	1861	3,2698
248	0,037	1565	3,1945
250	0,034	1438	3,1578

III. táblázat

$N_4P_4Br_8$

$1{,}975 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldata

λmμ	E	ε	lg ε
190	0,340	17220	4,2360
192	0,441	22330	4,3490
194	0,528	26741	4,4272
196	0,568	28719	4,4582
198	0,626	31710	4,5012
199	0,659	33378	4,5235
200	0,641	32440	4,5114
201	0,628	32367	4,5101
202	0,620	31960	4,5046
204	0,602	30492	4,4842
206	0,551	27909	4,4457
208	0,523	26450	4,4231
210	0,462	23400	4,3692
214	0,360	22958	4,3609
218	0,272	13775	4,1392
222	0,201	10186	4,0078
226	0,174	8813	3,9451
230	0,133	6736	3,8284
235	0,114	5774	3,7615
240	0,094	4443	3,6477
245	0,073	3698	3,5679
250	0,043	2178	3,3381
255	0,040	2026	3,3066
260	0,027	1367	3,1359
270	0,016	810	2,9087

IV. táblázat

Lambert—Beer törvény igazolása

$N_3P_3Br_6$

$c_1 = 1{,}183 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldat

$c_2 = 2{,}366 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldat

$c_3 = 3{,}549 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldat

$c_4 = 4{,}732 \cdot 10^{-4}$ M hexános oldat

λmμ	$\lg \frac{I_o}{I}$ (1)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (2)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (3)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (4)
190	0,282	0,491	0,678	0,822
192	0,302	0,548	0,778	0,962
194	0,311	0,580	0,837	1,06
196	0,323	0,600	0,877	1,12
198	0,327	0,618	0,900	1,15
199	0,328	0,621	0,903	1,17
200	0,329	0,622	0,910	1,19
201	0,326	0,618	0,901	1,18
202	0,320	0,608	0,890	1,15
204	0,306	0,578	0,850	1,11
206	0,282	0,538	0,789	1,03
208	0,256	0,486	0,720	0,938
210	0,227	0,428	0,630	0,823

V. táblázat

Lambert—Beer törvény igazolása

$N_4P_4Br_8$

$c_1 = 0{,}8227 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldat

$c_2 = 1{,}6454 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldat

$c_3 = 1{,}9750 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldat

$c_4 = 2{,}4681 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldat

λ mμ	$\lg \frac{I_o}{I}$ (1)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (2)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (4)	$\lg \frac{I_o}{I}$ (3)
190	0,117	0,331	0,505	0,340
192	0,171	0,417	0,640	0,441
194	0,215	0,490	0,738	0,528
196	0,247	0,539	0,803	0,568
198	0,258	0,557	0,825	0,626
199	0,259	0,558	0,830	0,659
200	0,258	0,552	0,823	0,641
201	0,256	0,550	0,805	0,628
202	0,250	0,529	0,794	0,620
204	0,240	0,507	0,752	0,602
206	0,224	0,467	0,690	0,551
208	0,198	0,416	0,618	0,523
210	0,181	0,364	0,540	0,462

VI. táblázat

$NPBr_2PBr_7$ konc. kénsavas oldata

λ mμ	E (d=0,1cm)	λ mμ	E (d = 1cm)	λ mμ	E (d = 1cm)
192	1,390	260	0,995	384	0,348
196	1,540	264	0,818	388	0,374
198	1,550	268	0,685	392	0,410
200	1,552	272	0,512	396	0,428
202	1,540	276	0,408	400	0,430
204	1,498	280	0,316	403	0,431
208	1,468	284	0,250	405	0,429
212	1,315	288	0,196	407	0,430
216	1,084	292	0,164	410	0,425
220	0,830	296	0,130	415	0,410
224	0,628	300	0,106	420	0,401
228	0,490	304	0,090	425	0,385
232	0,392	308	0,078	430	0,372
236	0,318	312	0,070	435	0,365
240	0,267	316	0,067	440	0,358
244	0,222	320	0,061	450	0,345
248	0,185	328	0,056	460	0,318
252	0,154	336	0,059	470	0,298
256	0,126	344	0,075	480	0,268
260	0,104	352	0,107	490	0,238
		360	0,156	500	0,192
		364	0,186	510	0,160
		368	0,219	520	0,130
		372	0,252	530	0,111
		376	0,280	540	0,096
		380	0,318	550	0,086

VII. táblázat

A reakciópartnerek spektruma konc. kénsavas oldatban

λ mμ	szim. tetraklór-etán (telitett)	NH_4Br 0,0001%	Br_2 0,0002%	λ mμ	szim. tetraklór-etán (telitett)	NH_4Br 0,0001%	Br_2 0,0002%
190		0,745	1,312	360	0,210	0,030	0,109
195		0,515	0,770	370	0,200	0,031	0,151
200	1,940	0,448	0,472	380	0,186	0,034	0,207
205	1,780	0,388	0,303	390	0,170	0,042	0,242
210	1,450	0,338	0,238	400	0,152	0,043	0,258
215	1,080	0,292	0,202	405	0,141	0,043	0,262
220	0,830	0,260	0,181	410	0,135	0,045	0,260
225	0,672	0,249	0,174	415	0,126	0,045	0,258
230	0,580	0,252	0,170	420	0,120	0,044	0,250
235	0,537	0,257	0,165	425	0,114	0,044	0,238
240	0,518	0,262	0,156	430	0,109	0,059	0,242
245	0,503	0,230	0,145	435	0,102	0,040	0,218
250	0,468	0,214	0,133	440	0,097	0,039	0,208
260	0,415	0,186	0,131	445	0,091	0,035	0,199
270	0,390	0,160	0,115	450	0,085	0,034	0,190
280	0,374	0,134	0,096	460	0,075	0,033	0,175
290	0,350	0,111	0,095	470	0,070	0,030	0,155
300	0,322	0,100	0,100	480	0,064	0,025	0,136
310	0,285	0,090	0,105	490	0,060	0,021	0,119
320	0,260	0,086	0,106	500	0,060	0,021	0,095
330	0,248	0,064	0,089	520	0,056	0,020	0,061
340	0,234	0,039	0,066	540	0,050	0,020	0,039
350	0,232	0,027	0,074	560	0,042	0,015	0,025

VIII. táblázat

	$N_3P_3Cl_4(NH)_2$				$N_3P_3(NH_2)_6$		
	telitett hexános oldat		1,83 . 10^{-3}M vizes oldata		3,05 . 10^{-3}M vizes oldat		
λ	E	E	ε	lgε	E	ε	lgε
188	0,198	0,830	4432	3,646	0,544	1780	3,250
189	0,196	0,798	4260	3,629	0,580	1858	3,269
190	0,193	0,760	4058	3,608	0,542	1765	3,248
191	0,178	0,722	3854	3,586	0,501	1640	3,215
192	0,175	0,670	3579	3,554	0,470	1480	3,171
193	0,170	0,598	3193	3,504	0,418	1370	3,136
194	0,168	0,560	3060	3,486	0,380	1245	3,095
196	0,165	0,522	2776	3,444	0,323	1059	3,024
198	0,162	0,479	2605	3,416	0,262	858	2,933
200	0,160	0,460	2505	3,399	0,219	718	2,856
202		0,432	2350	3,372	0,185	608	2,783
204	0,147	0,409	2225	3,347	0,156	493	2,693
206		0,345	1880	3,273	0,123	404	2,606
208		0,288	1568	3,196	0,100	328	2,516
210	0,110	0,190	1039	3,016	0,075	246	2,391
212		0,126	689	2,837	0,058	190,5	2,279
216		0,081	432	2,644	0,029	96,1	1,979
220	0,059	0,060	327	2,514	0,011	36,2	1,557
230		0,032	108	2,233	0,002	6,5	0,816

IX./a táblázat

	$N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$		$N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$		$N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$	
	$1,469.10^{-3}$ M		$8,217.10^{-4}$ M		$1,352.10^{-3}$ M	
λmμ	E	lgε	E	lgε	E	lgε
188	0,535	3,5614	0,710	3,9366	0,835	3,7907
189	0,720	3,6903	0,830	4,0044	0,990	3,8646
190	0,810	3,7415	0,900	4,0395	1,034	3,8835
191	0,905	3,7896	0,935	4,0561	1,055	3,8923
192	0,890	3,7824	0,940	4,0584	1,185	3,9428
193	0,882	3,7785	0,945	4,0607	1,214	3,9532
194	0,870	3,7725	0,936	4,0566	1,219	3,9549
195	0,835	3,7547	0,870	4,0248	1,195	3,9464
196	0,800	3,7361	0,845	4,0122	1,184	3,9424
198	0,720	3,6903	0,754	3,9627	1,029	3,8814
200	0,635	3,6358	0,647	3,8962	0,900	3,8232
202	0,557	3,5789	0,538	3,8161	0,770	3,7555
204	0,478	3,5124	0,422	3,7106	0,620	3,6614
206	0,410	3,4458	0,343	3,6206	0,500	3,5680
208	0,347	3,3733	0,305	3,5696	0,398	3,4689
210	0,288	3,2924	0,236	3,4582	0,309	3,3590
214	0,194	3,1208	0,168	3,3106	0,175	3,1120
218	0,125	2,9299	0,103	3,0981	0,089	2,8184
222	0,079	2,7306	0,068	2,9178	0,038	2,4480
226	0,052	2,5490	0,035	2,6294	0,014	2,0215
230	0,037	2,4012	0,016	2,2894	0,004	1,4711

IX./b táblázat

koncentrált kénsavas oldatok

Vegyület	$N_3P_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$	$N_3P_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$	$N_3P_3[N(CH_3)_2]_6$
λ_{max}	189 mμ	190 mμ	190 mμ

X. táblázat

	$H_3N_3Si_3(CH_3)_6$			$H_4N_4Si_4(CH_3)_8$		
	$1{,}545.10^{-3}$ M			$1{,}415.10^{-3}$ M		
λmμ	E	ε	lgε	E	ε	lgε
190	0,469	3034	3,4820	0,699	4940	3,6935
192	0,532	3441	3,5368	0,752	5310	3,7252
194	0,589	3810	3,5810	0,774	5467	3,7378
196	0,640	4140	3,6170	0,818	5780	3,7618
198	0,688	4450	3,6484	0,870	6145	3,7886
199	0,697	4520	3,6541	0,899	6350	3,8028
200	0,711	4600	3,6627	0,918	6484	3,8119
201	0,716	4630	3,6656	0,921	6506	3,8133
202	0,712	4605	3,6633	0,922	6512	3,8137
203	-	-	-	0,918	6484	3,8119
204	0,681	4405	3,6440	0,900	6353	3,8033
206	0,617	3990	3,6011	0,835	5898	3,7707
208	0,540	3493	3,5432	0,751	5305	3,7247
210	0,438	2833	3,4523	0,642	4535	3,6566
214	0,247	1597	3,2035	0,395	2790	3,4456
218	0,110	711	2,8522	0,172	1215	3,0846
222	0,067	433	2,6369	0,052	367	2,5650
226	0,028	181	2,2580	0,013	92	1,9630
230	0,017	11	1,0413	0,007	49	1,6941

XI. táblázat

$H_3N_3Si_3(CH_3)_6$

$c_1 = 9{,}27.10^{-4}$ M $\qquad$ $c_3 = 1{,}545.10^{-3}$ M

$c_2 = 1{,}236.10^{-3}$ M $\qquad$ $c_4 = 2{,}318.10^{-3}$ M

λ mμ	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$
190	0,295	0,397	0,469	0,628
192	0,336	0,423	0,532	0,739
194	0,365	0,465	0,589	0,822
196	0,395	0,505	0,640	0,903
198	0,422	0,540	0,688	0,964
199	0,431	0,550	0,697	0,990
200	0,438	0,560	0,711	1,010
201	0,440	0,564	0,716	1,020
202	0,435	0,560	0,711	1,015
204	0,418	0,535	0,681	0,977
206	0,378	0,490	0,617	0,885
208	0,331	0,421	0,540	0,772
210	0,272	0,345	0,438	0,633

XII. táblázat

$H_4N_4Si_4(CH_3)_8$

$c_1 = 5{,}66 \cdot 10^{-4}$ M $c_3 = 1{,}132 \cdot 10^{-3}$ M

$c_2 = 8{,}49 \cdot 10^{-4}$ M $c_4 = 1{,}415 \cdot 10^{-3}$ M

λmμ	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I}$
190	0,269	0,422	0,552	0,699
192	0,284	0,451	0,597	0,762
194	0,286	0,452	0,604	0,774
196	0,299	0,471	0,635	0,818
198	0,320	0,508	0,678	0,870
200	0,337	0,531	0,714	0,918
201	0,340	0,537	0,722	0,921
202	0,341	0,538	0,722	0,922
203	0,336	0,531	0,712	0,918
204	0,332	0,518	0,700	0,900
206	0,319	0,484	0,652	0,835
208	0,280	0,437	0,590	0,751
210	0,237	0,377	0,508	0,642

XIII. táblázat

$H_3N_3Si_3Cl_6$

$4,44.10^{-4}$ M hexános oldata

λmu	E	ε	lg ε
190	0,073	164,3	2,2156
192	0,149	335,4	2,5255
194	0,274	631,1	2,8001
196	0,427	961,0	2,9827
198	0,520	1170	3,0683
200	0,572	1287	3,1097
201	0,595	1339	3,1268
202	0,582	1310	3,1172
203	0,567	1276	3,1059
204	0,547	1234	3,0903
206	0,466	1041	3,0207
208	0,359	808,0	2,9074
210	0,350	788,0	2,8964
214	0,262	589,7	2,7706
218	0,204	459,0	2,6619
222	0,169	380,3	2,5802
226	0,135	303,8	2,4826
230	0,126	283,6	2,4527
234	0,119	267,7	2,4278
238	0,094	211,5	2,3254
240	0,083	186,8	2,2714
250	0,076	171,0	2,2330
260	0,060	135,0	2,1305

XIV. táblázat

$H_3N_3Si_3Cl_2(NCS)_4$

$7{,}23 \cdot 10^{-4}$ M n-hexános oldata

λmμ	E	ε	lg ε
190	0,123	170,1	2,2306
192	0,181	250,3	2,3984
194	0,269	372,0	2,5705
196	0,419	579,0	2,7629
198	0,523	723,0	2,8592
199	0,568	785,0	2,8950
200	0,562	777,0	2,8904
201	0,530	733,0	2,8650
202	0,469	648,5	2,8119
204	0,429	593,1	2,7732
206	0,342	472,9	2,6747
210	0,200	276,5	2,4417
214	0,102	141,0	2,1493
218	0,114	157,6	2,1976
222	0,129	178,4	2,2513
226	0,179	247,5	2,3936
230	0,260	359,5	2,5557
234	0,347	480,0	2,6810
238	0,539	745,0	2,8723
240	0,615	850,3	2,9296
242	0,684	945,8	2,9758
244	0,750	1037,0	3,0158
245	0,775	1071,0	3,0300
246	0,792	1099	3,0394
247	0,804	1112	3,0460
248	0,790	1092	3,0383
250	0,752	1040	3,0169
252	0,640	885	2,9469
256	0,400	553,1	2,7428
260	0,155	214,3	2,3310
270	0,017	23,5	1,3711

XV. táblázat

$N_3S_3Cl_3$

n-hexános oldata

λ mμ	E
194	0,655
196	0,690
198	0,706
200	0,725
202	0,698
204	0,638
206	0,624
208	0,568
210	0,542
212	0,522
216	0,488
220	0,458
224	0,444
228	0,450
232	0,452
236	0,445
240	0,436
244	0,422
248	0,419
252	0,416
256	0,411
260	0,407
264	0,400
268	0,392
272	0,387
276	0,378
280	0,350

Köszönetet mondok dr. Csányi László tanszékvezető egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, hogy dolgozatom elkészitését lehetővé tette, megirását értékes tanácsaival támogatta.

Ugyancsak köszönetem fejezem ki dr. Lakatos Béla tudományos főmunkatársnak, a kémiai tudományok kandidátusának, aki munkámat mindvégig figyelemmel kisérte, sokoldalu tanácsaival munkám sikeres megvalósitását és az eredmények kiértékelését elősegitette. Köszönettel tartozom Hesz Árpád tudományos munkatársnak a kisérleti munkákban nyujtott segitségéért, az Általános és Fizikai Kémiai Intézet, valamint az MTA Lumineszcencia és Félvezető Tanszéki Kutató Csoport munkatársainak a müszerek használatáért.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED