SZUBSZTITUENSEK HATÁSA A BORAZINOK ELEKTRONSZERKEZETÉRE

Doktori értekezés

Készitette:

Buzás István

Készült

A József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karának

Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében

Szeged

1968

JATE KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
Folyóiratok
Szeged

Diss. B 74

Attila Tudományegyetem Könyvtára
SZEGED

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1 oldal
I. Irodalmi áttekintés	4
II. Kisérleti rész	
1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálat	27
Vizsgálati módszer és anyagok	27
Az integrált infravörös sávintenzitás mérése	33
Egyéb vizsgálatok	35
2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálat	36
3. A vizsgált vegyületek előállitása	38
III. Kisérleti eredmények	
1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok	58
Infravörös spektrumok	58
Az integrált infravörös sávintenzitásmérés eredményei	63
2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok	66
IV. A kisérleti eredmények értékelése	
1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálat	7o
2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálat	71
Összefoglalás	77
Irodalom	
Függelék	

Bevezetés

A szervetlen telitetlen gyürüs vegyületek elektronszerkezeti szempontból két nagy csoportra oszthatók a szerint, hogy gyürüjükben p/π/-p/π/, vagy p/π/-d/π/ elektronrendszer található. Mivel a benzolhoz hasonló - azonos atomokból álló - stabilis telitetlen szervetlen gyürük nem ismeretesek, a különböző atomokat alternálva tartalmazó vegyületekkel foglalkozunk. Ezekben a vegyületekben elektron donor és elektron akceptor atomokat különböztetünk meg. Akceptor atomként bór, illetve kis energiáju külső d-pályával rendelkező akceptor atomként foszfor, szilicium vagy kén szerepelhet, mig donor atomként nitrogént, esetleg oxigént tartalmaznak[x]. A p/π/-d/π/ elektronrendszer delokalizációjának tipusát, valamint exociklusos ligandumokkal való kölcsönhatását többen vizsgálták /2-3/, a dolgozatban ezekkel nem foglalkozunk.

p/π/-p/π/- tipusu elektronrendszerrel rendelkeznek a ≻C=C≺ - kötéssel izoelektronos ≻B=N≺ -kötéseket tartalmazó <u>borazinok</u>. A borazinok közül legismertebbek a borazol és a borazocin, valamint származékaik. Ezek a vegyületek sok tekintetben hasonlitanak a megfelelő szerves vegyületekhez, de kötésrendszerük még nem tisztázott. A témával foglalkozó irodalmat áttekintve megállapitható, hogy a különböző vizsgálatok eredményei gyakran ellentmondanak egymásnak.

Jelen dolgozatban a szubsztituensek, valamint a bora-

zol- és borazocin-gyürü π-elektronjainak kölcsönhatását vizsgáljuk, hogy felvilágositást kapjunk a gyürük elektronszerkezetére. A szubsztituensek elektron donor vagy elektron akceptor jellegüek lehetnek és a szerint is különbséget teszünk, hogy a nitrogénhez vagy a bórhoz kapcsolódnak.

A vizsgálatokat infravörös sávintenzitás méréssel, valamint a vegyületek ultraibolya spektrumának segitségével végeztük.

Az integrált infravörös sávintenzitás mérése csak az utóbbi időben kezdett elterjedni. Ennek oka elsősorban az volt, hogy a korábbi készülékek nem elégitették ki a feltételeket, melyek szükségesek ahhoz, hogy megbizható intenzitás értékeket nyerjünk. Ezzel a módszerrel végzett vizsgálatunk azon alapul, hogy a karakterisztikus frekvenciával rendelkező csoportok jellemző sávjának intenzitását, a kapcsolt molekula π-elektronjai erősen befolyásolják. Ha ilyen csoportot egy kettős kötést nem tartalmazó szerves vegyülethez, majd egy aromás gyürühöz kapcsolunk, a csoportrezgés intenzitása jól követhetően nő. Előállitottunk bórnitrogén vegyületek közül is hasonló molekulákat és a mért sávintenzitásokat összehasonlitottuk az ismert szerkezetü szerves vegyületekével. Az igy kapott eredmények értékeléséhez vizsgálni kell, hogy a bóron levő szubsztituens hogyan

---

* Legerősebben donor jellegü a második periódus három eleme: a nitrogén, oxigén és fluor. A fluor egy vegyértéke miatt létre sem jöhet gyürüs vegyület. Az oxigén aránylag nagy elektronegativitása miatt, a gyürüben kismértékü a delokalizáció, igy a kötésrend alig tér el az egytől. Tehát a gyürük π-kötéseinek vizsgálatánál elégséges a nitrogén tartalmu vegyületekkel foglalkozni /1/.

változtatja meg a gyürü π-elektronjainak eloszlását, mert a szubsztituenstől függően különböző mértékben lehetnek lokalizálva vagy delokalizálva. Ez a vizsgálat infravörös sávintenzitás méréssel nem végezhető el megfelelő pontossággal, de az ultraibolya spektrumok jó felvilágositást adnak.

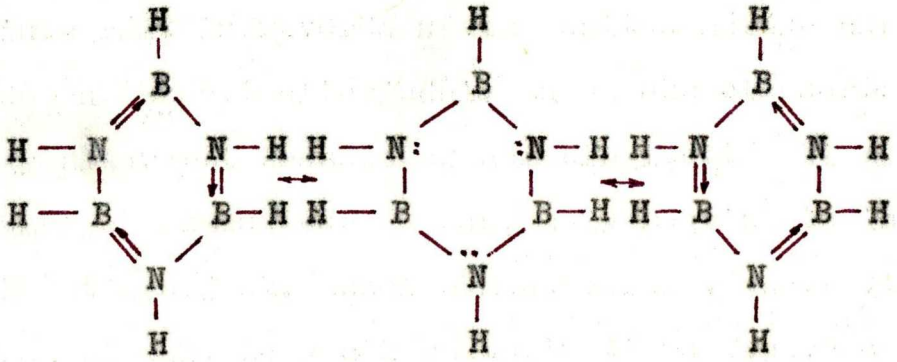
A szubsztituensek elektron donor, illetve elektron akceptor jellege megmutatkozik az ultraibolya spektrumban. Az ultraibolya spektrumok kisérleti vizsgálatát a tri-B-azidoborazol[x], valamint három borazocin-származék esetében végezzük el.

---

x Más borazolszármazékoknál a megfelelő sávok a vákuum-ultraibolya tartományba esnek, ezek vizsgálatával nem foglalkozhattunk.

I. Irodalmi áttekintés

A borazol és származékai. Az első borazol származékot 1889-ben RIDEAL állitotta elő bor-triklorid és anilin egymásra-hatásával, de a kapott vegyületet még helytelenül, mint C_1-B=N-Ph-t formulázta /4/. 1926-ban STOCK és POHLAND /5/ állitották elő az alapvegyületet:



Mivel a vegyület a benzollal izoelektronos és izoszter, WIEBERG /6/ a vegyületet "borazol"-nak, "szervetlen benzol"-nak nevezte el.

A két vegyület fizikai tulajdonságait az I. táblázat szemlélteti.

Ujabb monenklatura alapján az N—B -kötésü vegyületeket kötésfajtától függően a következőképpen nevezik el:

N→B borazának

N=B borazének

/N=B/ gyürüs borazinok.

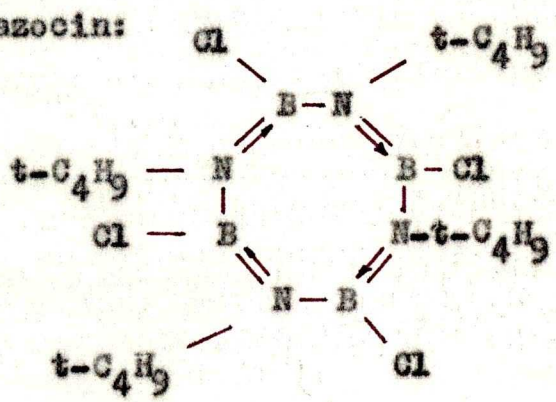
A benzollal analóg borazinek igen sokféle származékát

I. táblázat

A benzol és a borazol fizikai tulajdonságainak összehasonlítása

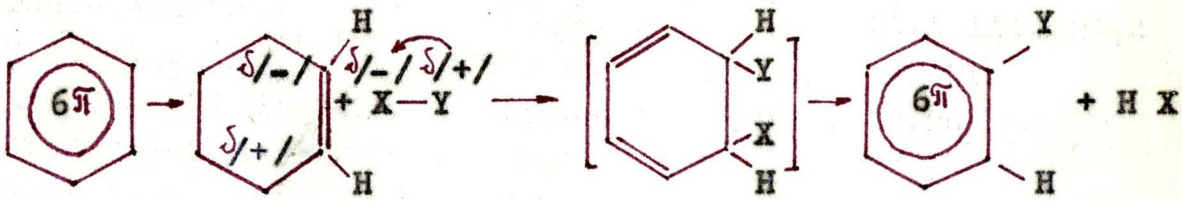
Tulajdonságok	Benzol	Borazol
Mólsuly	78,1	8o,5
Forráspont	8o,o C°	55,o C°
Olvadáspont	-5,45 C°	-56,2 C°
Sürüség /forrásponton/	o,81 g/cm³	o,81 g/cm³
Sürüség /olvadásponton/	1,o1 g/cm³	1,oo g/cm³
Felületi feszültség /fp/	31,o din/cm	31,o9 din/cm
Trouton-állandó	21,4	21,1 ill. 21,4
Törésmutató /n_D^{2o}/	1,5o1	1,3821
Mólrefrakció /2o C°/	25,6o	22,26
Móltérfogat /0 C°/	89,2	93,5
Párolgáshő	732o cal/mól	7o34 cal/mól
Kritikus hőmérséklet	29o,5 C°	252 C°
Dipólusmomentum	0	0,67 D

készitették el. Ujabban nagyszámu szubsztituált származékon kivül, előállitották a legkülönbözőbb telitetlen gyürüs szerves vegyületek bór-nitrogén analógjait, melyeknél a =C=C= kötést =B=N= csoporttal teljesen, vagy részben helyettesitették. Előállitották a ciklo-butadién, a ciklo-pentadién, a ciklo-okta-tetraén, a difenil, a naftalin stb. megfelelőit is. A ciklo-okta-tetraénnel analóg tetramér borazinokat borazocineknek nevezzük. Ilyen például a tetra-B-kloro-N-/terc.ier-butil/-borazocin:

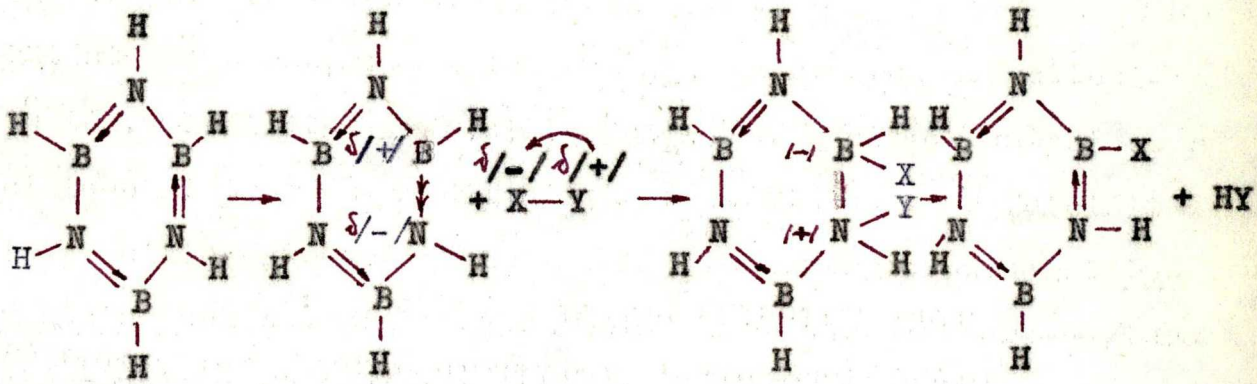


A borazol és borazolszármazékok kémiai tulajdonságai. A borazol kémiai reakciói jelentős mértékben különböznek a benzolétól. Ennek alapvető oka a gyürü alkotó atomok elektronegativitásának különbsége, melynek következtében a borazol gyürü hidrogénjei nem egyenértékűek.

A benzolra, katalizátorokkal lefolytatott elektrofil szubsztituciós reakciók jellemzők:

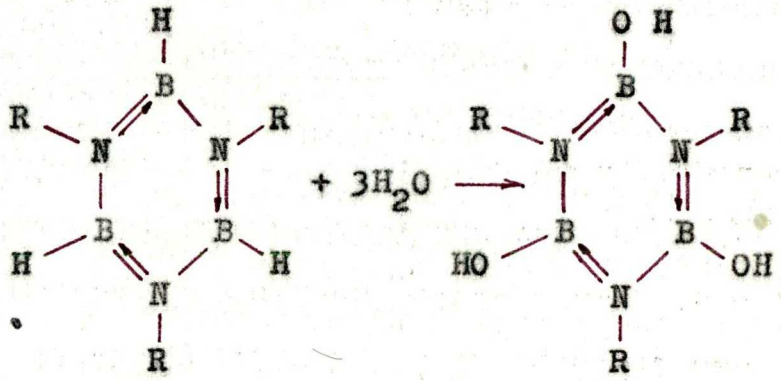


A borazol elektronokkal rosszabbul árnyékolt bóratomjaival viszont könnyebben játszódik le nukleofil szubsztitució:

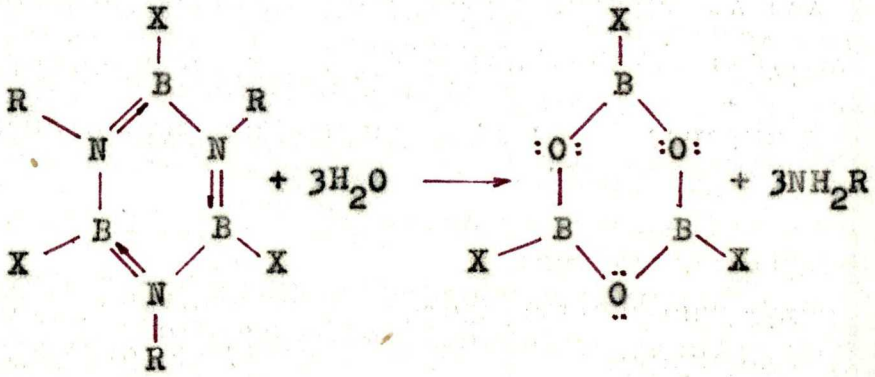


A bóron levő hidrogén negativ parciális töltésével magyarázható a borazolszármazékok nagy vizérzékenysége, ami nehézzé teszi az ilyen vegyületek előállitását.

Kevés vizzel tri-B-hidroxo-borazol képződik:



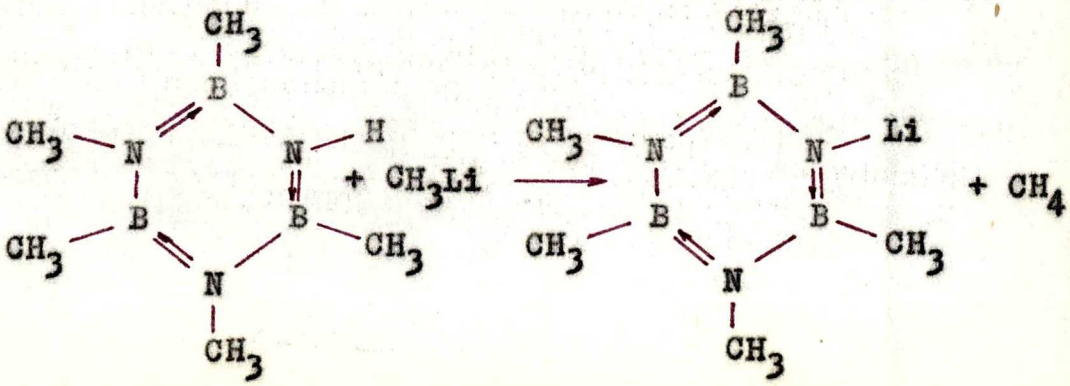
B—H - kötés hiányában boroxolok keletkeznek:



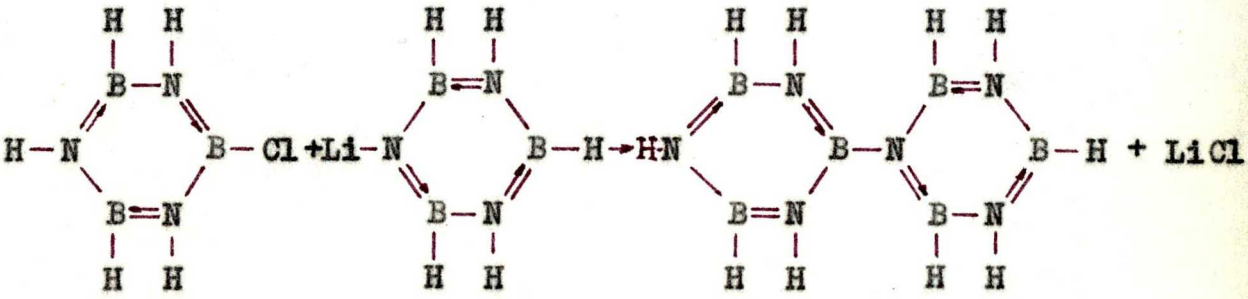
Nagy mennyiségü vizzel H_3BO_3 és NH_3 keletkezik.

Egyéb reakciók is bizonyitják a bóron levő hidrogén hidrid-állapotát; a tri-N-fenil-borazol éteres közegben alkil-litiummal litium-hidridet és különböző mértékben helyettesitett B-alkil-tri-N-fenil-borazolokat ad.

A nitrogénhez kapcsolódó hidrogén pozitiv parciális töltését a következő reakció bizonyitja:



A reakcióban jó termeléssel képződik N-litium-penta-metil-borazol. A metil-litium tri-B-metil-borazollal 1:1 arányban összehozva N-mono-litium-tri-B-metil-borazolt és di-N-litium-tri-B-metil-borazolt eredményez. Hasonlóképpen bizonyitó erejü, hogy deutériummal a nitrogénen levő hidrogén cserélhető, valamint a diborazinil előállitási reakciója is:



A borazol addiciós reakciói könnyebben játszódnak le, mint a benzolé, mivel a borazol gyürüben levő B—N π-kötés eleve jelentősen polarizált. A nitrogén elektron donor a bór elektronakceptor szerepet tölt be, igy egyszerüen értelmezhetők a sósavval, hidrogén-bromiddal stb. történő addiciós reakciók /6/.

$$B_3N_3H_6 + 3HCl = B_3H_3Cl_3N_3H_6$$

Az igy nyert adduktum redukciójával előállitható a ciklohexán-analóg hexa-hidro-borazol /7/:

$$2B_3H_3Cl_3N_3H_6 + 6NaBH_4 = 2B_3N_3H_{12} + 3B_2H_6 + 6NaCl$$

A borazol a benzolhoz hasonlóan halogén molekulákkal töltésátviteli komplexet képez, de nem egy, hanem három halogén molekulát köt meg. Ujabban sikerült előállitani töltésátviteli komplexet hexa-metil-borazolból és tetra-cián-etilén-

ből is /8, 9/.

A legutóbbi időkben sikerült előállitani a hexa-metil-borazol u.n. "fél-szendvics"-komplexét, a következő reakcióegyenlet alapján /9/:

$$/CH_3CN/_3Cr/CO/_3 + B_3N_3/CH_3/_6 \xrightarrow{\text{dioxán}} /B_3N_3/CH_3/_6/Cr/CO/_3 + 3CH_3CN$$

A borazol és borazolszármazékok fizikai tulajdonságainak vizsgálata

1./ Elektrondiffrakciós /ED/ /1o, 11/ és röntgen-diffrakciós /X/ /12, 13/ vizsgálatokkal bizonyitották a vegyületek sikbeli gyürüs szerkezetét, és néhány vegyületben meghatározták az átlagos B—N kötéstávolságot. A mérések eredményeit a II. táblázatban foglaltuk össze:

II. táblázat

Vegyület	B-N kötéstávolság ED	B-N kötéstávolság X	irodalom
Borazol	1,44±o,o2 Å		/1o/
tri-B-klór-borazol	1,41±o,o2 Å	1,415 Å	/11,14/
tri-N-metil-borazol	1,42±o,o2 Å		/11/
Bór-nitrid /grafitszerü/		1,45 Å	/15/
Bór-nitrid /köbös/		1,57 Å	/16/
Hexa-metil-hexa-hidro-borazol		1,59±o,o27 Å	/17/

A B-N-kötéstávolság értékéből pontos kötésrend, illetve százalékos kettős kötés karakter megállapitása nagy nehézségekbe ütközik, mert nem lehet pontos kötéstávolság értéket az ideális egyes és kettős B-N kötésre megadni. Általában az egyes kötés távolságát az N→B adduktokból, vagy az

ion-sugarakból számitják, mig a B=N kettős kötés távolságot a :B=N: molekula alapján adják meg.

A dativ kötésben a mezomer és induktiv hatások nagyságát számszerüen még nem tudjuk figyelembe venni, ezért az összehasonlitási alapok eleve hibával terheltek.

Ha a trigonális sp^2-hibridizációju bór és nitrogén sugarát WELLS után o,8Å-nek és o,74Å-nek vesszük, alkalmazva az elektronegativitás-különbségekhez rendelt SCHOMAKER-STEVENSON-féle távolságkorrekciót, a B-N egyes kötés távolságra 1,45Å adódik. A B=N kettőskötést a :B=N: molekulából 1,28Å-nek veszik fel /18/. Alkalmazva a GORDY-féle

$$n = aR^{-2} + b$$

n = kötésrend
R = kötéstávolság
a,b = az atompárra jellemző állandók

összefüggést, a borazolban 5 %, a triklór-borazolban 2o % kettős kötés karaktert kapunk.

Mások a PAULING-féle kovalens kötéstávolságok alapján a B—N egyes kötésre 1,48Å-öt, a B=N kettős kötésre 1,3oÅ értéket vettek fel. Ebből a kötésrend és kötéstávolság közötti közel lineáris PENNEY-féle összefüggés alapján a borazolra 15 % kettőskötés karaktert becsültek /19/.

PEASE /2o/ a kötéstávolságok vizsgálata alapján szintén arra az eredményre jutott, hogy a borazolszármazékokban nem nagy a kettős kötés jelleg.

Velük ellentétesek GELLER /16/, valamint LIPSCOMB /17/ és munkatársainak következtetései. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal meghatározták a hexa-metil-hexa-hidro-borazolban, a köbös bór-nitridben és a bór-tri-fluorid különböző nitrogén-

vegyületekkel alkotott aduktumaiban a B—N távolságot. Az eredmények alapján B—N egyes kötésre 1,57Å-öt vettek fel. Megtartva B=N kettős kötésre az 1,28Å- távolságot, a borazol, tri-metil-borazol és tri-klor-borazol kötéseire 48 %, 56 % és 58 % kettős kötés karaktert adtak meg.

2./ Diamágneses szuszceptibilitások anizotropiájából is próbáltak a gyürü kötéseire következtetéseket levonni /21-25/. Mivel az anizotrópiát főként a gyürü π-elektron áramának indukciója okozza, az aromás karakter mértékének is tekintik.

A diamágneses anizotrópia / $\Delta\chi$ / a diamágneses szuszceptibilitás komponenseivel a következő összefüggésben van:

$$\Delta\chi = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{/\chi_{xx} - \chi_{yy}/^2 + /\chi_{yy} - \chi_{zz}/^2 + /\chi_{zz} - \chi_{xx}/^2}$$

PASCAL a szénvegyületek diamágneses molszuszceptibilitását szuszceptibilitási egyenértékek, u.n. atominkrementumok additivitása, valamint a szerkezeti hatásokat figyelembe vevő kötésszuszceptibilitások u.n. egzaltációk segitségével számolta:

$$\chi_M = \sum_i \chi_A + \Delta\chi_e$$

LONDON /26/ szerint az aromás vegyületek diamágneses szuszceptibilitásának egzaltációja egyenlő a kisérletileg mért diamágneses anizotrópiával:

$$\Delta\chi_e = \chi_M - \sum \chi_A \cong \Delta\chi$$

Aromás gyürük esetén $\chi_{xx} = \chi_{yy}$, igy $\Delta\chi$ definiáló egyenletéből

$$\Delta\chi = \chi_{zz} - \chi_{xx} \quad \text{vagyis} = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$$

ahol a merőlegest és párhuzamost a gyürü sikjához viszonyitjuk.

Mások szerint /24, 27/ a diamágneses anizotrópia csak részben származik a gyürü π-elektron áramából /$\Delta\chi^{\pi}$/, figyelembe kell venni a σ-kötések, és az izolált p/π/ atompályák elektronjainak hatását is:

$$\Delta\chi = \Delta\chi^{\pi} + \sum_i \Delta\chi^{\sigma} + \sum_i \Delta\chi^{p/\pi/}$$

Mivel aromás gyürük esetén $\chi_{\parallel} \cong 0$, a σ-kötések és a p/π/-atompályák hatása pedig a Pascal-féle inkrementumokkal megközelithető;

$$\sum_i \chi_A \cong \sum_i \Delta\chi^{\sigma} + \sum_i \Delta\chi^{p/\pi/}$$

a $\Delta\chi^{\pi}$ számolásához a következő egyenletet kapjuk:

$$\Delta\chi^{\pi} \cong \chi_{\perp} - \sum_i \chi$$

A III. táblázat utolsó oszlopában láthatók az igy számolt $\Delta\chi^{\pi}$-értékek.

III. táblázat

Molekula szuszceptibilitások /-10^{-6}/ c.g.s. /22/.

Vegyület	$\chi_{\parallel(xx)}$	$\chi_{\parallel(yy)}$	$\chi_{\perp}$	$\Delta\chi$	$\frac{1}{2}(\chi_{\parallel(xx)}+\chi_{\parallel(yy)})$	$\sum\chi_A$	$\Delta\chi^{\pi}$
benzol	34,9	34,9	94,6	59,7	34,9	53,24	41,36
borazol	-	-	-	36,1o	-	37,1	48,6
tri-B-klór-borazol	97,6	97,3	115,3	17,9	97,4	11o,1	5,2
tri-1,3,5-klór-benzol	97	96	144	47,5	96,5	1o5,9	38,1
cianur-klorid	7o,9	71,2	1o1,3	3o,3	71	1o4,7	-3,4
hexa-klór-benzol	128	128	182	54	128	155,4	26,6
foszfor-nitrid-klorid	145,8	145,9	156,3	1o,5	145,8	168	-11,7
antracén	77,2	74,7	25o,7	174,7	76	123,6	127,1
fenacin	55,9	54,7	222,4	167,1	55,3	122,8	99,6
piridin	-	-	-	-	-	-	39,86
p-diklór-benzol	75,8	63,8	117	47,2	69,8	89,4	27,6

Benzol és benzolszármazékok esetén az értékek elfogadhatónak látszanak. Jól tükrözik azt is, hogy az elektronegativ szubsztituensek csökkentik a gyürü π-elektron sürüségét. A cianur-klorid viszont határozottan aromás karakterü vegyület, mégis negativ érték adódik.

A borazolra WATANABE és munkatársai /22/ által kapott nagy értéket /Lásd III. táblázat $\Delta\chi = -36,1o.1o^{-6}$ c.g.s./ MUSZKAT /23/ kritizálta. Szerinte a bórvegyületekből megállapitott bór atomszuszceptibilitás inkrementum nem használható, mert a szubsztituenstől függően a bór üres p/π/-pályáiba különböző mértékü visszatöltődéssel kell számolni. Más értékek felhasználásával $\Delta\chi = +7,5.1o^{-6}$ és $-1,5.1o^{-6}$ c.g.s. értékeket vezetett le, ami azt jelentené, hogy a borazolnál nincs diamágneses anizotrópia.
Megállapithatjuk, hogy az eddig rendelkezésre álló diamágneses anizotrópia mérések már heterociklusos szerves vegyületek esetén sem megbizhatók, igy nem várható, hogy szervetlen telitetlen gyürüs rendszerekről pontosabb felvilágositást nyujtsanak.

3./ A mag mágneses rezonancia spektroszkópiai /MMR/ vizsgálatok eredményei nem ilyen ellentmondóak. Elsősorban a protón rezonancia spektrumát vették fel, mert igen érzékeny az aromás gyürüáramra.

Megvizsgálták több tri-B- és tri-N-szubsztituált borazolszármazék proton-rezonancia spektrumát. A szubsztituensek metil-, etil-, halogén-, fenil-, o-, m-, p-toluil-csoportok voltak. Aril-származékok esetén a kisérletileg talált kémiai eltolódás akkor egyezett jól a számitottakkal, ha a borazol gyürü-

áramának hatását elhanyagolhatóan kicsinek vették /28/.

Mások a borazol metil- és etil-származékainak ^{1}H-kémiai eltolódását összehasonlitották az $R_3N \rightarrow HR'_3$ összetételü amino-borazánokéval, és közel egyezőnek találták /29/. Ez arra mutat, hogy a borazol gyürü B—N kötése nem különbözik nagymértékben az amino-borazánok dativ egyes kötésétől.

A bór és nitrogén között lévő nagy elektronegativitási különbség ellenére a borazol N-H és B-H kémiai eltolódásai közel vannak egymáshoz /3o/. Az N-H eltolódása a savamidoké és a primér-aril-aminoké között van. Körülbelül a C=C/H/—C eltolódás tartományába esik. A B-H kémiai eltolódás hasonló mértékü, mint a diborán szélső protonjáé. Célszerü lenne a hexa-metil-borazol és a telitett, hexa-metil-ciklohexán-analog $B_3N_3H_6/CH_3/_6$ összetételü vegyület proton-rezonancia spektrumát összehasonlitani, de az utóbbiét sajnos nem vették fel. ITO és munkatársai meghatározták az tri-N-metil-borazol B-H és a tri-B-klór-borazol N-H kémiai eltolódását is. Az értékeket a borazoléval csaknem megegyezőnek találták /3o/.

A borazol és az N-tri-metil-borazol MMR-spektruma alapján meghatározták a ^{11}B mag kémiai eltolódását, amely egyező volt a $B/N/Et/_2/_3$-ban talált értékkel /31/, igy az MMR spektrumok egyértelmüen azt mutatják, hogy a gyürüs és a megfelelő monomer bór-nitrogén vegyületek elektron eloszlása nagyon hasonló.

Legujabban HENSEN és MESSER /32/ vizsgálta ^{14}N- és ^{11}B-rezonancia segitségével bóron levő halogén szubsztituens hatását a borazol π-elektroneloszlására. Borazolhoz viszonyitva nitrogénen és bóron a következő kémiai eltolódásokat tapasztal-

ták /IV. táblázat/.

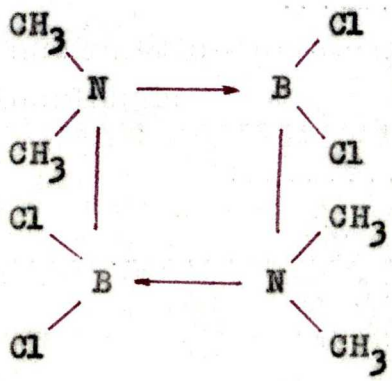
IV. táblázat

Vegyület	oldószer	kémiai eltolódás /ppm/ ^{14}N	^{11}B
borazol	-	0	0
tri-B-fluor-borazol	toluol	35,o	4,8
	benzol	35,6	4,7
tri-B-klór-borazol	ciklo-hexán	3,7	-
	benzol	3,4	3,3
tri-B-bróm-borazol	benzol	-3,5	2,1

Az adatokból látható, ha a jó π-elektron donor fluor- vagy klórszubsztituens kapcsolódik a bórhoz, mind a nitrogénen, mind a bóron nő a π-elektron sürüség, de a változás sokkal nagyobb a nitrogénen. A kevésbé π-elektron donor bróm a bóron kicsit növeli, a nitrogénen viszont már csökkenti a π-elektron sürüséget. Mivel az elektronegativitás a H, Br, Cl, F sorban nő, az eredmények ezzel látszólag ellentmondásban vannak. Ezt a látszólagos ellentmondást a borazolnál a következőkkel lehet magyarázni. A fluor, nagy elektronegativitásának megfelelően a B-F σ-kötés elektronjait erősen megszivja, ugyanakkor nő π-elektronjainak visszatöltése a bór $2p_z$/π/ pályájába /mezomerhatás/. Mivel a bór elektronhiányának jelentős részét a fluor képes pótolni, csökken a nitrogén szabad elektronpárjának áttöltése, a bór atomra, aminek a ^{14}N MMR spektrumban jelentős pozitiv kémiai eltolódás felel meg a borazolhoz képest. A klór esetén is hasonló a helyzet, mig a brómnak főleg negativ induktiv hatása érvényesül, mivel π-elektronok donálására csak kis mértékben képes.

4./ A kötések vizsgálatára felhasználták a mag kvadrupólusrezonancia /MKR/ spektroszkópiát is. Borazolszármazékok vizsgálatánál ilyen szempontból a ^{35}Cl és ^{11}B mag jöhet számitásba. Ha elektronhéjuk gömbszimmetrikus, /pl. klorid ion/ az MKR jelenségét nem mutatják, de az elektronhéj szimmetriájának torzulása követhető a módszer segitségével.

Meghatározták a bór-tri-klorid, a tri-B-klór-borazol, a tri-B-klór-tri-N-fenil-borazol, a dimer-dimetil-amino-diklóro-borán



és a tetra-B-kloro-tetra-N-/tercier-pentil/-borazocin ^{35}Cl MKR frekvenciáját. Az V. táblázatban látható, hogy az értékek nagyon közel esnek egymáshoz, ami azt jelenti, hogy a felsorolt vegyületekben hasonlóak a kötésviszonyok.

Más kutatók /36, 37/ tri-N-metil-borazolnál és tri-B-klór-borazolnál meghatározták a csatolási állandót. Ezekből az értékekből viszont 68 %, illetve 8o % kettős kötés karaktert vezettek le.

5./ Meghatározták a borazol elektronpolarizációját is /38, 39/. Összehasonlithatjuk a benzol és ciklohexán megfelelő értékeivel,

	Pe
benzol	25,1 cm³
borazol	2o,2 "
c-hexán	27,1 "

de csak akkor tudnánk a borazol kötésviszonyaira következtetést levonni, ha a megfelelő c-hexánanalóg borazolszármazék elektronpolarizációját is ismernénk.

V. táblázat

Különböző B-Cl kötést tartalmazó vegyületek ^{35}Cl MKR frekvenciája / 33-35/.

Vegyület	frekvencia Mc/sec	relativ intenzitás	hőmérséklet K^o
BCl_3	21,62	/1/	77
$/HNBCl/_3$	19,958 19,638	/1/ /2/	295
$/C_6H_5NBCl/_3$	2o,97 2o,87	/2/ /1/	273
$//CH_3/_2NBCl_2/_2$	21,1561 21,oo84	/2/ /1/	273
/t-pentil $NBCl/_4$	2o,359 2o,337	/1/ /2/	293

6./ Az infravörös- és Raman-spektrumok alapján megállapitható volt, hogy a borazolgyürüben levő B-N kötés feszitési frekvenciája 14oo cm^{-1} és 16oo cm^{-1} hullámszám körüli sávban jelentkezik /4o/. A gyürü deformációs sávja 51o cm^{-1} körüli érték. A VI. táblázat tartalmazza a borazol legfontosabb - kombinációs és felharmonikusok nélküli - azonositott infravörös sávjait.

7./ A borazol és származékainak ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatánál a kutatók mindegyike a benzolra jellemző három abszorpciós sáv megfelelőit próbálta megkeresni. Isme-

retes, a benzol 26o, 2o8 és 183 mμ-nál mutat abszorpciós maximumot.

VI. táblázat

A borazol infravörös alapsávjai /4o/.

Szimmetria típus	Jelölés	Hullámszám cm^{-1}	Hozzárendelés
E'	ν_{11}	349o	N--H feszülési
	ν_{12}	253o	B--H feszülési
	ν_{13}	16o5	B--N gyürü feszülési
	ν_{14}	1465	B--N gyürü feszülési
	ν_{15}	918	B--N hajlitási, planáris
	ν_{16}	718	N--H hajlitási, planáris
	ν_{17}	519	gyürü deformáció
A''_2	ν_8	1o88	B--H hajlitási, nem sikbeli
	ν_9	649	N--H hajlitási, nem sikbeli
	ν_{1o}	415	B--N torzió
A'_1	ν_1	345o	N--H feszülési
	ν_2	2535	B--H feszülési
	ν_3	938	gyürü deformáció
	ν_4	851	B--N feszülési
E"	ν_{18}	1o7o	B--H hajlitási, nem sikbeli
	ν_{19}	798	N--H hajlitási, nem sikbeli
	ν_{2o}	288	B--N torzió

A borazol ultraibolya spektrumában 199,5 mμ- 189,5 mμ között találtak egy kis intenzitásu sávot, amely négy maximumot mutató rezgési szerkezettel /199,5 mμ, 196,2 mμ, 192,8 mμ és 189,5 mμ/ rendelkezik. Ezen felül a borazol 172 mμ-nál mutat erősebb abszorpciót. Nem található meg a benzol 26o mμ-nál levő jel-

lemző benzoid sávjának megfelelője /19, 32, 41, 42/. Egyes kutatók a 199,5 mμ-nál levő sávot a benzol hasonló szerkezetet mutató 2o8 mμ-os sávjához, mig a 172 mμ-nál levőt a benzol 183 mμ-nál található maximumához hasonlitották /VII. táblázat I./. A harmadik sáv hiányát nem tudták megmagyarázni. Ennek a hozzárendelésnek hibája az is, hogy a benzol 2o8 és a borazol 199,5 mμ- os sávja bár hasonló strukturát mutat, a borazolé kis intenzitásu, a benzolnál pedig ez a legerősebb.

Más kutatók ezért a borazol 199,5 mμ-nál található sávját a benzol 26o mμ-nál található sávjához, a 172 mμ-os sávját pedig a 2o8 mμ-os sávhoz hasonlitották /VII. táblázat II./. Ezek szerint a borazol ultraibolya szinképe a benzolhoz viszonyitva nagymértékben eltolódott a rövidebb hullámhosszak felé, ami a borazolnak benzoltól teljesen eltérő elektronrendszerére utalna.

VII. táblázat

A benzol és borazol ultraibolya abszorpciós sávjai

Vegyület	mμ			
benzol	26o		2o8	183
borazol I.	-		199,5 196,2 192,8 189,5	194,5	172
II.	199,5 196,2 192,8 189,5	194,5	172	-

HENSEN és MESSER /32/ felvették a tri-B-fluor-borazol ultraibolya spektrumát, és kiszámolták tri-B-bróm-borazolnál is a B--N π-kötés gerjesztésének hullámhosszát. Eredményeiket

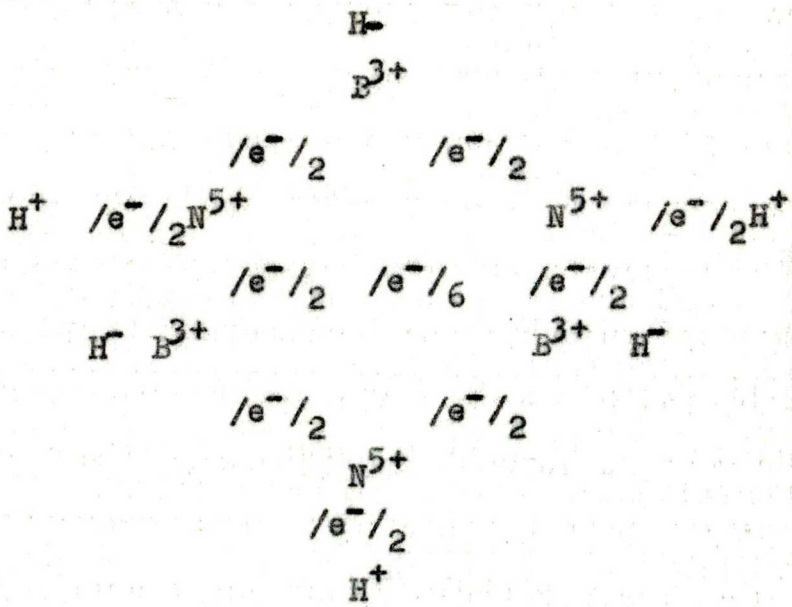
a borazol és a tri-B-klór-borazol spektrumával összehasonlithatjuk a VIII. táblázatban. A π-elektron küldő képesség a F--Cl--Br sorban csökken, ennek megfelelően a B--N π-kötés gerjesztési frekvenciája a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el.

VIII. táblázat

A borazol és B-halogénszármazékainak ultraibolya spektruma

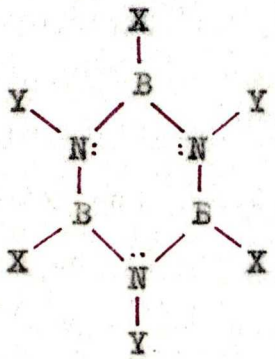
szubsztituens	hullámhossz mμ		irodalom
H	172	194,5	/19/
F	182	194,5	/32/
Cl	19o	194,5	/19/
Br	195	-	/32/

<u>A borazol elektronszerkezetével és a szubsztituensek hatásával foglalkozó közelitő számitások eredményeinek áttekintése.</u> A borazol Fajans-féle kvantikulaképlete a következő:



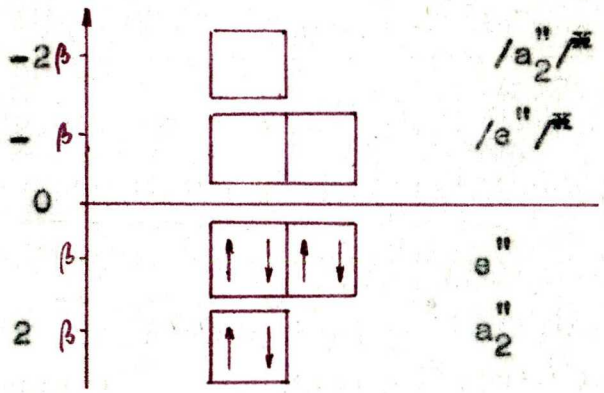
A képletet közel teljes delokolizáció feltételezésével irtuk fel.

A borazol gyürüjében:



a bóratom sp^2_{xy}-hibrid pályája a két szomszédos nitrogénnel és az X szubsztituenssel σ-tipusu kötéseket létesit. A bór $2p_z/\pi/$-pályája üres. A nitrogén atom szintén sp^2_{xy}-hibrid pályáival létesit a két szomszédos bór atommal és az Y szubsztituenssel σ-tipusu kötéseket. Ezekben a nitrogén három elektronja vesz részt, magános elektronpárja a $2p_z/\pi/$-pályán foglal helyet. Ez részben áttölt a bóratom üres $2p_z/\pi/$-pályájába, ezáltal részleges kettőskötés jön létre.

A borazolra vonatkozó molekulapálya-elméleti vizsgálatok alapján a gyürü π-tipusu elektronrendszerének nergiasorrendjét és a pályák betöltését a következő vázlat szemlélteti:



Az egyes pályák energiáját β rezonancia-energia egységekben adják meg, $\beta \cong 3{,}5$ eV. Az a''_2 egyszeresen, az e'' két-

szeresen elfajult állapotot jelöl a D_{3h} szimmetria csoportban /43/. Ennek alapján lehetővé vált a borazol ionizációs potenciáljának, és ultraibolya abszorpciós spektrumának kiszámitása.

Ha csak a problémát képező π-elektronok eloszlását vesszük figyelembe, a parciális töltések összege $q_B + q_N = 2$, ahol q_B a bór atomon, q_N a nitrogén atomon levő parciális töltés. $q_B = q_N = 1$ esetben a rendszert a benzolhoz hasonlóan aromásnak neveznénk. A IX. táblázatban összefoglaltuk az idevonatkozó számitások eredményeit.

IX. táblázat

A borazol gyürü π-elektronjainak eloszlása a nitrogén atomon és a bór atomon.

π-elektron eloszlás		irodalom
q_N	q_B	
1,1o7	o,893	/44/
1,121	o,879	/45/
1,48	o,52	/46/
1,522	o,478	/47/
1,63	o,37	/48/
1,638	o,362	/32/
1,666	o,334	/49/
1,73	o,27	/5o/
1,76	o,24	/46/

Látható, hogy q_B értékei o,893-tól o,24-ig szórnak. Ennek oka az, hogy a szénvegyületeknél használható közelitő számitások "csak hetero-atomot" tartalmazó vegyületekre nem alkalmasak, igy az eredmények alapján nem szabad következtetéseket

levonni.

Összehasonlitásul nézzük meg a különböző heterociklusos nitrogéntartalmu vegyületek π-elektronjainak eloszlását, melyeket hasonló módszerrel számitottak ki /X. táblázat/.

X. táblázat

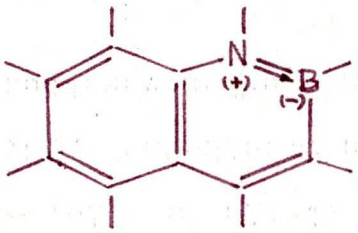
Nitrogéntartalmu heterociklusos vegyületek π-elektronjainak töltéseloszlása. /MO-LCAO-módszerrel számitott értékek./

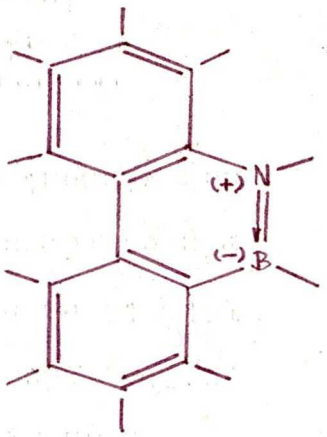
Vegyület	π-elektron eloszlás q_N	q_C	Irodalom
piridin	1,2o4	o,796	/51/
piridazin	1,132	o,868	/51/
pirimidin	1,19	o,81	/51/
pirazin	1,149	o,851	/51/
szimm.triazin	1,178	o,822	/51/
szimm.-tetrazin	1,o66	o,867	/52/

Ezek az eredmények a kisebb hetero-atom szám miatt megbizhatóbbak. A számitott q_N és q_C értékekből látható, hogy a vegyületek a kisérleti eredményekkel összhangban aromásak, q_N 2o %-nál kisebb mértékben különbözik az egységtől.

A számitások pontosságát a heterociklusos vegyület gyürüjében levő egyetlen bór atom is nagymértékben rontja. Jól látható ez a 2,1-bor-azaro-naftalin és a 1o,9-bor-azaro-fenantrén esetében, melyek aromásan viselkednek /53, 54/, a számitások viszont a következő eredményekhez vezettek /5o/:

	q_N	q_B
2,1-bór-azaro-naftalin	1,8281	o,1956
1o,9-bór-azaro-fenantrén	1,8444	o,1557





2,1-bór-azaro-naftalin

lo,9-bór-azaro_fenantrén

Különböző borazolszármazékokra végzett számitások szerint a szubsztituensek hatása a π-elektronok eloszlására aránylag kicsi. A nitrogénen levő szubsztituens hatásához képest bóron szubsztituált származékok esetén mindig kisebb változást számoltak. A XI. táblázat adatai abszolut értékben valószinüleg nem helyesek, de a változások irányát tekintve összhangban vannak elméleti meggondolásokkal.

XI. táblázat

Szubsztituensek hatása a borazol π-elektronjainak eloszlására /49/.

Vegyület	π-elektron eloszlás		
	q_N	q_B	$q_{szubszt.}$
borazol	1,666	o,334	-
tri-N-metil-borazol*	1,613	o,419	1,968
tir-B-metil-borazol*	1,716	o,415	1,869
tri-B-klór-borazol*	1,718	o,414	1,896
tri-N-fenil-borazol	1,635	o,396	0
tri-B-fenil-borazol	1,57o	o,636	o,o7

A csillaggal jelölt vegyületeknél a szubsztituens p_z-pályáján levő elektronpárral is számolni kell, tehát a parciális töltések összege négy.

Ujabban HENSEN és MESSER végzett számitásokat a borazol halogén származékainak π-elektron eloszlására /32/. Eredményeik /XII. táblázat/ teljesen összhangban vannak a már emlitett MMR-vizsgálataikkal.

XII. táblázat

Halogén szubsztituensek hatása a borazol π-elektronjainak eloszlására

Vegyület	π-elektron eloszlás		
	q_N	q_B	q_X
borazol	1,638	o,362	-
tri-B-fluor-borazol	1,713	o,437	1,851
tri-B-klór-borazol	1,66o	o,41o	1,93o
tri-B-bróm-borazol	1,633	o,385	1,981

Összefoglalva az eddigi eredményeket megállapithatjuk, hogy nem alakult ki egységes elképzelés a vizsgált vegyületek elektronszerkezetére vonatkozóan. A borazol és származékainak kémiája a meglévő analógiák ellenére lényegesen különbözik a szerves vegyületekétől, igy egyértelmü felvilágositást nem ad. Az elektron- és röntgen-diffrakciós, valamint a diamágneses anizotrópia mérésén alapuló vizsgálatok az összehasonlitási alaptól függően egymással ellentmondó eredményeket szolgáltattak. Az MMR és MKR mérések azt mutatták, hogy az alifás és a telitetlen gyürüs bór-nitrogén vegyületek nagyon hasonlóak, ugyanakkor PRINZ /9/ szerint az

a tény, hogy előállitható a hexa-metil-borazol u.n. "félszendvics"-komplexe az utóbbiak π-elektronjainak aromás delokalizációját igazolja.* A borazol ultraibolya spektruma kétféleképpen magyarázható, a kvantumkémiai közelitő számitások eredményei pedig a közel teljes lokalizációtól a közel teljes delokalizációig szórnak. A probléma megoldásához infravörös- és ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatokkal próbáltam adatokat szolgáltatni.

---

* A vegyület kémiai tulajdonságait tekintve a valódi π-tipusu szendvics-komplexekhez hasonlit, ezért nem valószinü, hogy a borazol háromfogu ligandumként szerepel. Azonban a ferrocén-analóg /TADB/$_2$ Fe-vel kapcsolatban NÖTH és REGNET /55/ felhivták a figyelmet arra, hogy ezek a vegyületek mégis eltérnek a valódi szendvics-komplexektől. A borazol mint három-fogu ligandum kapcsolódhat nitrogénjeivel az átmeneti fém üres d-pályáihoz, az átmeneti fém pedig π-elektronjainak egy részével a bóratom üres $2p_z$/π/-pályáiba tölthet be. Az ilyen vegyület és a valódi π-tipusu szendvics-komplex között pedig nem lehet a kémiai tulajdonságok alapján különbséget tenni, hanem a /TADB/$_2$Fe-hez hasonlóan, pontos röntgen- és egyéb fizikai-kémiai vizsgálatoknak kellene alávetni.

II. Kisérleti rész

1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálat

Vizsgálati módszer és anyagok: A molekula normálrezgéseiben valójában minden atomja résztvesz, a tapasztalat azonban azt mutatja, hogy a molekula normálfrekvenciái nem minden esetben függenek a molekula egészétől, és egyes sávok bizonyos csoportokhoz rendelhetők. Karakterisztikus csoportfrekvencia akkor jelenik meg, ha a csoport lazán kapcsolódik a molekula többi részéhez és a csoportfrekvencia jelentősen eltér a molekula egyéb frekvenciáitól. Ilyen csoportok a többszörös kötésü csoportok, pl. az azid, cianid, cianát, izo-cianát, tiocianát, izo-tio-cianát, melyek aszimmetrikus /ν_{as}/ rezgése a legkülönbözőbb vegyületekben is szük intervallumon belül jelentkezik. Az ezen belül mutatkozó kis mértékü eltolódás a molekula finom-szerkezetére jellemző, de a változás kicsinysége miatt nagyon nehéz lenne igy megbizható következtetéseket levonni. A csoportrezgés intenzitása viszont a molekula szerkezetének változását érzékenyen követi. Az integrált sávintenzitás /A/ a dipólmomentum rezgés során való megváltozásával arányos

$$A = \frac{\pi}{3c} \left/ \frac{\partial \bar{M}}{\partial Q} \right/^2$$

ahol c= a fénysebesség, Q= a normálkoordináta, $\bar{M}$= a dipólmomentum. A felsorolt karakterisztikus frekvenciával rendelkező csoportok aszimmetrikus rezgésének intenzitása jelentősen nagyobb a telitetlen és aromás szerves vegyületeknél, mint a telitetteknél. Ezt igyekeztünk felhasználni vizsgálatainknál

ugy, hogy ilyen csoportot szubsztituáltunk a kérdéses bór-nitrogén vegyületekre, majd megmértük a ν_{as} rezgési sáv intenzitását.

A feladat elvileg egyszerü, gyakorlati megvalósitásánál azonban több komoly probléma merült fel. A mérést csak akkor lehet elvégezni, ha a vegyületek a következő feltételeknek egyidejüleg eleget tesznek.

1. Mindhárom tipusu vegyület előállitható legyen a szükséges mennyiségben és tisztaságban.
2. Olyan stabilak legyenek, hogy legalább a mérés befejezéséig az oldatban ne bomoljanak el.
3. Legyen olyan nem poláros oldószer, amely a mérendő tartományban áteresztt, ugyanakkor mindhárom tipusu vegyületet oldja.
4. A karakterisztikus csoportrezgés különálló sávként jelenjen meg.

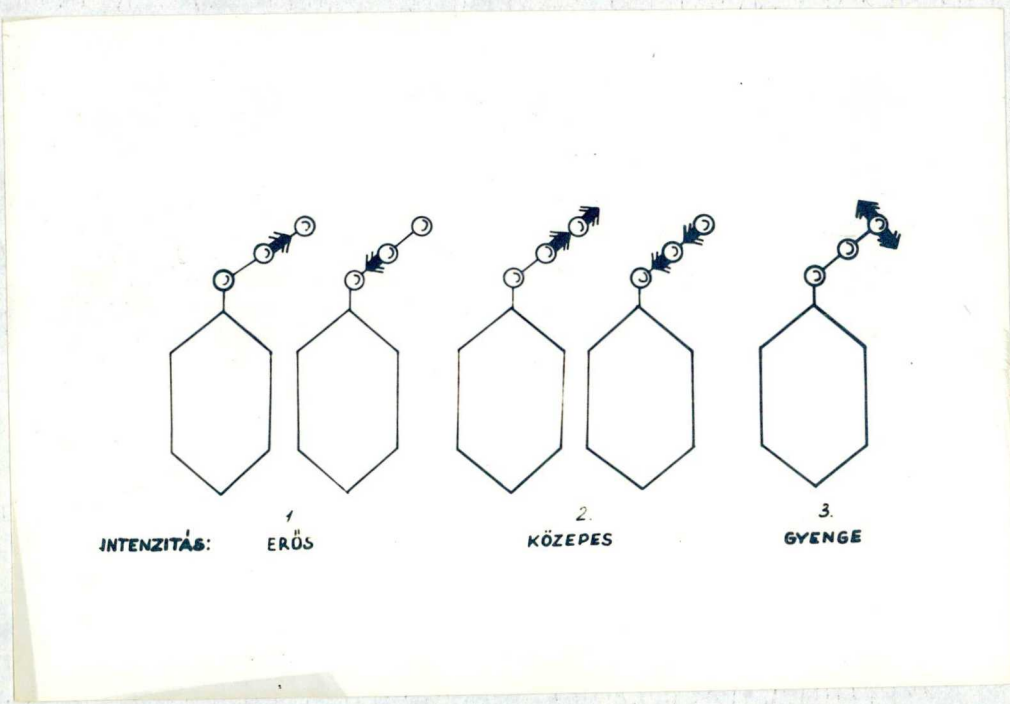
Hosszabb próbálkozás után sikerült megtalálni a következő, egymással összehasonlitható szerves és bórvegyületeket, melyek mind ugyan azt a csoportot tartalmazzák és kielégitik ezeket a feltételeket.

metil-izo-tio-cianát	CH_3NCS
allil-izo-tio-cianát	$C_2H_3CH_2NCS$
fenil-izo-tio-cianát	C_6H_5NCS
bór-tri-izo-tio-cianát	$B/NCS/_3$
tetra-B-/izo-tio-cianáto/-N-/tercier-butil/-borazocin	$/t\text{-}BuNB/NCS//_4$
tri-B-/izo-tio-cianáto/--borazol	$/HNB/NCS//_3$

Érdekes lett volna hasonló azidokat, cianidokat stb.

előállitani, de a munka közben felmerülő problémákat ezeknél a vegyületeknél nem tudtuk megoldani.*

Lineárisan három atomot tartalmazó csoportok /izo-tiocianát, azid stb./ szimmetrikus, aszimmetrikus és hajlitási rezgést végezhetnek /1. ábra/.



1. ábra

1. aszimmetrikus /ν_{as}/, 2. szimmetrikus /ν_{s}/, 3. hajlitási rezgés.

---

* A cianidok előállitása általában a megfelelő ezüstsóval történik, melytől a terméket nem lehet tökéletesen megtisztitani. Az azidok közül a tiszta tri-B-azido-borazol spontán robban. Más vegyületeknél zavaró sávok lépnek fel, vagy megfelelő oldószert nem lehet találni.

Általában egy sáv akkor intenziv, ha a csoportnak olyan határszerkezetei vannak, amelyekben a dipólusmomentum erősen különbözik, és a rezgés folyamán hol az egyik, hol a másik határszerkezet kerül előtérbe. Az izo-tio-cianát csoport esetén

$$\begin{array}{ll} & -N{=}C{=}S \\ & \;\;/+/\quad\;\;/-/ \\ \text{I.} & -N{\equiv}C-S \\ & \;\;/-/\quad\;\;/+/ \\ \text{II.} & -N-C{\equiv}S \end{array}$$

az aszimmetrikus rezgés során a baloldali kötés rövidülésekor az I., a jobboldali kötés rövidülésekor a II. határszerkezet súlya növekszik meg. Az itt elmondottak is lényegében azt fejezik ki, hogy az intenzitás, a dipólmomentum rezgés során való változásával arányos.

Az izo-tio-cianát csoport aszimmetrikus rezgése a legkülönbözőbb vegyületekben szük tartományon belül, nagy intenzitásu sávban jelentkezik /Lásd XIII. táblázatot/.

Az izo-tio-cianátokat általában az irodalomban található eljárások szerint állitottuk elő, mégis fontos lehet annak eldöntése, hogy ténylegesen izo-tio-cianátokat, vagy csak tio-cianátokat kaptunk. Ez az infravörös spektrum alapján könnyen elvégezhető /58/.

1. Az izo-tio-cianátok ν_{as}-sávja minden esetben dublett, a tio-cianátoké nem. Ezt Fermi-féle felhasadással magyarázzák.
2. Az izo-tio-cianátok ν_s-sávja 1000 cm^{-1} körül jelentkezik, mig tio-cianátoknál ez nem található. Egyes aromás tio-cianátoknak ugyan van elnyelése ebben a tartományban, de ν_{as}-sávjuk Fermi-féle felhasadást ezeknek sem mutat.
3. A spektrumra nézve az emlitett különbségeknél sokkal inkább

feltünő az, hogy a tio-cianátok ν_{as}-sávja valamivel nagyobb hullámszámnál található, és intenzitása a cianidokhoz hasonlóan nagyságrenddel kisebb az izo-tio-cianátokénál /XIV. táblázat/.

XIII. táblázat

Különböző izo-tio-ciantátok aszimmetrikus rezgési sávja

Vegyület	ν_{as} cm^{-1}	Vegyület	ν_{as} cm^{-1}
$B/NCS/_3$	2o15*	t-Bu/NCS/	2o9o /57/
$/HNB/NCS//_3$	2o73*	i-propil /NCS/	2o93 /57/
$/t\text{-}BuNB/NCS//_4$	2o78*	$C_2H_5/NCS/$	2114 /57/
$/n\text{-}BuO/_2B/NCS/$	21o1 /56/	$CH_3/NCS/$	2124 /57/
$o\text{-}C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}B/NCS/$	2o92 /56/	$C_6H_5/NCS/$	2o79 /58/
$/Me_2N/_2B/NCS/$	21o5 /56/	$C_2H_3CH_2/NCS/$	21oo /59/
$/HNSi/NCS/_2/_3$	2o6o*	$p\text{-}CH_3OPh/NCS/$	2o87 /59/

* Általunk mért adatok

XIV. táblázat

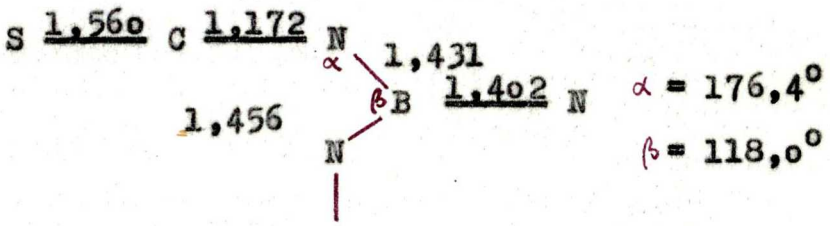
Izo-tio-cianátok és tio-cianátok sávintenzitásának összehasonlitása

V e g y ü l e t	integrált intenzitás $.1o^4$ $mol^{-1}.l.cm^{-2}$
CH_3NCS	8,4 /3/
CH_3SCN	o,21 /58/
C_6H_5NCS	17,5 /3/
C_6H_5SCN	o,4 /58/
C_6H_5CN	o,21 /58/

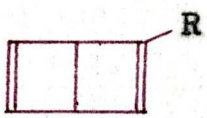
Az ismert "monomer" bór-izo-tio-cianátok közül /XIII.

táblázat/ a $B/NCS/_3$ legalkalmasabb arra, hogy egyes kötéssel rendelkező bóratomhoz kapcsolt $-N=C=S$ -csoportot reprezentáljon. A többieknél kapcsolódó egyéb csoportok, mint a n-butoxi- és a dimetil-amino-csoport rendkivül elektronküldő sajátságuak, ezért köztük és a bóratom között tulajdonképpen parciális kettős kötés van. Ez intenzitásnövekedést okozhat. A $B/NCS/_3$-ban viszont a nitrogén π-elektronpárjáért a bóratom üres pályájával, az $-N=C=S$ csoport kettős kötés rendszere is versenyez.

A borazocin pontos röntgenvizsgálatát elvégezték /6o/, megállapitották, hogy gyürüje planáris. Ez fontos a borazollal való összehasonlitás szempontjából. A legfontosabb kötéstávolságok és kötésszögek a következők:



Felismerhető a részleges kettős kötések és egyes kötések váltakozása. /Elvileg jobb lett volna a borazocin izo-tio-cianát-származékának intenzitását az allil- vagy benzil-izo-tiocianát helyett egy izolált kettős kötéshez kapcsolódó izotio-cianáto-csoportot tartalmazó szerves vegyülethez hasonlitani, de az ilyen vegyületek - a $CH_2=CH-NCS$, a ciklookta-tetraén- vagy az ujabban előállitott "Dewar-benzol"



izo-tio-cianát-származéka - előállitási módja nem ismeretes./

Az összehasonlitási alapul szolgáló három szerves vegyület ν_{as} /NCS/ intenzitás értékei már ismertek voltak /3, 58/. A megfelelő bórvegyületek szintézisét elvégeztük, azonositásuk infravörös spektrumuk alapján történt. Ezután megmértük a 2ooo-21oo cm^{-1} hullámszám között található ν_{as} /NCS/ sáv intenzitását.

Az integrált infravörös sávintenzitás mérése. A méréshez egy-egy vegyületből két különböző koncentrációju oldatot készitettünk, és ezeknek két különböző rétegvastagság esetén felvettük spektrumát az 18oo-22oo cm^{-1} tartományban.

Olyan töménységü oldatokat készitettünk, hogy a görbe maximuma megközelitőleg 6o %-os abszorpciós tartományba essen, mert a mérés hibája akkor minimális, ha:

$$E = -\log T = \varepsilon\, d\, c,$$

ahol T = transzmittancia,

$$\Delta E = -o,4343\,\frac{\Delta T}{T} = \varepsilon\,.\,d\Delta c$$

$$\frac{\Delta E}{E} = o,4343\,\frac{\Delta T}{T\log T} = \frac{\Delta c}{c}$$

T-szerint differenciálva

$$T = o,368$$

Transzmittancia % = 36,8

Abszorbancia % = 1oo - 36,8 = 63,2.

A regisztrálási sebességet ugy választottuk meg, hogy a görbe meredeksége megközelitőleg 45° legyen.

Az integrált sávintenzitás mérésének elméleti alapját a LAMBERT-BEER törvény adja /6o/.

$$-dI = \varepsilon_{\nu} c.I.dl, \qquad /1/$$

ahol I = fényintenzitás

l = rétegvastagság

c = koncentráció

ε_ν = moláris extinkció koefficiens.

Ha I_i intenzitásu monokromatikus fény l-rétegvastagságu, c-koncentrációju oldaton halad át, a kilépő fény I_l intenzitása, valamint a kezdeti I_i intenzitás között a következő összefüggés áll fenn:

$$I_l = I_i - /I_a + I_{old} + \Sigma I_r + \Sigma I_s/, \qquad /2/$$

ahol I_a = az anyag által abszorbeált fény intenzitása

I_{old} = az oldószer által abszorbeált fény intenzitása

ΣI_r = a küvetta felületének tükrözése miatt fellépő intenzitás-csökkenés,

ΣI_s = a fényszóródás miatt fellépő intenzitás-csökkenés.

Spektroszkópiailag tiszta oldószeren keresztül haladó sugázzás I_o intenzitása igy irható le:

$$I_o = I_i - /I'_{old} + \Sigma I'_r + \Sigma I'_s/ \qquad /3/$$

A két utóbbi kifejezésben levő vesszős, illetve vessző nélküli tagok első közelitésben egyenlőek, igy

$$I_o - I_l = I_a \qquad /4/.$$

Az exitinkció koefficienst /1/ integrálásával kapjuk:

$$-\int_{I_o}^{I_l} \frac{dI}{I} = \int_{l=0}^{l} \varepsilon_\nu c \, dl$$

$$I_l = I_o \, e^{-\varepsilon_\nu c l} \qquad /5/.$$

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{cl} \ln \left/ \frac{I_o}{I_1} \right/_\nu \qquad /6/.$$

Ebből: $$\varepsilon'_\nu = \frac{2,303}{cl} \log \left/ \frac{I_o}{I_1} \right/_\nu \qquad /7/.$$

Az $\ln \frac{I_o}{I_1}$ viszonyt optikai sürüségnek /abszorbancia/ nevezzük. Ha a mérést nem egy adott hullámszámnál, hanem egy $\nu \rightarrow \nu'$ tartományban végezzük, az integrált sávintenzitást /A/, a /6/, illetve /7/ összefüggés további integrálásával kapjuk:

$$A = \int_{sáv} \varepsilon_\nu \, d\nu = 2,303 \int_{sáv} \varepsilon'_\nu \, d\nu \qquad /8/.$$

Mivel ideálisan monokromatikus sugárzás nem állitható elő, az I_1 és I_o helyett a T_1 és T_o mért intenzitásokkal definiált, un. látszólagos moláris extinkció koefficienst /ε^a_ν/, illetve a látszólagos integrált sávintenzitást /B/ tudjuk meghatározni:

$$\varepsilon^a_\nu = \frac{1}{cl} \ln \left/ \frac{T_o}{T_1} \right/_\nu = \frac{2,303}{cl} \log \left/ \frac{T_o}{T_1} \right/_\nu \qquad /9/.$$

$$B = \int_{sáv} \varepsilon^a_\nu \, d\nu = 2,303 \int_{sáv} \varepsilon'^a_\nu \, d\nu \qquad /10/.$$

A B-értékeket c.l függvényében ábrázolva, és c.l = 0 értékre extrapolálva kapjuk a tényleges integrált intenzitás értékét /A/.

$$c\,l \xrightarrow{\lim} 0 \quad B = A$$

<u>Egyéb vizsgálatok.</u> A borazol izo-tio-cianát származékával való összehasonlitás céljából megkiséreltük előállitani a szimmetrikus triazin izo-tio-cianátját. A vegyület előálli-

tását csupán szabadalmi leiratok ismertették, megbizható közlés nem jelent meg róla. Cianur-kloridból történő előállitása számtalan próbálkozásunk ellenére sikertelen maradt, hosszas kisérleteink után is csak a tio-cianátját kaptuk.

Az előzőekben láthattuk, hogy HENSEN és MESSER /32/ vizsgálatai megmutatták; jelentős változás tapasztalható a borazol gyürü bórja és a nitrogénje közötti elektroneloszlásban, ha a klór szubsztituenst fluorra cseréljük ki. Várható volt, hogy ez megmutatkozik az infravörös spektrum B—N-sávjának intenzitásában is. Ezért tri-B-klór-borazolból halogén-halogén cserével tri-B-fluor-borazolt állitottunk elő. Infravörös spektrumának részletesebb tanulmányozása után megállapitható volt, hogy a gyürü B—N-kötés sávjának intenzitásmérése nem végezhető el a kivánt pontossággal /16. ábra/. A B—N rezgések csatolódnak más rezgésekkel, több sáv lép fel. Egy széles, 1300-1700 cm^{-1} hullámszámig terjedő tartományban kellene több sáv együttes intenzitását meghatározni, ami a pontosságot olyan nagy mértékben rontja, hogy a várható változás a hibahatáron belül esik. Hasonló következtetésre jutunk, ha fluorszármazék helyett a tri-B-/izo-tio-cianáto/-borazollal próbálkozunk.

2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálat

A vizsgálatok első részében megkiséreltük a borazol tri-B-azid-származékának ultraibolya spektruma alapján következtetni a borazol gyürü π-elektron rendszerére. Az aromás azidoknál ugyanis 283 mμ-nál megjelenik egy igen nagy intenzitásu jellemző azid sáv /3/, melyet ha megtalálnánk a borazol azidja

esetében, ez a gyürü π-elektronjainak delokalizációjára utalna. Ezért előállitottuk a tri-B-azido-borazolt. Teljesen tiszta állapotban nem sikerült a reakciótermékből kinyerni, mivel a tiszta anyag spontán robban. Infravörös spektrumából látható /19. ábra/, hogy klórszennyezést tartalmaz.

Az anyag-éteres oldatban is - a levegő nedvességével reagálva aránylag gyorsan elbomlik, ezért ultraibolya spektrumának felvétele komyol problémát jelentett. Bár a bomlást nem sikerült megakadályoznunk, alkalmas készülékkel sikerült a spektrum felvételének idejét annyira lecsökkentenünk, hogy értékelhető adatokat kaptunk /2o. ábra/.

A vizsgálatok másik részében arra próbáltunk felvilágositást kapni, hogy a bóron levő izo-tio-cianát csoport milyen irányban változtatja meg a gyürü π-elektronjainak eloszlását. A szubsztituens hatásának vizsgálata lényeges, mert az is elképzelhető, hogy a gyürü π-elektronjai a szubsztituenstől függően csaknem teljesen lokalizálva, vagy delokalizálva vannak. Ha a szubsztituens képes a bór elektronhiányának kielégitésére a gyürü-nitrogén szabad elektronpárja inkább a nitrogénen marad, más szubsztituens esetében viszont áttölt a bór üres $2p_z$/π/-pályájába, és ez az aromás rendszer kialakulását is lehetővé tenné. Az izo-tio-cianát-csoportról pedig jogosan feltételezzük, hogy képes elektronokat küldeni a bórra. Erre mutatnak TURNER /6o/ röntgenvizsgálatai is. /Lásd: 32. oldal/ Meghatározta a tetra-N-/tercier-butil/-tetra-B-/izo-tio-cianáto/-borazocinban a kötéstávolságokat és a kötésszögeket. A szubsztituens nitrogénje és a bór közti kötés viszonylag rö-

vid, az α szög 176,4°, mig a metil-izo-tio-cianátban 142°. Ideálisan 120° lenne.

Az izo-tio-cianát szubsztituens hatásának vizsgálatát közvetlenül borazol gyürün nem végezhettük el, mert a megfelelő sávok a vákuum-ultraibolya tartományba esnek. Ezért általában egy B—N-kötésre gyakorolt hatást vizsgáltunk. Alkalmas modelanyagnak a borazocin mutatkozott. A borazocin nitrogénjén levő tercier-butilcsoportnak kettős szerepe van: egyrészt növeli a nitrogénen az elektronsürüséget, másrészt megkönnyiti a vegyülettel való munkát, mivel ilyen vegyületek nem érzékenyek a levegő nedvességére.

Szintetizáltuk a tetra-B-kloro-tetra-N-/tercier-butil/-borazocint, /röviden: /t-BuNBCl/$_4$/ majd nátrium-rodaniddal reagáltatva tetra-B-/izo-tio-cianáto/-tetra-N-/tercier-butil/-borazocint állitottunk elő. H.S.TURNER-től sikerült tetra-B-bromo-tetra-N-/tercier-butil/-borazocint is beszereznünk. BECKMAN DU-47oo-tipusu készülékkel felvettük a vegyületek ultraibolya spektrumát a 185-28o mμ-ig terjedő tartományban, /21. ábra, XVII. - XIX. táblázat/ és megvizsgáltuk a B=N π-kötés gerjesztési maximumának helyzetét.

3. A vizsgált vegyületek előállitása

A borazolszármazékok szintézisénél tri-B-klór-borazolból indultunk ki. Ammónium-kloridból és bór-tri-kloridból történő előállitását a következő reakcióegyenlettel irhatjuk le:

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 = B_3Cl_3N_3H_3 + 9HCl.$$

Melléktermékként nem szublimálható anyag keletkezik, amely

valószinüleg bór-amid, vagy bór-imid. A reakció kivitelezésére oldószer nélküli /száraz/ /61-63/ és oldószeres eljárások /61, 63/ ismeretesek.

Tri-B-klór-borazol előállitása oldószer nélküli eljárással /$B_3Cl_3N_3H_3$/ /61/

1,2 méter hosszu Pyrex-égetőcső egyik végébe azbesztpehellyel összekevert finomra őrölt száraz ammónium-kloridot tettünk két üveggyapot dugó közé. A csőnek ezt a részét kivülről elektromos kemencével 167-175 C^o-ra hevitettük és száraz nitrogénnel kevert bór-tri-klorid gázt áramoltattunk át rajta. A gázok áramlási sebességét ugy szabályztuk, hogy a készüléket lezáró foszfor-pentoxidos cső végén csak gyenge füstölést észleljünk. A készülék hidegebb részein hosszu tüalaku kristályok alakjában rakódik le a tri-B-klór-borazol, melyet a kemence helyének változtatásával néhányszor átszublimáltunk. Az igy kapott anyagot a csőből eltávolitottuk, és vákuumszublimáló készülékben tovább tisztitottuk.

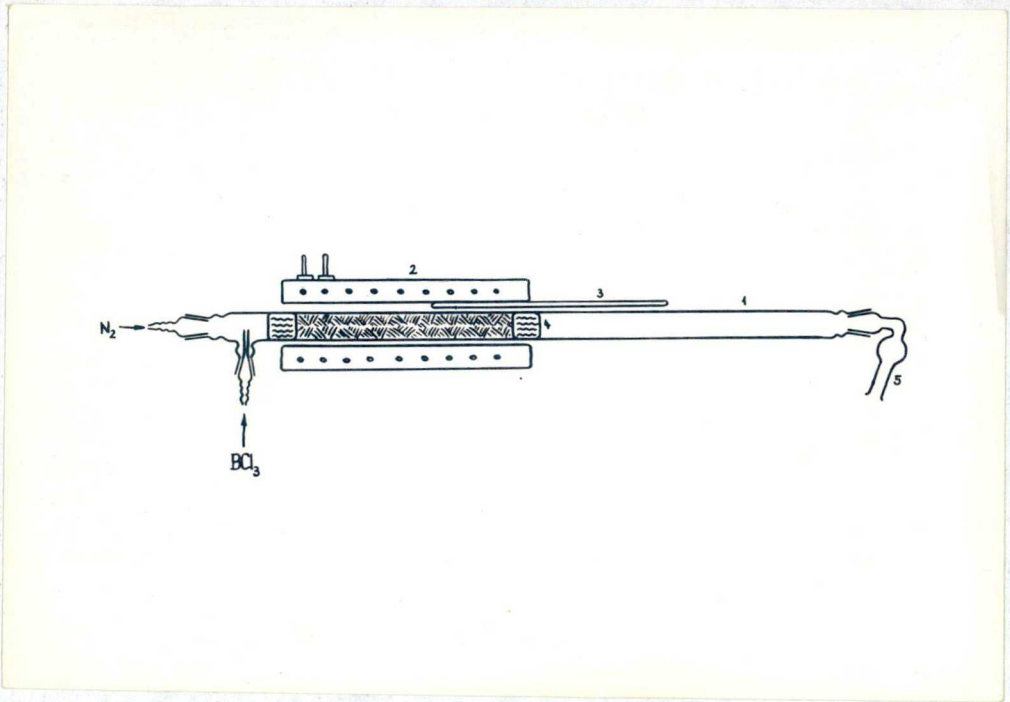
Az eljárásnak nagy hátránya, hogy a termék csőből való kivétele körülményes és közben jelentős része hidrolizál a levegő nedvességével, megfelelő méretü száraz box pedig nem áll rendelkezésre. A készülék rajza a 2. ábrán látható.

Tri-B-klór-borazol előállitása oldószeres eljárással /$B_3N_3H_3Cl_3$/

Az általunk használt oldószeres eljárást tri-B-klór-borazol előállitási módszerek, /61-63/ és a saját tapasztalataink alapján alakitottuk ki.

Az eljárás elve: klór-benzol és ammónium-klorid keve-

rékéhez erős keverés és visszafolyatás közben bór-tri-kloridot vezetünk.



2. ábra

1. égetőcső, 2. elektromos kemence, 3. hőmérő, 4. üveggyapot dugó, 5. foszfor-pentoxiddal töltött száritótorony.

A készülék egy háromnyaku lombikból áll, amely olajfürdőbe merül. A lombik egyik nyakához vizzel hütött visszafolyós hütő csatlakozik, melybe szárazjég-acetonnal hütött visszafolyós feltét nyulik. A fej kivezetőjéhez foszfor-pentoxidos száritótorony csatlakozik, amely megakadályozza, hogy a levegő nedvessége a készülékbe jusson. Középen jól záró csiszolatos keverő nyulik a lombikba, melyet szilikonolajjal kentünk és higannyal tömitettünk. A lombik harmadik nyakához keskeny nyilásu cső kapcsolódik, mely a lombik aljáig ér.

A csövön keresztül egy T-csap állásától függően, száraz nitrogént, vagy száraz nitrogénnel szállitott bór-tri-kloridot vihetünk a készülékbe. A készülék csiszolatait szilikonzsirral tömitettük. Az olajfürdőt villanyrezsóval fütöttük.

Kivitel: o,48 mól /25,63 g/ száraz ammónium-kloridot és 3oo ml száraz mono-klór-benzolt töltünk a reakcióedénybe. T-csap elforditásával a készüléket száraz nitrogénnel öblitettük át a nedvesség eltávolitása céljából, majd megtöltöttük szárazjég-acetonnal a visszafolyós feltétet. A T-csapot átforditottuk és a kifagyasztó edénybe szárazjég-acetonos hütéssel o,48 mól /56,4 g/ bór-tri-kloridot cseppfolyósitottunk, melyet előzőleg higanyos mosón való átvezetéssel a klórnyomoktól megtisztitottunk. A reakcióedény tartalmát visszafolyás hőmérsékletére hevitettük, és a bór-tri-kloridot száraz nitrogénárammal lassan a reakcióedénybe szállitottuk. A bór-tri-kloridos tubus hőmérsékletét ugy szabályoztuk, hogy bór-tri-klorid a készülékből csak minimális mennyiségben távozzék el a visszafolyós feltéten keresztül, de lo óra elteltével teljes mennyisége be legyen vezetve. Ezután a lombikot még néhány órán át melegitettük, amig sem sósav, sem bór-tri-klorid már nem távozott el. A lombik tartalmát száraz boxban, zsugoritott üvegszürőn melegen leszürtük, a szürletből az oldószert vákuum-desztillációval szobahőmérsékleten eltávolitottuk. A nyert szilárd maradékot szobahőmérsékleten 10^{-3} - 10^{-4} torros vákuumban frakcionáltan szublimálva tisztitottuk. A szublimáló készülék szedőjét szárazjég-acetonnal -8o C^{o}-ra hütöttük. Nem reagált ammónium-kloridból és nem-illékony, kisfaj-

sulyu termékből álló szublimációs maradékot kaptunk. A tri-B-klór-borazolt száraz nitrogénatmoszférában leforrasztott kémcsövekben tároltuk.

Oldhatóság: Az anyagot látható reakció nélkül oldja: benzol, ciklo-hexán, szén-diszulfid, szén-tetraklorid, kloroform, dietil-éter és klór-benzol. Vízzel, metanollal, etanollal HCl-fejlődés közben hevesen reagál. Látszólag oldhatatlan pridinben és nitro-benzolban, de néhány napos érintkezés után kismértékben reagálnak. Olvadáspontja: 83,5 - 84,5 C^{o}. Tisztaságát infravörös spektruma alapján ellenőriztük /Lásd a 12. ábrát/.

A készülék rajzát a 3. ábrán mutatjuk be.
A monoklór-benzolos szürlet szobahőmérsékleten való bepárlására alkalmas készülék: a 4. ábrán látható. A vákuum-szublimáló készüléket az 5. ábra szemlélteti.

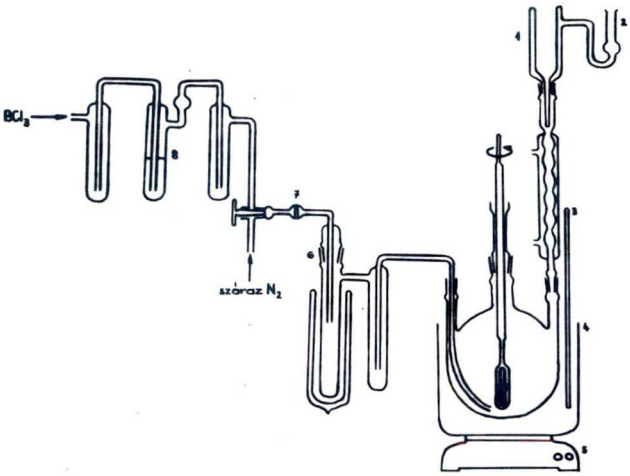
Ammónium-klorid előkészitése: p.a. ammónium-kloridot finomra őrültünk, majd 3 napig 110 C^{o}-os szárítószekrényben tartottunk, foszfor-pentoxidos exikkátorban hagytuk lehülni.

Mono-klór-benzol előkészitése: p.a. mono-klór-benzolt frissen izzitott kalcium-kloridon egy napig állni hagytuk, majd üvegszürőn, nedvesség kizárásával szürtük és foszfor-pentoxidos toronnyal lezárt, száraz nitrogénnel átöblitett készülékben ledesztilláltuk.

<u>Tri-B-/izo-tio-cianáto/-borazol előállitása</u> /$B_3(NCS)_3N_3H_3$/ /64/

Az előállitás elve: kálium-rodanidot és tri-B-klór-borazolt oldunk külön-külön 1,2-di-metoxi-etánban és 3:1 arányban összeöntjük. A csapadékot szürjük, a szürletet bepárolva a

maradékot tovább tisztitjuk.



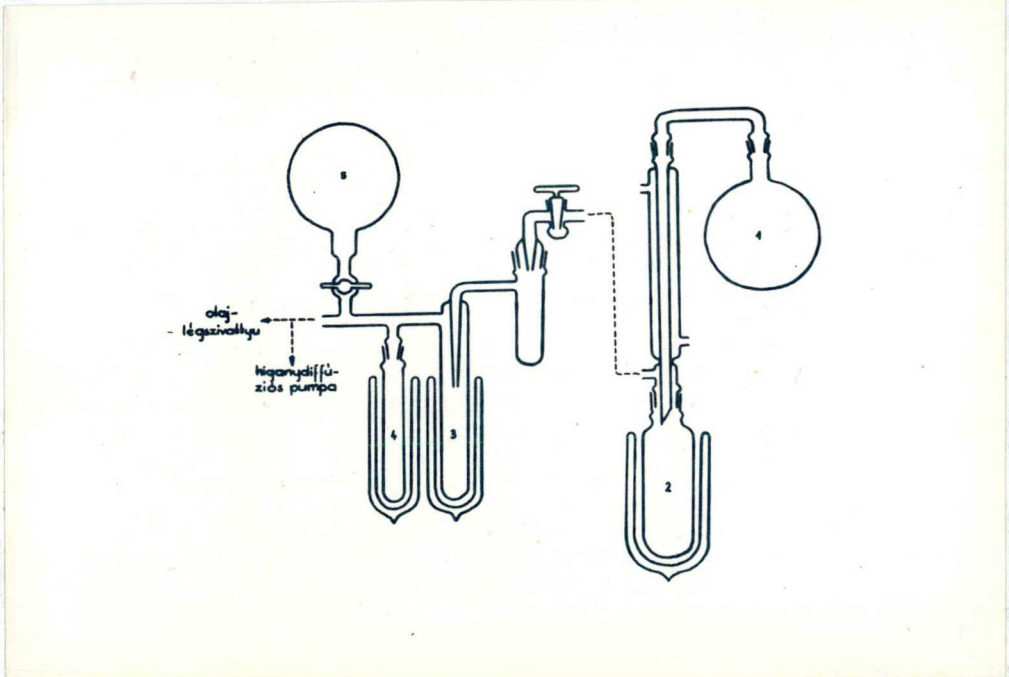
3. ábra

1. szárazjég-acetonnal hütött visszafolyós feltét, 2. foszforpentoxiddal töltött száritótorony, 3. hőmérő, 4. olajfürdő, 5. villanyrezsó, 6. bór-tri-klorid kifagyasztó edény, 7. gázszürő, 8. higanyos mosó.

A készülék három hengeralaku edényből áll. Az A és B lombikot cső köti össze, melyen szürőanyag elhelyezésére szolgáló kiszélesedés van. A B és C lombikokat összekötő csőbe G3-as, zsugoritott üvegből készült szürőlemez van forrasztva /6.ábra/.

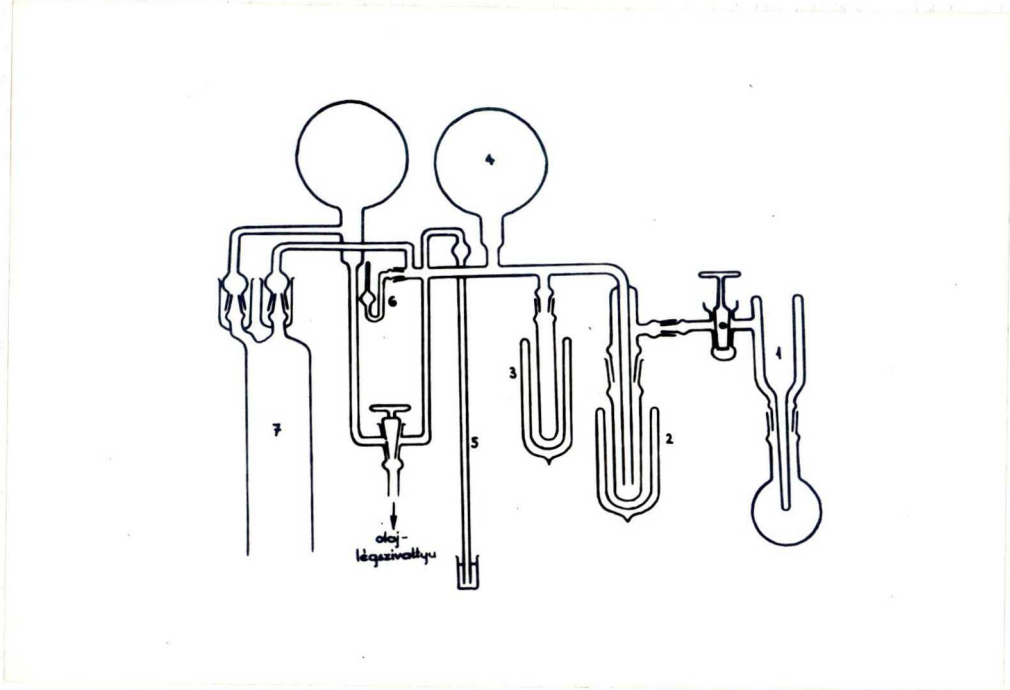
Kivitel: Az A és B lombikokat összekötő cső kiszélesedő részébe száraz vattát tömtünk, az erre szolgáló nyilást leforrasztottuk. A készüléket száraz nitrogénnel töltött szárazboxba helyeztük és az A lombikba a tri-B-klór-borazol, a B

lombikba a kálium-rodanid 1,2-dimetoxi-etánnal készült oldatát töltöttük. Az oldatokat folyékony levegővel befagyasztva, a készüléket nagyvákuumot előállitó berendezéssel evakuáltuk, majd leforrasztottuk. A készülék döntésével a tri-B-klór-borazol oldatát melegitès közben kis részletekben a kálium-rodanid-oldathoz adtuk, miközben a tri-B-klór-borazol oldatából esetleg kiváló pelyhes csapadékot a vatta kiszüri. Kolloid csapadék alakjában azonnal kálium-klorid vált ki. Az elegyet gyakori rázogatás közben egy napig állni hagytuk, hogy tömörüljön a csapadék, majd befagyasztva az A lombikot gázlánggal leválasztottuk a készülékről.



4. ábra

1. desztilláló lombik, 2. szárazjég-acetonnal hütött szedő, 3. folyékony levegővel hütött kifagyasztó edény, 4. aktivszénnel töltött adszorpciós torony, 5. pufferedény.



5. ábra

1. szárazjég-acetonnal hütött szedő, 2. folyékony levegővel hütött kifagyasztó, 3. adszorpciós torony, 4. pufferedény, 5. manométer, 6. vakuszkóp, 7. higanydiffuziós szivattyu.

A berendezést 90°-kal elforditottuk, a C lombikot lehütve a B lombikot enyhén melegitve a csapadékot szürtük. A szürletet szobahőfokon bepároltuk ugy, hogy a B lombikot folyékony levegőbe állitottuk. Az anyag a C edény alján marad, melyet gázlánggal a szükitésnél leválasztottunk. A maradékot tisztitás végett száraz hexánnal mostuk, száritottuk. Nem szubliméló, enyhén sárga /majdnem fehér/ port kaptunk.

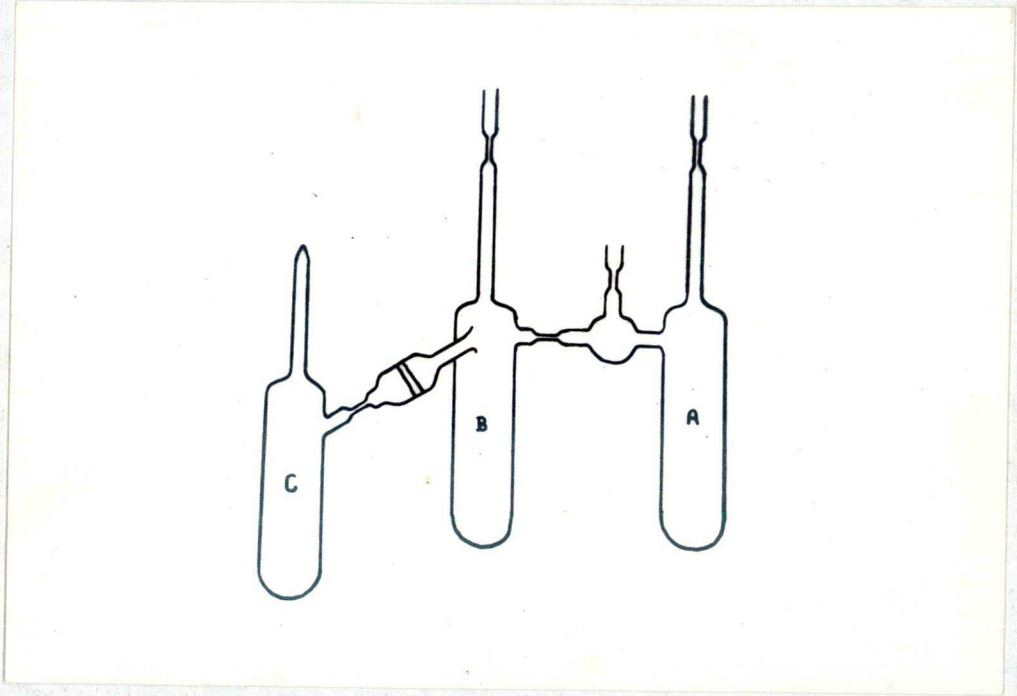
Az anyag vizzel a tri-B-klór-borazolhoz hasonlóan hevesen reagál, vákuumban 140-150 C°-on bomlik, levegőn megvilágitás

hatására megsárgul. Oldódik benzolban és aceto-nitrilben, nem oldódik hexánban és szén-tetra-kloridban.

Azonositása az infravörös spektruma alapján /lásd: 15. ábrát/ történt.

1,2-di-metoxi-etán előkészitése: p.a. 1,2-di-metoxi-etánt abszolutizálás végett fémnátriumról, majd litium-alumi-nium-hidridről néhányszor ledesztilláltunk.

Kálium-rodanid előkészitése: dehidratálás végett olvadáspontjáig hevitettük, foszfor-pentoxiddal töltött exikkátorban hagytuk hülni.



6. ábra

<u>Bór-tri-izo-tio-cianát előállitása</u> /$B(NCS)_3$/ /65/.

Az eljárás elve: BCl_3 folyékony kén-dioxidos oldatához

vizmentes kálium-tio-cianátot vagy nátrium-tio-cianátot adunk.

$$BCl_3 + 3KSCN = B(NCS)_3 + 3\ KCl$$

A készülék fő része egy speciális, négy nyaku, henger alaku üvegedény. Középen jól záró, szilikonolajjal kent, higannyal tömitett, nagy fordulatszámu keverő nyulik bele. Egyik nyakához vizzel hütött visszafolyós hütő csatlakozik, melyre szárazjég-acetonnal hütött, foszfor-pentoxidos csővel lezárt visszafolyós feltétet szereltünk. Másik nyakához egy szilárd anyag adagolására alkalmas, forgatható teke kapcsolódik, mig a negyedik nyakához egy gázbevezetőcsövet kapcsoltunk, mely egy T-csap állásától függően, száraz kén-dioxid, vagy bór-triklorid bevezetésére alkalmas. A keverő helyett a készülékhez kapcsolható egy G2-es merülőszürő, valamint az ehhez csatlakozó vákuumdesztilláló készülék.

Kivitel: Az adagolótekében elhelyeztünk o,32 mól /26 g/ finomra őrölt, száraz NaSCN-t. A készüléket száraz nitrogénnel átöblitettük, majd megtöltöttük a visszafolyós feltétet szárazjég-acetonnal. A reakcióedényt ugyancsak szárazjég-acetonnal -8o C^o-ra hütöttük és palackból egy 1,2 m hosszu foszfor-pentoxiddal töltött szárítótornyon keresztül kén-dioxidot vezettünk bele. 2oo ml folyékony kén-dioxid kifagyasztása után a palackot elzártuk és egy edénybe o,11 mól /13,o g/ bór-tri-kloridot fagyasztottunk ki, amit előzőleg higanyos mosón megtisztitottunk a klór nyomoktól. A keverőt meginditottuk és a tubus hőmérsékletét lassan emelve, a bór-tri-kloridot száraz nitrogénnel beszállitottuk a készülékbe. Igy folyékony kén-dioxidos oldatát kaptuk. A reakcióedény hőmérsékletét

-3o C^o-ra emeltük és kis részletekben hozzáadtuk a nátrium-tio-cianátot. Néhány perc mulva fehér csapadék vált ki, ezután még négy órán át erőteljesen kevertük. A keveréket -6o C^o-ra hütöttük, majd a keverő helyébe merülőszürőt illesztettünk, melyhez egy cserélhető szedővel ellátott vákuum-desztilláló-készülék csatlakozik. A desztilláló vákuum-csonkjához foszfor-pentoxidos szárítókon keresztül vizsugár-szivattyut kapcsoltunk. A szürletet a desztilláló lombikban megszabaditottuk a kén-dioxidtól, melynek eltávozása közben a szürlet fokozatosan sötétedett, végül egy naracssárga, félig szilárd anyagot kaptunk. Ezt 10^{-4} torr nyomásnál azonnal átdesztilláltuk a vákuum desztilláló-készüléken. Világossárga, olajszerü folyadékot kaptunk, melyet vákuumban leforrasztva, fénytől védve, hütőszekrényben tároltunk.

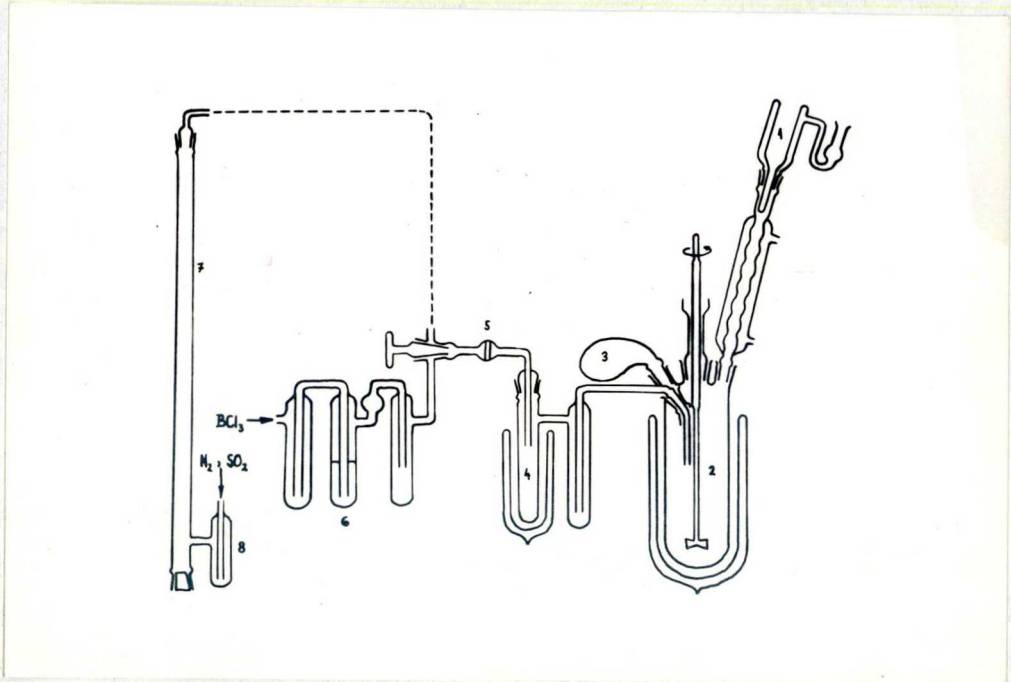
Melegitve az anyag enyhén megbarnul, de ujradesztillálásával szintelen folyadékot kapunk. Forráspontja o,1 torr nyomásnál 92 C^o folyékony levegőben lehütve fehér, szilárd anyag válik ki, de nem kristályos, szobahőmérsékleten ujra elfolyósodik. A vegyületet benzollal összehozva és az oldatot hütve fehér, szilárd, gyorsan sárguló anyagot kapunk. Hasonló anyagot nyerhetünk kloroformmal, vagy n-heptánnal is. Oka valószinüleg a polimerizáció. Ez a fehér anyag megközelitőleg 115 C^o-on bomlik. Aceto-nitrillel aminokkal mint LEWIS-sav reagál.

Mellékreakciók: kéndioxidban való szolvolizis Cl^--ion jelenlétében tionil-kloridot és bór-oxidot eredményez. A tionil-klorid kálium-tiocianáttal tionil-tiocianátot ad. Az

utóbbi poli-tiocianáttá és más termékekké bomlik. Az adott körülmények között a szolvolizis sebessége lassu, de az emlitettek miatt kicsi a termelés és az első desztilláció után sok az oldhatatlan maradék.

Infravörös spektrumát lásd a 13. ábrán.

A készülék rajza a 7-8. ábrákon látható.



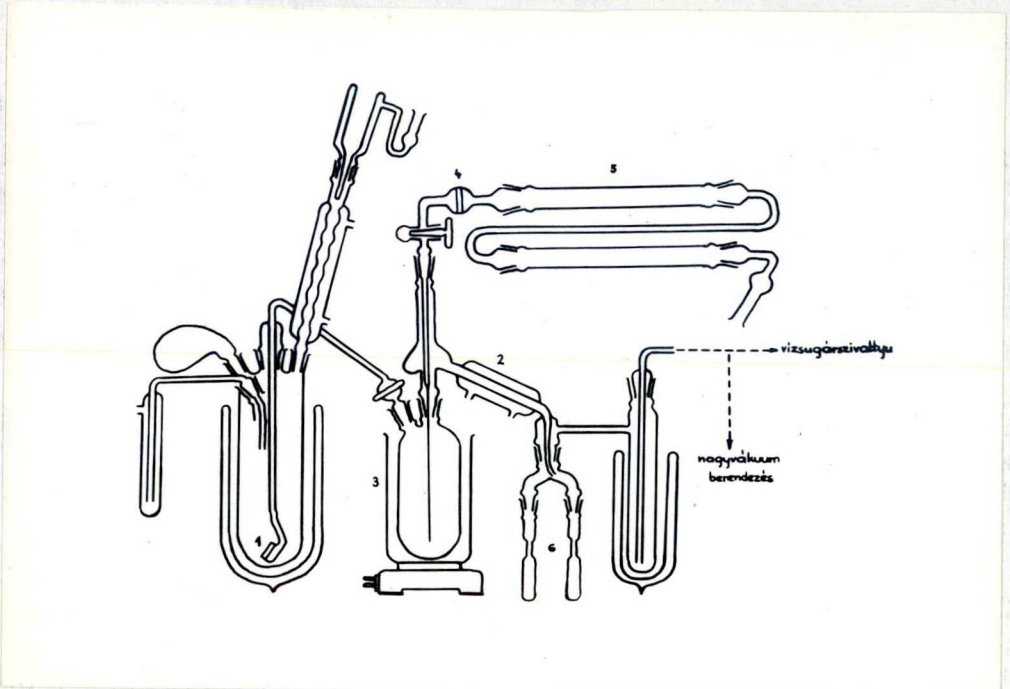
7. ábra

I. összeállitás. 1. szárazjég-acetonnal hütött visszafolyó feltét, 2. reakcióedény, 3. KSCN-adagoló, 4. bór-triklorid-kifagyasztó, 5. gázszürő, 6. higanyos mosó, 7. foszfor-pentoxiddal töltött 1,2 m hosszu száritótorony, 8. buborékszámláló.

<u>Tri-B-azido-borazol előállitása</u> /$B_3N_3/N_3/_3H_3$/ /65/.

Az eljárás elve: tri-B-klór-borazol és nátrium-azid acetonitriles keverékét rázzuk, a terméket éterrel extraháljuk.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED



8. ábra

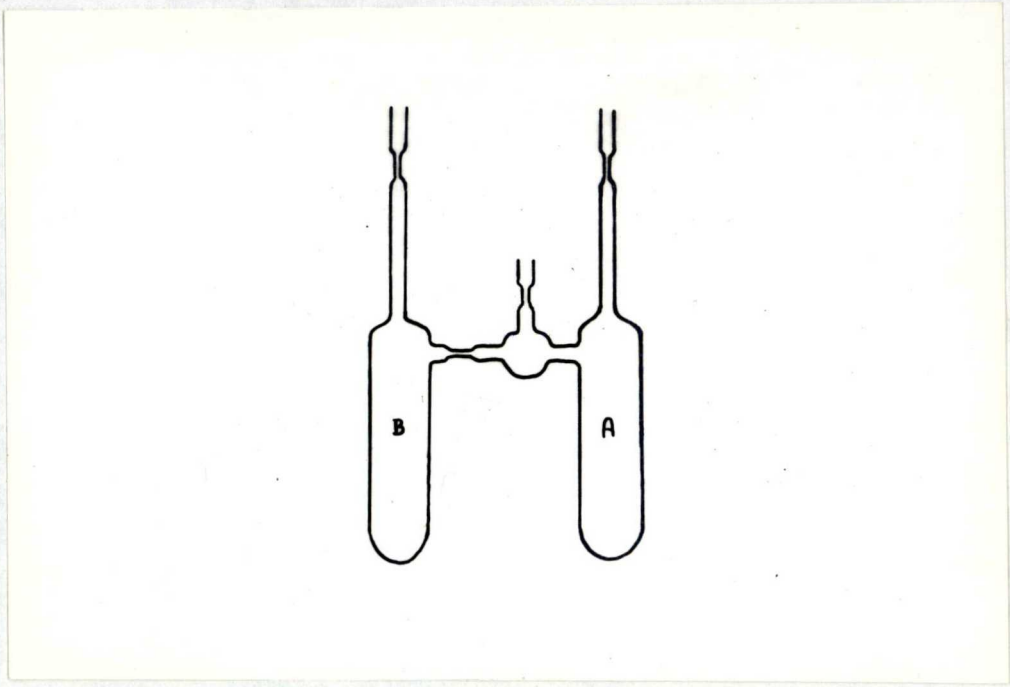
II. összeállitás. 1. merülőszürő, 2. vákuumdesztilláló-készülék, 3. glicerinfürdő, 4. gázszürő, 5. foszfor-pentoxiddal töltött száritótorony, 6. cserélhető, vákuum alatt leforraszthető szedőedények.

$$B_3N_3Cl_3H_3 + 3NaN_3 = B_3N_3/N_3/_3H_3 + 3NaCl.$$

A készülék egy speciális kettős lombik /lásd a 9. ábrát/ /67/. A két lombikot összekötő cső kiszélesedő részébe vattát tömünk, majd leforrasztjuk.

Kivitel: o,oll móI /2 g/ tri-B-klór-borazolt, o,o62 móI /4 g/ száraz nátrium-azidot és 25 ml aceto-nitrilt töltöttünk a jobboldali lombikba. Az elegyet folyékony levegőben befagyasztottuk és 10^{-3} torr vákuumot létesitve, a lombikot

leforrasztottuk.



9. ábra

A lombikot rázógépen 5 óra hosszat erőteljesen ráztuk, majd elforditva a szilárd részt kiszürtük. A jobboldali lombikot folyékony levegőbe téve, a szüredéket szobahőmérsékleten bepároltuk. A baloldali lombikot a szükitésnél gázlánggal óvatosan leválasztottuk, tartalmát zárt rendszerben abszolut éterrel extraháltuk. Az éteres oldatból az étert szobahőmérsékleten eltávolitottuk, a visszamaradó fehér, kristályos termék 3oo C^{o} alatt nem olvadt. A reakció nem kvantitativ, a termék kb. 9 % kloridot tartalmaz. A tiszta tri-azid előállitását nem kiséreltük meg, mivel a leirás szerint ez minden esetben robbanáshoz vezetett.

Kismennyiségü anyagot kémcsőbe téve és gázlángon hevitve heves detonációt észleltünk, melyet fakó-zöld lángjelenség kisért.

Nátrium-azid előkészitése: Nátrium-azidot óvatosan finomra őröltünk, majd 105 C^{o}-os száritószekrényben, 1 napig száritottuk.

Aceto-nitril előkészitése: p.a. aceto-nitrilt néhány óráig foszfor-pentoxidon állni hagytunk, majd ledesztilláltuk. A desztillátumot kálium-permanganátról ujra desztilláltuk, a foszfor-pentoxid nyomok eltávolitása céljából.

Tri-B-fluor-borazol előállitása oldószeres eljárással

$/F_3B_3N_3H_3/$

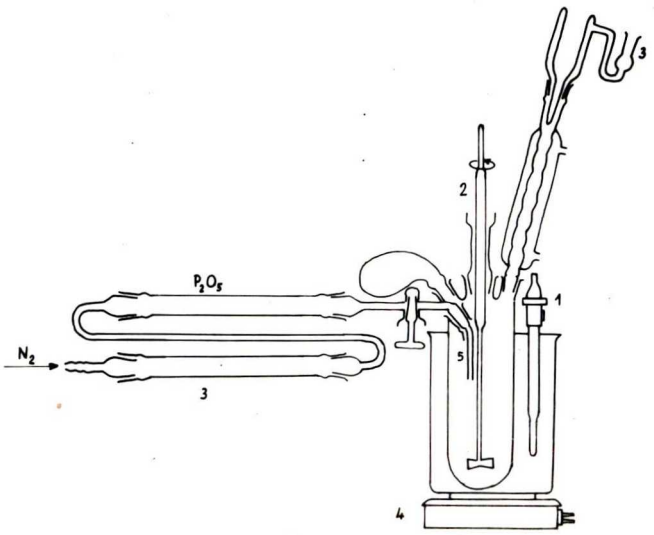
A tri-B-fluor-borazol előállitását LAUBENGAYER /68/ módszere alapján dolgoztuk ki. Elve: a B-tri-klór-borazol klórját SbF_3-al fluorra cseréljük:

$$Cl_3B_3N_3H_3 + SbF_3 \quad F_3B_3N_3H_3 + SbCl_3$$

A folyamat exoterm, toluolos oldatban játszódik le.
A készülék fő része egy henger alaku négy nyaku üvegedény, amely kontakt hőmérővel 100-110 C^{o} hőmérsékleten regulált olajfürdőbe merül. Az edényhez középen szilikon-olajjal kent csiszolatos keverő, két oldalt pedig egy foszfor-pentoxiddal lezárt visszafolyós hütő, illetve egy gázbevezető cső csatlakozik. A negyedik nyakára szilárd anyag adagolására alkalmas forgatható tekét szereltünk. /lásd a 10. ábrát/.

Kivitel: Feloldottunk 10 g tri-B-klór-borazolt 300 ml abszolutizált toluolban, s az oldatot száraz-boxban a készülékbe

töltöttük.



1o. ábra

1. kontakt-hőmérő, 2. keverő, 3. foszfor-pentoxiddal töltött száritótornyok, 4. villanyrezsó, 5. gázbevezető cső.

A szilárd anyag adagolására szolgáló tekébe 15 g finomra őrölt száraz SbF_3-at tettünk, majd a készüléket összeállitottuk. Az 5. gázbevezető csövön keresztül a készüléken száraz nitrogént áramoltattunk keresztül, majd bekapcsoltuk a keverőt és a fütést. A foszfor-pentoxidos csövön keresztül a hőmérséklet emelkedésekor kevés BCl_3 távozott el jelezve, hogy a tri-B-klór-borazol egy része elbomlott. A reakcióelegyet forrás után még fél óráig visszafolyattuk, majd szobahőfokra hütve a levegő nedvességének kizárásával üvegszürőn szürtük.

A szürletet vákuumban körülbelül harmadára bepároltuk, a maradékot 0 C°-ra hütve fehér kristályos anyag vált ki. Ezt szürtük és toluolból való átkristályositással, majd szublimációval tisztitottuk. A termelés: lo %, tri-B-klór-borazolra számitva. Olvadáspontja /kapillárisba forrasztva/ 122 C°. A levegő nedvességére a klór-származékhoz hasonlóan érzékeny. Oldódik abszolut éterben, benzolban, szén-tetra-kloridban, szén-diszulfidban és toluolban.

tri-B-fluor-borazol előállitása oldószer nélküli eljárással

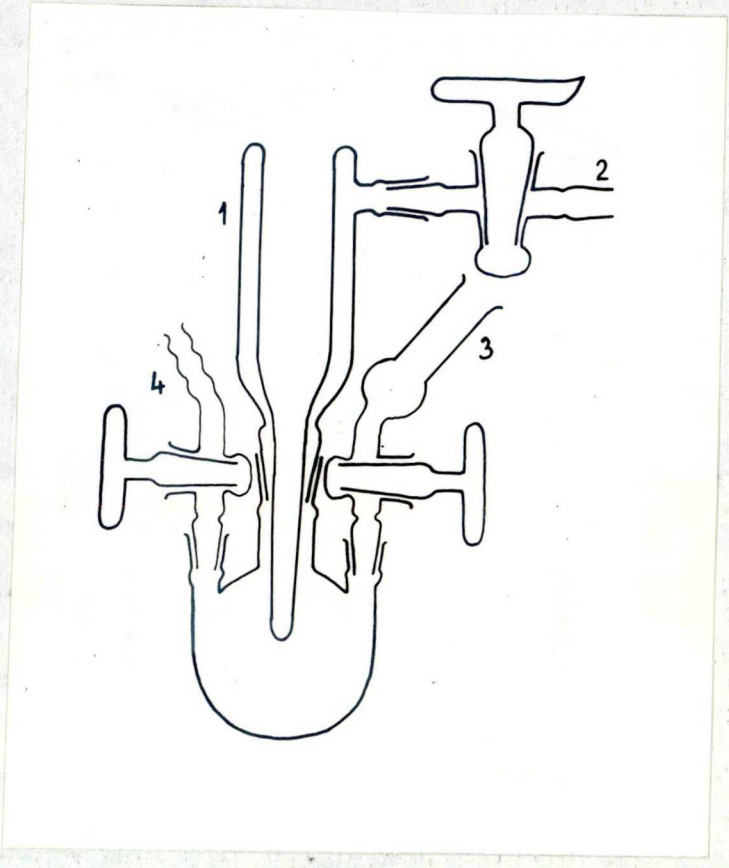
Elve megegyezik az oldószeres eljárásával.

A készülék fő része egy három nyaku lombik. Középen hideg-ujjas visszafolyós feltét nyulik bele, melynek kimenő nyilása csappal elzárható. Másik két nyakához szintén csappal zárható foszfor-pentoxiddal töltött száritótorony, illetve gázbevezető cső csatlakozik. /lásd: ll. ábra/. A készüléket ugy méreteztük, hogy a száraz-boxban könnyen elférjen.

Kivitel: lo g tri-B-klór-borazolt száraz-boxban feles mennyiségü /15 g/ finomra őrölt SbF_3-al dörzsmozsárban eldörzsöltünk, majd a készülékbe töltöttük. A készüléket lezárva a száraz-boxból kivettük, és vákuum szublimáló berendezéshez csatlakoztattuk. A nitrogénáramot meginditottuk, és a szilárd keveréket 6o-7o C°-ra hevitettük. A foszfor-pentoxidos csövön keresztül BCl_3 távozott el jelezve, hogy a tri-B-klór-borazol egy része elbomlott.

A füstölés megszünése után a nitrogén áramlását megszüntettük és a két szélső csapot lezártuk. A visszafolyós feltétet szárazjég-acetonnal megtöltöttük, majd a középső csap

nyitásával az edényt fokozatosan evakuáltuk. A hideg-ujjra szublimált terméket toluolból való átkristályositással, majd szublimációval tisztitottuk.



11. ábra

1. visszafolyós feltét, 2. csatlakozó csiszolat a szubliméló készülékhez, 3. száritótorony, 4. gázbevezető cső.

Termelés: 15 %, a tri-B-klór-borazolra számolva.
Megjegyezzük, hogy az aránylag kis termelés főként nem a mellékreakciók, hanem a vegyületek vizérzékenységének következménye.

A tetra-B-kloro-tetra-N-/tercier-butil/-borazocin előállitása /t-BuNBCl/$_4$

A vegyületet először TURNER /6o/ állitotta elő bór-tri-

kloridból és /t-butil/-aminból tri-etil-amin jelenlétében. Megállapitotta, hogy tetramér származék csak akkor keletkezik, ha elágazó szénláncu, erősen elektronküldő alkil-csoporttal rendelkező primér amint /pl. /t-butil/-amin/ reagáltunk.

A készülék lényegében megegyezik a tri-B-klór-borazol oldószeres előállitásánál alkalmazottal /3. ábra/.

Kivitel: A o,5 literes háromnyaku lombikba töltöttük 64 ml trietilamin és 2oo ml toluol elegyét. A lombikot kivülről, valamint a visszafolyós feltétet szárazjég-acetonnal hütöttük, majd az eddigiekhez hasonló módszerrel 24 g BCl_3-at vezettünk az oldatba. A keverőt eltávolitottuk, és csepegtető tölcséren keresztül 21 ml /t-butil/-amin és 21 ml toluol elegyét adagoltuk a rendszerbe. Közben a lombik külső hütését fokozatosan csökkentve hagytuk az elegyet felmelegedni. 6o C^o körül élénk a reakció, fehér csapadék alakjában trietil-ammónium-klorid válik ki. A reakció lassulása után az elegyet 1 óra hosszat forraltuk, majd lehülés után jégre öntöttük, és fél óráig kevertük. A kivált csapadékot szürtük, a szürletből a vizes fázist elöntöttük, a toluolos réteget 2oo ml vizzel mostuk, majd K_2CO_3-al száritottuk. A toluolt vákuumdesztillációval eltávolitottuk és egy világosbarna kristályos szilárd anyag maradt vissza. Ezt acetonból többször átkristályositva, majd szublimálva tisztitottuk. Kitermelés a nyers termékre számitva kb. 5o %. A termék fehér kristályos anyag, rendkivül viztaszitó tulajdonságu, ezzel magyarázható, hogy nem vizérzékeny. Olvadáspontja 235 C^o. o,o5 torr nyomáson 14o-15o C^o-on szublimálható. Oldódik az emlitetteken kivül még ciklohexánban, acetonitrilben és etilacetátban. Vizzel főzve foko-

zatosan hidrolizál.

Tetra-B-/izo-tio-cianáto/-tetra-N-/tercier-butil/-borazocin előállitása /t-BuNB/NCS//$_4$

Az előállitás elve /6o/:

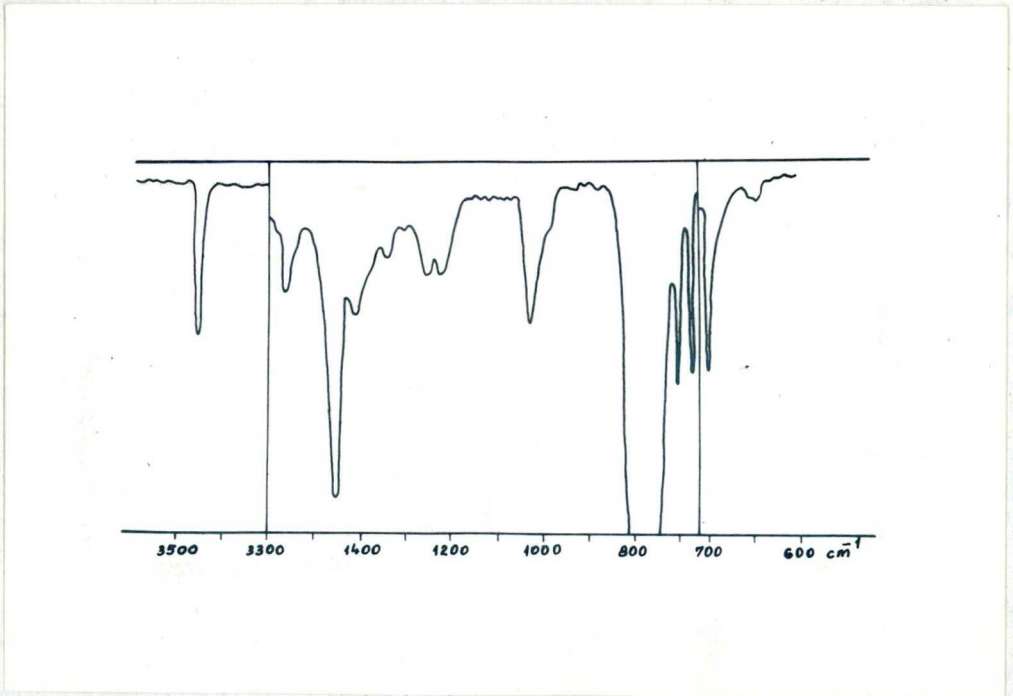
/t-BuNBCl/$_4$ + 4NaSCN = /t-BuNB/NCS//$_4$ + 4NaCl

Kivitel: Visszafolyós hütővel ellátott 2o ml-es gömblombikban 1 g klór-származékot 5 ml abszolut acetonban feloldottunk, majd hozzáadtuk 5 gramm NaSCN 1o ml acetonnal készitett oldatát. Az elegyet glicerinfürdőn 4o órán keresztül refluxáltuk. Fokozatosan, fehér csapadék alakjában NaCl vált ki, amit lehülés után szürtünk. A szürletet vákuum-desztillációval szobahőfokon bepároltuk, a maradékot jeges vizzel többször dekantálva mostuk. A vegyület a klór-származéknál is kisebb mértékben vizérzékeny. Fehér szinü kristályokat alkot, levegőn fény hatására enyhén megsárgul. Tisztitása ciklo-hexánból történő átkristályositással könnyen elvégezhető. Olvadáspontja 23o C°.

III. Kisérleti eredmények

1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

Infravörös spektrumok. A borazolszármazékok szintézisénél tri-B-klór-borazolból indultunk ki. Azonositása, valamint tisztaságának ellenőrzése céljából felvettük a vegyület infravörös spektrumát /12. ábra, XV. táblázat/. A B—N kötés nagy intenzitásu feszülési sávja 1446 cm^{-1}-nél, a kis intenzitásu feszülési sávja 156o cm^{-1}-nél jelentkezik. 79o cm^{-1} hullámszámnál található a B-Cl kötésre jellemző nagy intenzitásu sáv. A felvett spektrum az irodalmival teljesen egyezett, a sávok azonositását el tudtuk végezni.



12. ábra

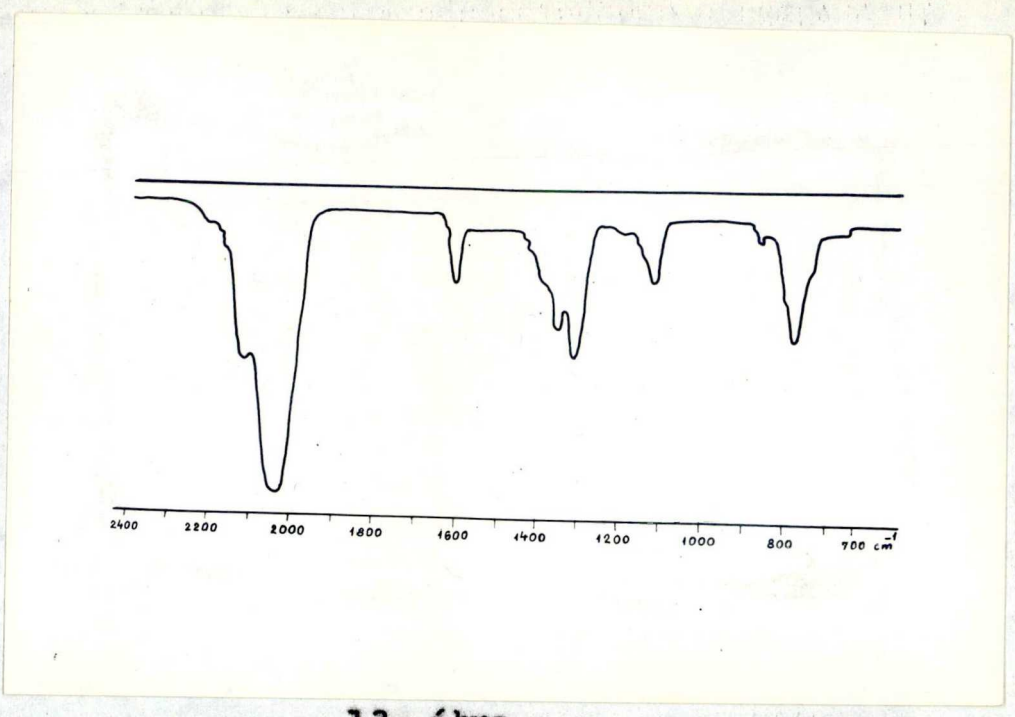
A tri-B-klor-borazol infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o, öldószer: CCl_4, rétegvastagság: 1,1.$1o^{-2}$, Küvetta: KBr.

XV. táblázat

A tri-B-klór-borazol infravörös abszorpciós sávjai

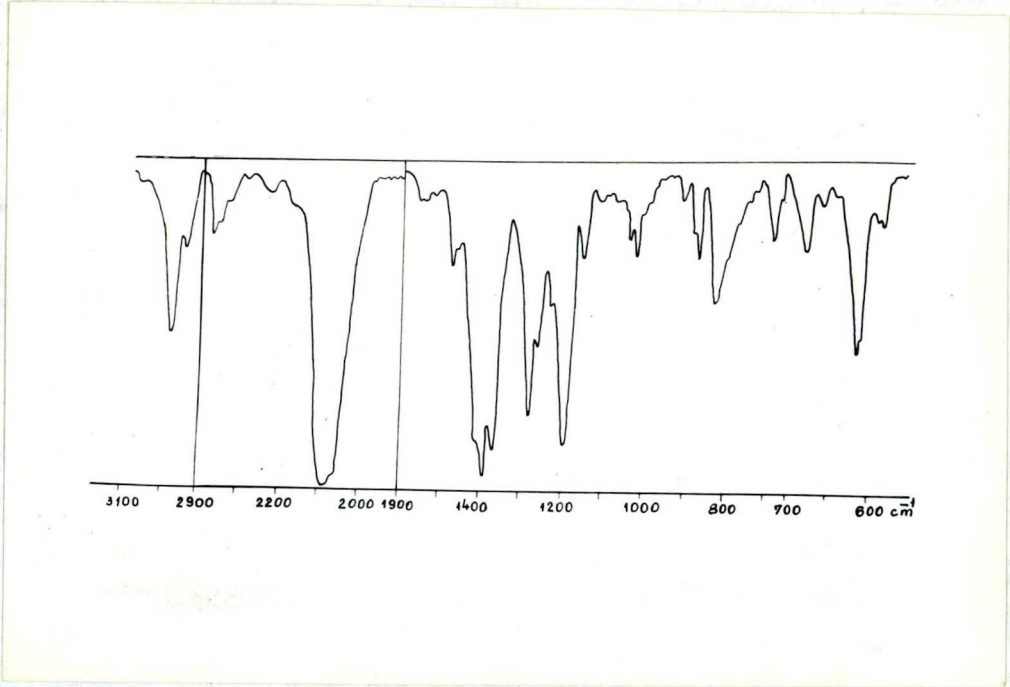
Hullámszám cm^{-1}	Intenzitás	Hozzárendelés
3458	közepes	N—H feszülési
1560	gyenge	B—N /gyürü/ feszülési
1446	nagyon erős	B—N /gyürü/ feszülési
1410	gyenge	kombinációs sáv
1342	gyenge	kombinációs sáv
1260 1220	közepes	B—Cl nem sikbeli hajlitási
1036	erős	N—H sikbeli hajlitási
790	nagyon erős	
754	közepes	B—Cl feszülési
740	közepes	
706	közepes	N—H nem sikbeli hajlitási
657 648	gyenge	kombinációs sáv /B—Cl feszülési felharmonikus csatolva a gyürü torzulással/

Az infravörös sávintenzitásméréshez előállitott vegyületek infravörös spektrumai a 13. - 16. ábrákon, az ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok céljára előállitott anyagok infravörös spektrumai a 17. - 19. ábrákon láthatók.



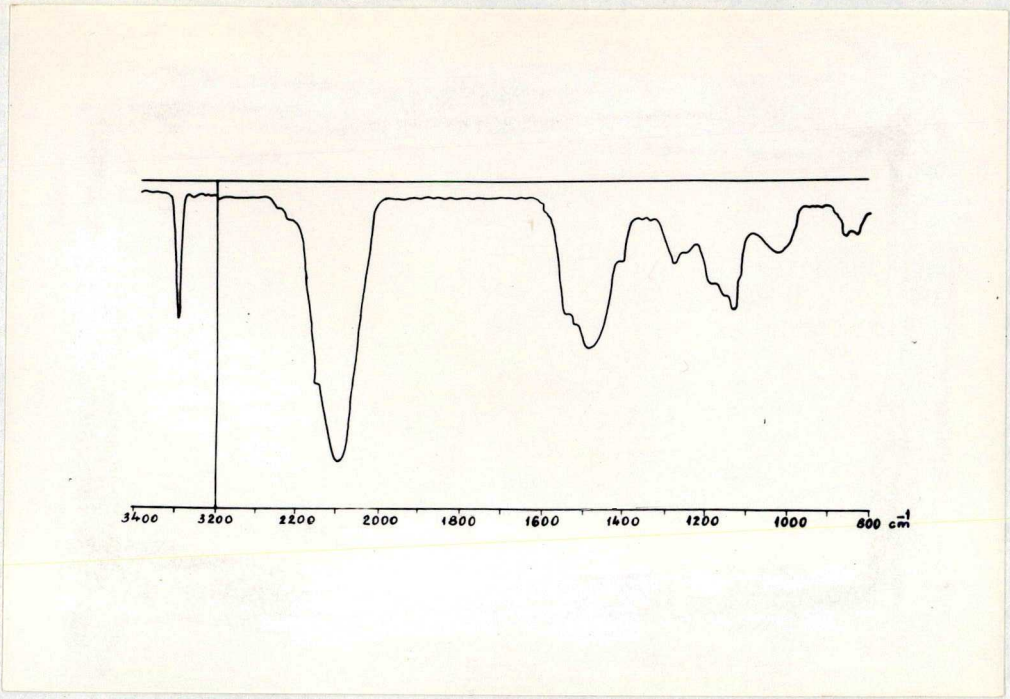
13. ábra

A bór-tri-izo-tio-cianát infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o, oldószer: benzol /abs.spektr.purif./, rétegvastagság: $1,1.1o^{-2}$ cm, KBr-küvetta.



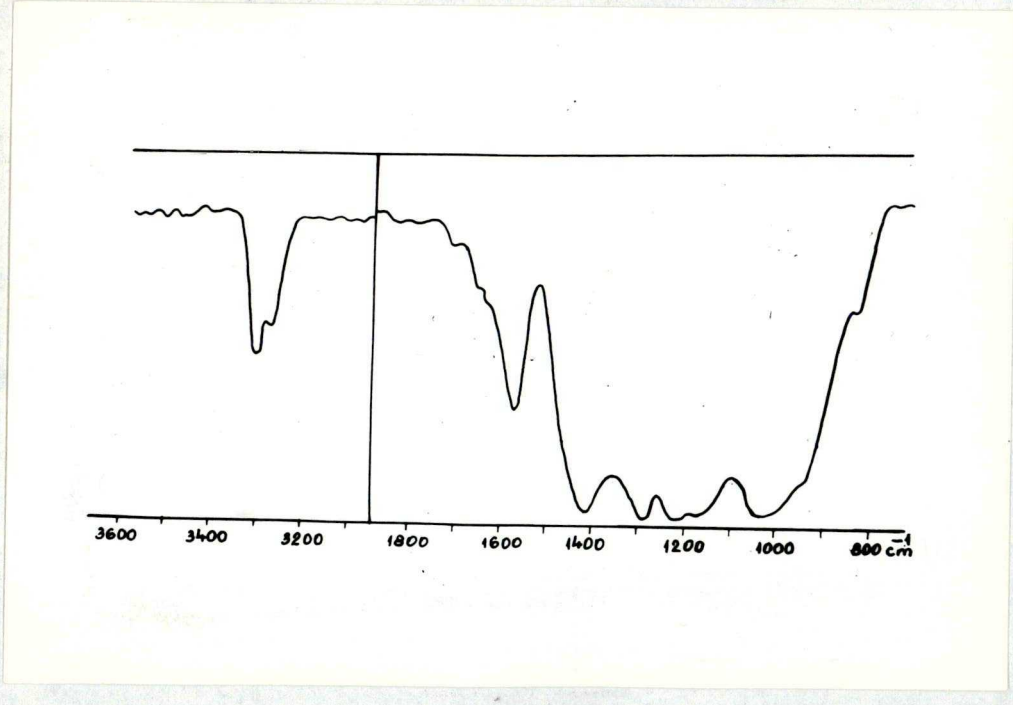
14. ábra

A tetra-N-/tercier-butil/-tetra-B-/izo-tio-cianáto/-borazocin infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o, oldószer: CCl_4, KBr-küvetta.



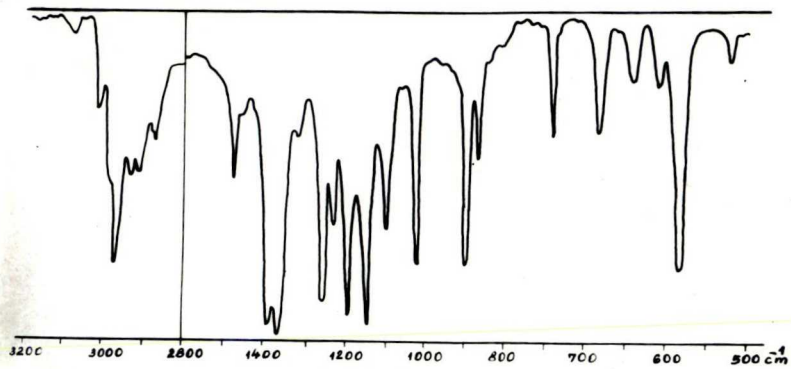
15. ábra

A tri-B-/izo-tio-cianáto/-borazol infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o, oldószer: benzol /abs.spektr. purif./ rétegvastagság: $1,1.1o^{-2}$ cm, KBr-küvetta.



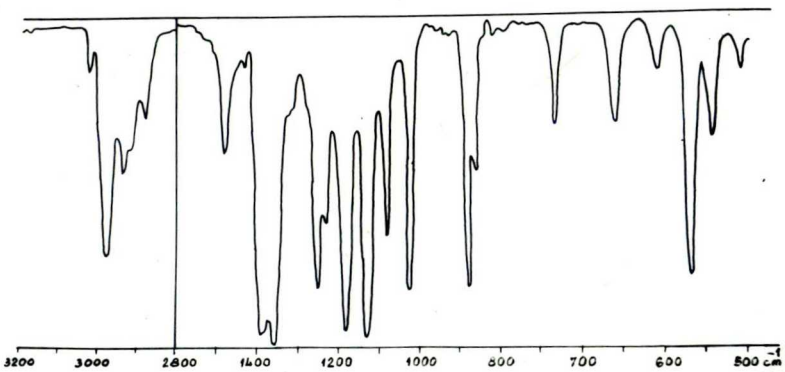
16. ábra

A tri-B-fluor-borazol kis felbontásu infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: ^{U}R-1o, KBr-tablettában kis felbontásnál felvéve.



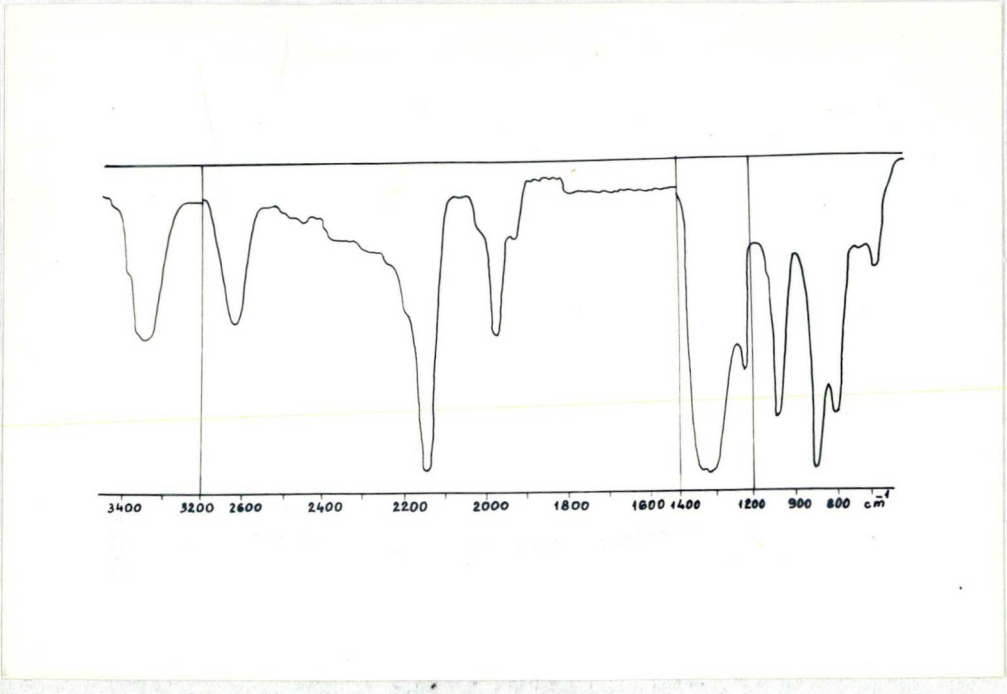
17. ábra

A tetra-N-/tercier-butil/-tetra-B-klór-borazocin infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o. oldószer: CCl_4, KBr-küvetta.



18. ábra

A tetra-N-/tercier-butil/-tetra-B-bróm-borazocin infravörös abszorpciós spektruma. Készülék: UR-1o. oldószer: CCl_4, KBr-küvetta.



19. ábra

A tri-B-azido-borazol infravörös spektruma. Készülék: UR-1o, oldószer: UVASOL /abs.spektr.purif./ dietil-éter, rétegvastagság: $1,1.1o^{-2}$, küvetta: KBr.

Az integrált infravörös sávintenzitásmérés eredményei

Sávintenzitás méréséhez PERKIN-ELMER 225 tipusu készülékkel vettük fel a spektrumokat. A vizsgálandó anyagokat spektroszkópiai tisztaságu abszolutizált benzolban oldottuk fel. A mérésnél állitható rétegvastagságu KBr-küvettákat használtunk. A pontos rétegvastagságot a "Newton-gyürük" segitségével határoztuk meg, számitásainkban ezeket az értékeket használjuk. A készülék 4o C^o hőmérsékleten dolgozott.

Az integrált sávintenzitás kiszámitására, a módositott WILSON-WELLS /69/ módszert alkalmaztuk.

A készülék T_a értékét ábrázolja a hullámszám függvényében.

Számitásainkhoz először T_o értékét határoztuk meg, ami nem más, mint az alapvonaltól a loo %-os abszorpció vonaláig mért távolság. Ezután az egyes hullámszámokhoz tartozó T_a értékeket olvastuk le, majd $T_o - T_a = T_1$ összefüggés alapján kiszámitottuk a T_1-et. A leolvasásokat 5 cm^{-1} értékenként végeztük.

Ha a meredekség kicsi, akkor $T_o - T_1 = T_a$ elhanyagolhatóan kis értékéig vettük figyelembe a görbét.

Ahol a sáv közvetlen közelében más sáv is jelentkezik, ennek intenzitását is hozzá kell számolni a fősáv intenzitásához, mivel ezek a rendszerint gyenge sávok energiájukat a fősáv energiájából szivják.

A /9/ és /lo/ összefüggés alapján /Lásd: Kisérleti rész, 1. fejezet/ az egyes B-értékeket igy kapjuk:

$$B_{csop} = \frac{2,3o3}{clz} \int_{sáv} \log \frac{T_o}{T_1} = \frac{2,3o3}{clz} C,$$

ahol z = a molekulában levő izo-tio-cianát-csoportok száma.
C = az extinkciós görbe alatti terület, amit a SIMSON-formula segitségével számoltunk ki:

$$C = \int_{sáv} \log \frac{T_o}{T_1} = \frac{h}{3} S$$

h = két T_a-érték leolvasási helye közti távolság cm^{-1}-ben.

$$S = /\log\frac{T_o}{T_1}/_1 + 4/\log\frac{T_o}{T_1}/_2 + /\log\frac{T_o}{T_1}/_4 + \ldots + /\log\frac{T_o}{T_1}/_{2n}/ +$$

$$+ 2/\log\frac{T_o}{T_1}/_3 + /\log\frac{T_o}{T_1}/_5 + \ldots + /\log\frac{T_o}{T_1}/_{2n-1}/ + /\log\frac{T_o}{T_1}/_{2n+1}$$

XVI. táblázat

Az integrált infravörös sávintenzitás kiszámitásának főbb eredményei

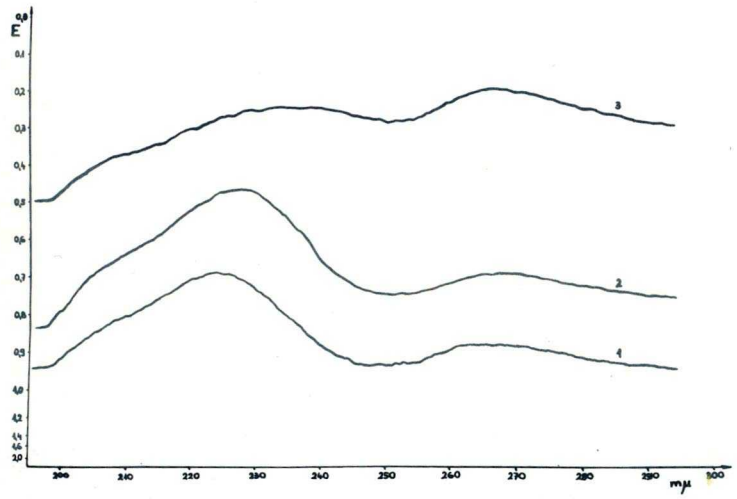
Vegyület	c mol/liter	l cm	S	C	B $cm^{-2}mol^{-1}liter$
$B/NCS/_3$					
	$1,275.10^{-2}$	$7,0.10^{-3}$	9,1849	15,31	$13,17.10^4$
		$14,0.10^{-3}$	18,1150	30,19	$12,98.10^4$
	$1,437.10^{-2}$	$14,0.10^{-3}$	24,1710	40,29	$15,37.10^4$
		$7,0.10^{-3}$	11,9320	19,89	$15,18.10^4$
				$B_{átlag}$ =	$14,18.10^4$
$/t-Bu_4NB/NCS//_4$					
	$2,880.10^{-3}$	$24,0.10^{-3}$	12,3795	20,63	$17,18.10^4$
		$16,0.10^{-3}$	8,1163	13,53	$16,90.10^4$
	$6,480.10^{-3}$	$16,0.10^{-3}$	18,9510	31,58	$17,22.10^4$
		$8,0.10^{-3}$	9,5781	15,96	$17,73.10^4$
				$B_{átlag}$ =	$17,26.10^4$
$/HNB/NCS//_3$					
	$0,993.10^{-2}$	$7,0.10^{-3}$	10,3618	17,27	$19,07.10^4$
		$14,0.10^{-3}$	19,0185	31,70	$17,50.10^4$
	$0,755.10^{-2}$	$14,0.10^{-3}$	15,4980	25,83	$18,76.10^4$
		$7,0.10^{-3}$	8,6797	14,47	$21,01.10^4$
				$B_{átlag}$ =	$19,0.10^4$

A vizsgált görbék félértékszélessége lényegesen nagyobb, mint az ideális görbealaknál. Ilyenkor nem lehet c.l=o-ra extrapolálni, mivel a B-értékek szórnak. A tényleges integrált intenzitás értékét átlagolással határozzuk meg.

Számitásainkban a c: mól.liter^{-1}, l: cm és h: cm^{-1} egységekben szerepeltek, igy az integrált sávintenzitás egységére cm^{-2}mól^{-1}liter-t kaptunk. A XVI. táblázatban összefoglaltuk a főbb eredményeket, a számitásokat részletesebben a függelékben közöljük.

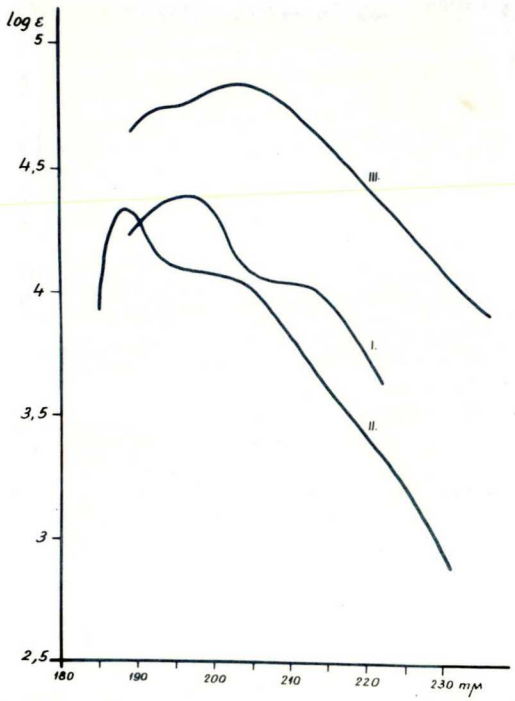
2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatok

Az ultraibolya spektrumok a 2o-21. ábrákon láthatók, ezen kivül lásd a XVII.-XIX. táblázatokat.



2o. ábra

A tri-B-azidó-borazol ultraibolya abszorpciós spektruma. Koncentrációk: 1. kb. o,5.1o^{-3} mol/liter, 2. kb. 1,o.1o^{-3} mol/liter, 3. kb. 1,5.1o^{-2} mol/liter, készülék: OPTIKA-MILAN CF.4, oldószer: UVASOL /abs.spektr.purif./ dietil-éter, rétegvastagság: o,1 cm, küvetta: szupraszil.



21. ábra

A /t-Bu^NBBr/$_4$ /I./, a /t-Bu^NBCl/$_4$ /II./ és a /t-Bu^NB/NCS//$_4$ ultraibolya spektruma. Koncentráció: I: o,86.$1o^{-4}$mól/l, II: 3,48.$1o^{-4}$mól/l, III: 1,1o7.$1o^{-4}$mól/l. Készülék: BECKMAN DU-47oo, oldószer: BDH n-hexán, rétegvastagság: o,1 cm, Küvetta: szupraszil.

XVII. táblázat

A /t-BuNBBr/$_4$ ultraibolya abszorpciós spektruma

mμ	log ε	mμ	log ε
19o	4,275o	199	4,3577
192	4,3373	2oo	4,3159
193	4,3533	2o1	4,253o
194	4,373o	2o3	4,1482
195	4,3793	2o5	4,o727
196	4,3897	21o	4,o386
197	4,3877	215	3,9576
198	4,3793	22o	3,7375

XVIII. táblázat

A /t-BuNBCl/$_4$ ultraibolya abszorpciós spektruma

mμ	log ε	mμ	log ε
185	3,9253	2oo	4,o831
186	4,1959	2o1	4,o737
187	4,2788	2o2	4,o645
187,5	4,3243	2o3	4,o414
188	4,3424	2o4	4,o233
188,5	4,34o4	2o5	3,9943
189	4,3263	2o6	3,9675
19o	4,2934	2o7	3,934o
191	4,2299	2o8	3,8921
192	4,1875	2o9	3,8451
193	4,1446	21o	3,8o41
194	4,1189	212	3,7181
195	4,1o38	216	3,574o
196	4,o976	22o	3,444o
197	4,o952	225	3,2143
198	4,o917	23o	2,9355
199	4,o871		

XIX. táblázat

A $/t\text{-}Bu^{N}B/^{N}CS//_{4}$ ultraibolya abszorpciós spektruma

mμ	log ε	mμ	log ε
19o	4,6611	225	4,2541
191	4,6991	23o	4,o698
192	4,73oo	235	3,8988
193	4,74o4	237	3,8574
194	4,7476	239	3,8299
195	4,75o4	24o	3,8227
196	4,7681	241	3,8227
197	4,78oo	242	3,8227
198	4,7884	243	3,8334
199	4,8oo2	245	3,8834
2oo	4,8o9o	25o	4,o424
2o1	4,8197	255	4,1765
2o2	4,8274	258	4,2119
2o3	4,83o3	259	4,2163
2o4	4,83o3	26o	4,2177
2o5	4,8245	261	4,2177
2o8	4,778o	262	4,2163
21o	4,726o	265	4,1733
212	4,6752	27o	3,9196
215	4,5476	275	3,4839
22o	4,4275	28o	3,o445

IV. A kisérleti eredmények értékelése

1. Infravörös spektroszkópiai vizsgálat

Az infravörös sávintenzitás mérés eredményeit hasonlitsuk össze megfelelő szerves vegyületek adataival /XX. táblázat/.

A XX. táblázatból látható; ha az izo-tio-cianát csoport egyeskötésekkel rendelkező szénatom helyett egy olyan szénatomhoz kapcsolódik, amely már részleges kettőskötéssel / π-kötéssel/ rendelkezik, ez a vizsgált sáv intenzitásának körülbelül 24 %-os növekedését okozza. /Metil-izo-tio-cianát: 8,4, allil-izo-tio-cianát: lo,1. illetve lo,4.$lo^4 cm^{-2} mol^{-1}$ liter/. Az izo-tio-cianát csoport aromás benzolgyürühöz való kapcsolása pedig ujabb 68 %-os intenzitás növekedéssel jár. /Fenil-izo-tio-cianát: 17,5.$lo^4 cm^{-2} mol^{-1}$ liter, a növekedés metil-izo-tio-cianáthoz viszonyitva: lo8 %/.

Bórvegyületek esetén a részleges kettőskötés szintén megközelitőleg 24 %-os növekedést okozott. /14,2*ről 17,6, illetve 17,3*.$lo^4 cm^{-2} mol^{-1}$ literre növekedett./

Ezek után feltételeztük azt, hogy amennyiben a borazolgyürü elektronszerkezete a benzoléhoz hasonló, a hozzákapcsolt izo-tio-cianát csoport sávintenzitását az egyeskötéshez viszonyitva megközelitőleg lo8, a kettőskötéshez viszonyitva megközelitőleg 68 %-kal növeli. Ennek alapján a tri-B-izo-tio-cianáto-borazol esetén az izo-tio-cianát csoport aszimmetrikus

---

* Általunk mért adatok

rezgésének megfelelő sáv intenzitására 29,6.10^4cm^{-2}mol^{-1} l körüli érték várható. Ezzel szemben 19,o.10^4cm^{-2}mol^{-1} l-t kaptam, ami az egyeskötéshez viszonyitva 1o8 helyett csak 34, a kettőskötéshez viszonyitva 68 helyett 8 %-os intenzitás növekedésnek felel meg. Ez a növekedés gyakorlatilag a kisérleti hibán belül esik. Az ismertetett adatokból megállapitható, hogy a tri-B-izo-tio-cianáto-borazol gyürüje hasonlóan viselkedik a borazocinéhoz, a borazocin gyürüjében pedig nincs jelentős π-elektron delokalizáció.

XX. táblázat

A ν_{as}/NCS/ sáv intenzitása különböző vegyületekben

Vegyület	intenzitás 10^4 cm^{-2} mol^{-1} l	Vegyület	intenzitás 10^4cm^{-2} mol^{-1} l
CH_3-NCS	8,4 /3/	B/NCS/$_3$	14,2*
$C_2H_3CH_2$-NCS	1o,1 /58/	/t-BuNB/NCS//$_4$	17,3*
	1o,4 /59/		17,6 /6o/
$C_6H_5CH_2$NCS	11,9 /58/		
C_6H_5-NCS	17,5 /3/	/HNB/NCS//$_3$	19,o*
p-Cl-C_6H_4-NCS	17,1 /58/		
	17,9 /59/		

2. Ultraibolya spektroszkópiai vizsgálat

Hasonló következtetésre jutottunk a tri-B-azido-borazol ultraibolya spektrumának vizsgálatakor is.

A 2o. ábrán látható, hogy a tri-B-azido-borazolnak 266 mμ-nál és 225 mμ-nál van maximuma. A 266 mμ-nál levő maximuma az egyszerü szervetlen azidoknál is megtalálható, hiányzik a 283 mμ-os, aromás azidokra jellemző nagy intenzitásu sáv.

A borazocin-származékok vizsgálatának eredményeit a XXI. táblázatban foglaltuk össze.

XXI. táblázat

Szubsztituált borazocin-származékok ultraibolya abszorpciós sávjai

Vegyület	mμ		
/t-BuNBCl/$_4$	188,3	197,6	-
/t-BuNBBr/$_4$	196,2	21o,o	-
/t-BuNB/NCS//$_4$	194,o	2o3,5	26o,5

A XXI. táblázat második, illetve harmadik oszlopában a szubsztituensek $\pi \rightarrow \pi^*$ tipusu átmeneteihez tartozó sávok helyét tüntettük fel, mig az első oszlopban jelzett maximumok a borazocin gyürü B←N π-kötésének gerjesztéséhez tartoznak.

A 21. ábrán az intenzitásokból is látható, hogy izo-tiocianát származék esetén a gyürü sávja csaknem teljesen egybeolvadt a szubsztituens nitrogénjének szabad elektronpárjához tartozó, 2o3,5 mμ-nál található sávval. Ennél a származéknál meglévő harmadik maximum /Lásd XIX. táblázat, 26o,5 mμ/ az NCS-csoport kénatomjának $\pi \rightarrow \pi^*$ tipusu gerjesztéséhez rendelhető.

Az eredmények értékeléséhez tekintsük át, hogy borazinok

esetén milyen hatása lehet a szubsztituenseknek az ultraibolya spektrumra. Ilyen szempontból a szubsztituensek között különbséget kell tennünk a szerint, hogy nitrogénhez vagy bórhoz kapcsolódnak:

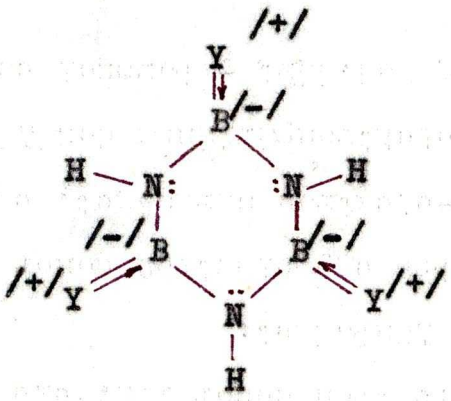
1./ Általánosan feltételezhető a szubsztituens induktiv hatása mellett a mezomer, és hiperkonjugációs hatás is. Nitrogénhez kapcsolódó szubsztituensek esetén azok elektron donor, illetve elektron akceptor jellegétől függően további két eset különböztethető meg:

a./ Az elektron donor szubsztituens /pl. fenil vagy metilcsoport/ mezomer és hiperkonjugációs hatás révén növeli a nitrogénatom π-elektron sürüségét, ezáltal nő a π-elektronok áttőltődése a bórra, tehát a szubsztituens növeli a kötésrendet. Ugyanakkor induktiv hatás folytán a σ-elektron sürüség is nő a nitrogénatomon, ami szintén a nitrogéntől a bór felé történő π-elektron eltolódást segiti elő. Végeredményben a molekula ionizációs potenciálja csökken, az ultraibolya spektrumban batokrom eltolódás lép fel.

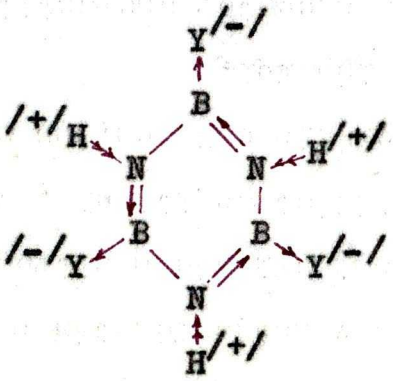
b./ Elektron akceptor szubsztituensnél a helyzet forditott.

2./ Bóratomhoz kapcsolódó szubsztituens esetén szintén a szubsztituens elektron donor ill. elektron akceptor jellege szerint tehetünk különbséget:

a./ Általában egy elektron donor szubsztituens a bóratomon növeli a π-elektron sürüséget, ezáltal esökken a nitrogénatom szabad elektronpárjának donálása a bóratom felé. Tehát - az egyszerüség kedvéért , borazol esetén - a



alakkal is számolni kell, a

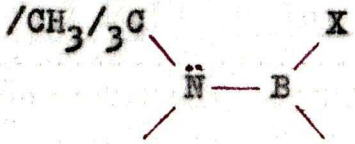


alak mellett, ezért csökken a gyürü kötésrendje, ami a spektrumban hipszokrom eltolódást okoz.

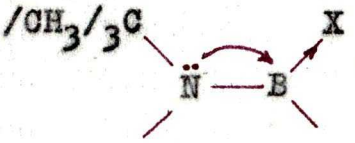
b./ Elektron akceptor szubsztituens esetén a helyzet lényegében forditottja az előzőben leirtaknak.

A halogén szubsztituensek hatásának vizsgálatánál figyelembe kell venni, hogy nagy elektronegativitásuk miatt a σ-elektronok sürüségét induktiv hatás révén csökkentik, ugyanakkor mezomer hatásuk növelheti a bóron levő π-elektron sürüséget.

Ezek alapján értelmezhetjük a XXI. táblázat adatait. Vizsgáljuk a borazocin molekulából kiszakitva a következő részletet:

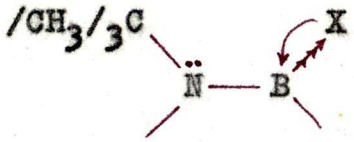


Ha X olyan szubsztituens, amely csak kis mértékben képes a bór üres $2p_z/\pi$/-pályájának feltöltésére, a B--N-kötés kettőskötés jellege nő;



ennek az ultraibolya spektrumban a B--N π-kötés gerjesztési maximumának batokrom eltolódása felel meg.

Ha X olyan szubsztituens, amely jobban képes a bór betöltetlen pályájára π-elektronokat küldeni, akkor a gyürü B--N-kötésének kettőskötés jellege csökken, mivel részben feleslegessé válik a nitrogén szabad elektronpárjának áttöltése a bórra;



melynek az ultraibolya spektrumban hipszokrom eltolódás felel meg.

A klór és a bróm szubsztituens nem egyformán viselkedik. Klór szubsztituens - a fluorhoz hasonlóan - negativ induktiv hatása mellett π-elektron donorként szerepel, mig brómnál inkább az induktiv hatás dominál /32/. Ez megmutatkozik az ultraibolya spektrumban /21. ábra I, II/. Az izo-tio-cianát-szubsztituens π-elektron küldő képessége a klór- és brómszubsztitu-

ensé között van /21. ábra III./

Összefoglalva a különböző szubsztituált borazinok infravörös és ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatának eredményeit, a következőket állapithatjuk meg.

A borazol B-izo-tio-cianát származékának infravörös spektrumában a ν_{as}/NCS/ sáv intenzitása csak kevéssel nagyobb mint a borazocin-izo-tio-cianátnál. A növekedés gyakorlatilag a mérés hibahatárán belül van.

Sikerült magyaráznunk a szubsztituált borazocinek ultraibolya tartományban levő abszorpciós maximumainak egymáshoz viszonyitott helyzetét. Az ultraibolya spektrumokból megállapitható, hogy az izo-tio-cianát csoport elektron küldő képessége, a klór- és brómszubsztituensé között van. Az izo-tiocianát csoport szubsztituciója tehát, a klór szubsztituenshez képest inkább elősegitette a gyürü π-elektronjainak delokalizációját.

A két vizsgálat alapján arra következtethetünk, hogy a borazol gyürü π-elektronjai nincsennek jelentős mértékben delokalizálva.

Összefoglalás

A szervetlen telitetlen gyürüs borazinok irodalmát áttekintve megállapitottuk, hogy az elektronszerkezetükkel foglalkozó vizsgálatok eredményei gyakran ellentmondanak egymásnak. A probléma megoldásához a dolgozat első részében infravörös sávintenzitás méréssel próbáltunk adatokat szolgáltatni. Ez a módszer viszonylag uj, az eddig alkalmazott vizsgálatokhoz képest.

A borazol és a borazocin izo-tio-cianát származékának infravörös spektrumában megmértük a szubsztituens aszimmetrikus rezgési sávjának intenzitását, és összehasonlitottuk ismert szerkezetü szerves vegyületekével.

Annak eldöntésére, hogy az izo-tio-cianát szubsztituens hogyan változtatja meg a gyürüben levő π-elektronok delokalizációját, ultraibolya spektroszkópiai vizsgálatot végeztünk. Szubsztituált borazocin származékok ultraibolya spektruma alapján megállapitottuk, hogy az izo-tio-cianát szubsztituens borazin-gyürün a klórhoz képest elősegiti a π-elektronok delokalizációját.

A borazol- és a borazocin-gyürü π-elektronjainak szubsztituensekkel szemben való viselkedéséből megállapitható, hogy a borazol gyürü π-elektronjai - a megfelelő szerves vegyületekkel mutatott analogiák ellenére - nincsennek jelentős mértékben delokalizálva. A borazol gyürüjében mások a kötésviszonyok mint a benzolban, inkább a borazocin gyürüjéhez hasonlitható.

A szervetlen telitetlen gyürüs borazinok származékaival

kapcsolatos vizsgálataink eredményéből nem kívántunk messzemenő következtetéseket levonni, csupán adatokat szolgáltattunk egy nagyobb munkához, amely megkísérelné általánosan bizonyitani, hogy szénatom nélkül nem lehetségesek valódi aromás rendszerek.

Irodalom

1. BUZÁS, I.B.: Szakdolgozat. J.A.T.E., TTK. Szervetlen és Analitikai Kémia Intézet. Szeged 1967.

2. LAKATOS, B.et al.: MKF. 67, 374 /1961/, 74, 468 /1968/

3. HESZ, Á.: Doktori értekezés. JA.T.E., TTK. Szervetlen és Analitikai Kémia Intézet. Szeged /1967/.

4. RIDEAL, S.: Chem. Ber. 22,992 /1889/.

5. STOCK, A.--POHLAND, E.: Chem. Ber. 59, 2215 /1926/.

6. LAUBENGAYER, A.W. et al.: Inorg. Chem. 4, 578 /1965/.

7. DAHL, G.H.--SCHAEFFER, R.: J. Am. Chem. Soc. 83, 3o32 /1961/.

8. PRINZ, R.--WERNER, H.: Angew. Chem. 6, 91 /1967/.

9. PRINZ, R.: Doktori értekezés. München. /1967/.

1o. BAUER, S.H.: J. Am. Chem. Soc. 6o, 524 /1938/.

11. COFFIN, K.P.--BAUER, S.H.: J. Phys. Chem. 59, 193 /1955/.

12. TREFONAS, L.M., et al.: Acta Cryst. 14, 273 /1961/.

13. COURSEN, D.L.--HOARD, J.L.: J. Am. Chem. Soc. 74, 1742 /1952/.

14. LONGSDALE, K.--TORR, E.W.: Acta Cryst. 12, 1o48 /1959/.

15. PEASE, R. S.: Acta Cryst. 5, 356 /1952/.

16. GELLER, S.: J. Phys. Chem. Solids. 1o, 34o /1959/.

17. LIPSCOMB, W.N., et al.: Acta Cryst. 14, 283 /1961/.

18. HERZBERG, G.: Molekulaszinképek és molekulaszerkezet. Budapest. /1956/.

19. RECTOR, C.W. et al.: J. Chem. Phys. 17, 46o /1949/.

2o. PEASE, R.S.: J. Am. Chem. Soc. 74, 4219 /1952/.

21. LONGSDALE, K.: Nature 184, 1o6o /1959/.

22. WATANABE, H., et al.: J. Am. Chem. Soc. 86, 1251 /1964/.

23. MUSZKAT, K.A.: J. Am. Chem. Soc. 86, 1250 /1964/.

24. DAWIES, D.W.: Trans. Faraday Soc. 57, 2081 /1961/.

25. CRAIG, D.P., et al.: J. Chem. Soc. 1961, 1376.

26. LONDON, F.: J. Phys. Radium. 8, 397 /1937/.

27. HOARAU, J.: Ann. Chim. 1, 544 /1956/.

28. HUTCHER, M., et al.: J. Chem. Soc. 1964, 4528

29. OKASHI, O., et al.: Bull. Chem. Soc. Japan. 35, 1317 /1962/.

30. ITO, K., et al.: J. Chem. Phys. 32, 947 /1960/; 34, 1043 /1961/. Bull. Chem. Soc. Japan. 33, 1588 /1960/.

31. PHILLIPS, W.D., et al.: J. Am. Chem. Soc. 81, 4496 /1959/.

32. HENSEN, K.--MESSER, K.P.: Theor. Chim. Acta. 9, 17 /1967/.

33. NAKAMURA, D., et al.: Bull. Chem. Soc. Japan. 34, 142 /1961/.

34. SMITH, J. A. S.--TONG, D.A.: Chem. Comm. 13, /1965/.

35. WHITEHEAD, M.A.: Can. J. Chem. 42, /1964/.

36. RING, M.A.--KOSKI, W.S.: J. Chem. Phys. 35, 381 /1961/.

37. SILVER, A.H.--GRAY, P.J.: J. Chem. Phys. 32, 288 /1960/.

38. SCAIFE, C.W.J.--LAUBENGAYER, A.W.: Inorg. Chem. 5, 1950 /1966/.

39. MELLON, E.K.--LAGOWSKI, J.J.: Inorg. Chem. 3, 1654 /1964/.

40. WATANABE, H., et al.: Spectrochim. Acta. 16, 1076; 16, 78 /1960/; 17, 454 /1961/.

41. PLATT, J. R., et al.: J. Chem. Phys. 15, 198 /1948/.

42. JACOBS, L.E., et al.: J. Chem. Phys. 16, 116 /1948/.

43. LAKATOS B.: Kristálytér- és ligandumelmélet. Akadémiai Kiadó. Budapest /1965/.

44. DAWIES, D. W. Trans. Faraday Soc. 56, 1713 /1960/.

45. GIAMBIAGI, M., et al.: Theor. Chim. Acta. 5, 435 /1966/.

46. WATANABE, H., et al.: J. Am. Chem. Soc. 82, 3294 /1960/.

47. CHALVET, O. et al.: J. Am. Chem. Soc. 87, 399 /1965/.

48. SHRIVER, D. F.,et al.: J. Am. Chem. Soc. 86, 5153 /1964/.

49. PERKINS, P.G.--WALL, D.H.: J. Chem. Soc. A.1966, 235

5o. HOFFMANN, R.: J. Chem. Phys. 4o, 2474 /1964/.

51. DAWIES, D.W.I Trans. Faraday Soc. 51, 449 /1955/.

52. McCOLL, A.: J. Chem. Soc. 1946, 67o

53. DEWAR, M.J.S.--DIETZ, R.J.: J. Chem. Soc. 1959,

54. DEWAR, M.J.S., et al.: J. Chem. Soc. 1958, 3o73

55. NÖTH, H.--REGNET, W.: Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 1 /1967/.

56. LAPPERT, M.F.--PYSZORA, H.: Proc. Chem. Soc. 196o, 35o

57. KNISELEY, R.N., et al.: Spectrochim. Acta. 23A,1o9 /1967/.

58. HAM, N.S.--WILLIS, J.B.: Spectrochim. Acta. 16, 279 /196o/.

59. CALDOW, G.L.--THOMPSON, H.W.: Spectrochim. Acta. 13, 212 /1958/.

6o. WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry. 9, Intersci. Publ. London. /1956/.

61. BROWN, Ch.A.--LAUBENGAYER, A.W.: J. Am. Chem. Soc. 37, 3699 /1955/. /Method 1,2./

62. EMELÉUS, H.J.--VIDELA, G.F.: J. Chem. Soc. 1955, 13o6.

63. HOHNSTEDT, L.F.--HAWORTH, D.T.: J. Am. Chem. Soc. 82, 89 /196o/.

64. BRENNAN, G., et al.: J. Am. Chem. Soc. 82, 6248 /196o/

65. SOWERBY, D.B.: J. Am. Chem. Soc. 84, 1831 /1962/.

66. MUSZKAT, K.A., et al.: Israel J. Chem. 1, /1963/.

67. KEIL, B.: A szerves kémia laboratóriumi módszerei. Müszaki Könyvkiadó, Budapest. /1966/.

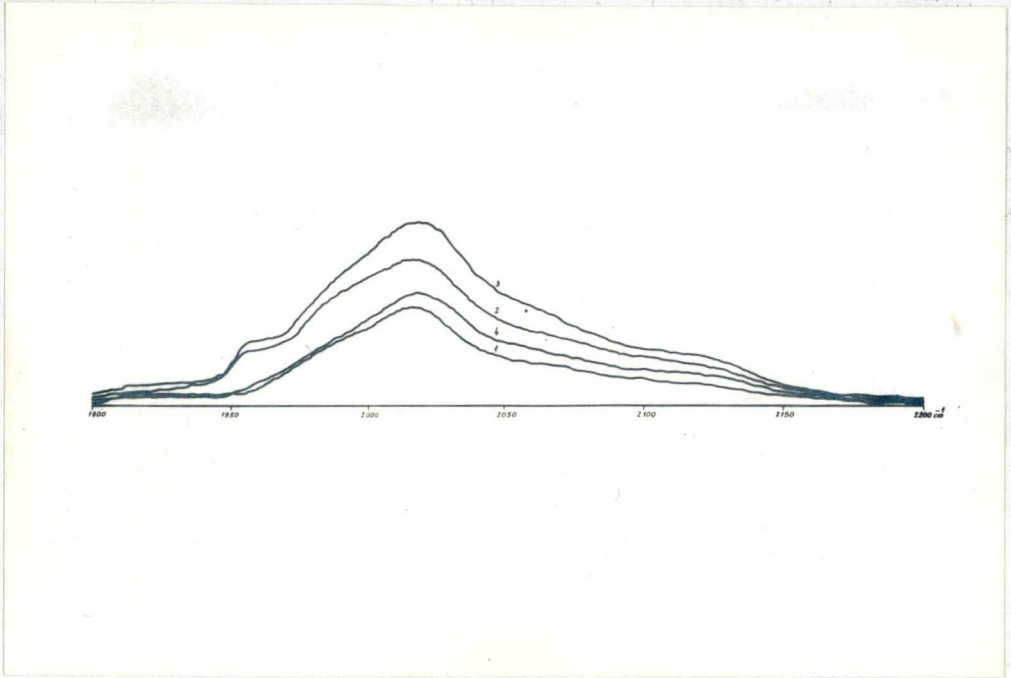
68. LAUBENGAYER, A.W., et al.: Inorg. Chem. 2, 519 /1963/

69. WILSON, E.B.--WELLS, A.J.: J. Chem. Phys. 14, 578 /1946/.

F Ü G G E L É K

Az integrált infravörös sávintenzitás kiszámitása

A $B/NCS/_3$ ν_{as} /NCS/ sávintenzitásának kiszámitása. A vizsgált sáv az 1. ábrán látható. Az anyag molsulya: 185,o75.



1. ábra

A $B/NCS/_3$ ν_{as} /NCS/ sávja. 1. görbe: koncentráció: $1,275.10^{-2}$ mol/l, rétegvastagság: $7,0.10^{-3}$cm. 2. görbe: koncentráció: $1,275.10^{-2}$ mol/l, rétegvastagság: $14,0.10^{-3}$ cm. 3. görbe: koncentráció: $1,437.10^{-2}$ mol/l, rétegvastagság: $14,0.10^{-3}$ cm. 4. görbe: koncentráció: $1,437.10^{-2}$ mol/l, rétegvastagság: $7,0.10^{-3}$ cm.

1. $\log T_o$ = 1,3o64 Koncentráció = $1,275.10^{-2}$ mol/l Rétegvast.: $7,0.10^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	$\log T_1$	$\log T_o - \log T_1$	s-tagok
1	19,45	1,2889	1 o,o175	o,o175
2	18,95	1,2776	4 o,o288	o,1152

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
3	18,3o	1,2625	2	o,o439	o,o878
4	17,85	1,2516	4	o,o548	o,2192
5	17,15	1,2343	2	o,o721	o,1442
6	16,45	1,2162	4	o,o9o2	o,36o8
7	15,95	1,2o28	2	o,1o36	o,2o72
8	15,45	1,1889	2	o,1175	o,47oo
9	15,oo	1,1761	2	o,13o3	o,26o6
1o	14,5o	1,1614	4	o,145o	o,58oo
11	13,85	1,1415	2	o,1649	o,3298
12	13,3o	1,1239	4	o,1825	o,73oo
13	13,1o	1,1173	2	o,1891	o,3782
14	13,3o	1,1239	4	o,1825	o,73oo
15	13,8o	1,1399	2	o,1665	o,333o
16	14,8o	1,17o7	4	o,1357	o,5428
17	15,55	1,1917	2	o,1147	o,2294
18	16,2o	1,2o95	4	o,o969	o,3876
19	16,55	1,2188	2	o,o876	o,1752
2o	16,85	1,2266	4	o,o798	o,3192
21	17,oo	1,23o5	2	o,o759	o,1518
22	17,25	1,2368	4	o,o696	o,2784
23	17,3o	1,2381	2	o,o683	o,1366
24	17,5o	1,243o	4	o,o634	o,2536
25	17,75	1,2492	2	o,o572	o,1144
26	17,9o	1,2529	4	o,o535	o,2675
27	18,1o	1,2577	2	o,o487	o,o974
28	18,25	1,2613	4	o,o451	o,18o4
29	18,35	1,2636	2	o,o428	o,o856
3o	18,4o	1,2648	4	o,o416	o,1664
31	18,5o	1,2672	2	o,o392	o,o784
32	18,65	1,27o7	4	o,o357	o,1428
33	18,75	1,273o	2	o,o334	o,o668
34	18,8o	1,2742	4	o,o322	o,1288
35	18,95	1,2776	2	o,o288	o,o576
36	19,15	1,2822	4	o,o242	o,o968
37	19,3o	1,2856	2	o,o2o8	o,o416

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
38	19,4o	1,2878	4	o,o186	o,o744
39	19,55	1,2912	2	o,o152	o,o3o4
4o	19,7o	1,2945	4	o,o119	o,o476
41	19,7o	1,2945	2	o,o119	o,o238
42	19,95	1,2978	4	o,oo86	o,o344
43	19,95	1,2999	2	o,oo65	o,o13o
44	2o,oo	1,3olo	4	o,oo54	o,o216
45	2o,o5	1,3o21	2	o,oo43	o,oo86
46	2o,15	1,3o43	4	o,oo21	o,oo84
47	2o,15	1,3o43	2	o,oo21	o,oo42
48	2o,15	1,3o43	4	o,oo21	o,oo84
49	2o,2o	1,3o54	1	o,oolo	o,oolo

S = 9,1849 C = 15,3o82 B = $13,17.1o^4$

2. log T^o = 1,3o64, Koncentráció: $1,275.1o^{-2}$mol/l, Rétegvastagság: $14,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	17,oo	1,23o5	1	o,o759	o,o759
2	16,25	1,21o9	4	o,o955	o,382o
3	16,15	1,2o82	2	o,o982	o,1964
4	15,75	1,1973	4	o,1o91	o,4364
5	15,25	1,1833	2	o,1231	o,2462
6	14,15	1,15o8	4	o,1556	o,6224
7	13,15	1,1189	2	o,1875	o,375o
8	12,35	1,o917	4	o,2147	o,8588
9	11,75	1,o7oo	2	o,2364	o,4728
1o	11,15	1,o473	4	o,2591	1,o364
11	1o,6o	1,o253	2	o,2811	o,5622
12	1o,15	1,oo65	4	o,2999	1,1996
13	9,6o	o,9828	2	o,3236	o,6472
14	9,45	o,9754	4	o,331o	1,324o
15	9,7o	o,9868	2	o,3196	o,6392

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
16	1o,35	1,o149	4	o,2915	1,166o
17	11,4o	1,o569	2	o,2495	o,499o
18	12,35	1,o917	4	o,2147	o,8588
19	13,25	1,1222	2	o,1842	o,3684
2o	13,85	1,1415	4	o,1649	o,6596
21	14,4o	1,1584	2	o,148o	o,296o
22	14,65	1,1658	4	o,14o6	o,5624
23	14,9o	1,1732	2	o,1332	o,2664
24	15,2o	1,1818	4	o,1246	o,4984
25	15,4o	1,1875	2	o,1189	o,2378
26	15,7o	1,1959	4	o,11o5	o,442o
27	15,95	1,2o28	2	o,1o36	o,2o72
28	16,2o	1,2o95	4	o,o969	o,3876
29	16,5o	1,2175	2	o,o889	o,1778
3o	16,8o	1,2253	4	o,o811	o,3244
31	16,8o	1,2253	2	o,o811	o,1622
32	16,95	1,2292	4	o,o772	o,3o88
33	17,1o	1,233o	2	o,o734	o,1468
34	17,3o	1,2381	4	o,o683	o,2732
35	17,4o	1,24o6	2	o,o658	o,1316
36	17,65	1,2467	4	o,o597	o,2388
37	18,oo	1,2553	2	o,o511	o,1o22
38	18,3o	1,2625	4	o,o439	o,1756
39	18,6o	1,2695	2	o,o369	o,o738
4o	18,9o	1,2765	4	o,o299	o,1196
41	19,15	1,2822	2	o,o242	o,o484
42	19,25	1,2844	4	o,o22o	o,o88o
43	19,45	1,2889	2	o,o175	o,o35o
44	19,6o	1,2923	4	o,o141	o,o564
45	19,65	1,2934	2	o,o13o	o,o26o
46	19,7o	1,2945	4	o,o119	o,o476
47	19,8o	1,2967	2	o,oo97	o,o194
48	19,9o	1,2989	4	o,oo75	o,o3oo
49	2o,oo	1,3o1o	1	o,oo54	o,oo54

S = 18,1151 C = 3o,1918 B = $12,98.1o^4$

3. $\log T_o = 1,3064$, $c = 1,437.10^{-2}$ mol/l, $l = 14,0.10^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	$\log T_1$		$\log T_o - \log T_1$	s-tagok
1	17,25	1,2368	1	0,0696	0,0696
2	15,75	1,1973	4	0,1091	0,4364
3	15,45	1,1889	2	0,1175	0,2350
4	15,30	1,1847	4	0,1217	0,4868
5	14,85	1,1717	2	0,1347	0,2694
6	13,85	1,1415	4	0,1649	0,6596
7	12,60	1,1004	2	0,2060	0,4120
8	11,65	1,0663	4	0,2401	0,9604
9	10,65	1,0274	2	0,2790	0,5580
10	9,80	0,9912	4	0,3152	1,2608
11	8,95	0,9518	2	0,3546	0,7092
12	7,95	0,9004	4	0,4060	1,6240
13	7,20	0,8573	2	0,4491	0,8982
14	6,60	0,8195	4	0,4869	1,9476
15	6,70	0,8261	2	0,4803	0,9606
16	7,15	0,8543	4	0,4521	1,8084
17	8,10	0,9085	2	0,3979	0,7958
18	9,50	0,9777	4	0,3287	1,3148
19	10,60	1,0253	2	0,2811	0,5622
20	11,50	1,0607	4	0,2457	0,9828
21	12,10	1,0828	2	0,2236	0,4472
22	12,60	1,1004	4	0,2060	0,8240
23	13,00	1,1139	2	0,1925	0,3850
24	13,45	1,1287	4	0,1777	0,7108
25	13,90	1,1430	2	0,1634	0,3268
26	14,50	1,1614	4	0,1450	0,5800
27	15,00	1,1761	2	0,1303	0,2606
28	15,35	1,1861	4	0,1203	0,4812
29	15,70	1,1959	2	0,1105	0,2210
30	16,00	1,2041	4	0,1023	0,4092
31	16,20	1,2095	2	0,0969	0,1938
32	16,30	1,2122	4	0,0942	0,3768
33	16,50	1,2175	2	0,0889	0,1778
34	16,55	1,2188	4	0,0876	0,3504
35	16,70	1,2227	2	0,0837	0,1674

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
36	17,oo	1,23o5	4	o,o759	o,3o36
37	17,3o	1,2381	2	o,o683	o,1366
38	17,7o	1,248o	4	o,o584	o,2336
39	18,15	1,2589	2	o,o475	o,o95o
4o	18,6o	1,2695	4	o,o369	o,1476
41	18,9o	1,2765	2	o,o299	o,o598
42	19,oo	1,2788	4	o,o276	o,11o4
43	19,3o	1,2856	2	o,o2o8	o,o416
44	19,45	1,2889	4	o,o175	o,o7oo
45	19,6o	1,2923	2	o,o141	o,o282
46	19,7o	1,2945	4	o,o119	o,o476
47	19,7o	1,2945	2	o,o119	o,o238
48	19,8o	1,2967	1	o,oo97	o,oo97

S = 24,1711 C = 4o,2852 B = $15,37.1o^4$

4. log T_o = 1,3o64 Koncentráció = $1,437.1o^{-2}$ mol/l Rétegvastagság: $7,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,4o	1,2878	1	o,o186	o,o186
2	19,oo	1,2788	4	o,o276	o,11o4
3	18,45	1,266o	2	o,o4o4	o,o8o8
4	18,o5	1,2565	4	o,o499	o,1996
5	17,6o	1,2467	2	o,o597	o,1194
6	16,85	1,2266	4	o,o798	o,3192
7	16,2o	1,21o9	2	o,o955	o,191o
8	15,6o	1,1931	4	o,1133	o,4532
9	15,15	1,18o4	2	o,126o	o,252o
1o	14,4o	1,1584	4	o,148o	o,592o
11	13,7o	1,1367	2	o,1697	o,3394
12	13,15	1,1189	4	o,1875	o,75oo
13	12,5o	1,o969	2	o,2o95	o,419o
14	12,o5	1,o81o	4	o,2254	o,9o16

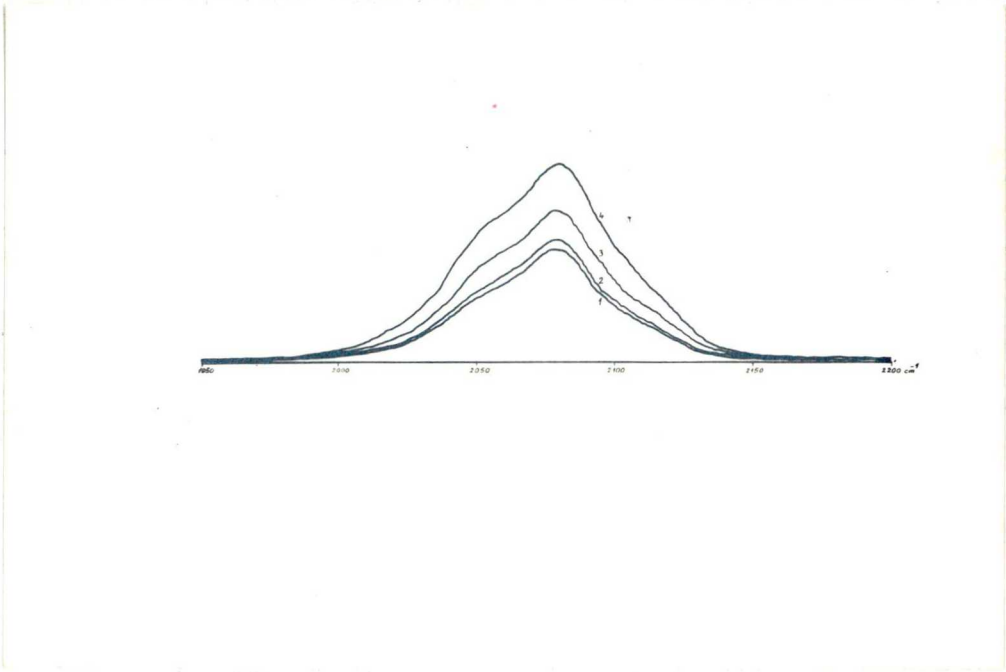
tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
15	12,oo	1,o792	2	o,2272	o,4544
16	12,3o	1,o899	4	o,2165	o,866o
17	13,oo	1,1139	2	o,1925	o,385o
18	13,9o	1,143o	4	o,1634	o,6536
19	14,85	1,1717	2	o,1347	o,2694
2o	15,4o	1,1875	4	o,1189	o,4756
21	15,65	1,1945	2	o,1119	o,2238
22	15,85	1,2ooo	4	o,1o64	o,4264
23	16,1o	1,2o68	2	o,o996	o,1992
24	16,4o	1,2148	4	o,o916	o,3664
25	16,55	1,2188	2	o,o876	o,1752
26	16,8o	1,2253	4	o,o811	o,3244
27	17,1o	1,233o	2	o,o734	o,1468
28	17,3o	1,2381	4	o,o683	o,2732
29	17,5o	1,243o	2	o,o634	o,1268
3o	17,6o	1,2455	4	o,o6o9	o,2436
31	17,7o	1,248o	2	o,o584	o,1168
32	17,8o	1,25o4	4	o,o56o	o,224o
33	17,85	1,2516	2	o,o548	o,1o96
34	17,95	1,2541	4	o,o523	o,2o92
35	18,oo	1,2553	2	o,o511	o,1o22
36	18,15	1,2589	4	o,o475	o,19oo
37	18,35	1,2636	2	o,o428	o,o856
38	18,6o	1,2659	4	o,o4o5	o,162o
39	18,85	1,2753	2	o,o311	o,o622
4o	19,2o	1,2833	4	o,o231	o,o924
41	19,4o	1,2878	2	o,o186	o,o372
42	19,5o	1,29oo	4	o,o164	o,o656
43	19,65	1,2934	2	o,o13o	o,o26o
44	19,7o	1,2945	4	o,o119	o,o476
45	19,9o	1,2989	2	o,oo75	o,o15o
46	19,95	1,2999	4	o,oo65	o,o26o
47	2o,oo	1,3olo	1	o,oo54	o,oo54

S = 11,932 C = 19,8867 B = $15,18.1o^4$

$B_{átlag} \cong A = 14,18.1o^4$

A /t-$Bu^{N}B$/NCS//$_4$ ν_{as}/NCS/ sávintenzitásának kiszámitása.

A vizsgált sáv a 2. ábrán látható. Az anyag molsulya: 56o,11.



2. ábra

A /t-$Bu^{N}B$/NCS//$_4$ ν_{as}/NCS/ sávja. 1. görbe: koncentráció: 2,88.1o^{-3} mol/1, rétegvastagság: 16,o.1o^{-3} cm. 2. görge: koncentráció: 6,48.1o^{-3} mol/1, rétegvastagság: 8,o.1o^{-3} cm. 3. görbe: koncentráció: 2,88.1o^{-3} mol/1, rétegvastagság: 24,o.1o^{-3} cm. 4. görbe: koncentráció: 6,48.1o^{-3} mol/, rétegvastagság: 16,o.1o^{-3} cm.

1. log T_o = 1,3o1o3 Koncentráció = 2,88.1o^{-3} mol/1

Rétegvastagság: 16,o.1o^{-3} cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,99	1,3oo81	1	o,ooo22	o,ooo22
2	19,92	1,29929	4	o,oo174	o,oo696
3	19,91	1,299o7	2	o,oo196	o,oo392
4	19,91	1,299o7	4	o,oo196	o,oo784
5	19,9o	1,29885	2	o,oo218	o,oo436
6	19,9o	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
7	19,9o	1,29885	2	o,oo218	o,oo436
8	19,9o	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
9	19,89	1,29863	2	o,oo24o	o,oo48o
1o	19,9o	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
11	19,89	1,29863	2	o,oo24o	o,oo48o
12	19,85	1,29776	4	o,oo327	o,o13o8
13	19,82	1,2971c	2	o,oo393	o,oo786
14	19,8o	1,29667	4	o,oo436	o,o1744
15	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
16	19,79	1,29645	4	o,oo458	o,o1832
17	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
18	19,77	1,296o1	4	o,oo5o2	o,o2oo8
19	19,77	1,296o1	2	o,oo5o2	o,o1oo4
2o	19,71	1,29469	4	o,oo634	o,o2536
21	19,65	1,29336	2	o,oo767	o,o1534
22	19,6o	1,29226	4	o,oo877	o,o35o8
23	19,51	1,29o26	2	o,o1o77	o,o2154
24	19,48	1,28959	4	o,o1144	o,o4576
25	19,12	1,28149	2	o,o1954	o,o39o8
26	18,64	1,27o45	4	o,o3o58	o,12232
27	18,18	1,25959	2	o,o4144	o,o8288
28	17,51	1,24329	4	o,o5774	o,23o96
29	17,oo	1,23o45	2	o,o7o58	o,14116
3o	16,36	1,21378	4	o,o8725	o,349oo
31	15,8o	1,19866	2	o,1o237	o,2o474
32	14,92	1,17377	4	o,12726	o,5o9o4
33	13,6o	1,13354	2	o,16749	o,33498
34	12,21	1,o8672	4	o,21431	o,85724
35	11,56	1,o6296	2	o,238o7	o,47614

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
36	11,8o	1,o7188	4	o,22915	o,9166o
37	12,7o	1,1o38o	2	o,19723	o,39446
38	13,48	1,12969	4	o,17134	o,68536
39	14,16	1,151o6	2	o,14997	o,29994
4o	14,7o	1,16732	4	o,13371	o,53484
41	15,21	1,18213	2	o,1189o	o,2378o
42	15,9o	1,2o14o	4	o,o9963	o,39852
43	16,7o	1,22272	2	o,o7831	o,15662
44	17,47	1,24229	4	o,o5874	o,23496
45	18,o7	1,25696	2	o,o44o7	o,o8814
46	18,6o	1,26951	4	o,o3152	o,126o8
47	18,88	1,276oo	2	o,o25o3	o,o5oo6
48	19,12	1,28149	4	o,o1954	o,o7816
49	19,29	1,28533	2	o,o157o	o,o314o
5o	19,4o	1,2878o	4	o,o1323	o,o5292
51	19,53	1,29o7o	2	o,o1o33	o,o2o66
52	19,6o	1,29226	4	o,oo877	o,o35o8
53	19,64	1,29314	2	o,oo789	c,o1578
54	19,68	1,294o3	4	o,oo7oo	o,o28oo
55	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
56	19,8o	1,29667	4	o,oo436	o,o1744
57	19,82	1,2971o	2	o,oo393	o,oo786
58	19,82	1,2971o	4	o,oo393	o,o1572
59	19,85	1,29776	2	o,oo327	o,oo654
6o	19,85	1,29776	4	o,oo327	o,o13o8
61	19,85	1,29776	1	o,oo327	o,oo327

S = 8,11631 C = 13,5272 B = 16,9o.1o^4

2. log T_o = 1,3o1o3 Koncentráció = 6,48.1o^{-3} mol/l

Rétegvastagság: 8,o.1o^{-3} cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,99	1,3oo81	1	o,ooo22	o,ooo22
2	19,98	1,3oo6o	4	o,ooo43	o,oo172

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
3	19,98	1,3oo6o	2	o,ooo43	o,ooo86
4	19,89	1,29863	4	o,oo24o	o,oo96o
5	19,88	1,29842	2	o,oo261	o,oo522
6	19,82	1,2971o	4	o,oo393	o,o1572
7	19,87	1,2982o	2	o,oo283	o,oo566
8	19,81	1,29688	4	o,oo415	o,o166o
9	19,84	1,29754	2	o,oo349	o,oo698
1o	19,81	1,29688	4	o,oo418	o,o1672
11	19,85	1,29776	2	o,oo327	o,oo654
12	19,84	1,29754	4	o,oo349	o,o1396
13	19,9o	1,29885	2	o,oo218	o,oo436
14	19,84	1,29754	4	o,oo349	o,o1396
15	19,83	1,29732	2	o,oo371	o,oo742
16	19,81	1,29688	4	o,oo415	o,o166o
17	19,79	1,29645	2	o,oo458	o,oo916
18	19,78	1,29623	4	o,oo48o	o,o192o
19	19,73	1,29513	2	o,oo59o	o,o118o
2o	19,78	1,29623	4	o,oo48o	o,o192o
21	19,79	1,29645	2	o,oo458	o,oo916
22	19,71	1,29469	4	o,oo634	o,o2536
23	19,68	1,294o3	2	o,oo7oo	o,o14oo
24	19,63	1,29292	4	o,oo811	o,o3244
25	19,57	1,29159	2	o,oo944	o,o1888
26	19,5o	1,29oo3	4	o,o11oo	o,o44oo
27	19,31	1,28578	2	o,o1525	o,o3o5o
28	19,o2	1,27921	4	o,o2182	o,o8728
29	18,5o	1,26717	2	o,o3386	o,o6772
3o	18,5o	1,25527	4	o,o4576	o,183o4
31	17,31	1,2383o	2	o,o6273	o,12546
32	16,78	1,22479	4	o,o7624	o,3o496
33	16,12	1,2o737	2	o,o9366	o,18732
34	15,39	1,18724	4	o,11379	o,45516
35	14,58	1,16376	2	o,13727	o,27454
36	13,o8	1,11661	4	o,18442	o,73768

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1	s-tagok
37	11,7o	1,o6819	2 o,23284	o,46568
38	1o,88	1,o3663	4 o,2644o	1,o576o
39	11,o8	1,o4454	2 o,25649	o,51298
4o	12,o4	1,o8o63	4 o,22o4o	o,8816o
41	12,92	1,11126	2 o,18977	o,37954
42	13,48	1,12969	4 o,17134	o,68536
43	14,12	1,14983	2 o,1512o	o,3o24o
44	14,8o	1,17o26	4 o,13o77	o,523o8
45	15,46	1,18921	2 o,12o82	o,24164
46	16,23	1,2oo32	4 o,1oo71	o,4o284
47	17,12	1,2335o	2 o,o6753	o,135o6
48	17,8o	1,25o42	4 o,o5o61	o,2o244
49	18,32	1,26293	2 o,o381o	o,o762o
5o	18,62	1,26998	4 o,o31o5	o,1242o
51	18,98	1,2783o	2 o,o2273	o,o4546
52	19,15	1,28217	4 o,o1886	o,o7544
53	19,34	1,28646	2 o,o1457	o,o2914
54	19,42	1,28825	4 o,o1278	o,o5112
55	19,52	1,29o48	2 o,o1o55	o,o211o
56	19,58	1,29181	4 o,oo922	o,o3688
57	19,6o	1,29226	2 o,oo877	o,o1754
58	19,68	1,294o3	4 o,oo7oo	o,o28oo
59	19,7o	1,29447	2 o,oo656	o,o1312
6o	19,77	1,296o1	4 o,oo5o2	o,o2oo8
61	19,78	1,29623	2 o,oo48o	o,oo96o
62	19,79	1,29645	4 o,oo458	o,o1832
63	19,79	1,29645	2 o,oo458	o,oo916
64	19,8o	1,29667	1 o,oo436	o,oo436

S = 9,5781 C = 15,9634 B = 17,73.$1o^4$

3. log T_o = 1,3olo3 Koncentráció = 2,88.$1o^{-3}$ mol/l

Rétegvastagság: 24,o.$1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,9	1,29885	1	o,oo218	o,oo218
2	19,9	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
3	19,89	1,29863	2	o,oo24o	o,oo48o
4	19,88	1,29842	4	o,oo261	o,olo44
5	19,86	1,29798	2	o,oo3o5	o,oo61o
6	19,72	1,29491	4	o,oo612	o,o2448
7	19,72	1,29491	2	o,oo612	o,o1224
8	19,8o	1,29667	4	o,oo436	o,o1744
9	19,81	1,29688	2	o,oo415	o,oo83o
1o	19,83	1,29732	4	o,oo371	o,o1484
11	19,83	1,29732	2	o,oo371	o,oo742
12	19,8o	1,29667	4	o,oo436	o,o1744
13	19,78	1,29623	2	o,oo48o	o,oo96o
14	19,71	1,29469	4	o,oo634	o,o2536
15	19,68	1,294o3	2	o,oo7oo	o,o14oo
16	19,65	1,29336	4	o,oo767	o,o3o68
17	19,61	1,29248	2	o,oo855	o,o171o
18	19,6o	1,29226	4	o,oo877	o,o35o8
19	19,6o	1,29226	2	o,oo877	o,o1754
2o	19,58	1,29181	4	o,oo922	o,o3688
21	19,52	1,29o48	2	o,olo55	o,o211o
22	19,48	1,28959	4	o,o1144	o,o4576
23	19,41	1,288o3	2	o,o13oo	o,o26oo
24	19,25	1,28443	4	o,o166o	o,o664o
25	19,5o	1,27875	2	o,o2228	o,o4456
26	18,37	1,26881	4	o,o3222	o,12888
27	17,88	1,25237	2	o,o4866	o,o9732
28	17,15	1,23426	4	o,o6677	o,267o8
29	16,32	1,21272	2	o,o8831	o,17662
3o	15,63	1,19396	4	o,1o7o7	o,42828
31	15,o5	1,17754	2	o,12349	o,24698
32	13,85	1,14145	4	o,15958	o,63832
33	12,5o	1,o9691	2	o,2o412	o,4o824
34	11,o2	1,o4218	4	o,25885	1,o354o
35	9,45	o,97543	2	o,3256o	o,6512o

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
36	8,7o	o,93952	4	o,36151	1,446o4
37	9,18	o,96284	2	o,33819	o,67638
38	1o,2o	1,oo86o	4	o,29243	1,16972
39	11,15	1,o4727	2	o,25376	o,5o752
4o	11,7o	1,o6819	4	o,23284	o,93136
41	12,36	1,o92o2	2	o,2o9o1	o,418o2
42	13,oo	1,11394	4	o,187o9	o,74836
43	14,2o	1,15229	2	o,14874	o,29748
44	15,45	1,18893	4	o,1121o	o,4484o
45	16,3o	1,21219	2	o,o8884	o,17768
46	17,17	1,23477	4	o,o6626	o,265o4
47	17,8o	1,25o42	2	o,o5o61	o,1o122
48	18,25	1,26126	4	o,o3977	o,159o8
49	18,65	1,27o68	2	o,o3o35	o,o6o7o
5o	18,9o	1,27646	4	o,o2457	o,o9828
51	19,13	1,28171	2	o,o1932	o,o3864
52	19,32	1,286o1	4	o,o15o2	o,o6oo8
53	19,44	1,2887o	2	o,o1233	o,o2466
54	19,5o	1,29oo3	4	o,o11oo	o,o44oo
55	19,62	1,2927o	2	o,oo833	o,o166o
56	19,65	1,29336	4	o,oo767	o,o3o68
57	19,69	1,29425	2	o,oo678	o,o1356
58	19,78	1,29623	4	o,oo48o	o,o192o
59	19,79	1,29645	2	o,oo458	o,oo916
6o	19,85	1,29776	4	o,oo327	o,o13o8
61	19,92	1,29929	1	o,oo174	o,oo174

S = 12,37946 C = 2o,6324 B = $17,18.1o^4$

4. log T_o = 1,3o1o3 Koncentráció = $6,48.1o^{-3}$ mol/l

Rétegvastagság: $16,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,95	1,29994	1	o,oo1o9	o,oo1o9
2	19,92	1,29929	4	o,oo174	o,oo696

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
3	19,9o	1,29885	2	o,oo218	o,oo436
4	19,81	1,29688	4	o,oo415	o,o166o
5	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
6	19,79	1,29645	4	o,oo458	o,o1832
7	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
8	19,88	1,29842	4	o,oo261	o,o1o44
9	19,9o	1,29885	2	o,oo218	o,oo436
1o	19,9o	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
11	19,88	1,29842	2	o,oo261	o,oo522
12	19,81	1,29688	4	o,oo415	o,o166o
13	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
14	19,74	1,29535	4	o,oo568	o,o2272
15	19,7o	1,29447	2	o,oo656	o,o1312
16	19,61	1,29248	4	o,oo855	o,o342o
17	19,62	1,2927o	2	o,oo833	o,o1666
18	19,62	1,2927o	4	o,oo833	o,o3332
19	19,6o	1,29226	2	o,oo877	o,o1754
2o	19,52	1,29o48	4	o,o1o55	o,o422o
21	19,45	1,28892	2	o,o1211	o,o2422
22	19,28	1,28511	4	o,o1592	o,o6368
23	19,o3	1,27944	2	o,o2159	o,o4318
24	18,65	1,27o68	4	o,o3o35	o,1214o
25	17,9o	1,25285	2	o,o4818	o,o9636
26	16,85	1,2266o	4	o,o7443	o,29772
27	15,88	1,2oo85	2	o,1oo18	o,2oo36
28	14,9o	1,17319	4	o,12784	o,51136
29	13,64	1,13481	2	o,16622	o,33244
3o	12,5o	1,o9691	4	o,2o412	o,81648
31	11,3o	1,o53o8	2	o,24795	o,4959o
32	9,7o	o,98677	4	o,31426	1,257o4
33	7,81	o,89265	2	o,4o838	o,81676
34	5,92	o,77232	4	o,52871	2,11484
35	5,3o	o,72428	2	o,57675	1,1535o
36	5,64	o,75128	4	o,54975	2,199oo

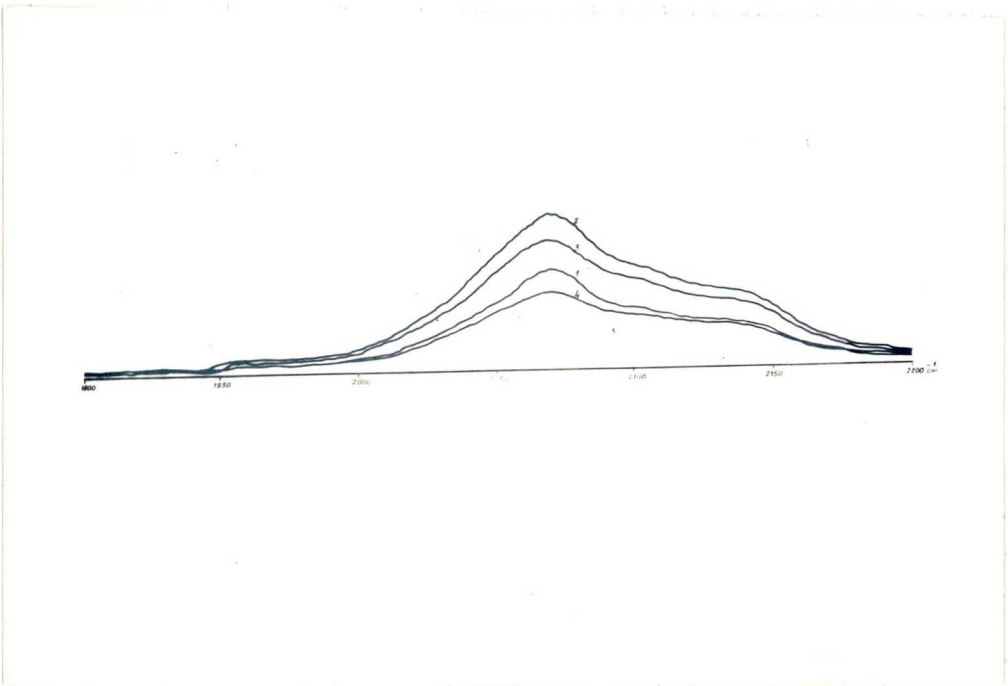
tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
37	6,85	o,83569	2	o,46534	o,93o68
38	7,95	o,9oo37	4	o,4oo66	1,6o264
39	8,72	o,94o52	2	o,36o51	o,721o2
4o	9,55	o,98ooo	4	o,321o3	1,28412
41	1o,42	1,o1787	2	o,28316	o,56632
42	11,6o	1,o6446	4	o,23657	o,94628
43	13,28	1,1232o	2	o,17783	o,35566
44	14,9o	1,17319	4	o,12784	o,51136
45	16,oo	1,2o412	2	o,o9691	o,19382
46	16,83	1,226o8	4	o,o7495	o,2998o
47	17,4o	1,24o55	2	o,o6o48	o,12o96
48	18,o8	1,2572o	4	o,o4383	o,17532
49	18,5o	1,26717	2	o,o3386	o,o6772
5o	18,83	1,27485	4	o,o2618	o,1o472
51	19,o9	1,28o81	2	o,o2o22	o,o4o44
52	19,32	1,286o1	4	o,o15o2	o,o6oo8
53	19,49	1,28981	2	o,o1122	o,o2244
54	19,58	1,29181	4	o,oo922	o,o3688
55	19,68	1,294o3	2	o,oo7oo	o,o14oo
56	19,77	1,296o1	4	o,oo5o2	o,o2oo8
57	19,8o	1,29667	2	o,oo436	o,oo872
58	19,83	1,29732	4	o,oo268	o,o1o72
59	19,91	1,299o7	2	o,oo136	o,oo392
6o	19,9o	1,29885	4	o,oo218	o,oo872
61	19,92	1,29929	1	o,oo174	o,oo174

S = 18,95o99 C = 31,585o B = $17,22.1o^4$

$B_{átlag} \cong A = 17,26.1o^4$

A /HNB/NCS//$_3$ ν_{as}/NCS/ sávintenzitásának kiszámitása.

A vizsgált sáv a 3. ábrán látható. Az anyag molsulya: 251,763



3. ábra

A /HNB/NCS//$_3$ ν_{as}/NCS/ sávja. 1. görbe: koncentráció: o,993.1o^{-2} mol/l, rétegvastagság: 7,o.1o^{-3} cm. 2. görbe: koncentráció: o,993.1o^{-2} mol/l, rétegvastagság: 14,o.1o^{-3} cm. 3. görbe: koncentráció: o,755.1o^{-2} mol/l, rétegvastagság: 14,o.1o^{-3} cm. 4. görbe: koncentráció: o,755.1o^{-2} mol/l, rétegvastagság: 7,o.1o^{-3} cm.

1. log T_o = 1,3o64 Koncentráció = o,993.1o^{-2} mol/l
   Rétegvastagság: 7,o.1o^{-3} cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,9o	1,2989	1	o,oo75	o,oo75
2	19,65	1,2934	4	o,o13o	o,o52o
3	19,65	1,2934	2	o,o13o	o,o26o
4	19,65	1,2934	4	o,o13o	o,o52o
5	19,65	1,2934	2	o,o13o	o,o26o
6	19,6o	1,2923	4	o,o141	o,o564
7	19,5o	1,29oo	2	o,o164	o,o328
8	19,45	1,2889	4	o,o175	o,o7oo
9	19,4o	1,2878	2	o,o186	o,o372
1o	19,25	1,2844	4	o,o22o	o,o88o
11	19,1o	1,281o	2	o,o254	o,o5o8
12	19,oo	1,2788	4	o,o276	o,11o4
13	18,7o	1,2718	2	o,o346	o,o692
14	18,3o	1,2625	4	o,o439	o,1756
15	18,oo	1,2553	2	o,o511	o,1o22
16	17,45	1,2418	4	o,o646	o,2584
17	17,1o	1,233o	2	o,o734	o,1468
18	16,5o	1,2175	4	o,o889	o,3556
19	16,oo	1,2o41	2	o,1o23	o,2o46
2o	15,5o	1,19o3	4	o,1161	o,4644
21	14,9o	1,1732	2	o,1332	o,2664
22	14,15	1,15o8	4	o,1556	o,6224
23	13,35	1,1255	2	o,18o9	o,3618
24	12,9o	1,11o6	4	o,1958	o,7832
25	12,8o	1,1o72	2	o,1992	o,3984
26	13,3o	1,1239	4	o,1825	o,73oo
27	14,o5	1,1477	2	o,1587	o,3174
28	14,95	1,1746	4	o,1318	o,5272
29	15,4o	1,1875	2	o,1189	o,2378
3o	15,6o	1,1931	4	o,1133	o,4532
31	15,75	1,1973	2	o,1o91	o,2182
32	16,oo	1,2o41	4	o,1o23	o,4o92
33	16,25	1,21o9	2	o,o955	o,191o
34	16,4o	1,2148	4	o,o916	o,3664

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1	s-tagok
35	16,6o	1,22o1	2 o,o863	o,1726
36	16,7o	1,2227	4 o,o837	o,3348
37	16,7o	1,2227	2 o,o837	o,1674
38	16,95	1,2292	4 o,o772	o,3o88
39	17,oo	1,23o5	2 o,o759	o,1518
4o	17,4o	1,24o6	4 o,o658	o,2632
41	17,95	1,2541	2 o,o523	o,1o46
42	18,3o	1,2625	4 o,o439	o,1756
43	18,8o	1,2742	2 o,o322	o,o644
44	19,oo	1,2788	4 o,o276	o,11o4
45	19,25	1,2844	2 o,o22o	o,o44o
46	19,35	1,2867	4 o,o197	o,o788
47	19,4o	1,2878	2 o,o186	o,o372
48	19,5o	1,29oo	4 o,o164	o,o656
49	19,6o	1,2923	1 o,o141	o,o141

S = 1o,3618 C = 17,2697 B = $19,o7.1o^4$

2. log T_o = 1,3o64 Koncentráció = $o,993.1o^{-2}$ mol/l

Rétegvastagság: $14,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1	s-tagok
1	19,8o	1,2967	1 o,oo97	o,oo97
2	19,5o	1,29oo	4 o,o164	o,o656
3	19,15	1,2822	2 o,o242	o,o484
4	19,15	1,2822	4 o,o242	o,o968
5	19,15	1,2822	2 o,o242	o,o484
6	19,15	1,2822	4 o,o242	o,o968
7	19,15	1,2822	2 o,o242	o,o484
8	19,15	1,2822	4 o,o242	o,o968
9	19,1o	1,281o	2 o,o254	o,o5o8
1o	19,oo	1,2788	4 o,o336	o,1344
11	18,8o	1,2742	2 o,o322	o,o644

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
12	18,6o	1,2695	4	o,o369	o,1496
13	18,3o	1,2625	2	o,o439	o,o878
14	17,95	1,2541	4	o,o523	o,2o92
15	17,4o	1,24o6	2	o,o658	o,1316
16	16,75	1,224o	4	o,o824	o,3296
17	16,25	1,21o9	2	o,o955	o,191o
18	15,55	1,1917	4	o,1147	o,4588
19	14,95	1,1746	2	o,1318	o,2636
2o	13,95	1,1446	4	o,1618	o,6472
21	12,95	1,1123	2	o,1941	o,3882
22	12,oo	1,o792	4	o,2272	o,9o88
23	11,o5	1,o434	2	o,263o	o,526o
24	1o,15	1,oo65	4	o,2999	1,1996
25	9,35	o,97o8	2	o,3356	o,6712
26	8,8o	o,9445	4	o,3619	1,4476
27	8,8o	o,9445	2	o,3619	o,7238
28	9,35	o,97o8	4	o,3356	1,3424
29	1o,4o	1,o17o	2	o,2894	o,5788
3o	11,3o	1,o531	4	o,2533	1,o132
31	12,oo	1,o792	2	o,2272	o,4544
32	12,4o	1,o934	4	o,213o	o,852o
33	12,75	1,1o55	2	o,2oo9	o,4o18
34	13,15	1,1189	4	o,1875	o,75oo
35	13,55	1,1319	2	o,1745	o,349o
36	13,85	1,1415	4	o,1649	o,6596
37	14,15	1,15o8	2	o,1556	o,3112
38	14,4o	1,1584	4	o,148o	o,592o
39	14,55	1,1629	2	o,1435	o,287o
4o	14,7o	1,1673	4	o,1391	o,5564
41	15,oo	1,1761	2	o,13o3	o,26o6
42	15,5o	1,19o3	4	o,1161	o,4644
43	16,2o	1,2o95	2	o,o969	o,1938
44	17,oo	1,23o5	4	o,o759	o,3o36
45	17,6o	1,2455	2	o,o6o9	o,1218
46	18,1o	1,2577	4	o,o487	o,1948

tag-szám	T_1	log T_1		log T_o - log T_1	s-tagok
47	18,4o	1,2648	2	o,o416	o,o832
48	18,8o	1,2742	4	o,o322	o,1288
49	19,oo	1,2788	1	o,o276	o,o276

S = 19,o185 C = 31, 6975 B = $17,5o3.1o^4$

3. log T_o = 1,3o64 Koncentráció = o,755 molt/l

Rétegvastagság: $14,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1		log T_o - log T_1	s-tagok
1	19,8o	1,2967	1	o,oo97	o,oo97
2	19,4o	1,2878	4	o,o186	o,o744
3	19,4o	1,2878	2	o,o186	o,o372
4	19,4o	1,2878	4	o,o186	o,o744
5	19,4o	1,2878	2	o,o186	o,o372
6	19,3o	1,2856	4	o,o2o8	o,o832
7	19,25	1,2844	2	o,o22o	o,o44o
8	19,15	1,2822	4	o,o242	o,o968
9	19,oo	1,2788	2	o,o276	o,o552
1o	18,95	1,2776	4	o,o288	o,1152
11	18,7o	1,2718	2	o,o346	o,o692
12	18,35	1,2636	4	o,o428	o,1712
13	18,oo	1,2553	2	o,o511	o,1o22
14	17,6o	1,2455	4	o,o6o9	o,2436
15	17,1o	1,233o	2	o,o734	o,1468
16	16,55	1,2188	4	o,o876	o,35o4
17	16,oo	1,2o41	2	o,1o23	o,2o46
18	15,3o	1,1847	4	o,1217	o,4868
19	14,6o	1,1644	2	o,142o	o,284o
2o	13,7o	1,1367	4	o,1697	o,6788
21	12,85	1,1o89	2	o,1975	o,395o
22	12,o5	1,o81o	4	o,2254	o,9o16
23	11,4o	1,o569	2	o,2495	o,499o
24	1o,85	1,o354	4	o,271o	1,o84o

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
25	1o,6o	1,o253	2	o,2811	o,5622
26	1o,95	1,o394	4	o,267o	1,o68o
27	11,7o	1,o682	2	o,2382	o,4764
28	12,4o	1,o934	4	o,213o	o,852o
29	13,oo	1,1139	2	o,1925	o,385o
3o	13,35	1,1255	4	o,18o9	o,7236
31	13,6o	1,1335	2	o,1729	o,3458
32	13,9o	1,143o	4	o,1634	o,6536
33	14,25	1,1538	2	o,1526	o,3o52
34	14,7o	1,1673	4	o,1391	o,5564
35	14,85	1,1717	2	o,1347	o,2694
36	15,1o	1,179o	4	o,1274	o,5o96
37	15,2o	1,1718	2	o,1246	o,2492
38	15,35	1,1861	4	o,12o3	o,4812
39	15,5o	1,19o3	2	o,1161	o,2322
4o	15,9o	1,2o14	4	o,1o5o	o,42oo
41	16,4o	1,2148	2	o,o916	o,1832
42	17,1o	1,233o	4	o,o734	o,2936
43	17,65	1,2467	2	o,o597	o,1194
44	18,1o	1,2577	4	o,o487	o,1948
45	18,55	1,2683	2	o,o381	o,o762
46	18,75	1,273o	4	o,o334	o,1336
47	19,1o	1,281o	2	o,o254	o,o5o8
48	19,2o	1,2833	4	o,o231	o,o924
49	19,35	1,2867	1	o,o197	o,o197

S = 15,498o C = 25,83 B = $18,76.1o^4$

4. log T_o = 1,3o64 Koncentráció = $o,755.1o^{-2}$ mol/l

Rétegvastagság: $7,o.1o^{-3}$ cm

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
1	19,65	1,2934	1	o,o13o	o,o13o
2	19,6o	1,2923	4	o,o141	o,o564

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
3	19,6o	1,2923	2	o,o141	o,o282
4	19,6o	1,2923	4	o,o141	o,o564
5	19,6o	1,2923	2	o,o141	o,o282
6	19,55	1,2912	4	o,o152	o,o6o8
7	19,5o	1,29oo	2	o,o164	o,o328
8	19,5o	1,29oo	4	o,o164	o,o656
9	19,4o	1,2878	2	o,o186	o,o376
1o	19,3o	1,2856	4	o,o2o8	o,o832
11	19,2o	1,2833	2	o,o231	o,o462
12	19,oo	1,2788	4	o,o276	o,11o4
13	18,8o	1,2742	2	o,o322	o,o644
14	18,5o	1,2672	4	o,o392	o,1568
15	18,15	1,2589	2	o,o475	o,o95o
16	17,7o	1,248o	4	o,o584	o,2336
17	17,4o	1,24o6	2	o,o658	o,1316
18	16,85	1,2266	4	o,o798	o,3192
19	16,45	1,2162	2	o,o9o2	o,18o4
2o	15,95	1,2o28	4	o,1o36	o,4144
21	15,5o	1,19o3	2	o,1161	o,2322
22	15,oo	1,1761	4	o,13o3	o,5212
23	14,7o	1,1673	2	o,1391	o,2782
24	14,5o	1,1614	4	o,145o	o,58oo
25	14,65	1,1658	2	o,14o6	o,2812
26	15,1o	1,179o	4	o,1272	o,5o88
27	15,6o	1,1931	2	o,1133	o,2266
28	15,95	1,2o28	4	o,1o36	o,4144
29	16,1o	1,2o68	2	o,o996	o,1992
3o	16,3o	1,2122	4	o,o942	o,3768
31	16,4o	1,2148	2	o,o916	o,1832
32	16,45	1,2162	4	o,o9o2	o,36o8
33	16,75	1,224o	2	o,o824	o,1648
34	16,9o	1,2279	4	o,o785	o,314o
35	16,95	1,2292	2	o,o772	o,1544
36	17,o5	1,2317	4	o,o747	o,2988

tag-szám	T_1	log T_1	log T_o - log T_1		s-tagok
37	17,1o	1,233o	2	o,o734	o,1468
38	17,25	1,2368	4	o,o696	o,2784
39	17,45	1,2418	2	o,o646	o,1292
4o	17,9o	1,2529	4	o,o535	o,214o
41	18,25	1,2613	2	o,o451	o,o9o2
42	18,6o	1,2695	4	o,o369	o,1496
43	18,9o	1,2765	2	o,o299	o,o598
44	19,1o	1,281o	4	o,o254	o,1o16
45	19,3o	1,2856	2	o,o2o8	o,o416
46	19,5o	1,29oo	4	o,o164	o,o656
47	19,6o	1,2923	2	o,o141	o,o282
48	19,6o	1,2923	4	o,o141	o,o564
49	19,7o	1,2945	1	o,o119	o,o119

S = 8,6797 C = 14,4662 B = 21,o1.$1o^4$

$B_{átlag} \cong A = 19,o.1o^4$

Ezuton is szeretnék köszönetet mondani Dr. Csányi László professzor urnak, hogy engedélyezte dolgozatom elkészitését az intézetben, és megirását tanácsaival segitette.
Köszönöm Dr. Lakatos Béla tudományos főmunkatársnak munkám irányitását. Köszönettel tartozom Dr. Nemes Gáborné egyetemi tanársegédnek és Hesz Árpád tudományos segédmunkatársnak a preparativ munkák segitéséért, valamint köszönöm Dr. Nemes László, Dr. Pulay Péter, Dr. Török Miklós tudományos munkatársaknak, Dr. Marek Nándornak és Dr. Dobos Sándornak a spektrumok felvételében nyujtott segitséget.

Külön köszönetet mondok Fitus Zoltán és Kelemen Miklós üvegtechnikusoknak a készülékek gondos kivitelezéséért.

Buzás István

Szeged 1968