

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ

Přírodovědecká fakulta

**Studium reakcí $P_3N_3Cl_6$ a jeho amidoderivátů
s $SeOCl_2$ a $SeCl_4$**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno MM

Lukáš Richtera

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ

Přírodovědecká fakulta
katedra anorganické chemie



Studium reakcí $P_3N_3Cl_6$ a jeho amidoderivátů s $SeOCl_2$ a $SeCl_4$

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno MM

Lukáš Richtera

Rád bych vyjádřil poděkování vedoucímu mé diplomové práce Doc. RNDr. J. Toužínovi, CSc. za pozornost, zájem a čas, který věnoval mé práci a RNDr. M. Albertimu za konzultace z oblasti chemie fosfazenů i za cenné praktické připomínky.

Dále bych rád poděkoval RNDr. D. Dastychovi, Dr. za měření NMR spekter, konzultace a pomoc při řešení komplikovanějších problémů z oblasti NMR spektroskopie, Doc. RNDr. J. Pinkasovi, Ph. D. za konzultace z oblasti ^{31}P -NMR spektroskopie, Doc. RNDr. J. Příhodovi, CSc. za zprostředkování změření DSC analýzy a RNDr. Vladimíru Čechovi, Dr. z Ústavu chemie materiálů FCH VUT za její provedení.

Mé poděkování rovněž patří celému kolektivu katedry anorganické chemie za neobvykle příjemné pracovní prostředí a mým rodičům za podporu, bez níž bych se své práci nemohl plně věnovat.

Čestně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a za použití literatury uvedené v seznamu.

Obsah

Seznam použitých zkratk.....	1
1. Úvod.....	2
2. Cíl práce.....	3
3. Literární část.....	4
3.1. Cyklotrifosfazeny $P_3N_3R_6$	4
3.2. Hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen $P_3N_3Cl_6$	8
3.3. Amidohalogeno- <i>cyklo</i> -trifosfazeny $P_3N_3Cl_x(NH_2)_{6-x}$	10
3.3.1. Monoamidopentachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen $P_3N_3Cl_5NH_2$	10
3.3.2. Diamidotetrachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$	14
3.4. N-sulfinylamidohalogeno- <i>cyklo</i> -trifosfazeny $P_3N_3Cl_x(NH_2)_y(NSO)_{6-x-y}$	16
3.5. Bicycklé halogeno- <i>cyklo</i> -trifosfazeny s můstkem P-O-P.....	16
3.6. Oxid siřičitý.....	17
3.7. Chlorid thionylu.....	18
3.8. Chlorid seleninylu.....	19
3.9. Porovnání acidobazických vlastností $SOCl_2$ a $SeOCl_2$	19
3.10. Využití ^{31}P -NMR spektroskopie při analýze cyklotrifosfazenů.....	20
4. Experimentální část.....	24
4.1. Pracovní a experimentální technika.....	24
4.2. Fyzikálně-chemické metody.....	24
4.3. Analytické metody.....	25
4.4. Příprava rozpouštědel.....	26
4.5. Příprava reagentů.....	27
5. Výsledky a diskuse.....	31
5.1. Reakce $P_3N_3Cl_6$	31
5.1.1. Reakce $P_3N_3Cl_6$ s nadbytkem $SeOCl_2$	31
5.1.2. Reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ v CH_2Cl_2	32
5.1.3. Pokus o katalýzu reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ chloridem hlinitým.....	33
5.1.4. Pokus o katalýzu reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ silnou minerální kyselinou.	34
5.2. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$	35
5.2.1. Studium termického chování $P_3N_3Cl_5NH_2$	35
5.2.2. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeOCl_2$	39
5.2.3. Simulace ^{31}P -NMR spektra $(P_3N_3Cl_4(NH_2))_2O$	44
5.2.4. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeCl_4$	46
5.3. Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ s $SeOCl_2$	47
5.4. Reakce $P_3N_3Cl_5NSO$ s $SeOCl_2$	50

5.5.	Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$	52
5.5.1.	Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s přebytkem $SOCl_2$	52
5.5.2.	Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s $SOCl_2$ v CH_2Cl_2	55
5.5.3.	Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s $SeOCl_2$ v CH_2Cl_2	55
5.6.	Reakce SO_2 s vybranými cyklotrifosfazenými.....	56
5.6.1.	System $P_3N_3Cl_6 / SO_2$	56
5.6.2.	Reakce SO_2 s $P_3N_3Cl_5NH_2$	56
5.6.3.	Reakce SO_2 s $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$	57
5.6.4.	Reakce SO_2 s $P_3N_3Cl_5NSO$	59
6.	Závěr	61
	Seznam literatury	

Seznam použitých zkratek

MS	hmotnostní spektroskopie	
NMR	nukleární magnetická resonance	
RA	Ramanova spektroskopie	
IR	infračervená spektroskopie	
rtg.	rentgenová	
DSC	diferenční scanovací kalorimetrie	
sym.	symetrický	
d	dublet	
t	triplet	
DA	donor-akceptorový	
Me	methyl	
Et	ethyl	
Pr	propyl	
iPr	isopropyl	
tBu	<i>terc.</i> butyl	
Ph	fenyl	
HCCT	hexachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_6$
MAPCCT	monoamidopentachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_5NH_2$
DATCCT	diamidotetrachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$
MNPCCT	mono-N-sulfinylpentachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_5NSO$
DNTCCT	di-N-sulfinyltetrachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_4(NSO)_2$
NATCCT	N-sulfinylmonoamidotetrachloro- <i>cyklo</i> -trifosfazen	$P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$

Intenzity pásů ve vibračních spektrech

vw	velmi slabý
w	slabý
m	střední
s	silný
vs	velmi silný
b	široký
sh	částečně překrytý

1. Úvod

Chemie fosfazenů je oblastí chemie fosforu a dusíku, jejíž počátek spadá do první poloviny 19. století, kdy byl připraven první člen této skupiny látek, hexachloro-*cyklo*-trifosfazen (NPCl_2)₃. Oblast je nejen objektem zájmu anorganické chemie oligomerů a polymerů nebo chemie dusíkofosforečných sloučenin, ale významně zasahuje i do chemie organické, neboť většina dnes známých sloučenin odvozená od cyklického trimerního skeletu $(\text{NP})_3$ nese ve své molekule rozmanité organické substituenty.

Řada těchto derivátů má pozoruhodné vlastnosti umožňující jejich praktické využití. Některé cyklické fosfazenové oligomery se ukázaly být biologicky aktivními (kancerostatika^{1,2,3}, insekticidní chemosterilanty^{2,4,5}, pesticidy⁶ a fertilizery^{2,4,7-11}), potenciální možností je jejich využití jako aditiva zpomalující hoření^{2,12} u látek s vysokým limitním kyslíkovým indexem (celulóznové materiály, syntetická vlákna, textilie, polyuretany a další), klathrátů pro separaci rozpouštědel¹³⁻¹⁸ nebo vysokoteplotně odolných kapalin^{19,20}.

Rovněž bylo zjištěno, že jsou výbornými fotoiniciátory pro radikálové polymerace²¹⁻²⁴, fotostabilizátory^{21,25-31} a antioxidanty^{32,33} pro organické polymery (polystyren nebo polyolefiny) a dendrimery³⁴⁻³⁷. V úvahu připadá použití fosfazenů jako hnojiv s vysokým obsahem dusíku a fosforu³⁸.

Prekurzory pro tyto organické deriváty (připravované vesměs substitučními reakcemi) jsou však anorganické deriváty fosfazenů, jejichž význam přinejmenším jako potenciálních výchozích látek nelze přehlédnout.

2. Cíl práce

Diplomová práce byla zaměřena na rozšíření a verifikaci dosud známých poznatků o reakcích hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu a jeho amidoderivátů s halogenidy a oxohalogenidy nekovů, konkrétně na reakce s chloridem thionylu, chloridem seleninylu a chloridem seleničitým.

Zvláštní pozornost byla věnována reakci monoamidopentachloro-*cyklo*-trifosfazenu $P_3N_3Cl_5NH_2$ s chloridem seleninylu. Podle známých údajů³⁹ je primárním produktem této reakce $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$, který dále reaguje s chloridem seleničitým (rovněž produkt této reakce) za vzniku $(P_3N_3Cl_4NSeCl_2)_2O$. V závěrečné fázi reakce byl pozorován i vznik $(P_3N_3Cl_5N)_2Se$. Jedním z problémů, na který byla tato práce zaměřena je izolace $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$, včetně snahy o přípravu kvalitnějších krystalů pro rtg. analýzu, doplnění existujících spektroskopických údajů a ověření průběhu jeho reakce s chloridem seleničitým. Dalším úkolem byla identifikace posledního ze vznikajících produktů - předpokládaného $(P_3N_3Cl_5N)_2Se$ - a jeho spektroskopická charakterizace. Snahou bylo i objasnění reakčního mechanismu, jehož uspokojivé vysvětlení nebylo dosud podáno.

Dalším ze záměrů této práce bylo pokusit se vhodnou volbou reakčních podmínek realizovat reakci hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s chloridem seleninylu a připravit sloučeninu, ve které jsou dva, popř. více fosfazenových cyklů, spojeny P-O-P můstky. Tyto sloučeniny byly doposud převážně pozorovány v reakčních systémech, ve kterých dochází k hydrolýze hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu.

Pozornost byla věnována i vypracování metody izolace $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$ vznikajícího při reakci diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu s chloridem thionylu za účelem spektrální charakterizace této sloučeniny a rentgenografického stanovení struktury (v případě, že se bude jednat o pevnou látku). Na rozdíl od $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ se $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$ nepodařilo izolovat, jeho existence v reakční směsi byla prokázána na základě NMR a MS spektroskopie.

3. Literární část

3.1. Cyklotrifosfazeny $P_3N_3R_6$

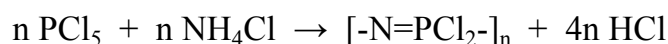
Cyklofosfazeny jsou cyklické molekuly složené nejméně ze tří pravidelně se opakujících jednotek $-P\equiv N-$ se dvěma substituenty na atomech fosforu. Nejběžnějšími zástupci v této skupině jsou cyklické tri- a tetrafosfazeny.

Fosfazeny, nesoucí ve své molekule pouze jeden druh substituentu a navíc vysoce symetrické, jsou obvykle pevné látky s vysokým bodem tání. Naopak fosfazeny s nízkou symetrií molekul a odlišnými substituenty jsou často delikvescentní (rozplývající se ve styku s vzdušnou vlhkostí) nebo olejovité látky.

První cyklické sloučeniny tohoto typu připravili H. Rose⁴⁰ a téměř současně i F. Wöhler s J. Leibigem⁴¹ v roce 1834 reakcí chloridu fosforečného s amoniakem. Ve vzniklé směsi obsahující hlavně fosfam (NPNH) byla jako minoritní podíl (sublimující a těkající s vodní parou) zjištěna látka, které dle jejich poznatků příslušel empirický vzorec $N_3P_3Cl_5$, resp. NP_2Cl_3 . V roce 1844 určili C. Gerhardt^{42,43} a C. Laurent⁴⁴ bod tání této látky (114 °C) a empirický vzorec na $\{NPCl_2\}$. Později J. H. Gladstone, D. Holmes⁴⁵⁻⁴⁷ a H. Wichelhaus⁴⁸ zjistili na základě měření tenze par, že látka je trimerem $(NPCl_2)_3$.

H. N. Stokes⁴⁹⁻⁵⁵ v druhé polovině minulého století jako první navrhl pro $(NPCl_2)_3$ strukturu se střídajícími se atomu dusíku a fosforu v šestičlenném cyklu a identifikoval i další cyklické homology $(NPCl_2)_n$, ($n = 4 - 7$).

V roce 1924 vypracovali R. Schenk a G. Römer⁵⁶ efektivnější metodu přípravy těchto sloučenin, vedoucí až k výtěžkům okolo 45%. Metoda spočívala ve využití vhodného rozpouštědla a zahřívání reakční směsi na vyšší teplotu:



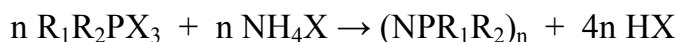
C. Wunsch⁵⁷ realizoval přípravu cyklických fosfazenů v monochlorbenzenu, reakcí chloridu fosforitého s chlorem a amoniakem. Výtěžek cyklofosfazenů vzhledem k chloridu fosforitému činil 96%, ve směsi fosfazenů je zastoupen $(NPCl_2)_3$ asi z 66% a $(NPCl_2)_4$ z 23% a zbytek jsou vyšší cyklické oligomery $(NPCl_2)_n$ ($n = 5 - 7$).

J. Emsley a P. B. Udy⁵⁸ vypracovali metodu přípravy hexachloro-cyklotrifosfazenu založenou na využití katalytických schopností trichloridu fosforylu. Jako výchozí látky byly použity chlorid fosforečný a chlorid amonný, reakčním prostředím byl symetrický tetrachlorethan. Po 2,5 hodinách zahřívání při 146 °C bylo v reakční směsi přítomno 88% $(NPCl_2)_3$ a 12% $(NPCl_2)_4$. Delší reakční doba vedla ke vzniku vyšších polymerů. Katalytické účinky vykazuje nejenom $POCl_3$, ale např. i voda nebo oxid fosforečný, které mohou v reakční směsi jeho vznik iniciovat⁵⁸⁻⁶⁰.

Přestože byla postupně vypracována řada postupů k přípravě různých typů cyklofosfazenových derivátů, např. cyklizace lineárních 1,3-diaminů s halogenofosforany nebo reakce halogenidů fosforitých s azidy alkalických kovů⁶¹:



je pro syntézu těchto sloučenin nejvýznamnější reakce halogenofosfanů s halogenidy amonnými ve vroucím symetrickém tetrachlorethanu nebo *o*-dichlorbenzenu:



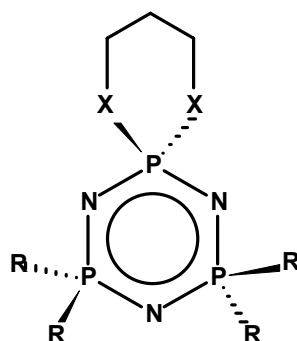
($\text{R}_{1,2} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{alkyl}, \text{aryl}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Při těchto reakcích se přednostně tvoří cyklotrifosfazený a cyklotetrafosfazený.

Z reakcí, při kterých nedochází k destrukci cyklotrifosfazenového kruhu, jsou nejběžnější substituční a adiční reakce. Při substituci má reagent atakující atom fosforu nukleofilní charakter. Pod pojem substituční reakce zahrnujeme i náhradu původního atomu halogenu jiným halogenem, resp. substituci halogenu tzv. pseudohalogenidem – OCN^- , SCN^- , CN^- , N_3^- .

V případě, že dochází k substituci jednoho, resp. pěti atomů halogenu, může být produktem reakce pouze jediná látka. Dochází-li k substituci dvou, resp. čtyř atomů halogenu, je situace složitější. Nahradí-li se současně dva atomy halogenu na jednom, resp. čtyři atomy halogenu na dvou atomech fosforu, mluvíme o geminální substituci. Pokud dochází k substituci atomů halogenu na různých atomech fosforu (tedy na dvou pro případ dvou substituentů nebo na třech atomech fosforu pro případ čtyř substituentů), mluvíme o substituci negeminální. Produktem reakce je pak v obou případech sloučenina shodného sumárního vzorce, v prvním případě se jedná o její geminální polohový izomer, v druhém případě pak vzniká polohový izomer negeminální, který může navíc s ohledem na vzájemnou polohu substituentů vykazovat geometrickou izomerii *cis*- a *trans*-. V případě substituce tří atomů halogenu lze rovněž očekávat vznik dvou polohových izomerů (*tris*-geminálních, resp. *tris*-negeminálních) a k nim příslušejících izomerů geometrických.

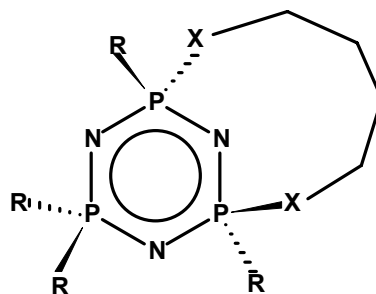
Při reakcích s bifunkčními reagenty, např. molekulami nesoucími dvě hydroxylové nebo $-\text{NH}_2$ skupiny, může dojít ke vzniku následujících typů cyklofosfazenů:

- *spiro* deriváty^{3,62-64}, které vznikají reakcí bifunkčního reagentu s atomy halogenu vázanými na témže atomu fosforu cyklofosfazenů (geminální substituce)



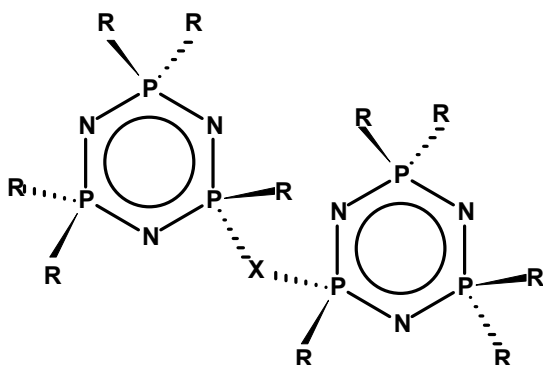
Obr. 1. Strukturální vzorec *spiro* cyklofosfazenů.

- *ansa* deriváty^{63,64}, vznikají reakcí bifunkčního reagentu s atomy halogenu vázanými na rozdílné atomy fosforu cyklofosfazenu (negeminální substituce)

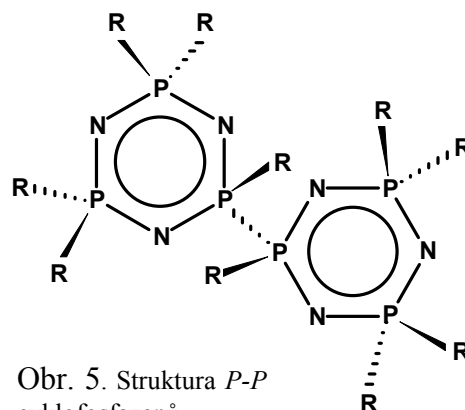


Obr. 2. Strukturní vzorec *ansa* cyklofosfazenů.

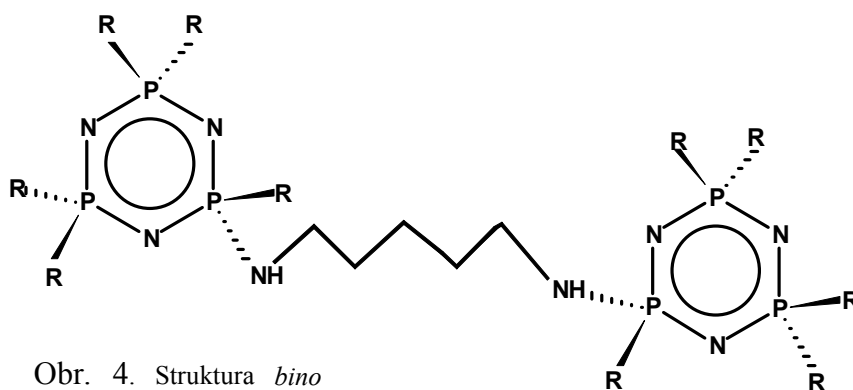
- *můstkové* deriváty⁶⁴, ve kterých jsou dvě molekuly cyklického fosfazenu spojeny bifunkčním reagentem, *bino* deriváty⁶⁵, které jsou rovněž produkty negeminální substituční reakce a které jsou charakteristické tím, že se jedná o dva cykly spojené delším řetězcem a *P-P* deriváty, ve kterých jsou dva fosfazenové cykly spojeny přímo vazbou mezi dvěma atomy fosforu



Obr. 3. Struktura *můstkových* cyklofosfazenů.

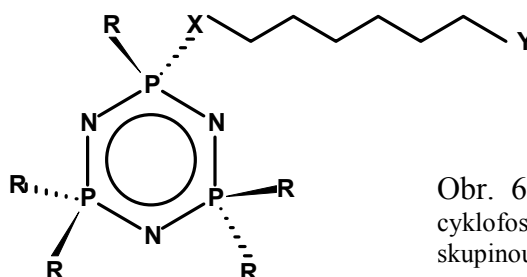


Obr. 5. Struktura *P-P* cyklofosfazenů.



Obr. 4. Struktura *bino* cyklofosfazenů.

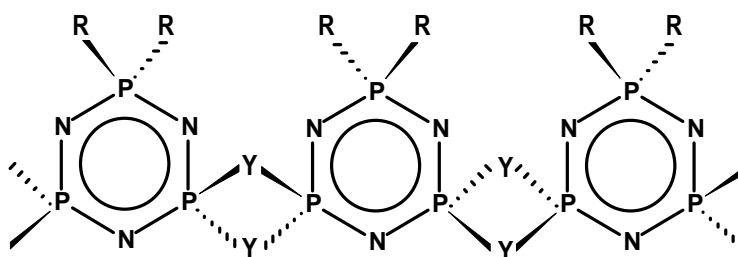
- deriváty s *reaktivní funkční skupinou*⁶⁴ - zatímco jedna funkční skupina bifunkčního reagentu atakuje atom fosforu fosfazenu, druhá zůstává během reakce nedotčena



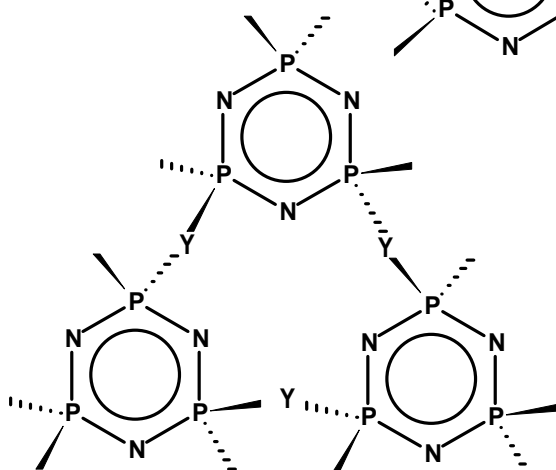
Obr. 6. Příklad struktury derivátu cyklofosfazenu s reaktivní funkční skupinou.

kde X= -OH nebo NH₂, Y= -OH, NH₂, COOH, SO₃H, NO₂ apod.

- *cyklolinéární a cyklomatrixové* fosfazenové polymery^{12,66} – cyklofosfazenové jednotky jsou spojeny dohromady a vytvářejí lineární nebo síťové struktury.



Obr. 7. Příklad struktury cyklolinéárního fosfazenového polymeru.



Obr. 8. Příklad struktury cyklomatrixového fosfazenového polymeru.

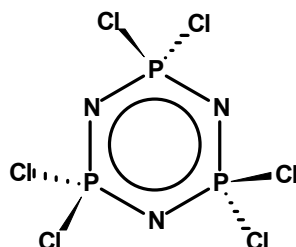
Byly formulovány⁶⁷ obecně platné závěry týkající se substitučních reakcí hexahalogeno-cyklo-trifosfazenů P₃N₃X₆

- rychlost substituce zpravidla klesá s jejím stupněm, tj. s počtem nahrazených atomů halogenu
- stericky objemné skupiny řídí vstup dalšího substituentu přednostně na atom fosforu, který není stericky bráněn a dávají tak vzniknout negeminálním strukturám
- při vzniku geometrických izomerů bývají upřednostňovány *trans*-izomery
- použité rozpouštědlo může ovlivnit regioselektivitu^{68,69} i stereoselektivitu⁷⁰⁻⁷² substituce

3.2. Hexachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_6$

Hexachloro-cyklo-trifosfazen ($NPCl_2$)₃ je nejdéle známou (viz 3.1.) a zřejmě i nejlépe prozkoumanou sloučeninou mezi cyklotrifosfazeny.

Tato sloučenina je výchozí látkou pro syntézu cyklofosfazenů obsahujících rozličné anorganické či organické substituenty.



Obr. 9. Strukturální vzorec HCCT.

Vlastnosti

Hexachloro-cyklo-trifosfazen (HCCT) je bílá krystalická látka, stálá vůči účinkům vzdušné vlhkosti (lze ji destilovat s vodní parou), s teplotou tání 113 – 114 °C.

³¹P-NMR spektrum³⁹ tvoří singlet, $\delta(PCl_2) = 18,8$ ppm. IR spektra⁷³ (206 vw, 220 s, 338 vs, 406 w, 532 s, 547 wsh, 602 msh, 615 m, 875 vw, 1198 ssh, 1221 vs, 1251 msh, 1318 vw) a RA spektra⁷³ (22-28 wb, 47-59 wb, 163 m, 179 m, 206 m, 220 vwsh, 338 w, 364 vs, 406 vw, 568 vwsh, 578 w, 597 vwsh, 667 s, 783 m, 875 vw, 1221 vw, 1251 vw) byla mnohokrát podrobně studována (včetně normální souřadnicové analýzy⁷³) a jsou plně interpretována.

Délka vazeb P-N je v HCCT 158 pm, což je méně než je hodnota pro jednoduchou vazbu (experimentálně určená hodnota pro jednoduchou vazbu je 177 pm)⁷⁴. Rovněž vazebná vzdálenost P-Cl činí 197 pm, tedy méně než je tabelováno pro jednoduchou vazbu (209 pm), ale více, než se udává pro vazbu dvojnou (189 pm). Na základě uvedených vazebných délek je možno usuzovat nejen na existenci interakce σ , ale i na podíl π -interakce uvnitř cyklu v případě P-N vazeb a na částečném podílu exocyklické delokalizované d_{π} - p_{π} vazby v případě vazeb P-Cl.

Vazebné úhly v molekule $P_3N_3Cl_6$ nemají přesně očekávanou hodnotu 120°, úhel P-N-P činí 121,4° a úhel N-P-N 118,4°⁷⁴. Molekula hexachloro-cyklo-trifosfazenu tedy není ideálně planární (na rozdíl od $P_3N_3F_6$), přesto bývá často v rámci zjednodušujících představ za planární považována.

Snaha o vysvětlení vazebných poměrů v molekulách cyklotrifosfazenů nevedla dosud ke zcela jednoznačným a nezpochybnitelným závěrům. První teoretická práce uvažující účast atomových d-orbitalů na chemických vazbách v cyklu P_3N_3 pochází od L. Paulinga⁷⁵. Na ni navázala teorie Craig-Paddockova⁷⁶⁻⁷⁸ postulující aromatický charakter cyklu v $(PNCl_2)_3$. Dalším z navržených přístupů je tzv. ostrůvkový model, který vypracovali M. J. S. Dewar a E. A. C. Lucken⁷⁹.

Molekuly cyklotrifosfazenů je možné označit jako aromatické, neboť splňují základní pravidlo přítomnosti $4n+2$ π -elektronů a jsou v podstatě planární. Vazby P-N

v cyklu jsou podstatně kratší než jednoduchá P-N vazba a všechny jsou stejně dlouhé. Někteří autoři⁸⁰ se dokonce přiklánějí k označení “dvojnásobně aromatická“, protože cyklotrifosfazený mají oproti organickým aromátům typu benzen bohatší a složitější delokalizovaný systém, na jehož stabilitě se mimo skeletu jednoduchých σ -vazeb podílí dvě šesticenterní dvouelektronové π -vazby. Na druhé straně je však nutno zdůraznit, že cyklotrifosfazený nevykazuje vlastnosti typické pro aromáty a prosazování pojmu aromaticity u těchto systémů může být krajně zavádějící (minimum energie těchto molekul odpovídá sp^3 hybridizaci atomů fosforu v cyklu, zatímco u aromátů typu benzen jsou atomy tvořící skelet cyklu v sp^2 hybridizaci (pokud bychom hledali analogii benzenu v anorganické chemii, byl by lepším kandidátem na označení “anorganický benzen“ cyklický borazin $B_3N_3H_6$, který má fyzikální vlastnosti benzenu bližší a navíc je s ním izoelektronový). Nejběžnějším typem reakce benzenu a jeho derivátů je elektrofilní substituce, která primárně spočívá v interakci elektrofilu se záporně nabitým π -elektronovým oblakem a není zprvu směřována na žádný z atomů cyklu. Typickou reakcí hexahalogeno-cyklo-trifosfazenů je naopak substituce nukleofilní, kdy nukleofil schopný předat volné elektrony atakuje elektrofilní atomy fosforu. Nelze tedy očekávat v reaktivitě cyklotrifosfazenů takové trendy, s jakými je možno se setkat v chemii organických aromátů.

Příprava

Nejběžnějším laboratorním způsobem přípravy HCCT je využití reakce chloridu amonného s chloridem fosforečným ve vroucím symetrickém tetrachlorethanu:



Vedle HCCT se při této reakci tvoří i oktachloro-cyklo-tetrafosfazen, od kterého se HCCT odděluje krystalizací z n-heptanu a následnou sublimací.

HCCT může být rovněž připraven reakcí plynného amoniaku s chloridem fosforečným, jak jej připravil poprvé J. Liebig a F. Wöhler (viz. 3.1.).

Reaktivita

Obecná pravidla, která byla vyslovena na základě studia stereo- a regioselektivních reakcí⁶⁷, vzniku izomerů^{4,66,81}, kinetiky⁴ a katalýzy^{82,83} pro odstup reaktivních atomů chloru a jejich substituci organickými deriváty:

- Stericky náročné skupiny obvykle preferují negeminální substituci⁶⁴ a vyžadují extrémní reakční podmínky (vysoká teplota⁸⁴, vysoký tlak^{85,86} a vysoká koncentrace reagentů⁸⁴)
- Substituenty, které snižují elektronovou hustotu na fosfazenovém kruhu, zvyšují pozitivní náboj na atomu fosforu, na němž jsou vázány. Tento atom se tak stává reakčním centrem pro nukleofilní atak a tím je upřednostňován vznik geminálních derivátů⁸⁷⁻⁹¹

- Použití katalyzátorů fázového přechodu⁶⁴ nebo crown-etherů⁸² zvyšuje bazicitu vstupujících substituentů a tím usnadňují substituci halogenů
- Průběh reakce může významně ovlivnit volba rozpouštědla

3.3. Amidochloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_x(NH_2)_{6-x}$

Poprvé jsou amidoderiváty hexachloro-cyklo-trifosfazenů zmiňovány Stokesem⁴⁹, kterému se podařilo připravit geminální diamidotetrachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ reakcí HCCT s 10% vodným roztokem amoniaku v diethyletheru.

Plně substituovaný hexaamido-cyklo-trifosfazen $P_3N_3(NH_2)_6$ lze připravit reakcí $P_3N_3Cl_6$ s kapalným amoniakem ve skleněné ampuli trvající přibližně jeden měsíc⁹².

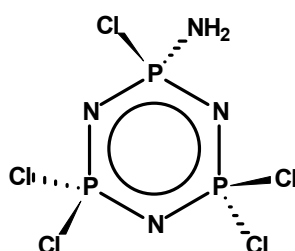
Nedávno se podařilo připravit⁹³ tetraamidodichloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_2(NH_2)_4$ řízenou hydrolyzou bis(trimethylsilylamido)-diamidodichloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_2(NH_2)_2[NHSi(CH_3)_3]_2$.

V případě alkylamidochloro-cyklo-trifosfazenových derivátů (vznikajících reakcí HCCT s alkylaminy) byla zjištěna existence negeminálních struktur. Příslušné sloučeniny se však nepodařilo izolovat^{94,95}.

3.3.1. Monoamidopentachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_5NH_2$

Příprava monoamidopentachloro-cyklo-trifosfazen (MAPCCT), $P_3N_3Cl_5NH_2$, byla poprvé publikována G. R. Feistelem a T. Moellerem⁹⁶, kteří jej získali reakcí diamidotetrachloro-cyklo-trifosfazen s plynným chlorovodíkem v 1,4-dioxanu.

MAPCCT je s výhodou používán jako prekurzor k syntéze monosubstituovaných derivátů chloro-cyklo-trifosfazen.



Obr. 10. Strukturní vzorec MAPCCT.

Vlastnosti

Monoamidopentachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_5NH_2$ je bílá, vzdušnou vlhkostí pomalu hydrolyzující, krystalická látka s bodem tání⁹⁶ 138 – 139 °C. Krystalizuje v triklinické soustavě s prostorovou grupou $P\bar{1}$ ³⁹, vazebné úhly se blíží 120°, úhel při atomu fosforu nesoucím -NH₂ skupinu je však menší (117,1°). Fosfazenový cyklus není planární a má deformovanou vaničkovou konformaci. Vodíkové interakce mají za následek úplnou asymetrii molekuly (ta je důsledkem pootočení amidoskupiny vůči rovině kolmé na fosfazenový cyklus).

^{31}P -NMR spektrum³⁹ (AB_2 spinový systém, dublet $\delta(\text{PCl}_2) = 23,1$ ppm, triplet $\delta(\text{PCl}(\text{NH}_2)) = 21,4$ ppm, $^2J_{\text{pp}} = 51,1$ Hz), IR spektrum³⁹ (435 w, 532 s, 611 m, 664 w, 722 vw, 747 w, 805 vw, 843 w, 864 w, 986 w, 1015 vw, 1148 vw, 1198 w, 1212 vs, 1546 vw, 2725 vw, 3073 vw, 3246 m, 3346 w) a RA spektrum³⁹ (169 vs, 181 s, 191 vs, 212 m, 223 m, 243 w, 253 m, 348 vs, 395 vs, 429 w, 539 vw, 554 vw, 583 vw, 667 s, 755 m, 966 bw, 3251 bw, 3366 bw) jsou v souladu s údaji získanými pomocí rtg., MS a termické analýzy.

Příprava

G. R. Feistel a T. Moeller⁹⁶ využili k přípravě MAPCCT reakce DATCCT s plynným chlorovodíkem v 1,4-dioxanu. Vznikající chlorid amonný odfiltrovali a rozpouštědlo odpařili. Z primárního olejovitého produktu izolovali MAPCCT extrakcí tetrachlormethanem. Pokusy o potlačení vzniku nežádoucích vedlejších olejovitých produktů polymerního charakteru úpravou reakčních podmínek nebyly úspěšné. Problém se podařilo vyřešit až použitím acetonitrilu jako rozpouštědla a provedením reakce za laboratorní teploty³⁸.

Alternativním a nepříliš vhodným způsobem izolace MAPCCT je jeho příprava termickým rozkladem DATCCT⁹⁷.

Reaktivita

Přítomnost amidoskupiny na fosfazenovém skeletu se projeví zvýšenou reaktivitou MAPCCT ve srovnání s HCCT. Pro MAPCCT a ostatní amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazeny jsou obecně běžné následující typy reakcí (jednotlivé skupiny mono-, di- a dalších amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů mají vzhledem k rozdílnému počtu amidoskupin i svá specifika a omezení, ke kterým je nutno při posuzování jejich reaktivity přihlídnout):

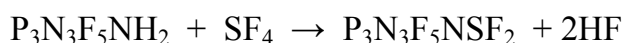
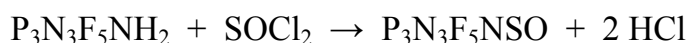
- substituce $-\text{NH}_2$ skupiny jiným nukleofilem
- substituční reakce, při nichž zůstává amidoskupina na skeletu zachována
- reakce probíhající na amidoskupině
- reakce při nichž dochází k protonizaci fosfazenového cyklu
- reakce při nichž dochází k destrukci fosfazenového cyklu

Běžným příkladem první skupiny reakcí jsou reakce amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů s halogenovodíky nebo kovalentními halogenidy. Při reakci dochází k náhradě amidoskupiny atomem příslušného halogenu.

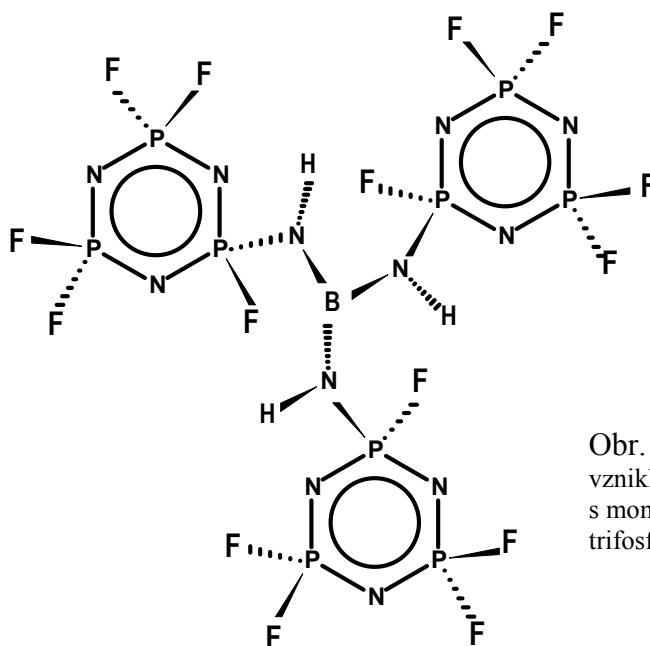
Tyto reakce jsou běžně užívány pro přípravu monoamidopentahalogeno-*cyklo*-trifosfazenů (příkladem může být již uvedená syntéza MAPCCT v předchozí kapitole, obdobným způsobem lze získat i $\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_5\text{NH}_2$ a $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{BrNH}_2$). V acetonitrilovém roztoku DATCCT zahřátém na 50°C lze zaváděním plynného chlorovodíku dosáhnout částečné konverze DATCCT na HCCT³⁸.

Dalším typem reakcí amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů jsou substituční reakce, při nichž na rozdíl od prvního případu dochází k substituci atomů halogenů v nejjednodušším případě atomem halogenu jiného. Tak byl např. poprvé připraven diamidotetrafluoro-*cyklo*-trifosfazen. Můžeme sem zařadit i reakci MAPCCT s chloridem seleninyly, při které dochází ke kondenzaci dvou fosfazenových jednotek přes atom kyslíku za odstoupení atomu halogenu (v podobě SeCl_4) a amidoskupina zůstává zachována³⁹. K tomuto typu reakcí náleží i hydrolyza, kdy např. v případě MAPCCT a DATCCT nezávisle na pH prostředí dochází nejdříve k štěpení vazeb P-Cl a atomy halogenu jsou nahrazovány skupinami $-\text{OH}$. Konečnými produkty hydrolyzy jsou pak v závislosti na podmínkách kyselina fosforečná a chlorid amonný (kyselé prostředí) resp. μ -diimidotrifosforečnan (bazické a neutrální prostředí)⁹⁸.

Bazický charakter $-\text{NH}_2$ skupin dovoluje amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenům vstupovat do reakcí s Lewisovými kyselinami. Tyto reakce mohou vést ke vzniku oligomerních až polymerních sloučenin, jejichž struktura a vlastnosti závisí na počtu amidoskupin výchozího fosfazenu. Jako příklad reakce probíhající na amidoskupině lze uvést reakci monoamidopentafluoro-*cyklo*-trifosfazenu s SOCl_2 a SF_4 ⁹⁹.

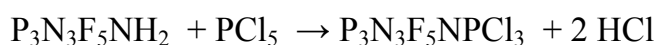


$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSO}$ je za laboratorní teploty bezbarvá čirá kapalina s bodem varu 143°C za normálního tlaku. $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSF}_2$ se za laboratorní teploty rozkládá na hexafluoro-*cyklo*-trifosfazen a thiazylfluorid NSF. V prvním případě je mimo jiné v minoritním zastoupení přítomen v reakční směsi i produkt následné reakce $(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N})_2\text{S}$, v němž jsou cykly spojeny můstkem $-\text{N}=\text{S}=\text{N}-$. Uvedená sloučenina vzniká i v druhém případě reakcí $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSF}_2$ s $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$. Jiným příkladem reakce amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenu s halogenidy nekovů je reakce chloridu boritého s monoamidopentafluoro-*cyklo*-trifosfazenem. Za uvolnění chlorovodíku vzniká sloučenina znázorněná na obr. 11.

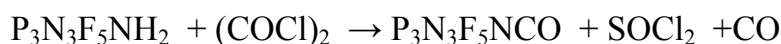


Obr. 11. Strukturální vzorec sloučeniny vzniklé reakcí chloridu boritého s monoamidopentafluoro-*cyklo*-trifosfazenem.

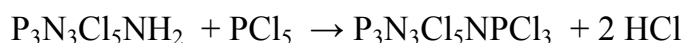
S chloridem fosforečným (Kirsanovova reakce) reaguje monoamidopentachloro-*cyklo*-trifosfazen za vzniku $P_3N_3F_5NPCl_3$, bezbarvé viskózní kapaliny s bodem varu $63\text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku 133 Pa ¹⁰⁰.



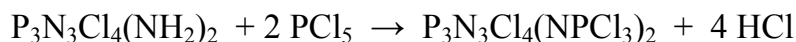
Obdobným způsobem reaguje i MAPCCT a DATCCT (viz níže)^{96,101}. Reakcí $P_3N_3F_5NH_2$ s chloridem isokyanátu sulfurylu $ClSO_2NCO$ byl připraven isokyanátopentachloro-*cyklo*-trifosfazen $P_3N_3F_5NCO$, který je stejně jako isokyanáto, resp. isothiokyanáto, deriváty halogeno-*cyklo*-trifosfazenů, resp. halogeno-*cyklo*-tetrafosfazenů odolný vůči hydrolyze působením vzdušné vlhkosti¹⁰². $P_3N_3F_5NCO$ lze připravit i reakcí dichloridu kyseliny šťavelové s $P_3N_3F_5NH_2$ za katalytického působení stop pyridinu¹⁰³.



Monoamidopentachloro-*cyklo*-trifosfazen s chloridem fosforečným reaguje za vzniku trichlorofosfazopentachloro-*cyklo*-trifosfazenu $P_3N_3Cl_5NPCl_3$ ⁹⁶.



Reakce diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu s chloridem fosforečným probíhá analogickým způsobem jako reakce MAPCCT s PCl_5 za vzniku bis(trichlorofosfazo)tetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu $P_3N_3Cl_4(NPCl_3)_2$ ¹⁰¹.



Právě ³¹P-NMR spektrum bis(trichlorofosfazo)tetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu poskytlo nepřímý důkaz geminálního uspořádání amidoskupin ve výchozím DATCCT (podrobněji viz 3.3.2. Diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen)⁹⁶.

Reakcí DATCCT s dichloridem karbonylu $COCl_2$ připravili Tesi a Zimmer-Galler¹⁰⁴ monoamidoisokyanátotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen $P_3N_3Cl_4(NH_2)NCO$. V reakční směsi byla pozorována i přítomnost MAPCCT, který vznikl působením chlorovodíku na DATCCT. Potlačit nežádoucí reakci účinkem chlorovodíku a zvýšit výtěžek $P_3N_3Cl_4(NH_2)NCO$ se podařilo použitím triethylaminu jako lapače vznikajícího chlorovodíku a použitím acetonitrilu jako rozpouštědla¹⁰⁵.

Trichlorid fosforylu $POCl_3$ a trichlorid thiofosforylu $PSCl_3$ vystupují vůči DATCCT jako chlorační činidla a vedou ke konverzi DATCCT na MAPCCT³⁸.

Typickým příkladem reakce, při níž dochází k protonizaci fosfazenového cyklu, je reakce amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů s halogenovodíky. Např. DATCCT s plynným chlorovodíkem poskytuje ve vhodném rozpouštědle (diethylether, acetonitril) sloučeninu $[P_3N_3Cl_4(NH_2)_2H]^+Cl^-$ charakterizovanou IR a RA spektry, bodem tání a elementární analýzou³⁸. Její krystalová struktura není dosud známa. Přestože jsou v molekule fosfazenu přítomna bazická centra v podobě exocyklických atomů dusíku,

protonizace probíhá vždy na atomech endocyklických¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Potvrzují to rentgenograficky zjištěné struktury $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2\text{H}]^+[\text{N}(\text{POCl}_2)]^-$ ¹⁰⁸ a $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{NH}i\text{Pr})_4\text{H}]^+\text{Cl}^-$ ¹⁰⁹, které ukazují, že k protonizaci dochází na atomech dusíku v těsném sousedství atomu fosforu nesoucího amidoskupinu.

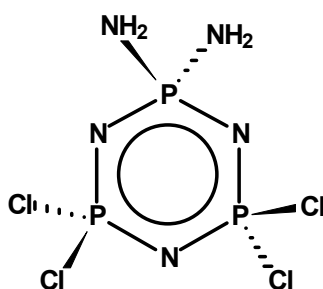
Reakce, při nichž dochází k destrukci fosfazenového cyklu, jsou většinou reakce nežádoucí a vedou ke směsím polymerů s obtížně definovaným složením. Příkladem může být hydrolyza amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů v přebytku vody.

3.3.2. Diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$

Poprvé byl diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen (DATCCT) připraven na konci 19. století H. N. Stokesem⁵⁰.

Velmi dlouho trvaly spory o tom, zda jsou dvě amidoskupiny v molekule uspořádány geminálně či nikoliv. Na základě rozboru ³¹P-NMR spektra DATCCT bylo navrženo geminální uspořádání amidoskupin na fosfazenovém skeletu^{96,101}. Stejného názoru však nebyli Lehr¹¹⁰ a Latscha¹¹¹, kteří se právě na základě analýzy a simulace ³¹P-NMR spektra domnívali, že by se mohlo jednat o směs obou izomerů. Teorie o možném negeminálním uspořádání amidoskupin v molekule DATCCT přetrvávala v povědomí autorů až do poměrně nedávné doby, např. ještě Kolský a Löbelová¹¹² považují ve svých pracích DATCCT za směs obou izomerů.

Nepřímý důkaz geminálního uspořádání amidoskupin v molekule DATCCT přinesla analýza ³¹P-NMR spektra bis(trichlorofosfazo)tetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)_2$, který je produktem reakce DATCCT s chloridem fosforečným. Jak v případě geminálního, tak i v případě negeminálního uspořádání způsobuje substituce $-\text{NH}_2$ skupin skupinami $-\text{N}(\text{PCl}_3)_2$ změnu AB_2 spinového systému na spinový systém vyššího řádu AB_2X_2 . V případě zanedbání fosfor-fosforových interakcí přes více než dvě vazby (způsobujících pouze jemné štěpení základních signálů) musí spektrum geminálního derivátu nutně sestávat z dubletu pro $-\text{PCl}_2$ skupiny, tripletu tripletů pro $-\text{PX}_2$ fragment ($\text{X} = \text{N}(\text{PCl}_3)_2$) a z dubletu odpovídajícímu $-\text{PCl}_3$ skupině. Spektrum negeminálního derivátu pak bude za stejných předpokladů složeno z tripletu pro $-\text{PCl}_2$ skupinu, dubletu dubletů (resp. nepravého kvartetu) pro $-\text{PCl}_3$ a dubletu pro $-\text{PCl}_3$ skupiny. Naměřené ³¹P-NMR spektrum (AB_2C_2 spinový systém, $\delta(\text{P}_A) = -20,4$ ppm, $\delta(\text{P}_B) = -13,5$ ppm, $\delta(\text{P}_C) = 17,5$ ppm, $^2J_{\text{PAPB}}=35,5$ Hz, $^2J_{\text{PAPC}}=61,0$ Hz, $^4J_{\text{PBPC}}=4,2$ Hz, kde "A" přísluší fosforu v $-\text{PX}_2$ skupině, "B" fosforu v $-\text{PCl}_3$ skupinách a "C" fosforu v $-\text{PCl}_2$) odpovídalo geminálnímu uspořádání $-\text{N}(\text{PCl}_3)_2$ skupin na fosfazenovém skeletu a tím i nepřímo potvrzovalo geminální uskupení amidoskupin v molekule DATCCT⁹⁶. Definitivně byl tento problém vyřešen až v roce 1986 pomocí rtg. strukturní analýzy, z které jednoznačně vyplynulo, že se jedná o geminální derivát¹³³.



Obr. 12. Strukturní vzorec DATCCT.

Vlastnosti

Diamidotetrachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ je bílá, na vlhkost citlivá, krystalická látka s bodem tání¹¹⁴ 163-165 °C. Z rtg. strukturní analýzy je patrné, že exocyklická vazba P-N je významně kratší než vazba endocyklická (tento fakt je v souladu s poznatky získanými o jiných derivátech). Cyklus P_3N_3 je neplanární, atom fosforu nesoucí amidoskupiny je 13 pm nad rovinou cyklu. Ve struktuře DATCCT jsou patrné četné intermolekulární vodíkové interakce, na nichž se účastní všechny vodíky amidoskupin.

^{31}P -NMR spektrum³⁹(AB_2 spinový systém, dublet $\delta(PCI_2) = 20,9$ ppm, triplet $\delta(P(NH_2)_2) = 10,7$ ppm, $^2J_{pp} = 48,6$ Hz) steně jako IR³⁹ (440 m, 527 st, 585 st, 616 m, 657 m, 731 w, 822 m, 854 w, 865 w, 959 mb, 1025 mb, 1050 sh, 1148 m, 1170 st, 1194 vst, 1219 vst, 1239 vst, 1533 sh, 1557 sh, 1564 m, 3272 sh, 3286 st, 3323 st, 3375 st, 3436 st, 3442 sh, 3450 m, 3474 w) a RA spektrum³⁹ (150 w, 166 st, 185 w, 197 w, 216 vw, 224 w, 238 sh, 326 w, 342 vst, 442 m, 543 w, 557 sh, 652 w, 728 st, 847 vw, 860 vw, 924 w, 958 vw, 968 vw, 1233 vw, 1246 vw, 3255wb, 3318 w, 3361 vw, 3366 vw) jsou v souladu s rtg. výsledky. Podrobná analýza vibračních spekter dosud nebyla provedena.

Příprava

Poprvé připravil DATCCT H. N. Stokes reakcí roztoku HCCT v diethyletheru s 10% vodným roztokem amoniaku⁵⁰. A. M. Ficquelmontové, H. Moureovi¹¹⁵ a R. A. Shawovi¹¹⁶ se podařilo jeho syntézu (s cca 35% výtěžkem) realizovat působením plynného amoniaku na benzenový roztok HCCT¹¹⁵.

DATCCT lze získat reakcí kapalného amoniaku s roztokem HCCT v diethyletheru v uzavřeném systému, popř. je možno suchý amoniak do roztoku HCCT zavádět. Průběh reakce je v obou případech mírně exotermní.

Reaktivita

Přítomnost dvou amidoskupin na fosfazenovém skeletu se projeví zvýšenou reaktivitou ve srovnání s MAPCCT a tedy i ve větší náchylnosti DATCCT k polymeračním reakcím, neboť v molekule jsou přítomny dvě skupiny schopné kondenzace. Značná deformace kruhu a tím i jeho nižší stabilita ve srovnání s HCCT s následkem snadné destrukce P_3N_3 skeletu je dalším důvodem tendence tvorby polymerních sloučenin.

Obecně však platí o reaktivitě DATCCT to, co bylo řečeno v kapitole 3.3.1. o reaktivitě MAPCCT.

3.4. N-sulfinylamidohalogeno-cyklo-trifosfazený $P_3N_3Cl_x(NH_2)_y(NSO)_{6-x-y}$

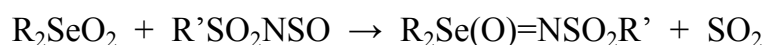
N-sulfinylamidohalogeno-cyklo-trifosfazený, resp. N-sulfinylhalogeno-cyklo-trifosfazený, lze připravit reakcí amidohalogeno-cyklo-trifosfazenů s chloridem thionylu. Při reakci je $-NH_2$ skupina nahrazena skupinou $-NSO$ za současného vzniku chlorovodíku.

J. Břínek³⁹ zaznamenal existenci celkem čtyř N-sulfinylchloro-cyklo-trifosfazenových sloučenin, z nichž pomocí rtg. jednoznačně identifikoval N-sulfinylpentachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_5NSO$ a N-sulfinylmonoamidotetrachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_4NH_2NSO$. Na základě studie ^{31}P -NMR spekter produktů reakce DATCCT s dichloridem karbonylu, která probíhá obdobným způsobem jako reakce DATCCT s chloridem thionylu, byl identifikován i di-N-sulfinyltetrachloro-cyklo-trifosfazen $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$. Přítomnost tohoto derivátu v reakční směsi byla potvrzena i MS spektroskopii, ale izolovat se ho zatím nepodařilo. Poslední z $-NSO$ derivátů je sloučenina obsahující ve své molekule dva fosfazenové cykly spojené $-NSN-$ můstkem. Tuto sloučeninu se mimo ^{31}P -NMR spektroskopie nepodařilo žádnou jinou dostupnou metodou identifikovat a její strukturní vzorec byl navržen pouze na základě analýzy ^{31}P -NMR spektra reakční směsi.

N-sulfinylhalogeno-cyklo-trifosfazenové sloučeniny jsou extrémně citlivé na působení vzdušné vlhkosti díky přítomnosti vysoce reaktivní $-NSO$ skupiny. Hydrolýzou vznikají amidohalogeno-cyklo-trifosfazenové deriváty. Rovněž (obdobně jako amidohalogeno-cyklo-trifosfazenové sloučeniny) velice snadno kondenzují za vzniku oligomerních produktů³⁹. Reaktivita cyklotrifosfazenových sloučenin obsahujících $-NSO$ skupinu nebyla doposud podrobněji zkoumána.

Známé jsou reakce $-NSO$ skupiny z oblasti chemie sloučenin thiazenových¹¹⁷, z chemie derivátů sulfonových kyselin¹¹⁸ a dialkylesterů fosforečných kyselin¹¹⁹. Sloučeniny obsahující N-sulfinylovou skupinu ochotně reagují s nukleofily. Příkladem může být reakce¹²⁰ dialkylesteru kyseliny N-sulfinylamidofosforečné s 1,3-butadienem a jeho deriváty^{121,122}. Při reakci probíhající podle Diels-Alderova mechanismu vznikají šestičlenné heterocyklické sloučeniny obsahující ve svém cyklu atom síry a dusíku pocházející z původní $-NSO$ skupiny.

Reakcí $-NSO$ derivátů arylsulfonových kyselin s diarylselenony R_2SeO_2 dochází ke vzniku sloučenin obsahujících vazbu Se-N za současného odštěpení SO_2 ^{123,124}.



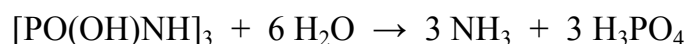
Vznikající diaryl(N-arylsulfonyl)monoiminoselenony jsou bílé krystalické látky stabilní vůči působení vzdušné vlhkosti.

3.5. Bicyklické halogeno-cyklo-trifosfazený s můstkem P-O-P

První sloučenina, $(P_3N_3Ph_5)_2O$, v níž jsou dva trimerní fosfazenové cykly spojeny P-O-P můstkem, byla připravena hydrolýzou pentafenylmonochloro-cyklo-trifosfazenu $P_3N_3Ph_5Cl$ (vazba fosfor – aryl je na rozdíl od P-Cl vazby vůči hydrolýze inertní)¹²⁵. ^{31}P -NMR spektrum $(P_3N_3Ph_5)_2O$ je vyššího řádu ($A_2BB'A_2$ spinový systém, $\delta(PPh_2) = 15,4$ ppm, $\delta(PPhO) = 10,1$ ppm, $^2J_{PNP} = 11,4$ Hz, $^2J_{POP} = 37,9$ Hz, $^4J_{PNPOP} = 0,2$ Hz)¹²⁶.

Většina prací pojednávajících o bicyklických halogeno-cyklo-trifosfazenových sloučeninách s můstkem P-O-P je zaměřena na studium hydrolyzy HCCT. Hydrolyze přednostně podléhají exocyklické P-Cl vazby.

První studie hydrolyzy HCCT provedl na konci minulého století H. N. Stokes⁵⁰, později se této problematice věnovaly i další práce^{56,127-130}, ve kterých se autoři vesměs shodli na průběhu hydrolyzy HCCT podle následujícího schématu:



Rozvoj spektrálních technik, především ³¹P-NMR a MS spektroskopie, umožnil podrobněji sledovat a identifikovat i produkty vznikající v počáteční fázi hydrolyzy¹³¹. Kromě monomerních produktů hydrolyzy (z nichž již některé byly popsány dříve ve formě solí¹³²⁻¹³⁴) byl pozorován vznik kyslíkovým můstkem spojených cyklů $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{OCl}_5\text{N}_3\text{P}_3$ a $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}_3$, jejichž vznik je připisován kondenzaci dvou cyklů za vyloučení chlorovodíku³⁹.

Na NMR přístrojích s nižší rozlišovací schopností lze v ³¹P-NMR spektrech těchto sloučenin nalézt signály typické pro A_2X spinové systémy s dublety v nižším a s triplety ve vyšším magnetickém poli (pro $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OH})\text{O}(\text{OH})\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}_3$ je hodnota pro dublet $\delta(\text{PCl}_2) = 21,7$ ppm a triplet $\delta(\text{P}(\text{OH})\text{O}) = 3,2$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 65,5$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 8,0$ Hz; pro $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{OCl}_5\text{N}_3\text{P}_3$ $\delta(\text{PCl}_2) = 22,7$ ppm a triplet $\delta(\text{PClO}) = 15,0$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 62,3$ Hz).

Vznik $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{OCl}_5\text{N}_3\text{P}_3$ byl pozorován i při reakci HCCT se sodnou solí uracilu¹³⁵. K jeho vzniku došlo reakcí s vodou, která byla do systému vnesena nesusušenými reagenty. ³¹P-NMR spektrum $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{OCl}_5\text{N}_3\text{P}_3$ publikované v této práci odpovídá $\text{A}_2\text{A}_2'\text{XX}'$ spinovému systému vyššího řádu tvořeného multiplety při 21,5 ppm a 2,3 ppm (multiplet při 21,5 ppm tvoří signál dubletu, multiplet při 2,3 ppm signál tripletu; signály jsou rozštěpeny vlivem interakce dvou atomů fosforu přes více než dvě vazby).

3.6. Oxid siřičitý

Se silnými Lewisovými kyselinami tvoří oxid siřičitý DA-komplexy (adukty)¹³⁶. Příkladem mohou být solváty s AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SnBr_4 , ZrCl_4 a SbF_5 . Např. s SbF_5 se tvoří solvát $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$ stálý za laboratorní teploty, který je dosud jediným známým příkladem molekuly SO_2 koordinované pouze přes kyslík. S AlCl_3 pak v závislosti na teplotě tvoří řadu aduktů: $\text{AlCl}_3 \cdot 12\text{SO}_2$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{SO}_2$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ a $\text{AlCl}_3 \cdot 0,5\text{SO}_2$.

Významná je rovněž schopnost tvořit solváty s organickými sloučeninami nesoucími ve své molekule atom dusíku, konkrétně s alifatickými a aromatickými aminy a s dusíkatými heterocyklickými sloučeninami.

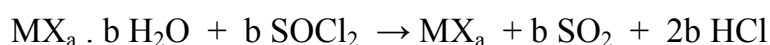
Teplota tání oxidu siřičitého je $-75,7$ °C, teplota varu $-10,0$ °C, při 25 °C a za atmosférického tlaku má hustotu $\rho = 2,67 \cdot 10^{-3}$ g.cm⁻³.

Kapalný oxid siřičitý se svými vlastnostmi podobá takovým rozpouštědlům, jakými jsou např. voda či kapalný amoniak, na rozdíl od nich je však rozpouštědlem aprotickým – z toho důvodu je velmi vhodným rozpouštědlem pro $^1\text{H-NMR}$. Rozpouští širokou škálu anorganických i organických sloučenin, často za tvorby solvátů. Je vhodným rozpouštědlem při syntézách látek citlivých na vlhkost¹³⁶.

Obecně můžeme říci, že sloučeniny kovalentního charakteru jsou v SO_2 dobře rozpustné. Jde o halogeny a směsné halogeny, SOX_2 , PCl_3 , POCl_3 , BCl_3 , AsCl_3 a CS_2 , které jsou rozpustné neomezeně, dobře rozpustné jsou organické aminy, ethery, estery, alkoholy, merkaptany a kyseliny, rovněž některé soli, jako halogenidy tetramethylamonné a jodidy alkalických kovů. Omezeně rozpustná je v kapalném SO_2 většina uni-univalentních solí.

3.7. Chlorid thionylu

Chlorid thionylu byl prvním připraveným thionylhalogenidem¹³⁷, čistý byl poprvé získán Schiffem¹³⁷. Je výborným chloračním a oxidačním činidlem významným nejen v laboratorní, ale především v technické praxi. Často se využívá jeho velké afinity k vodě při dehydrataci snadno se hydrolyzujících halogenidů kovů:



Chlorid thionylu je bezbarvá těkavá kapalina s charakteristickým zápachem silně lámající světlo. Taje při $-104,5 \text{ }^\circ\text{C}$, bod varu za atmosférického tlaku je cca $76 \text{ }^\circ\text{C}$ (jsou uváděny hodnoty v intervalu $75,5 - 79 \text{ }^\circ\text{C}$). Nad teplotou varu se chlorid thionylu rozkládá na S_2Cl_2 , SO_2 a Cl_2 .

Chlorid thionylu se dobře rozpouští ve většině organických i aprotických anorganických rozpouštědlech. Je sám používán jako aprotické ionizující rozpouštědlo (obdobně jako oxid siřičitý – viz. 3.6.2.) schopné autoionizace ve smyslu rovnice:



Anorganické soli jsou v chloridu thionylu většinou málo nebo zcela nepatrně rozpustné, kovalentní organické i anorganické sloučeniny jsou vesměs rozpustné dobře. Nepatrně rozpustné jsou např. NH_4Cl , HCl , SO_2 , poněkud lépe se rozpouští AlCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , SCl_2 , S_2Cl_2 , S , výborně se rozpouštějí např. aminy, pyridin, chinolin, aceton.

Chlorid thionylu lze připravit chlorací oxidu siřičitého chloridem fosforečným, popř. chlorací jinými chloridy (BCl_3 , VCl_4 , WCl_6). V průmyslovém měřítku se vyrábí reakcí oxidu sírového s dichlorsulfanem.

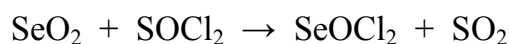
Z hlediska Lewisovy teorie se SOCl_2 chová jako amfoter. Jeho nukleofilita je nízká, proto je známo málo termicky stabilních sloučenin, v nichž SOCl_2 vystupuje jako donor. Vazba na elektrofilní centrum se realizuje přes atom kyslíku. Pokud chlorid thionylu vystupuje jako Lewisova kyselina, je nukleofilním centrem atom síry. Příkladem sloučenin tohoto typu mohou být adukty $\text{SOCl}_2 \cdot n\text{B}$ (pro $\text{B} =$ triethylamin je $n = 1$, pro $\text{B} =$ pyridin, β - nebo γ -pikolin, chinolin, isochinolin a piperidin je $n = 2$).

3.8. Chlorid seleninylu

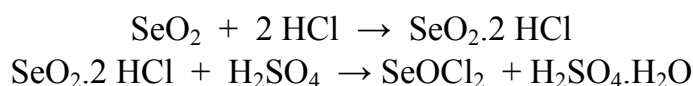
Chlorid seleninylu je bezbarvá, těžká ($\rho = 2,445 \text{ g.cm}^{-3}$) na vzduchu dýmající kapalina s teplotou tání $10,9 \text{ }^\circ\text{C}$ a s bodem varu $177,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹³⁸. Chloridu seleninylu se používá jako rozpouštědla s vysokou hodnotou relativní permitivity (46,2 při $20 \text{ }^\circ\text{C}$) a dipólového momentu ($8,72 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ v benzenu) a s poměrně vysokou měrnou elektrickou vodivostí ($2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) způsobenou vnitřní ionizací spojenou s přenosem chloridového iontu:



Chlorid seleninylu je možno připravit reakcí oxidu seleničitého s chloridem seleničitým nebo s chloridem thionylu¹³⁹:



Využit lze i reakce oxidu seleničitého s chlorovodíkem, při níž se primárně tvoří adukt $\text{SeO}_2 \cdot 2 \text{ HCl}$, který se dehydratuje koncentrovanou kyselinou sírovou¹³⁹:



Významnou oblastí chemie chloridu seleninylu jsou reakce vedoucí k tvorbě aduktů v nichž dochází ke koordinaci přes volné elektronové páry atomu kyslíku¹⁴⁰. Přestože např. 1,4-selenoxan $\text{C}_4\text{H}_8\text{OSe}$ preferuje koordinaci spíše přes atom selenu než kyslíku (zvláště v případě halogenidů kovů), nejsou u chloridu seleninylu známy žádné případy, kdy by se prostřednictvím volného elektronového páru na atomu selenu realizovala kovalentní vazba. Chlorid seleninylu vystupuje jako Lewisova base pouze v případech, kdy se koordinace uskutečňuje přes atom kyslíku. Příkladem takových sloučenin jsou např. $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ a $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{SeOCl}_2$. V přítomnosti silné Lewisovy base dochází k tvorbě DA-komplexů ve kterých jako akceptor vystupuje atom selenu a chlorid seleninylu tedy vystupuje jako Lewisova kyselina. Příkladem jsou adukty typu $\text{SeOCl}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ a $[\text{SeOCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$ ¹⁴⁰.

3.9. Porovnání acidobazických vlastností SOCl_2 a SeOCl_2

Zatímco chlorid thionylu je z hlediska Lewisovy teorie typickou kyselinou, acidobazické chování chloridu seleninylu je značně nevyhraněné a v závislosti na podmínkách může vystupovat jako Lewisova kyselina i jako Lewisova base.

V případě chloridu thionylu jsou známy doposud pouze dva adukty, v nichž chlorid thionylu zastává roli Lewisovy base s donorovým atomem kyslíku $2 \text{ AlCl}_3 \cdot \text{SOCl}_2$ a $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SOCl}_2$. Schopnost kyslíkového atomu poskytnout elektrony

elektropozitivnějším partnerům je velmi nízká. Běžně vystupuje chlorid thionylu jako Lewisova kyselina s elektrofilním atomem síry.

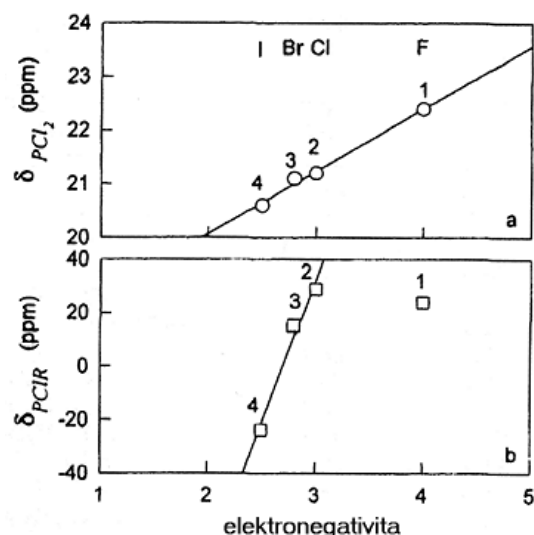
Chlorid seleninylu je Lewisovým amfolytem. Vůči silným Lewisovým bazím vystupuje jako Lewisova kyselina, kyselým (elektrofilním) centrem v molekule je atom selenu, který je schopen reagovat s volnými elektronovými páry baze za vzniku DA-komplexu typu $D.SeOCl_2$. V reakcích s halogenidy elektropozitivnějších prvků 13.-15. grupy periodického systému tvoří chlorid seleninylu DA-komplexy $Cl_2SeO.A$ a vystupuje v nich jako Lewisova baza s donorovým atomem kyslíku.

3.10. Využití ^{31}P -NMR spektroskopie při analýze cyklotrifosfazenů

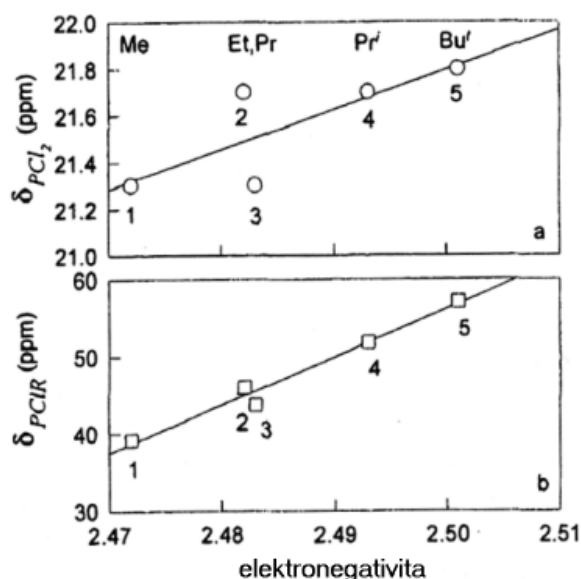
^{31}P -NMR spektroskopie je cenným nástrojem v oblasti fosfazenové chemie, především při analýze směsí fosfazenů¹⁴¹. NMR spektra v sobě nesou informace o jejich struktuře a rozdělení elektronů mezi atomem fosforu a na něm vázaným substituentem. Vliv substituentu na chemický posun fosforu je komplikovaný a závisí nejen na jeho elektronegativitě a geometrii, ale i na obsazení p a d orbitalů fosforu. V rámci chemicky si blízkých, resp. podobných, látek lze nalézt souvislosti a trendy, které je pak možno využít k identifikaci látek i ve spektrech složitějších směsí.

Stínění jádra fosforu není obvykle vázáno pouze přímo na elektronegativní prvek (substituent). Přítomnost takového substituentu má vliv na přerozdělení elektronové hustoty po celém fosfazenovém skeletu. Hustota náboje na okolních atomech fosforu předurčuje rezonanční frekvenci pro substituovaný atom fosforu. Porovnáním vztahu mezi posunem halogeno-cyklo-trifosfazenů (obr. 13.), zjistíme, že hodnoty $\delta(PCl_2)$ a $\delta(PCIR)$ rostou úměrně s rostoucí elektronegativitou substituentu (v tomto případě atomem halogenu v monofenylhalogenotetrachloro-cyklo-trifosfazenů). Největší chemický posun (největší stínění) lze pozorovat v případě substituce atomem fluoru (s výjimkou $\delta(PFR)$), dále stínění klesá v řadě Cl, Br a I. Obdobně je tomu i v případě monoalkylpentachloro-cyklo-trifosfazenů (obr. 14.) a alkylamidopentachloro-cyklo-trifosfazenů (obr. 15.). Pokud jsou substituenty zcela odlišného typu, výsledek není v souladu s výše uvedenými závěry (chemický posun není v takovém případě funkcí elektronegativity).

Rostoucí počet substituentů přitahujících elektrony vede k posunu k vyšší intenzitě pole ($\delta(PCl_2) > \delta(PCIR) > \delta(PR_2)$). Naopak rostoucí počet elektrondonorních skupin má za následek posun signálu směrem k nižší intenzitě magnetického pole



Obr. 13. Vztah mezi chemickým posunem fenylhalogeno-cyklo-trifosfazenů a elektronegativitou halogenů. (1) $gem-N_3P_3Cl_4(Ph)F$; (2) $gem-N_3P_3Cl_4(Ph)Cl$; (3) $gem-N_3P_3Cl_4(Ph)Br$; (4) $gem-N_3P_3Cl_4(Ph)I$.

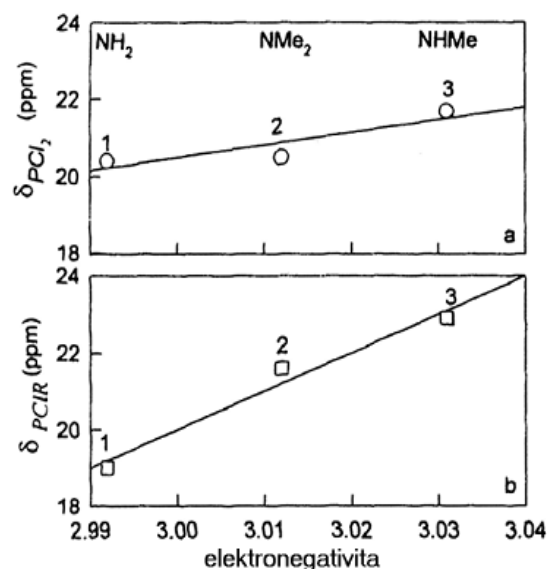


Obr. 14. Vztah mezi chemickým posunem monoalkylpentachloro-cyklo-trifosfazenů a elektronegativitou alkylů. (1) $N_3P_3Cl_5(Me)$; (2) $N_3P_3Cl_5(Et)$; (3) $N_3P_3Cl_5(Pr)$; (4) $N_3P_3Cl_5(iPr)$; (5) $N_3P_3Cl_5(tBu)$.

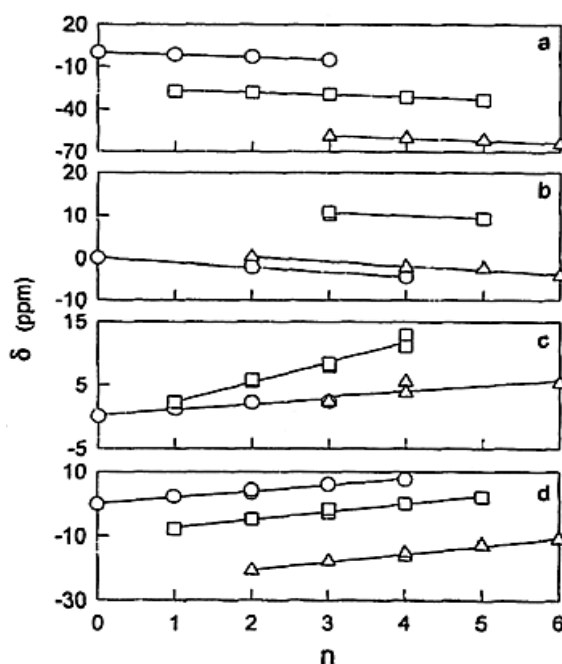
($\delta(PCl_2) < \delta(PCIR) < \delta(PR_2)$) s výjimkou substituentů Ph, NC_2H_4 a NMe_2 (pro ně je $\delta(PCIR) > \delta(PR_2) > \delta(PCl_2)$).

Souvislost mezi ^{31}P chemickým posunem a stupněm substituce cyklofosfazenů (substituenty Br, Ph, NMe_2 a OC_6H_5) je patrná z obrázku 16. Tři typy ($\delta(PCl_2)$, $\delta(PCIR)$ a $\delta(PR_2)$) ^{31}P chemických posunů jsou úměrné stupni substituce n . Lineární závislosti mají téměř shodné směrnice a je možno je vyjádřit rovnicemi přímek. Směrnice přímek pro substituenty OC_6H_5 a NMe_2 jsou kladné, pro substituenty Br a Ph záporné. Pokud je hodnota směrnice kladná, je elektronegativita substituentu větší než elektronegativita chloru, v opačném případě je směrnice záporná. Přítomnost elektrondonorního substituentu, jehož elektronegativita je nižší než elektronegativita chloru způsobí snížení elektronové hustoty na atomu fosforu nesoucím tento substituent (sníží stínění) a naopak zvýšení elektronové hustoty na zbývajících dvou atomech fosforu.

Vztah mezi chemickým posunem a typem substituentu zkoumal na alkyl- a aryl-halogeno-cyklo-trifosfazenech P. J. Harris¹⁴¹ a vyhodnotil parciální příspěvky alkylových skupin ke skutečnému chemickému posunu:



Obr. 15. Vztah mezi chemickým posunem alkylamidopentachloro-cyklo-trifosfazenů a elektronegativitou alkylamidů. (1) $N_3P_3Cl_5(NH_2)$; (2) $N_3P_3Cl_5(NHMe)$; (3) $N_3P_3Cl_5(NMe_2)$.



Obr. 16. Vztah mezi chemickým posunem a stupněm substituce. (O) $\delta(PCl_2)$; (□) $\delta(PCIR)$; (Δ) $\delta(PR_2)$. (a) $N_3P_3Cl_{6-n}Br_n$; (b) $N_3P_3Cl_{6-n}Ph_n$; (c) $N_3P_3Cl_{6-n}(NMe_2)_n$; (d) $N_3P_3Cl_{6-n}(OC_6H_5)_n$.

$$\delta_{\text{real}} = \delta_{\text{parc. alkyl}} \times n_{\text{bulk c.}} + \delta_{\text{parc. halogen}}$$

kde $\delta_{\text{parc. alkyl}}$ je parciální příspěvek alkylu k výslednému chemickému posunu, $n_{\text{bulk c.}}$ je empiricky zvolený koeficient a $\delta_{\text{parc. halogen}}$ je parciální příspěvek halogenů. Uvedenou rovnici bylo možno aplikovat pouze na výpočet chemického posunu pro případ prvního a druhého stupně substituce. Poněkud obecnější vztahy formulovali H. S. Wu a S. S. Meng¹⁴¹. V uvedené studii tabelovali parciální chemické posuny (PCS) PCS_{Cl} a PCS_{R} :

$$\delta_{\text{PCl}_2} = 2\text{PCS}_{\text{Cl}}$$

$$\delta_{\text{PR}_2} = 2\text{PCS}_{\text{R}}$$

V závislosti na elektronegivitě substituentu se zvolí odpovídající vztah podle uvedených podmínek:

- Elektronegativita substituentu (e) je nižší než elektronegativita chloru (např. Br, alkyl):

$$\delta_{\text{PCIR}} = 2\text{PCS}_{\text{Cl}} (e_{\text{Cl}}/e_{\text{R}})^3 + \text{PCS}_{\text{R}}$$

- Substituent má přibližně stejnou elektronegativitu jako chlor (např. amidoderiváty):

$$\delta_{\text{PCIR}} = 1,35 (\text{PCS}_{\text{Cl}} + \text{PCS}_{\text{R}})$$

- Elektronegativita substituentu je vyšší než elektronegativita chloru (např. alkoxy, aryloxy):

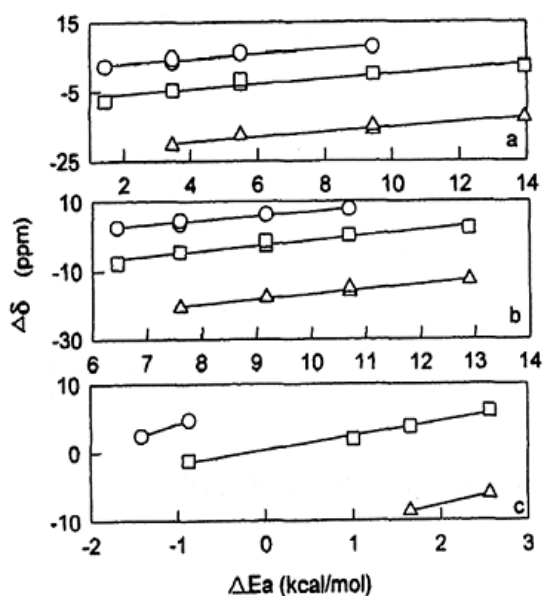
$$\delta_{\text{PCIR}} = \text{PCS}_{\text{Cl}} (e_{\text{Cl}}/e_{\text{R}})^{3/2} + \text{PCS}_{\text{R}}$$

Všechny hodnoty chemických posunů jsou vztaženy k hodnotě posunu 85% vodného roztoku kyseliny fosforečné. Maximální chyba chemického posunu vypočteného uvedeným způsobem je 15%. Regresní faktory závislostí jsou větší než 0,98.

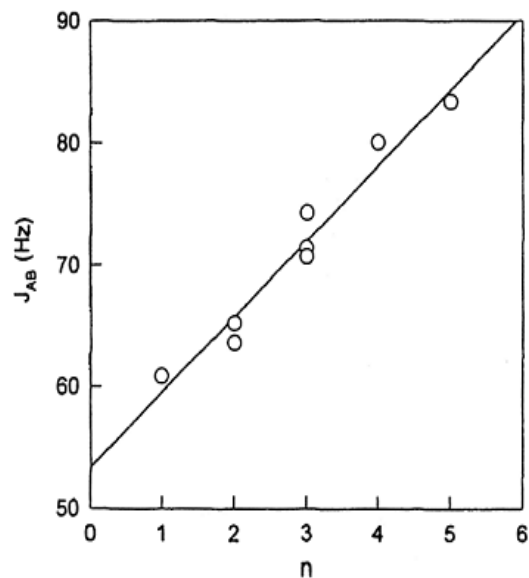
Na obrázku 17 je uveden příklad závislosti rozdílů tří typů (δ_{PCl_2} , δ_{PCIR} a δ_{PR_2}) chemického posunu na rozdílů aktivačních energií E_a ($\Delta E_a = E_{a,i} - E_{a,i-1}$). Směrnice těchto tří závislostí jsou vždy pro určitou reakci stejné: 0,70 pro reakci $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ s $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ v dichlormethanu, 1,4 pro reakci $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ s $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ v chlorbenzenu a 2,1 pro reakci $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ s HOCH_2CF_3 v chlorbenzenu.

Na dalším obrázku (obr. 18.) je znázorněna závislost mezi interakční konstantou a stupněm substituce pro $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$. Většina cyklotrifosfazenů má ve své molekule pouze dva typy odlišně substituovaných atomů fosforu a spektra jsou tak typu AB_2 , resp. AX_2 . Spektra typu ABC , ABX a AMX nejsou příliš běžná, proto je uveden pouze tento jednoduchý případ.

Interakční konstanta je úměrná stupni substituce, pokud je hodnota směrnice závislosti kladná, je elektronegativita substituentu větší, než elektronegativita chloru (fluor, alkoxykupina) a v opačném případě je elektronegativita substituentu nižší.



Obr. 17. Vztahy mezi rozdíly chemických posunů a rozdíly aktivačních energií. (O) $\delta(\text{PCl}_2)$; (□) $\delta(\text{PClR})$; (Δ) $\delta(\text{PR}_2)$. (a) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6=5,9\text{mmol}$, $\text{HOCH}_2\text{CF}_3=70\text{mmol}$, $\text{NaOH}=75\text{mmol}$, $\text{H}_2\text{O}=20\text{ml}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}=50\text{ml}$; (b) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6=5,9\text{mmol}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}=70\text{mmol}$, $\text{NaOH}=75\text{mmol}$, $\text{H}_2\text{O}=20\text{ml}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2=50\text{ml}$; (c) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6=5,9\text{mmol}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}=70\text{mmol}$, $\text{NaOH}=75\text{mmol}$, $\text{H}_2\text{O}=20\text{ml}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}=50\text{ml}$.



Obr. 18. Vztah mezi štěpící konstantou a stupněm substituce n pro $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{OC}_6\text{H}_5)_n$.

4. Experimentální část

4.1. Pracovní a experimentální technika

Vysoká citlivost výchozích látek a produktů vůči vzdušné vlhkosti vyžadovala veškerou manipulaci v inertní atmosféře suchého vzduchu, použití Schlenkových nádobek s teflonovými ventily, případně skleněnými kohouty a využití vakuové linky z nerezové poniklované oceli. Manipulace s rozpouštědly byla prováděna pod ochrannou atmosférou, nádoby, v nichž byly realizovány reakce, byly zbaveny vlhkosti vyhříváním proudem horkého vzduchu (120° C).

Spojky vakuové linky byly z nerezové oceli a trubiček o přesném vnějším průměru 8 mm a délce cca 30 mm ze skloviny Simax. Vakuové spojky byly opatřeny konickým teflonovým těsněním.

Vzduch, příp. dusík, z tlakových zásobních lahví používaný jako ochranná, atmosféra byl dosušován průchodem přes sušicí věž s molekulovým sítem 4Å (porosita 400 pm), regenerovaným několikahodinovým zahříváním na 320 až 360° C v dynamickém vakuu.

Vakuum bylo generováno jednostupňovou olejovou vývěvou DS 2 (olej R2).

4.2. Fyzikálně – chemické metody

Nukleární magnetická resonance

Spektra ^{31}P - a ^{77}Se -NMR byla měřena na FT NMR spektrometru Bruker Avance DRX 500 při 202,460 MHz pro ^{31}P , 95,363 MHz pro ^{77}Se . Orientační měření byla prováděna na spektrometru Bruker AM 300. Chemické posuny jsou udávány vůči externímu standardu, kterým byl 85% roztoku kyseliny fosforečné, v případě měření ^{77}Se -NMR byl standardem chlorid seleninylu.

Vzorky byly pod ochrannou atmosférou plněny do Simaxových trubic o přesném vnějším průměru 4 mm a vkládány do originálních kyvet firmy Wilmad o přesném průměru 5 mm. Pro stabilizaci měření bylo do kyvety přidáváno deuterované rozpouštědlo.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Bruker IFS 28 (MIR oblast 4000 – 400 cm^{-1} , rozlišení 2 cm^{-1}). Pevné vzorky byly rozetřeny ve Schlenkově nádobě a suspendovány v nujolu přímo mezi okénky rozebíratelné KBr kyvety. Okénka byla vždy před použitím vyhřáta v sušárně na cca 60 °C .

Ramanova spektroskopie

RA spektra byla měřena na spektrometru firmy Bruker IFS 55 Equinox s Ramanovým nástavcem FRA 106/S s Nd:YAG laserem ($\lambda = 1064$ nm, $W = 500$ mW) jako zdrojem budícího záření. Vzorky byly plněny do skleněných kyvet z nefluoreskujícího skla o průměru 4 mm, resp. 8 mm, nebo byly měřeny přímo v Schlenkových nádobách.

Rentgenová strukturní analýza

Rentgenografická měření byla prováděna na čtyřkruhovém difraktometru KM – 4 s κ -geometrií firmy Kuma. Měření byla prováděna za nízkých teplot dosahovaných upraveným nízkoteplotním zařízením firmy Nonius.

Diferenční scanovací kalorimetrie

Záznamy diferenční scanovací kalorimetrie (DSC) byly pořizovány na přístroji firmy Perkin-Elmer typu Pyris 1.

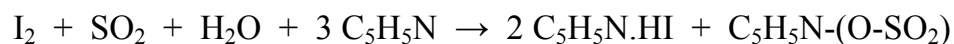
Stanovení teploty tání

Teploty tání látek byly stanovovány v zatavených skleněných kapilárách na elektrickém bodotávku firmy Boëtius. Rychlost ohřevu vzorku byla 4 °C/min.

4.3. Analytické metody

Stanovení vody

Malá množství vody v rozpouštědlech byla stanovována titrací tzv. Fischerovou metodou, jejíž podstatu vystihuje následující rovnice:



Stanovení byla prováděna na přístroji Autoburette ABU 11 s mezí stanovitelnosti 10^{-5} ml vody / ml rozpouštědla.

4.4. Příprava rozpouštědel

Dichlormethan

Dichlormethan byl nejdříve protřepán s koncentrovanou kyselinou sírovou, po jejím oddělení promyt postupně destilovanou vodou, 5% roztokem hydrogenuhličitanu sodného a roztokem hydroxidu sodného, následně opět protřepán s destilovanou vodou a předsušen chloridem vápenatým. Takto upravený dichlormethan byl destilován ze suspenze s oxidem fosforečným. Předestilovaný se uchovává nad aktivovaným molekulovým sítem 4Å.

Tetrachlormethan

Tetrachlormethan byl nejdříve třepán s nasyceným vodným roztokem hydroxidu draselného a ponechán delší dobu stát. Poté byl promyt destilovanou vodou a po oddělení vodné vrstvy byl postup ještě jednou opakován. Následovalo protřepávání s koncentrovanou kyselinou sírovou (dokud bylo pozorovatelné její zbarvení) a promytí destilovanou vodou. K předsušení byl použit chlorid vápenatý, resp. síran hořečnatý, a k dosušení oxid fosforečný. Ze vzniklé suspenze byl tetrachlormethan předestilován nad aktivované molekulové síto 4Å, nad nímž byl uchováván.

Acetonitril

Po dobu jedné hodiny byl acetonitril vařen pod zpětným chladičem s chloridem hlinitým (15 g/l acetonitrilu) a předestilován. Stejný postup byl opakován s manganistanem draselným (15 minut, 10 g/l rozpouštědla), uhličitanem lithným (15 minut, 10 g/l), hydrogensíranem draselným (1 hodina, 15 g/l), hydridem vápenatým (1 hodina, 2 g/l) a na závěr s oxidem fosforečným (30 minut, 1g/l). Po závěrečné destilaci byl uchováván nad aktivovaným molekulovým sítem 3Å.

Diethylether

Diethylether byl nejprve ponechán týden v kontaktu s hydroxidem draselným, poté slit a tři dny uchováván nad sodíkovým drátem. Znovu byl slit na čistý sodík a benzofenon a zahříván pod zpětným chladičem na vodní lázni do vzniku modrého zbarvení. Nakonec byl předestilován do zásobní baňky s aktivním molekulovým sítem 3Å.

Alkany

n-pentan, n-hexan a n-heptan byly nejprve čištěny protřepáváním s kyselinou sírovou, zneutralizovány pomocí roztoků uhličitanu sodného, resp. draselného, a promyty destilovanou vodou. Po deseti minutách třepání s bezvodým chloridem vápenatým byly zfiltrány. Následovala destilace a dosušení sodíkovým drátem. Uchovávány byly nad aktivním molekulovým sítem o porozitě 4Å.

Benzen

Benzen byl ponechán několik dní v kontaktu se sodíkem, poté byl slit nad čistý sodík a predestilován. Uchován byl nad aktivním molekulovým sítem nebo sodíkovým drátem.

Oxid siřičitý

Oxid siřičitý z tlakové láhve byl nakondenzován na oxid fosforečný a směs byla ponechána několik dní stát. Vysušený oxid siřičitý byl predestilován do silnostěnných ampulí, v nichž byl uchováván.

4.5. Příprava reagentů

Amoniak

Plynný amoniak byl získáván z komerčně dostupných tlakových lahví. Pro eliminaci vlhkosti byl veden přes soustavu trubic plněných nejdříve hydroxidem sodným a následně sodíkovým drátem.

Chlorovodík

Plynný chlorovodík byl připravován reakcí chloridu sodného s koncentrovanou kyselinou sírovou, předsušen vedením přes trubici s bezvodým chloridem vápenatým a poté dosušen oxidem fosforečným.

Chlor

Plynný chlor z tlakové lahve byl sušen vedením přes trubice plněné chloridem vápenatým a oxidem fosforečným.

Chlorid seleninylu

Chlorid seleninylu byl připravován reakcí chloridu thionylu s mírným přebytkem oxidu seleničitého. Dělicí nálevkou byla k oxidu seleničitému přidána postupně při teplotě 50 – 60 °C jedna třetina z celkového množství chloridu thionylu a teplota byla zvýšena na 80 °C a udržována až do rozpuštění veškerého oxidu seleničitého. Po té byl roztok ochlazen na 50 - 60 °C a byl k němu přidán zbylý chlorid thionylu. Vzniklá hnědá kapalina byla zahřívána k mírnému varu po dobu 4 hodin. Po ochlazení byl do světlehnědé reakční směsi zaváděn plynný chlor až do dosažení světla žlutého zbarvení. Chlorid seleninylu byl ze směsi za sníženého tlaku oddestilován (t.v. 38 °C při 5 Pa).

Dlouhodobým skladováním dochází k hnědnutí původně světla žlutého chloridu seleninylu. Jeho regenerace byla provedena probubláváním suchým plynným chlorem a následnou destilací z oxidu seleničitého. Takto získaný chlorid seleninylu byl téměř bezbarvý.

Čistota preparátu byla kontrolována Ramanovou a ^{77}Se -NMR spektroskopii.

Chlorid thionylu

Za stálého míchání byl k chloridu thionylu přidáván chinolin (10 g chinolinu na 500 g SOCl_2), přidávání chinolinu provází vývoj tepla a hnědnutí směsi. Směs byla za normálního tlaku předestilována. K destilátu byl přidán lněný olej (20 cm^3 na 500 g SOCl_2) a po půl hodině třepání byl znovu předestilován. Teplota roztoku při destilaci nesmí překročit 85 °C. Čistý chlorid thionylu je téměř bezbarvá kapalina s bodem varu 79 °C. Skladován byl ve tmě za nepřístupu vzdušné vlhkosti.

Chlorid seleničitý

Chlorid seleničitý byl připraven reakcí elementárního selenu s plynným chlorem v tetrachlormethanu. Do suspenze práškového selenu v tetrachlormethanu byl za míchání zaváděn plynný chlor, dokud neskončilo vylučování žlutého chloridu seleničitého (původní zbarvení roztoku bylo hnědé díky přítomnosti Se_2Cl_2). Surový produkt byl po odfiltrování dvakrát promyt tetrachlormethanem a zbytků rozpouštědla byl zbaven dvouhodinovým evakuováním při laboratorní teplotě.

$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$

Postup a) Hexachloro-cyklo-trifosfazen byl připravován reakcí chloridu fosforečného s chloridem amonným v sym. tetrachlorethanu. Směs byla nejprve po dobu 7 hodin zahřívána pod zpětným chladičem a poté bylo vakuově oddestilováno rozpouštědlo při teplotě asi 70 °C. Z reakční směsi, obsahující cyklické i lineární chlorofosfazený byl hexachloro-cyklo-trifosfazen (společně s menším množstvím

oktachloro-*cyklo*-tetrafosfazenu) vydestilován s vodní parou. Surový produkt byl zbaven většiny oktachloro-*cyklo*-tetrafosfazenu opakovanou rekrystalizací z n-heptanu a spektroskopické čistoty bylo dosaženo jeho vakuovou sublimací v rozmezí teplot 40 – 60 °C.

Postup b) Hexachloro-*cyklo*-trifosfazen byl izolován z komerčního preparátu firmy BASF, která obsahovala směs hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu a oktachloro-*cyklo*-tetrafosfazenu. Požadované čistoty bylo dosaženo několikanásobnou vakuovou sublimací (viz postup a).

P₃N₃Cl₅NH₂

Monoamidopentachloro-*cyklo*-trifosfazen byl připravován reakcí diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenu s plynným bezvodým chlorovodíkem v acetonitrilu. Původní preparační postup³⁹ byl v několika bodech optimalizován. 3,5 g DATCCT bylo rozpuštěno v 35 cm³ acetonitrilu a do roztoku byl zaváděn přebytek chlorovodíku tak dlouho, dokud se plyn v roztoku znatelně rozpouštěl, resp. dokud nedošlo ke kvantitavnímu vyloučení drobných jehličkovitých krystalů chloridu diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenia $[P_3N_3HCl_4(NH_2)_2]^+Cl^-$. Poté byla směs ponechána stát po dobu 48 hodin, během níž došlo při teplotě laboratoře k rozkladu chloridu diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenia na MAPCCT a nerozpustný chlorid amonný. Chlorid amonný byl odfiltrován na Schlenkově fritě, roztok byl částečně zahuštěn oddestilováním asi jedné třetiny objemu rozpouštědla a po několika hodinách byl vyloučený zbytek chloridu amonného oddělen filtrací. Rozpouštědlo bylo z filtrátu úplně oddestilováno. Získaný mikrokrytalický produkt byl čištěn vakuovou sublimací při 75 - 80 °C.

P₃N₃Cl₄(NH₂)₂

Diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen byl připravován reakcí HCCT se suchým amoniakem. Ve snaze získat produkt v co nejvyšší čistotě a pokud možno s co největším výtěžkem, byl obvyklý postup přípravy DATCCT³⁹ modifikován (v původním způsobem získaném DATCCT byl přítomen v malém množství chlorid amonný způsobující při opětovném rozpouštění DATCCT opalescenci roztoku). 5,0 g HCCT bylo rozpuštěno v 65 cm³ diethyletheru a do roztoku byl zaváděn amoniak. Reakce je mírně exotermní, teplota směsi se zvýší na asi 30 –35 °C. Ukončení reakce je indikováno snížením teploty reakční soustavy na úroveň okolí a současným vylučováním chloridu amonného. Chlorid amonný byl odfiltrován na Schlenkově fritě, roztok částečně zahuštěn odpařením diethyletheru na vodní lázni o teplotě 40 - 45 °C na asi dvě třetiny původního objemu a po několika hodinách byl vyloučený zbytek chloridu amonného oddělen filtrací. Nakonec byl zbylý diethylether zcela odpařen.

Získaný produkt byl zbaven zbytků rozpouštědla v dynamickém vakuu po dobu 1 – 2 hodin za laboratorní teploty, jeho čistota byla ověřována RA a ³¹P-NMR spektroskopii.

$P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$

N-sulfinylmonoamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazen byl připravován reakcí DATCCT s chloridem thionylu v dichlormethanu. Vzhledem k počátečním neúspěchům s izolací NATCCT bylo nutno preparační postup ve srovnání s původním³⁹ pozměnit následujícím způsobem. 0,5 g DATCCT bylo rozpuštěno v 50 cm³ dichlormethanu a ke směsi bylo přidáno 0,14 cm³ chloridu thionylu. Po několika hodinách došlo k vyloučení chloridu diamidotetrachloro-*cyklo*-trifosfazenia $[P_3N_3HCl_4(NH_2)_2]^+Cl^-$ ve formě drobných bílých jehličkovitých krystalků. Roztok byl zahuštěn na šestinu původního objemu a zfiltrován na Schlenkově fritě a uložen do mrazicího boxu při -20 °C. Po 24 – 72 hodinách se z roztoku vyloučil NATCCT ve formě bílých jehličkovitých krystalů. Ty byly od matečného roztoku odděleny dekantací a zbytků rozpouštědla byly zbaveny ve vakuu olejové vývěvy. Čistota preparátu byla ověřována RA a ³¹P-NMR spektroskopii.

 $P_3N_3Cl_5NSO$

Mono-N-sulfinylpentachloro-*cyklo*-trifosfazen byl připraven varem MAPCCT s přebytkem chloridu thionylu. 1 g $P_3N_3Cl_5NH_2$ byl rozpuštěn v 10 cm³ SOCl₂ a reakční směs byla pod zpětným chladičem přivedena k varu (cca 79 °C) za atmosférického tlaku a při této teplotě udržována po dobu 3,5 hodiny. Po té byl přebytečný chlorid thionylu vakuově oddestilován a MNPCCT byl získán ve formě světle žlutých jehlicovitých krystalků. Čistota produktu byla ověřována RA a ³¹P-NMR spektroskopii.

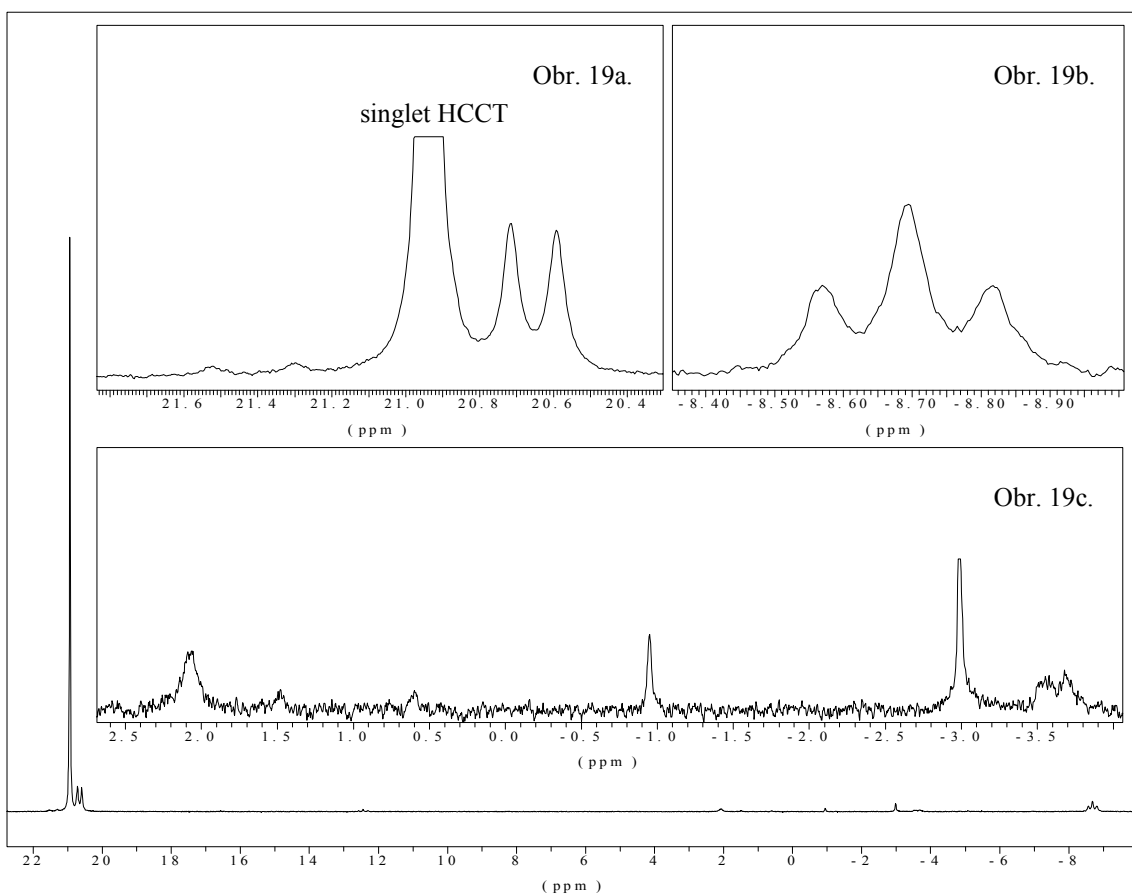
5. Výsledky a diskuse

5.1. Reakce $P_3N_3Cl_6$

Reakce HCCT s chloridem seleninyly byly studovány ve snaze o přípravu kyslíkový můstek obsahující sloučeninu sumárního vzorce $(P_3N_3Cl_5)_2O$ analogickým způsobem, jakým byl připraven $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$ ³⁹.

5.1.1. Reakce $P_3N_3Cl_6$ s nadbytkem $SeOCl_2$

Reakce byla provedena bez rozpouštědla v nadbytku $SeOCl_2$ v molárním poměru komponent 1:38 (množství chloridu seleninyly potřebné k rozpuštění HCCT). Po rozpuštění HCCT nebyly v roztoku pozorovány viditelné změny. ^{31}P -NMR spektroskopii byla po 4 týdnech v roztoku zjištěna přítomnost neznámé látky obsahující fosfor a charakterizované dubletem při 20,7 ppm a tripletem při -8,7 ppm s $^2J_{PP} = 24,8$ Hz (AX_2 spinový systém). Podíl produktu ve směsi nedosahuje ani 5%. Současně lze v reakční směsi detekovat přítomnost dalších sloučenin, jejichž podíl ve směsi je zcela nepatrný (viz obr. 19.).



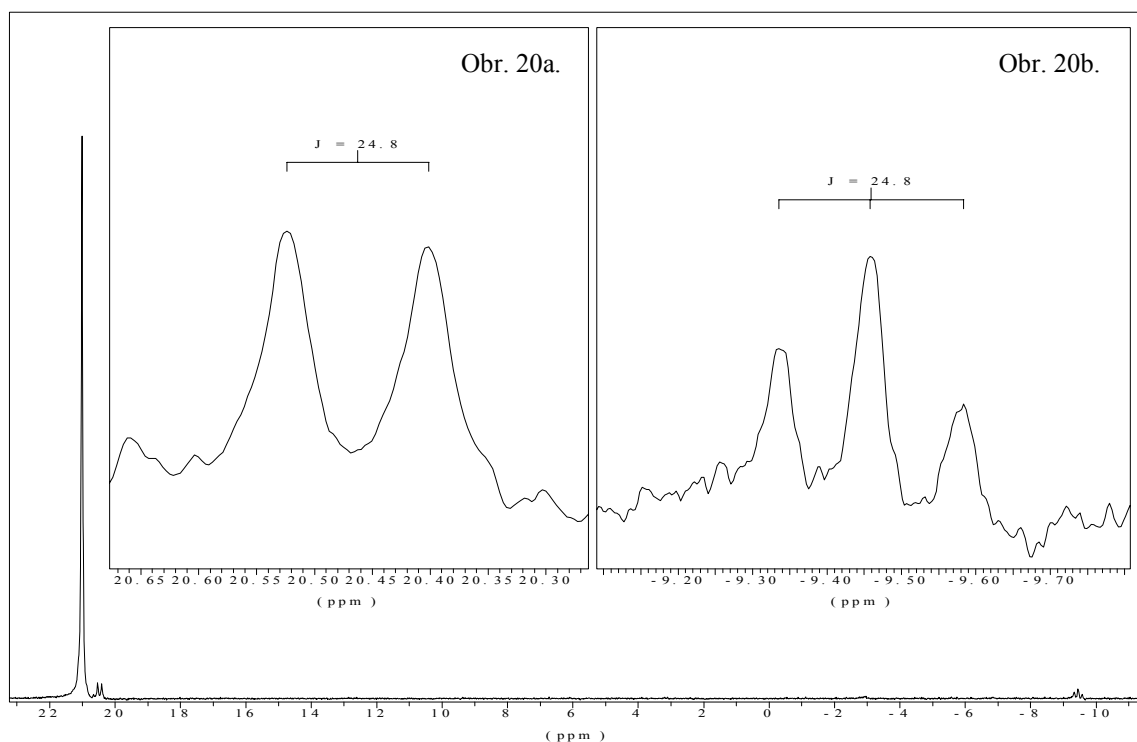
Obr. 19. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi HCCT s chloridem seleninyly v molárním poměru 1:38, detail dubletu (a) při 20,7 ppm a tripletu (b) při -8,7 ppm; (c) signály příslušející dalším reakčním produktům.

Složení směsi se po cca 1 týdnu již dále nemění. Pokusy o urychlení reakce zahříváním na 60 – 65 °C po dobu 3 hodin vedly ke snížení koncentrace všech produktů. Následné temperování reakční směsi po dobu jedné hodiny při teplotě 75 °C má za následek úplnou destrukci vzniklých produktů (absence všech signálů produktů ve spektru) a pravděpodobně jejich konverzi na výchozí reagenty (přítomnost pouze jediného singletu při 20,92 ppm příslušejícího HCCT). Zvýšení teploty nad 75 °C má za následek redoxní reakce projevující se zčervenáním reakční směsi vyloučeným elementárním selenem.

Vzhledem k velmi nízkým koncentracím vznikajících látek nebyly pokusy o izolaci produktů úspěšné a další studium bylo zaměřeno na optimalizaci reakčních podmínek ve snaze zvýšit podíl reakčních produktů.

5.1.2. Reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ v CH_2Cl_2

Ve snaze eliminovat vznik minoritních reakčních produktů byla reakce realizována v dichlormethanu s ekvimolárním poměrem reagentů. Po měsíci bylo možno detekovat v reakční směsi vznik produktu charakterizovaného dubletem při 20,7 ppm a tripletem při –8,7 ppm s $^2J_{PP} = 24,8$ Hz, vznik ostatních produktů vznikajících v případě realizace reakce HCCT s $SeOCl_2$ bez rozpouštědla nebyl pozorován. Průběh reakce se použitím rozpouštědla značně zpomalil. I v tomto uspořádání došlo po cca jednom měsíci k ustavení rovnováhy, která se již v průběhu dalších čtyř měsíců neměnila.

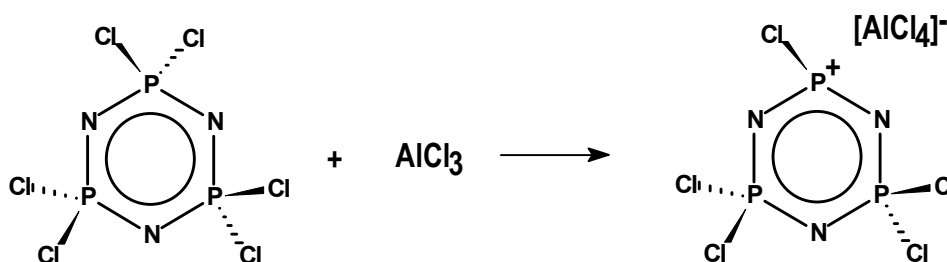


Obr. 20. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi HCCT s chloridem seleninylu v ekvimolárním poměru v dichlormethanu, detail dubletu (a) při 20,7 ppm a tripletu (b) při –8,7 ppm s vyznačenými hodnotami interakčních konstant (v Hz).

Pokus o urychlení reakce zvýšením teploty byl, podobně jako v předchozím případě, neúspěšný. Ve snaze nalézt vhodnější rozpouštědlo byla reakce realizována i v acetonitrilu, oxidu siřičitém a tetrachlormethanu. V prvních dvou nebyly pozorovány žádné změny ani po 2 měsících. V tetrachlormethanu byl průběh reakce značně pomalejší než v dichlormethanu. Z použitých rozpouštědel se tedy jako nejvhodnější ukázal dichlormethan.

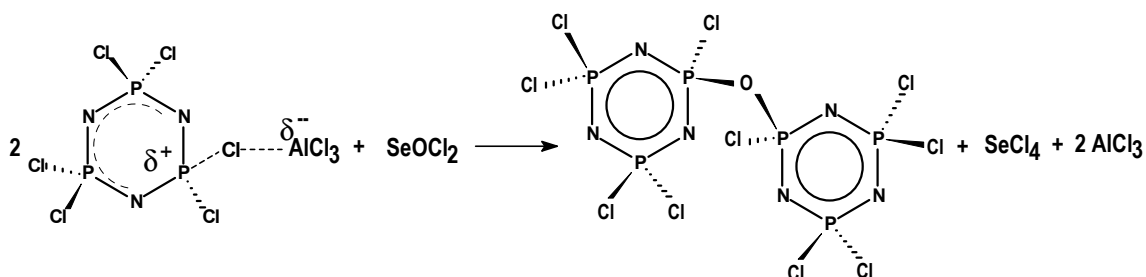
5.1.3. Pokus o katalýzu reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ chloridem hlinitým

Ve snaze narušit poměrně značnou inertnost hexachloro-cyklo-trifosfazenového cyklu vůči nukleofilnímu ataku volnými elektronovými páry atomu kyslíku v molekule chloridu seleninylu snížením elektronové hustoty na atomech fosforu, byl proveden pokus za použití chloridu hlinitého^{89,142} jako silné Lewisovy kyseliny k inicializaci reakce HCCT s chloridem seleninylu.



Obr. 21. Schematické znázornění interakce HCCT s $AlCl_3$.

Uvedené schema⁹¹ přesně nevystihuje skutečnou vazebnou situaci v komplexu $N_3P_3Cl_6 \cdot AlCl_3$, vhodnější by bylo vyznačení interakce mezi jedním z Cl-atomů fosfazenu a chloridem hlinitým. Interakce má za následek oslabení vazby P-Cl, parciální posun elektronové hustoty z této vazby na nově vznikající vazbu Al-Cl a tím snížení elektronové hustoty na atomu fosforu (a to ve svém důsledku vede ke snaze částečně kompenzovat sníženou elektronovou hustotu na tomto atomu její “delokalizací”) jak je naznačeno v rovnici uvedené níže. Tato reakce je podstatou Friedel-Craftsových alkyací a acylací. Předpokládán byl následující průběh reakce:

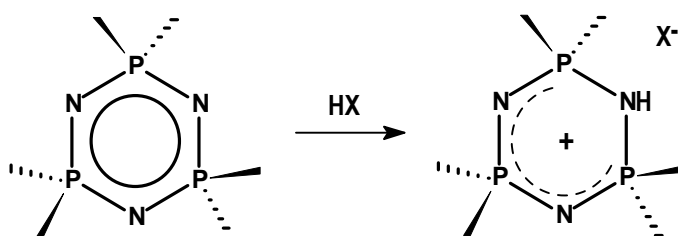


Obr. 22. Předpokládaný reakční mechanismus vzniku $(P_3N_3Cl_5)_2O$ reakcí HCCT s chloridem seleninylu v přítomnosti $AlCl_3$.

Reakce byla realizována v molárním poměru 1:1 v dichlormethanu. Ani po 2 měsících nebyly v reakční směsi pozorovány žádné změny, v systému byl přítomen pouze HCCT. Důvodem je zřejmě vznik DA-komplexu chloridu hlinitého s chloridem seleninyly, v němž chlorid seleninyly vystupuje jako Lewisova base. Tento DA-komplex je zřejmě stabilnější než komplex chloridu hlinitého s HCCT, jehož tvorba byla v reakční směsi očekávána a jehož vznik by byl primárním krokem při vzniku $(P_3N_3Cl_5)_2O$.

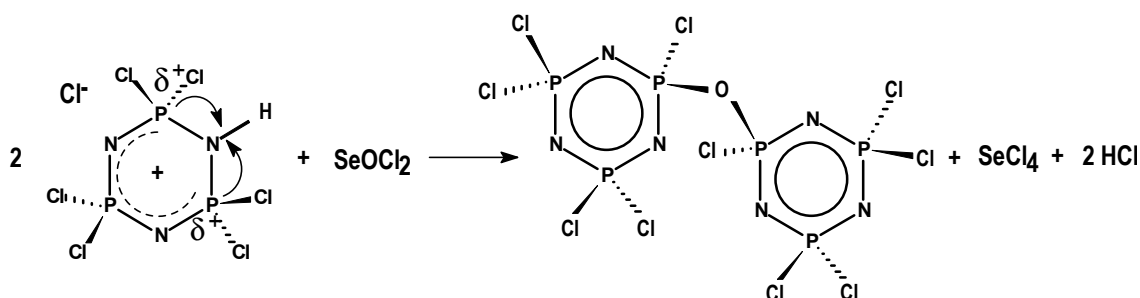
5.1.4. Pokus o katalýzu reakce $P_3N_3Cl_6$ s $SeOCl_2$ silnou minerální kyselinou

Lze předpokládat, že působením silných minerálních kyselin na HCCT může dojít k protonizaci cyklu za tvorby nestabilního intermediárního fosfazeniového kationtu^{84,143}:



Obr. 23. Schematické znázornění interakce HCCT se silnou minerální kyselinou.

Protonizace může způsobit narušení rovnoměrného rozdělení elektronové hustoty na fosfazenovém skeletu, snížení elektronové hustoty na atomu dusíku, která se vlivem delokalizace projeví na atomech fosforu a tím usnadní vstup nukleofilu:



Obr. 24. Předpokládaný reakční mechanismus vzniku $(P_3N_3Cl_5)_2O$ reakcí HCCT s chloridem seleninyly v přítomnosti silné minerální kyseliny schopné protonizace endocyklického atomu dusíku v molekule HCCT.

Realizovány byly reakce HCCT s plynným chlorovodíkem, kyselinou sírovou, kyselinou disírovou a kyselinou selenovou v dichlormethanu a bez použití rozpouštědla a v nadbytku chloridu seleninyly. Reakce s kyselinou selenovou byla provedena v prostředí kapalného oxidu siřičitého. Ve všech případech zůstala reakční směs i po dlouhodobém zahřívání beze změn.

5.2. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$

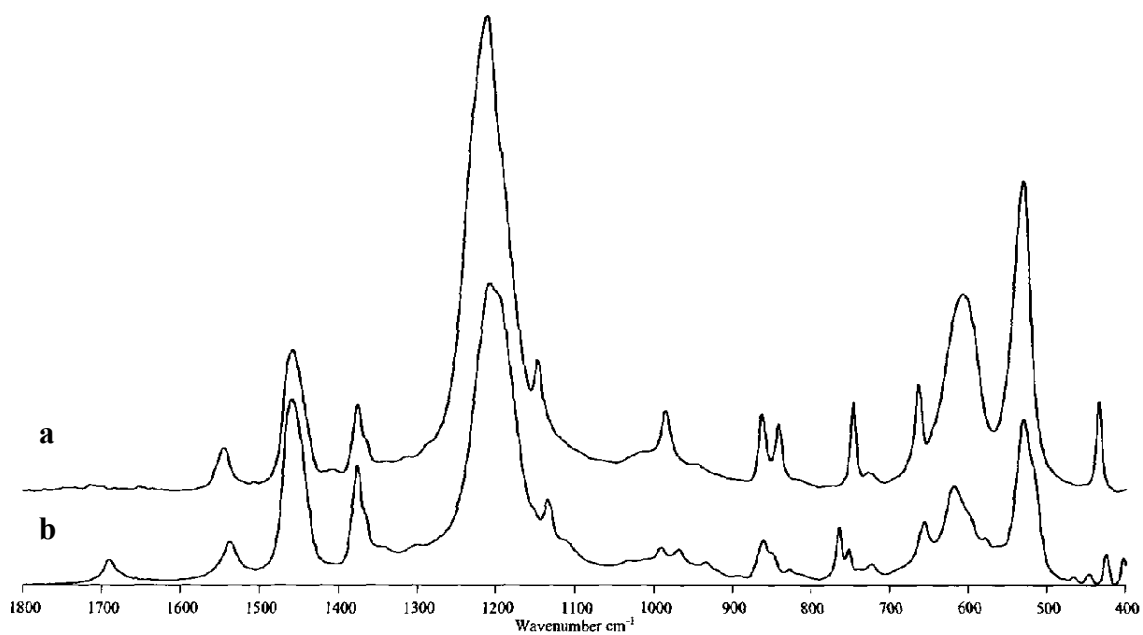
Reakce MAPCCT byly prováděny především ve snaze hlouběji prozkoumat reakční systém MAPCCT s $SeOCl_2$ ³⁹. Byl sledován vliv některých faktorů na průběh této reakce ve snaze objasnit její reakční mechanismus s úmyslem využít jeho znalosti k optimalizaci preparačního postupu. Při přípravě MAPCCT a během zpracovávání reakčních směsí obsahujících MAPCCT byla zjištěna určitá variabilita RA spekter, zatímco ³¹P-NMR spektra byla u všech studovaných produktů identická. K vysvětlení tohoto jevu bylo blíže studováno termické chování této látky.

5.2.1. Studium termického chování $P_3N_3Cl_5NH_2$

Během příprav MAPCCT, resp. při jeho čištění sublimací byl v sublimačním zbytku pozorován vznik neznámé látky. Naměřené RA spektrum se dokonale shodovalo se spektrem látky izolované z reakční směsi MAPCCT s $SeOCl_2$ a proto byla látce zprvu přisuzována dimerní struktura $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$ a její vznik v sublimačním zbytku byl připisován dlouhodobému působení vlhkosti. Zdánlivě rozporuplný výsledek přinesla ³¹P-NMR spektra, podle kterých obě látky (jak MAPCCT tak neznámá látka) vykazovaly stejné chemické posuny a interakční konstanty jako MAPCCT. Při pokusu uspíšit poměrně pomalou sublimaci MAPCCT zvýšením teploty asi na 100 °C byl pozorován vznik této látky i v sublimátu, přičemž v tomto případě byla jakákoliv přítomnost vody vyloučena. Po rozpuštění takto získaného vzorku v dichlormethanu, změření jeho ³¹P-NMR spektra a následném vakuovém oddestilování rozpouštědla bylo RA spektroskopii jednoznačně prokázáno, že se jedná o čistý MAPCCT.

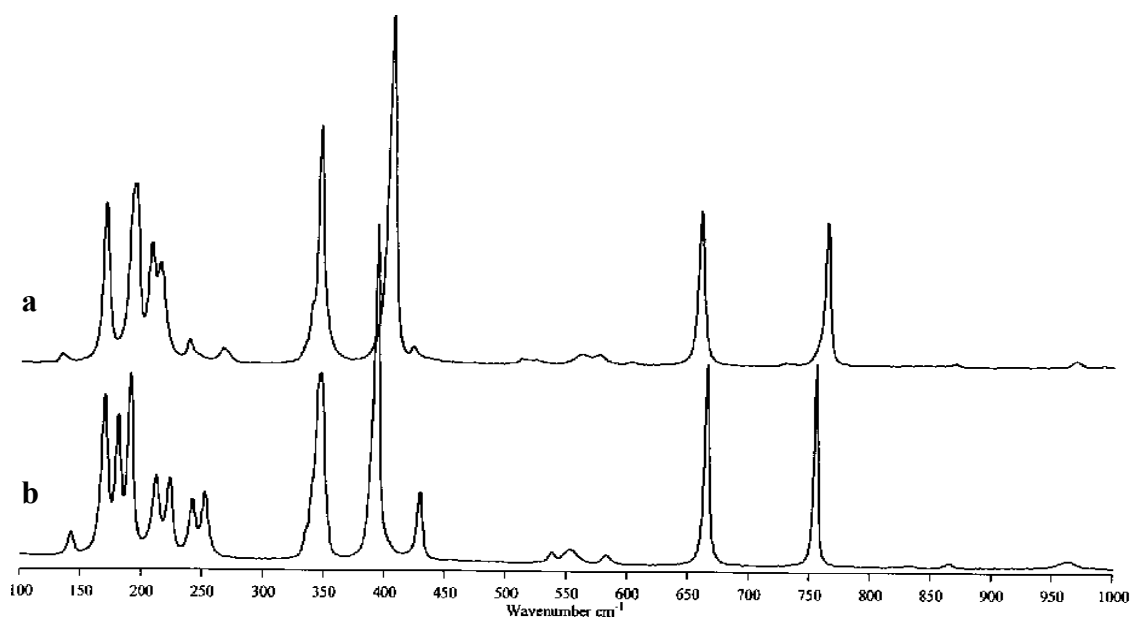
Na základě těchto poznatků byla vyslovena domněnka, podle níž byla neznámá sloučenina označena za vysokoteplotní modifikaci MAPCCT a označena jako β -MAPCCT (již známá modifikace pak bude označována dále jako MAPCCT a v případě nutnosti pak jako α -MAPCCT).

K ověření této hypotézy bylo malé množství α -MAPCCT zataveno do evakuované skleněné kyvety a temperováno při teplotě 100 °C. Po 24 hodinách byly již ve spektru patrné poměrně významné změny a po 4 dnech bylo dosaženo kvantitativní konverze α -MAPCCT na β -MAPCCT (obr. 27.).



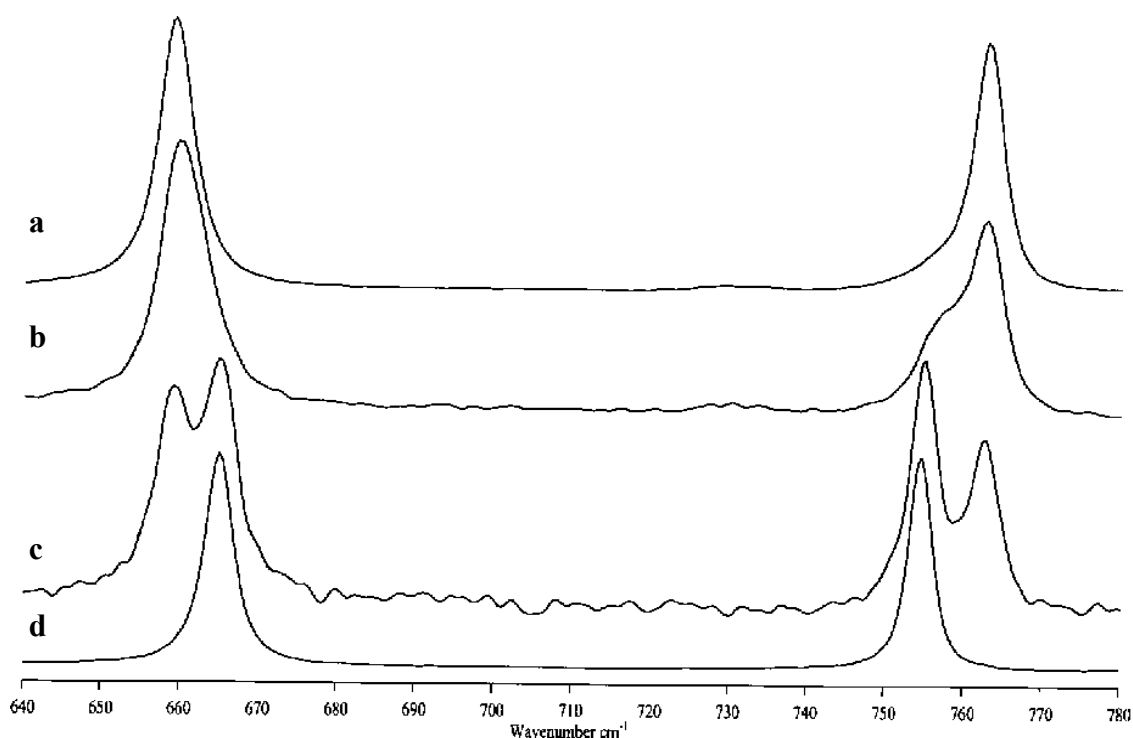
Obr. 25. IR spektrum α -MAPCCT (a) a β -MAPCCT (b).

Výčet pásů z IR spektra β -MAPCCT: 401 vw, 424 vw, 447 vw, 467 vw, 531 m, 579 sh, 618 w, 657 w, 753 vw, 765 vw, 850 sh, 861 vw, 969 vw, 992 vw, 1114 sh, 1134 w, 1200 sh, 1208 vs, 1538 vw, 1692 vw, 3258 vw, 3348 vw.



Obr. 26. RA spektrum α -MAPCCT (b) a β -MAPCCT (a).

Výčet pásů z RA spektra β -MAPCCT: 133 vw, 169 m, 192 m, 207 w, 214 w, 238 vw, 265 vw, 345 s, 404 vs, 423 vw, 519 vw, 562 vw, 577 vw, 603 vw, 659 m, 764 m, 865 vw, 969 vw, 992 vw, 1204 vw, 1545 vw, 3248 vwb, 3354 vwb.



Obr. 27. Oblast deformačních a valenčních vibrací kruhu MAPCCT v RA spektru. Na obrázku je zachycen termicky řízený přechod čistého α -MAPCCT (d) na čistý β -MAPCCT (a). Spektrum (c) odpovídá stavu po asi 2 dnech teploty α -MAPCCT při 100 °C, spektrum (b) bylo naměřeno po třech dnech teploty a spektrum (a) (čistý β -MAPCCT) bylo získáno po čtyřech dnech zahřívání α -MAPCCT na uvedenou teplotu.

Pro zjištění struktury β -MAPCCT byla provedena celá série pokusů zaměřených na získání kvalitních monokrystalů pro rtg. strukturní analýzu, které však nebyly příliš úspěšné. Výsledkem bylo pouze získání mřížkových parametrů základní buňky, které se podstatně liší od parametrů zjištěných pro α -MAPCCT:

α -MAPCCT		β -MAPCCT	
a [pm]	609,6	a [pm]	846,5
b [pm]	845,6	b [pm]	1143,3
c [pm]	1123,0	c [pm]	1127,3
α [°]	100,27	α [°]	90,77
β [°]	104,76	β [°]	102,47
γ [°]	98,23	γ [°]	89,48

Tab. 1. Porovnání mřížkových parametrů základní buňky pro α -MAPCCT a β -MAPCCT

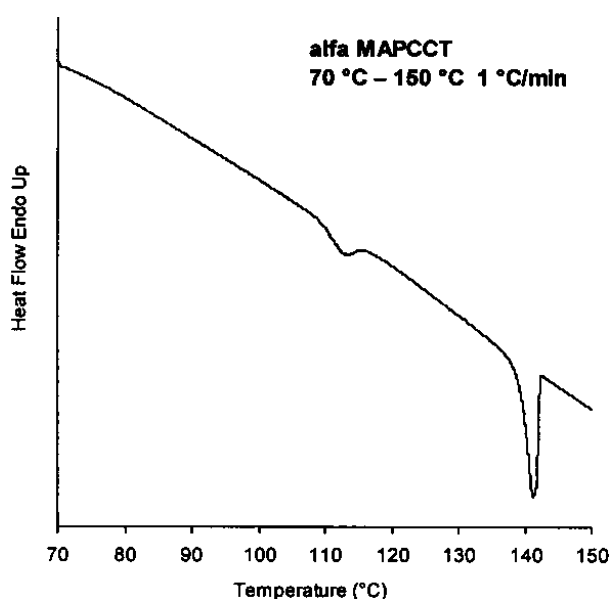
Z uvedeného je patrné, že jedna ze stran základní buňky má v případě β -MAPCCT téměř dvojnásobnou délku ve srovnání s α -MAPCCT. Zatímco α -MAPCCT krystalizuje v triklinické soustavě (prostorová grupa Pt), β -MAPCCT přísluší s největší pravděpodobností do monoklinické soustavy (prostorová grupa $P2_{1/c}$).

Obě modifikace byly zkoumány také pomocí diferenční scanovací kalorimetrie. Získané výsledky pro α -MAPCCT jsou v plném souladu s očekáváním, na DSC záznamu (obr. 28.) se okolo 108 °C projevuje první endotermický efekt spojený s pozorovaným přechodem α -MAPCCT na β -MAPCCT. Druhý endotermický efekt, výraznější a ostřejší, je spojen s táním vzorku při 141 °C, což je v dobrém souladu s uváděnou hodnotou teploty tání MAPCCT 139-140 °C³⁸.

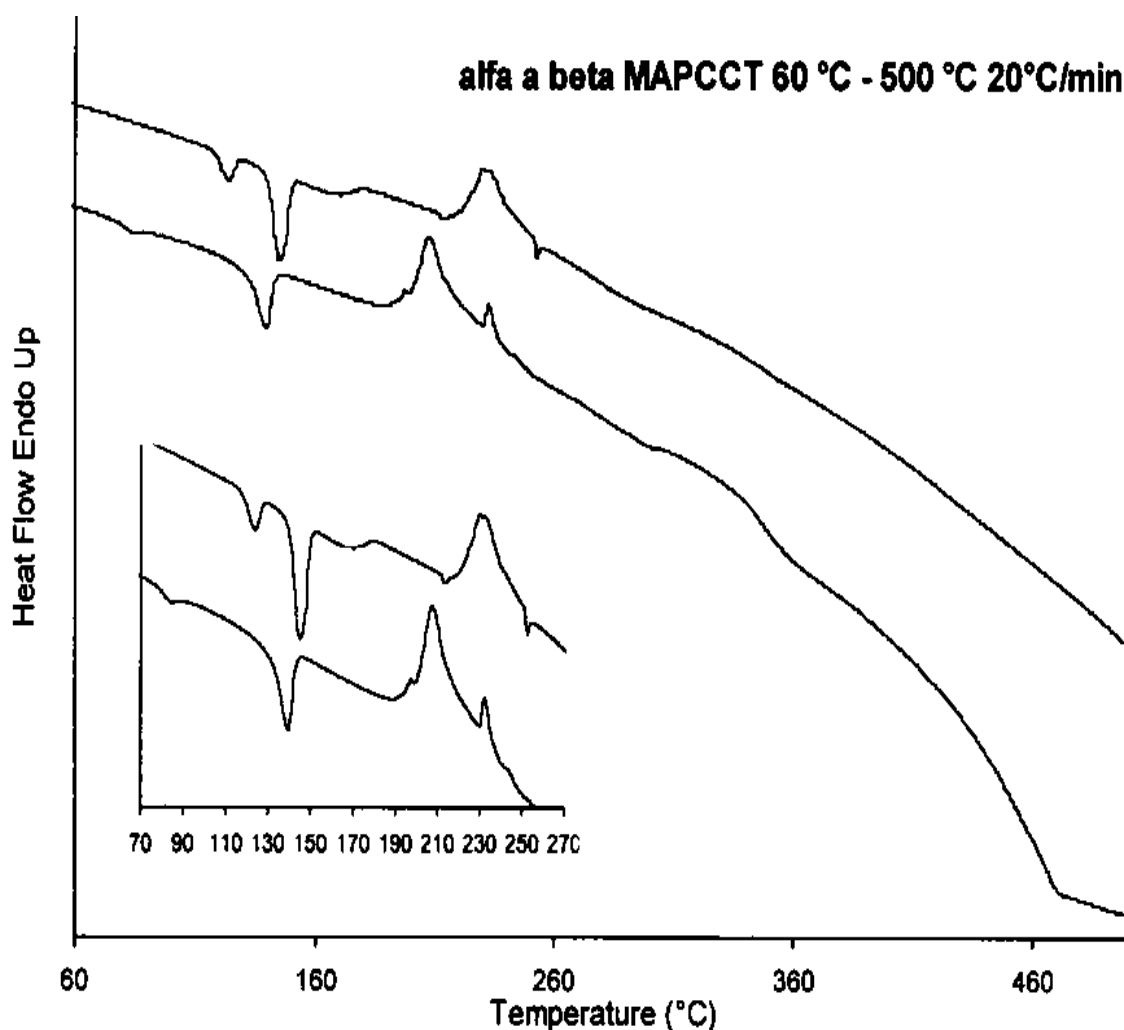
Z porovnáním DSC záznamů α -MAPCCT a β -MAPCCT (obr. 29.) je patrné, že bod tání β -MAPCCT (podle záznamu 138 °C) je nižší než α -MAPCCT a v zatavené kapiláře byl stanoven na 135 °C.

Exotermické efekty patrné na DSC záznamu po roztavení vzorku jsou spojeny s rozkladem MAPCCT. Zdánlivě rozporné jsou odlišné hodnoty teplot rozkladu α a β modifikace, přestože se již vzorky nachází v kapalném skupenství. S největší pravděpodobností je tento jev způsoben zachováním některých vodíkových můstků i po roztavení pevné fáze. Přítomnost většího množství vodíkových interakcí má v případě α -MAPCCT za následek jak

vyšší teplotu tání, tak i jeho větší termickou stabilitu ve srovnání s β -MAPCCT (u něhož již vlivem vyšších teplot došlo k reorganizaci vnitřní struktury spojené se zánikem některých vodíkových interakcí). Tato hypotéza vysvětluje i fakt, proč byla při krystalizaci MAPCCT ze stejného rozpouštědla pozorována v závislosti na její rychlosti přítomnost obou modifikací a to vždy v rozdílném zastoupení (viz 5.6.2., obr. 55.). V případě, že je krystalizace příliš rychlá, resp. jsou-li v roztoku přítomny nějaké další látky (např. hexachloroseleničitan amonný a chlorid seleničitý v případě reakce MAPPCT s chloridem seleninylu), nedojde k energeticky výhodnějšímu uspořádání molekul a vzniká β -MAPCCT. V případě pomalé krystalizace a volby vhodného rozpouštědla je pak možno krystalizací izolovat uspořádanější α -MAPCCT.



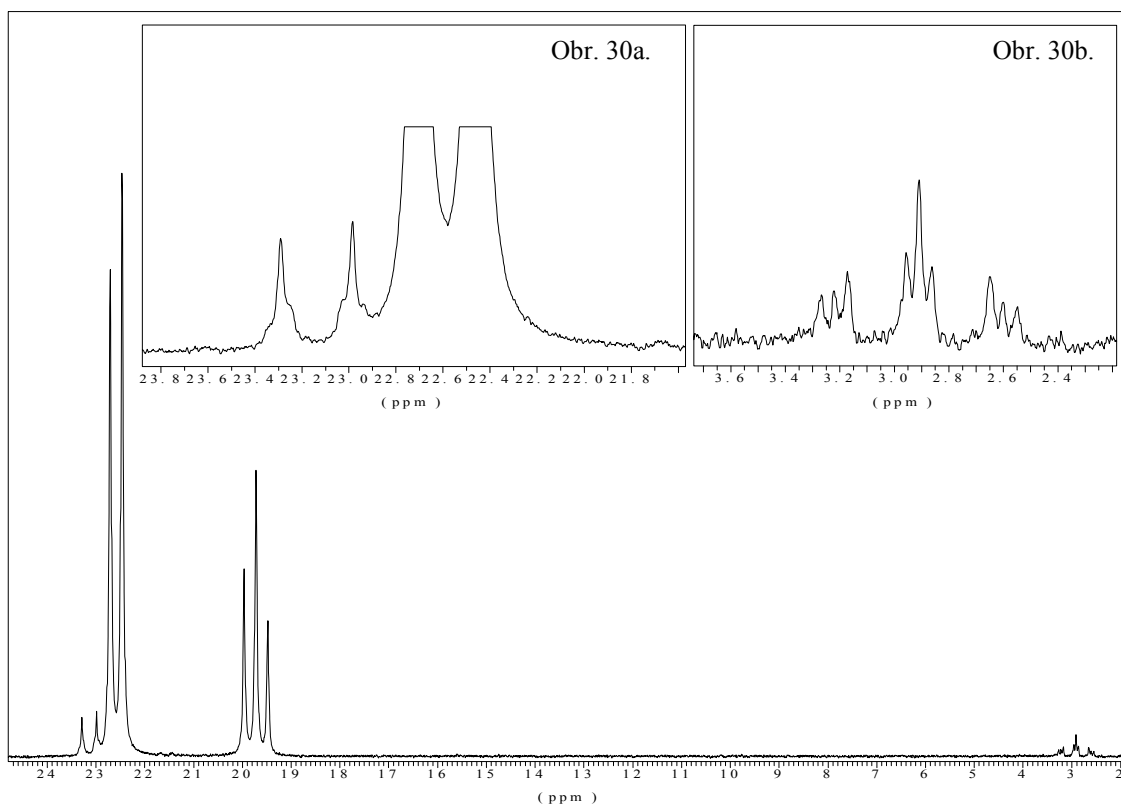
Obr. 28. DSC záznam α -MAPCCT pro interval teplot 70 – 150 °C získaný při pomalém ohřevu vzorku 1 °C/min.



Obr. 29. Porovnání DSC záznamů α -MAPCCT a β -MAPCCT v intervalu teplot 60 – 500 °C získaný při ohřevu vzorků 20 °C/min.

5.2.2. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeOCl_2$

Reakce MAPCCT byla provedena v dichlormethanu v přebytku chloridu seleninylu (molární poměr 1:1,2). V porovnání s popisovaným³⁹ průběhem reakce byly pozorovány některé významné nesrovnalosti. Snad nejmarkantnějším rozdílem byla rychlost, s jakou docházelo k tvorbě produktu $(P_3N_3Cl_5NH_2)_2O$. V době, kdy měla koncentrace produktu již zcela jasně převažovat nad výchozím MAPCCT (tj. po asi 4 týdnech), nedosahovalo zastoupení produktu ve směsi ani 10 % (obr. 30.) a deklarované koncentrace bylo dosaženo až po 16 týdnech. Překvapivé bylo rovněž vylučování hexachloroseleničitanu amonného již v prvním stadiu reakce a přednostní vylučování β -MAPCCT místo $(P_3N_3Cl_5NH_2)_2O$ po zahuštění roztoku ke krystalizaci (obr. 33.).

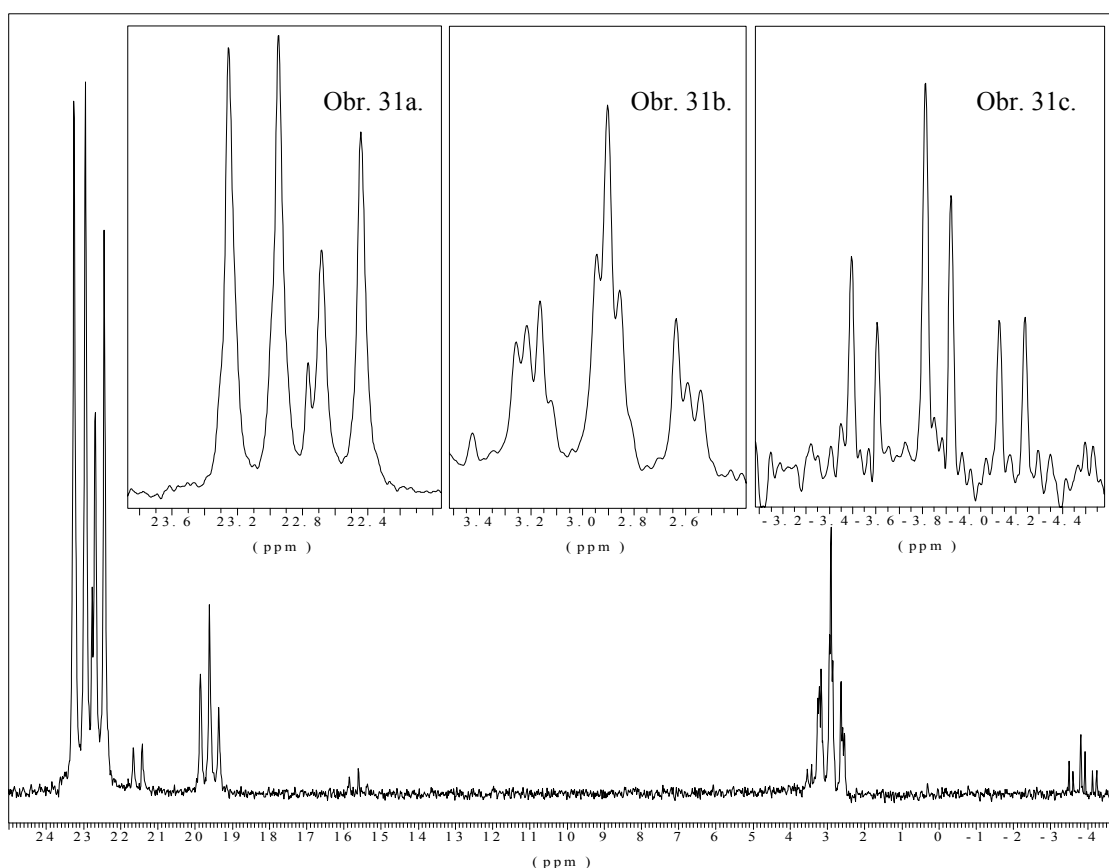


Obr. 30. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu po čtyřech týdnech, (a) detail dubletu při 23,0 ppm a (b) tripletu při 2,7 ppm náležících $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$.

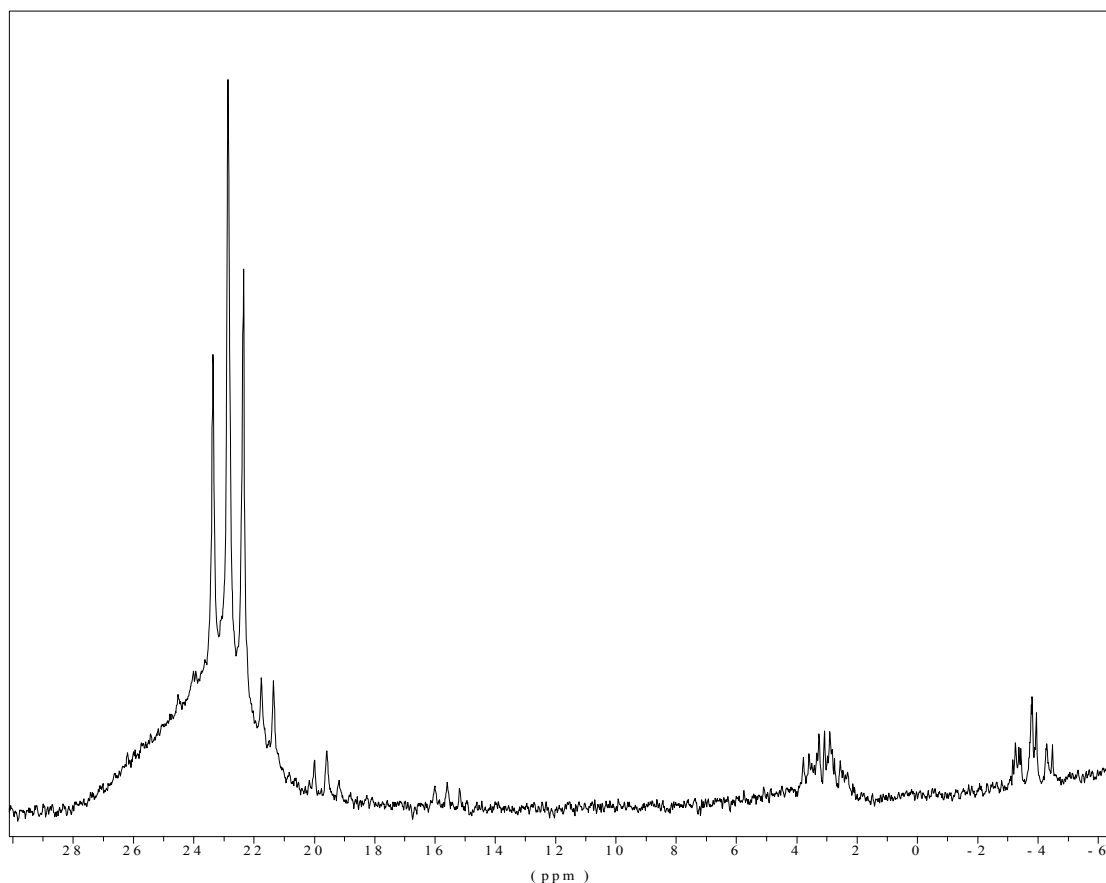
Jedním z možných důvodů rozdílných výsledků je, že se při reprodukování preparace $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$ nepodařilo zajistit zcela shodné podmínky. Byl proto zkoumán vliv teploty, koncentrace a stop vody v reakčním systému i vliv přítomnosti vznikajícího chloridu seleničitého, resp. hexachloroseleničitanu amonného, na průběh reakce:

- Reakční směs MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu byla temperována po dobu dvou měsíců při teplotě 40 °C. Vzorky pro ^{31}P -NMR spektroskopii byly po uvedené dobu průběžně odebrány jednak z reakční směsi ponechané při 15 °C a zároveň i z reakční směsi temperované na 40 °C. Obě směsi byly připraveny za stejných výchozích podmínek. Vliv zvýšené teploty na rychlost tvorby produktu byl nevýznamný.
- Byl porovnáván průběh reakce ve dvou reakčních směsích obsahujících 1,0 g (3,0 mmol) MAPCCT s 0,25 ml (3,6 mmol) chloridu seleninyly a odlišné množství rozpouštědla (25 a 15 cm³ dichlormethanu). V případě koncentrovanějšího roztoku byl nepatrně rychlejší průběh reakce spojen s tvorbou významného množství polymerních produktů znemožňujících izolaci očekávaného produktu v čisté formě. Dlouhodobější temperace koncentrovanější reakční směsi na 40 °C vedla k redoxním reakcím spojených s tvorbou elementárního selenu.

- Použitím dichormethanu obsahujícího stopy vody byl průběh reakce MAPCCT s chloridem seleninylu rychlejší než při použití absolutně bezvodého rozpouštědla, ale přesto pomalejší, než je uvedeno v práci³⁹. Přítomnost vody měla za následek i hnědé zabarvení reakční směsi a vznik poměrně značného množství polymerních produktů. Obdobný efekt na průběh reakce mělo i použití chloridu seleninylu znečištěného nižšími chloridy selenu.
- Průběžné odstraňování vyloučené pevné fáze (hexachloroseleničitan amonný a chlorid seleničitý) ze systému vedlo po cca dvou měsících ke vzniku $(P_3N_3Cl_4NSeCl_2)_2O$ projevujícího se v ^{31}P -NMR spektru vyššího řádu rezonančním signálem při $-3,8$ ppm (viz obr. 31.). V reakční směsi ponechané bez vnějšího zásahu (vyjma odběru vzorků pro ^{31}P -NMR spektroskopii) byl vznik této látky pozorován až po pěti měsících. Další odstraňování pevné fáze vedlo ke vzniku dosud nepopsaných produktů spojených opět s tvorbou významného množství polymerů (viz obr. 32.).



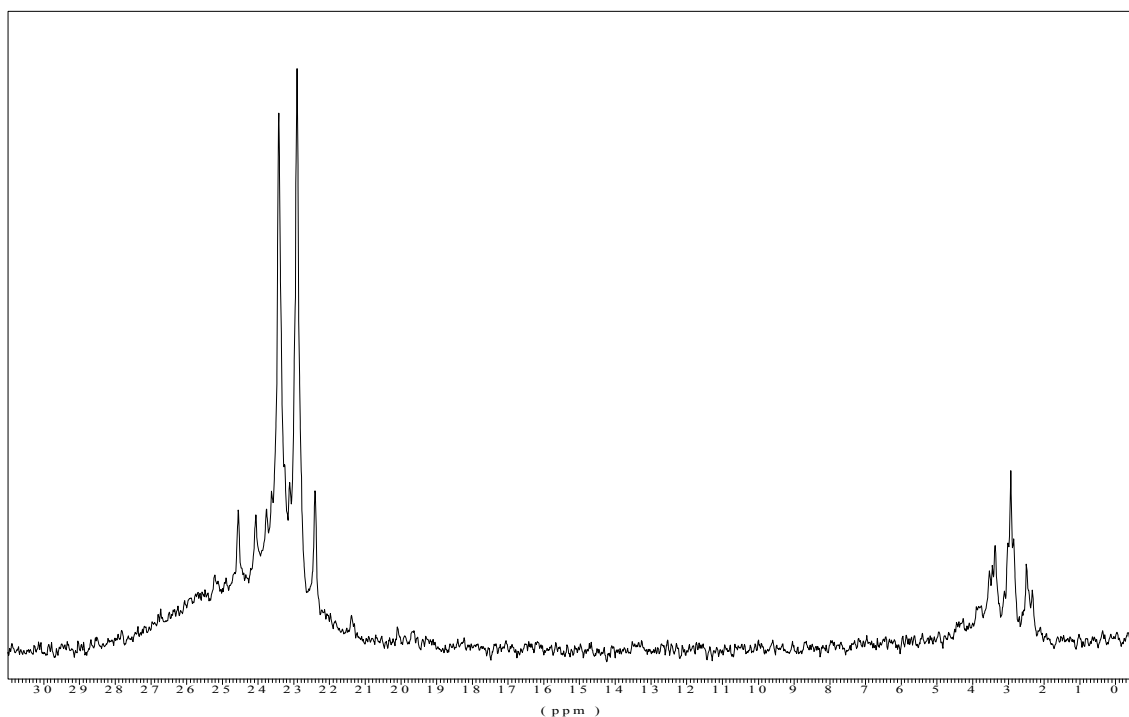
Obr. 31. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s chloridem seleninylu v dichlormethanu po dvou měsících při průběžném odstraňování vylučující se pevné fáze. Multiplet při $-3,8$ ppm přísluší $(P_3N_3Cl_4NSeCl_2)_2O$ (c), dublet při $21,4$ ppm a triplet při $15,4$ ppm přísluší $(P_3N_3Cl_5N)_2Se$, (a) detail dubletu při $23,0$ ppm a (b) tripletu při $2,7$ ppm příslušejících $(P_3N_3Cl_5NH_2)_2O$.



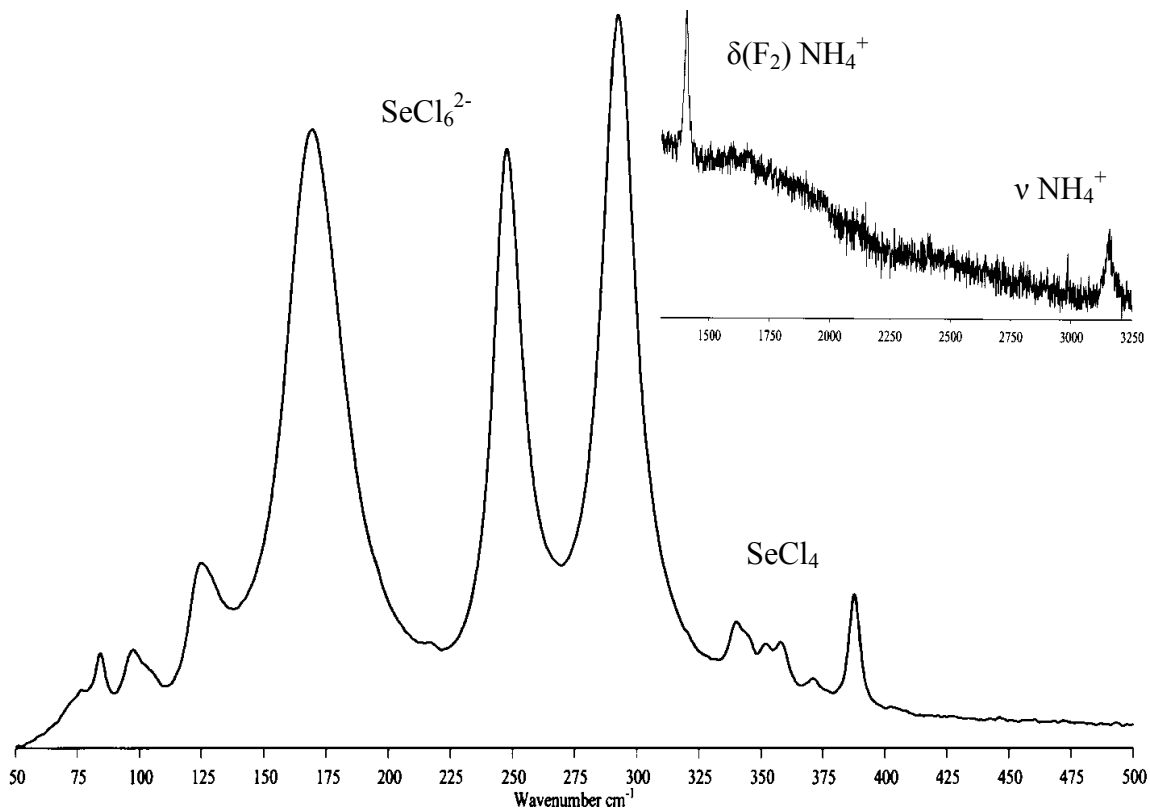
Obr. 32. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s chloridem seleninylu v dichlormethanu po třech měsících při průběžném odstraňování vylučující se pevné fáze. Koncentrace produktů se nezvyšuje, vzrůstá podíl polymerních složek (patrné z rozšíření signálů).

Je tedy možno konstatovat, že pokud bylo použito jako rozpouštědla absolutizovaného dichlormethanu, spektroskopicky čistého redestilovaného chloridu seleninylu a čistého přesublimovaného MAPCCT (rovněž spektroskopicky čistého), byl na straně jedné průběh reakce velmi pomalý, ale na straně druhé nedocházelo k tak významné tvorbě polymerních sloučenin. V reakční směsi je pozorovatelný bílý zákal, na stěnách nádoby se vylučují monokrystaly chloridu seleničitého a na dně světle žlutá mikrokrytalická usazenina obsahující hexachloroseleničitan amonný a chlorid seleničitý. Vylučování hexachloroseleničitanu amonného spolu s chloridem seleničitým bylo ve všech případech pozorováno již v počáteční fázi reakce. Vznik hexachloroseleničitanu amonného je zřejmě spojen se vznikem oligomerních a polymerních sloučenin. Z roztoku zahuštěného na třetinu původního objemu se přednostně vylučují krystaly β -MAPCCT. Vylučování $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$ z roztoku nebylo pozorováno, jeho přítomnost však byla spektroskopicky prokázána v matečném louhu spolu s polymerními produkty (viz obr. 32.). Výraznější vliv mírného zvýšení teploty na průběh reakce zaznamenán nebyl.

Uvedený způsob přípravy a izolace $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$ se ukázal jako nevhodný. Zlepšení by mohlo přinést provedení reakce v jiném rozpouštědle.



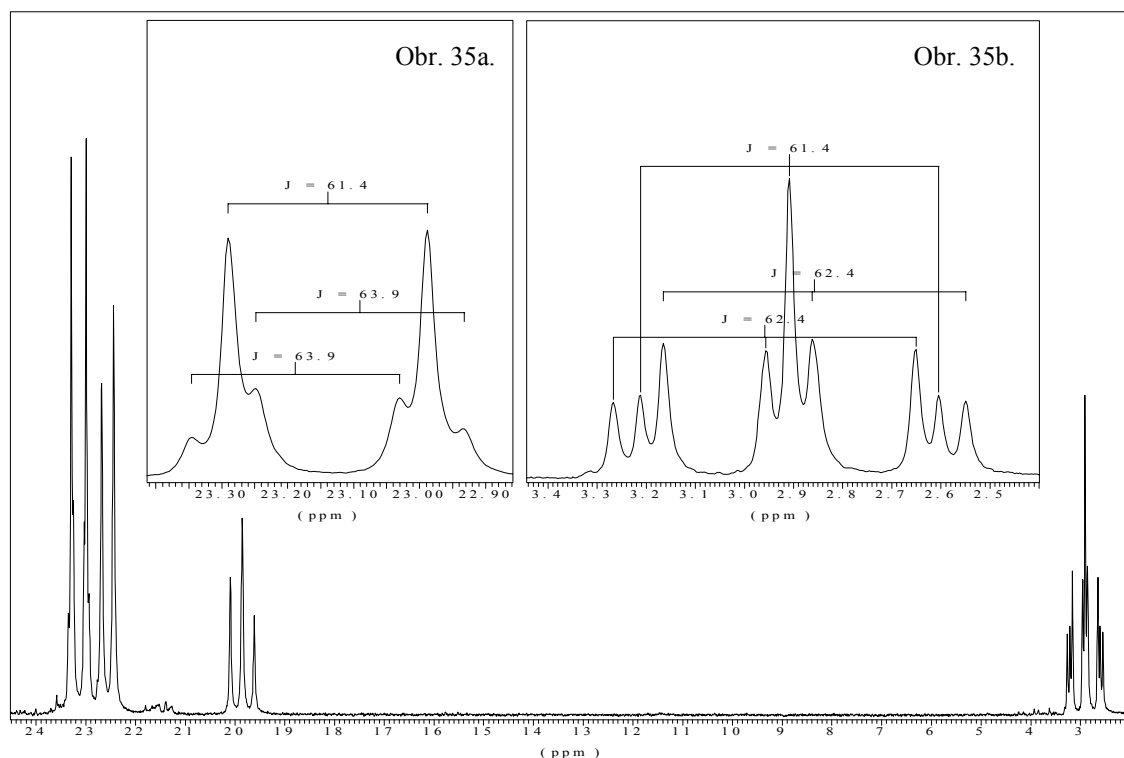
Obr. 33. ^{31}P -NMR spektrum matečného roztoku reakční směsi MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu po osmi měsících po oddělení vykrytalizovaného MAPCCT. V matečném roztoku je přítomno vysoké množství polymerních látek a produkt reakce $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$.



Obr. 34. RA spektrum vyloučené pevné fáze z počáteční fáze reakce MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu, prokazující přítomnost poměrně značného množství hexachloroseleničitanu amonného s menším podílem chloridu seleničitého.

5.2.3. Simulace ^{31}P -NMR spektra $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{NH}_2)_2\text{O}$

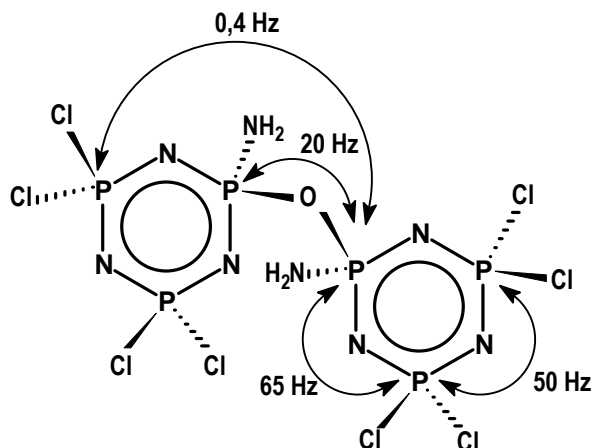
Při sledování průběhu reakce MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu byly zjištěny dosud nepozorované detaily v ^{31}P -NMR spektrech získaných na přístrojích s frekvencí 300 MHz a 500 MHz. Spektrum produktu $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{NH}_2)_2\text{O}$ změřené na přístroji s nižší rozlišovací schopností (300 MHz) je vyššího řádu a sestává z dubletu při 23,0 ppm a tripletu při 2,7 ppm (na němž je patrné další štěpení; obr. 31.)³⁹. V případě, že bylo provedeno měření na přístroji s frekvencí 500 MHz, nacházíme štěpení i na dubletu (obr. 35a.).



Obr. 35. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s chloridem seleninyly v dichlormethanu po osmi měsících, (a) detail signálu při 23,0 ppm a (b) signálu při 2,7 ppm příslušejících $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2)_2\text{O}$ s vyznačením hypotetických interakčních konstant (v Hz).

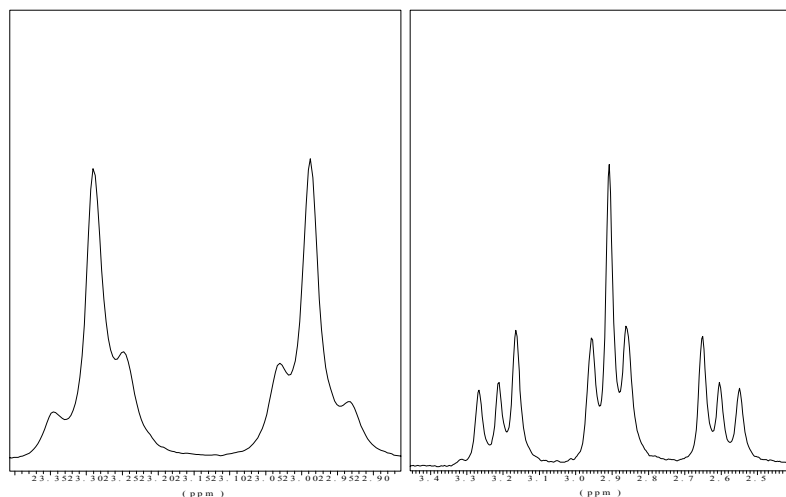
Zpočátku byly tyto rozdíly přikládány vzniku nejméně dvou dalších reakčních produktů, které nebyly dosud zaznamenány (navzájem strukturně velmi podobných). Tuto alternativu nebylo možno vyloučit vzhledem k velmi si blízkým (ne však zcela shodným) hodnotám interakčních konstant (obr. 35.). Změření téhož vzorku na obou přístrojích prokázalo, že reakční směs má stejné složení jaké je uváděno v práci³⁹ (tj. ^{31}P -NMR spektrum získané na přístroji s nižší rozlišovací frekvencí plně odpovídalo spektru uváděnému J. Břínkem a ve spektru naměřeném na přístroji s frekvencí vyšší bylo nalezeno již zmiňované štěpení dubletu; ve spektru reakční soustavy dominují signály výchozího MAPCCT a produktu identifikovaného J. Břínkem³⁹ jako $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{NH}_2)_2\text{O}$).

Z uvedených faktů vyplývá, že spektrum produktu je vyššího řádu a jeho jemnou strukturu způsobují vzájemné interakce jader ^{31}P přes více vazeb (obr. 36.) a nebo se může jednat o směs tří vzájemně si blízkých látek (obr. 35.).

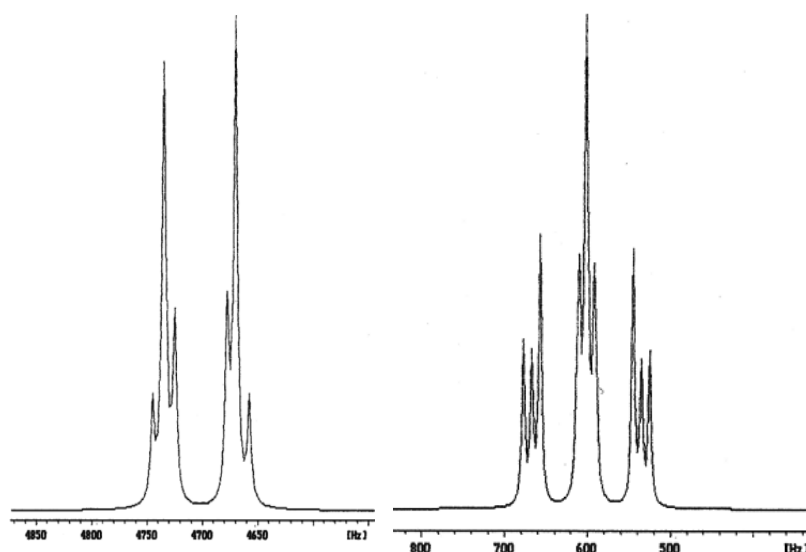


Obr. 36. Naznačení štěpení s hodnotami interakčních konstant v molekule $P_3N_3Cl_4NH_2O$ způsobujících jemnou strukturu ^{31}P -NMR spektra; hodnoty interakčních konstant byly získány pomocí simulačního programu DSYM-PC

K ověření první hypotézy byl použit NMR simulační program DSYM-PC. Výchozí hodnoty interakčních konstant byly převzaty z literatury^{126,131,144}. Vhodnou úpravou jejich hodnot bylo dosaženo prakticky úplné shody experimentálně získaného spektra se spektrem vypočteným (obr. 37,38.).



Obr. 37. Výřez ^{31}P -NMR spektra reakční směsi MAPCCT se seleninylchloridem v dichlormethanu.



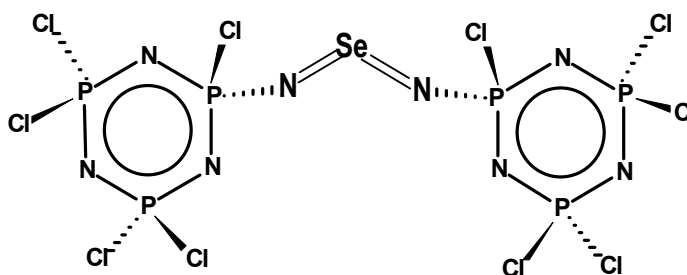
Obr. 38. Výřez ^{31}P -NMR spektra získaného simulačním programem.

Lze tedy považovat za prokázané, že spektrum přísluší chemickému individu a nikoliv směsi příbuzných sloučenin.

5.2.4. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeCl_4$

Reakce MAPCCT s chloridem seleničitým byla realizována ve vroucím dichlormethanu ve snaze objasnit dílčí děj probíhající v systému MAPCCT s chloridem seleninylu, kdy byl pozorován vznik látky charakterizované v ^{31}P -NMR spektru dubletem při 21,5 ppm a tripletem při 15,5 ppm s interakční konstantou $^2J_{PP} = 49,6$ Hz (obr. 31)³⁹.

J. Břínek³⁹ realizoval reakci MAPCCT s chloridem seleničitým s mírným molárním přebytkem chloridu seleničitého (1:1,1) ve vroucím dichlormethanu v uzavřeném systému po dobu 12 hodin, kdy v systému došlo k úplné konverzi MAPCCT na sloučeninu, jejíž ^{31}P -NMR spektrum se plně shodovalo se spektrem látky vznikající v závěrečné fázi reakce probíhající v systému MAPCCT s chloridem seleninylu. Fyzikálně-chemické vlastnosti sloučeniny znemožnily charakterizovat ji jinými spektroskopickými technikami než již uvedenou ^{31}P - a ^{77}Se -NMR spektroskopii. Pro takto získanou sloučeninu byla navržena molekulová struktura (obr. 39.).

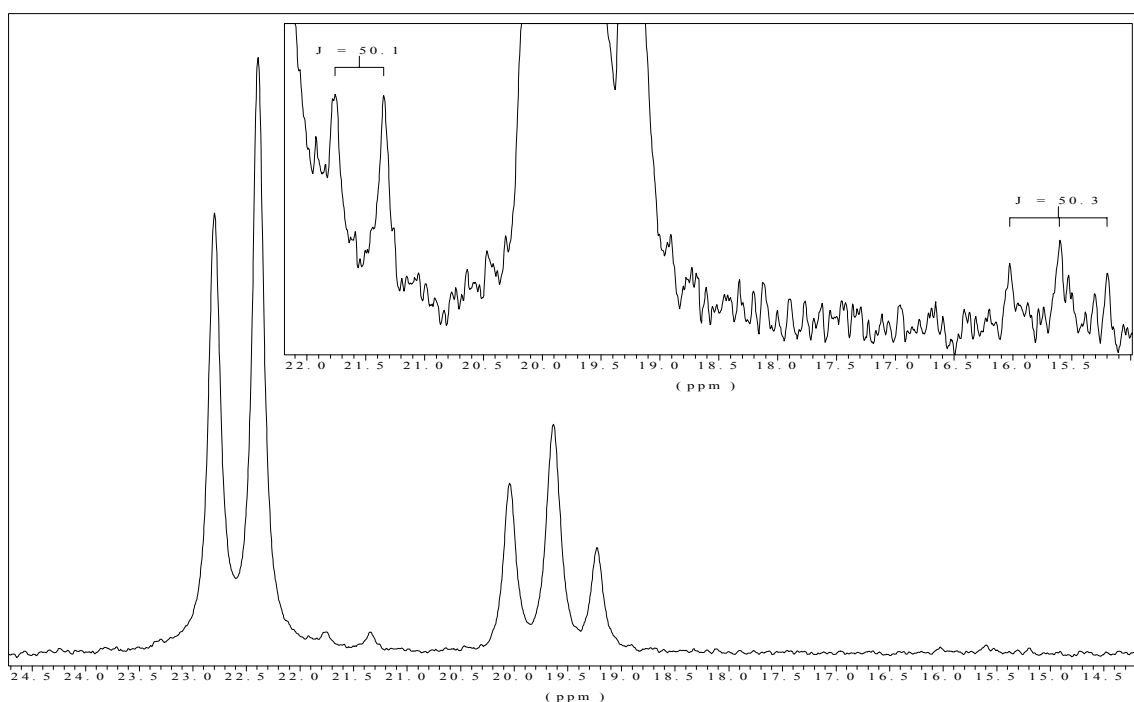


Obr. 39. Předpokládaný strukturní vzorec sloučeniny vznikající reakcí MAPCCT s chloridem seleničitým.

Navržená struktura je v dobrém souladu s charakterem ^{31}P -NMR spektra, vzhledem k přítomnosti $-N=Se=N-$ můstku bude vliv $^4J_{PNSeNP}$ na vzhled spektra zanedbatelný obdobně, jako tomu je v případě derivátu $(P_3N_3Cl_5N)_2S$ a spektrum bude odpovídat spinovému systému AB_2 (spektrum viz. v oddílu 5.4.).

Byl proveden experiment za účelem izolace této sloučeniny a doplnění chybějících spektrálních údajů (vibrační a MS spektroskopie). Hlavním cílem však bylo ověřit, zda a jakým způsobem je možný vznik této látky v reakčním systému MAPCCT s chloridem seleninylu, protože její vznik se podařilo zachytit v nepatrné koncentraci pouze tehdy, když byly postupně vznikající chlorid seleničitý a hexachloroseleničitan amonný ze systému odstraňovány.

Reakční směs obsahující malý nadbytek chloridu seleničitého (1:1,1) byla po dobu 12 hodin zahřívána k teplotě varu dichlormethanu. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi prokázalo pouze přítomnost MAPCCT. Situace se výrazně nezměnila ani po 4 denním zahřívání reakční směsi, v oblasti okolo 21,5 ppm se objevil velmi slabý signál dubletu příslušejícího pravděpodobně derivátu s $-N=Se=N-$ můstkem.



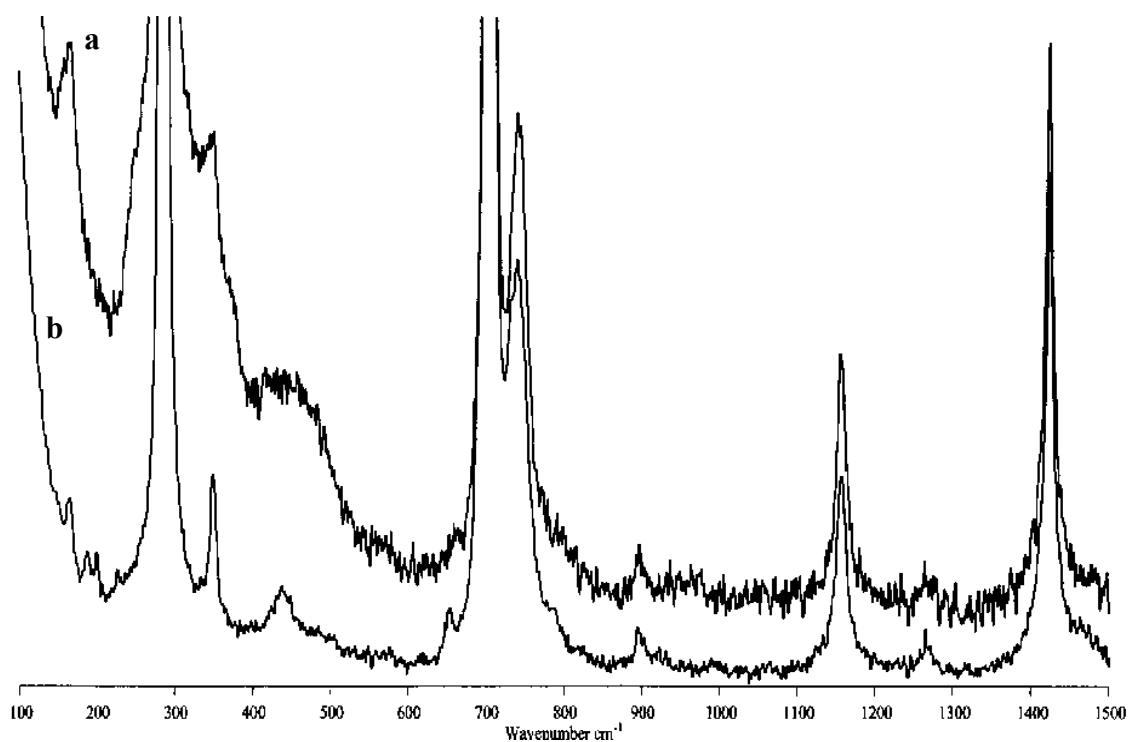
Obr. 40. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s chloridem seleničitým v dichlormethanu po čtyřdenním zahřívání reakční směsi.

Možnost vzniku derivátu s $-\text{N}=\text{Se}=\text{N}-$ můstkem reakcí MAPCCT s chloridem seleničitým je tedy principiálně možná, ale jeho vznik je velmi pomalý i za příznivých podmínek (vyšší teplota a koncentrovaný roztok). V systému MAPCCT s chloridem seleninylu může vzhledem k časové náročnosti uvedená reakce probíhat, ale její průběh je markantně pomalejší než v případě reakcí konkurenčních a tak bude zastoupení $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{N})_2\text{Se}$ v reakční směsi vždy minoritní.

5.3. Reakce $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ s SeOCl_2

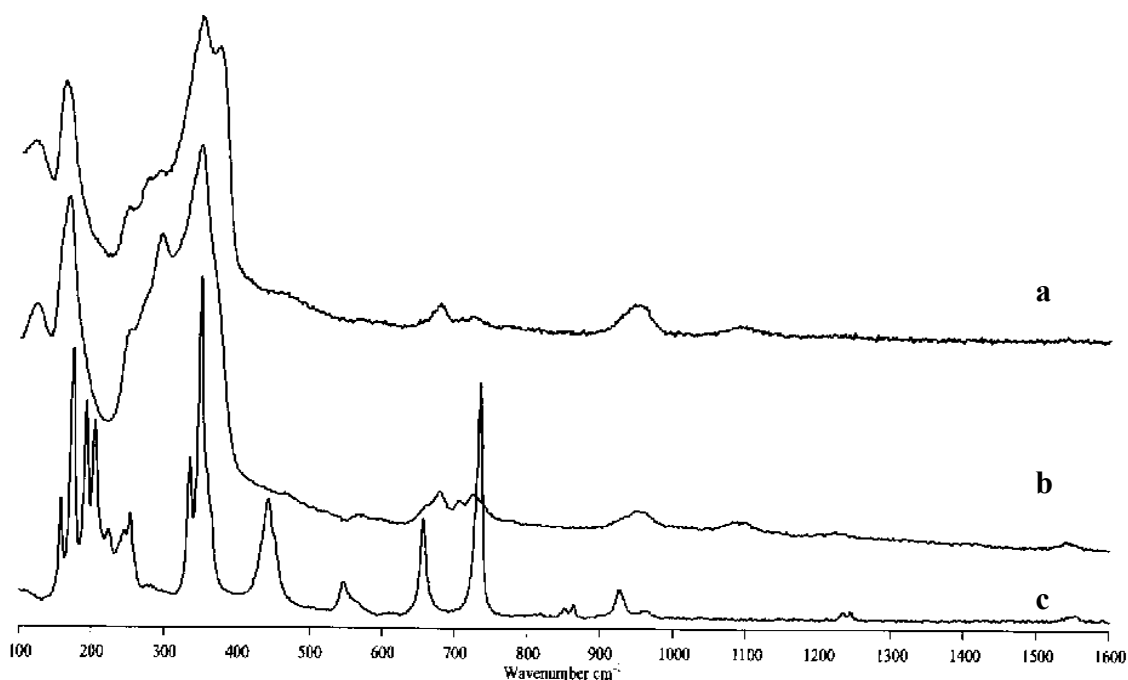
Narozdíl od MAPCCT je průběh reakce DATCCT s chloridem seleninylu výrazně rychlejší. Bylo nutno pracovat s velmi zředěnými roztoky a za nižší než laboratorní teploty, jinak docházelo k hnědnutí reakční směsi pravděpodobně v důsledku redoxních reakcí.

Po přidání chloridu seleninylu (v molárním poměru 1:1) k 0,5 g DATCCT v 60 cm³ dichlormethanu se během 15 minut vyloučila jemná bílá vložkovitá sraženina, která po 2-3 hodinách sedimentovala. Pokud byl reakční systém ponechán nadále při laboratorní teplotě, došlo během 12 hodin ke zhnědnutí reakční směsi. V ^{31}P -NMR spektru byla patrná pouze přítomnost polymerních sloučenin (široké signály v oblasti 28 až 17 ppm a 8 až -30 ppm). V případě, že byla reakční směs uchována při teplotě asi -20 °C došlo v průběhu několika dní k vyloučení jemných jehličkovitých krystalků shodného vzhledu, jaký mají krystaly $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2\text{H}]^+\text{Cl}^-$, avšak jejichž složení se zjistit nepodařilo.



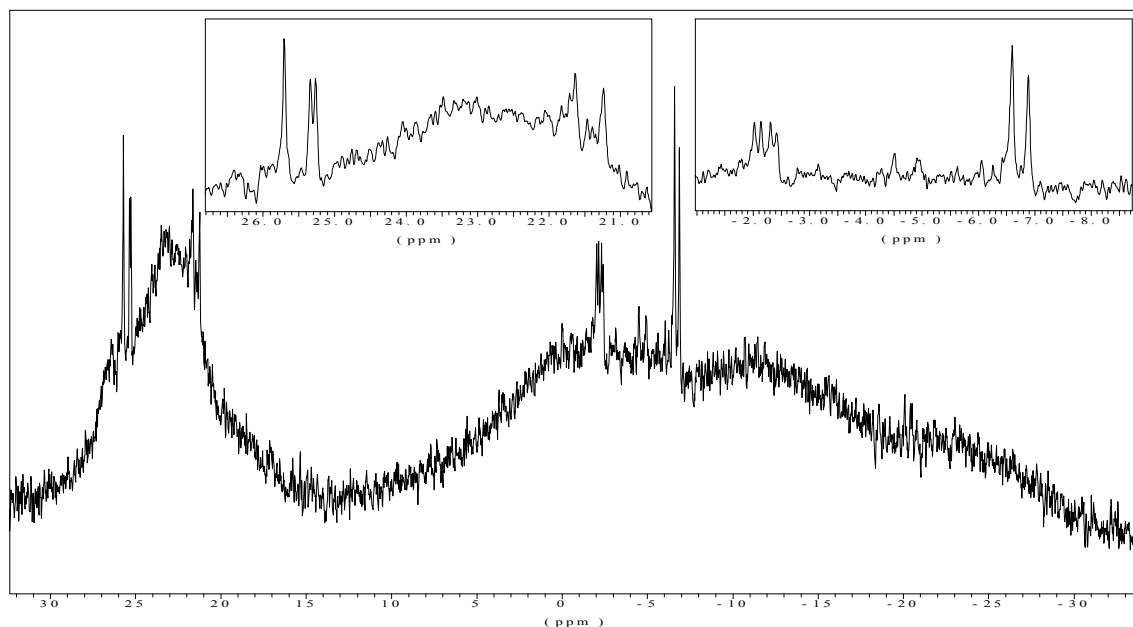
Obr. 41. RA spektrum bílé sraženiny vznikající v počáteční fázi reakce DATCCT s chloridem seleninyly (a). Pro porovnání uvedeno RA spektrum DATCCT (b).

Asi po týdnu se vyloučená fáze kvantitativně přeměnila na mikrokrytalický žlutý prášek, který byl od směsi oddělen dekantací a jehož RA spektrum je na obr. 42.



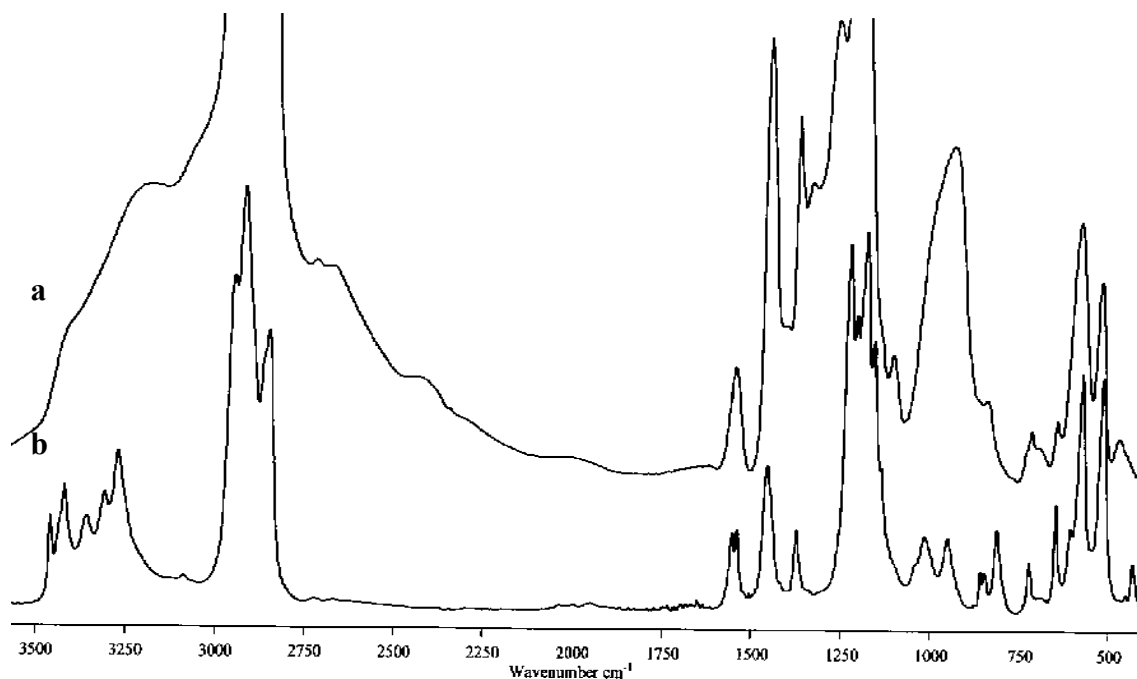
Obr. 42. Reakce DATCCT s chloridem seleninyly: (c) RA spektrum DATCCT, (b) RA spektrum pevné fáze vyloučené během reakce, (a) RA spektrum vzorku získaného oddestilováním rozpouštědla v reakční směsi. Ve spektrech (a,b) nejsou v oblasti valenčních vibrací NH DATCCT (3250-3350) patrný žádné signály.

V ^{31}P -NMR spektru kapalně fáze je patrná především přítomnost majoritního podílu polymerních sloučenin projevujícími se širokými pásy v oblastech 28 až 17 ppm a 8 až -30 ppm. Dále jsou ve spektru patrné multiplety okolo 25 ppm, 21 ppm, -2 ppm a -7 ppm. Nápadná je podobnost těchto spekter se spektry systému DATCCT s chloridem seleničitým¹⁴⁵.



Obr. 43. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi DATCCT s chloridem seleninylu s výřezy oblastí s největším počtem signálů.

Složení kapalně fáze bylo po vakuovém oddestilování rozpouštědla zkoumáno i RA (obr. 42.) a IR spektroskopií (obr. 44.):

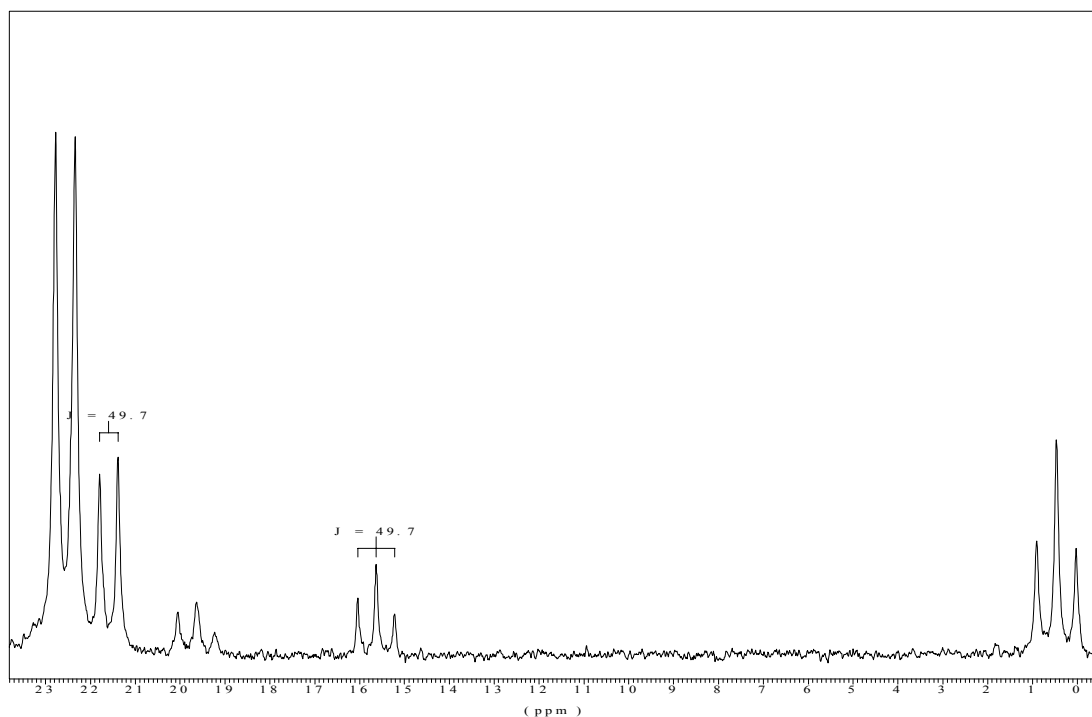


Obr. 44. IR spektrum pevné fáze získané reakcí DATCCT s chloridem seleninylu (a), spektrum DATCCT pro porovnání (b).

Nepodařilo se nalézt vhodný preparativní postup vedoucí k eliminaci kondenzací v reakční směsi a identifikaci vznikajících produktů. Jistá patrná zlepšení přinesla práce se zředěnými roztoky a manipulace s nimi za nízkých teplot. I přesto je průběh reakce obtížně kontrolovatelný a velmi citlivý i na krátkodobé zvýšení teploty. Eliminaci těchto nepříznivých jevů by mohla přinést volba jiného rozpouštědla.

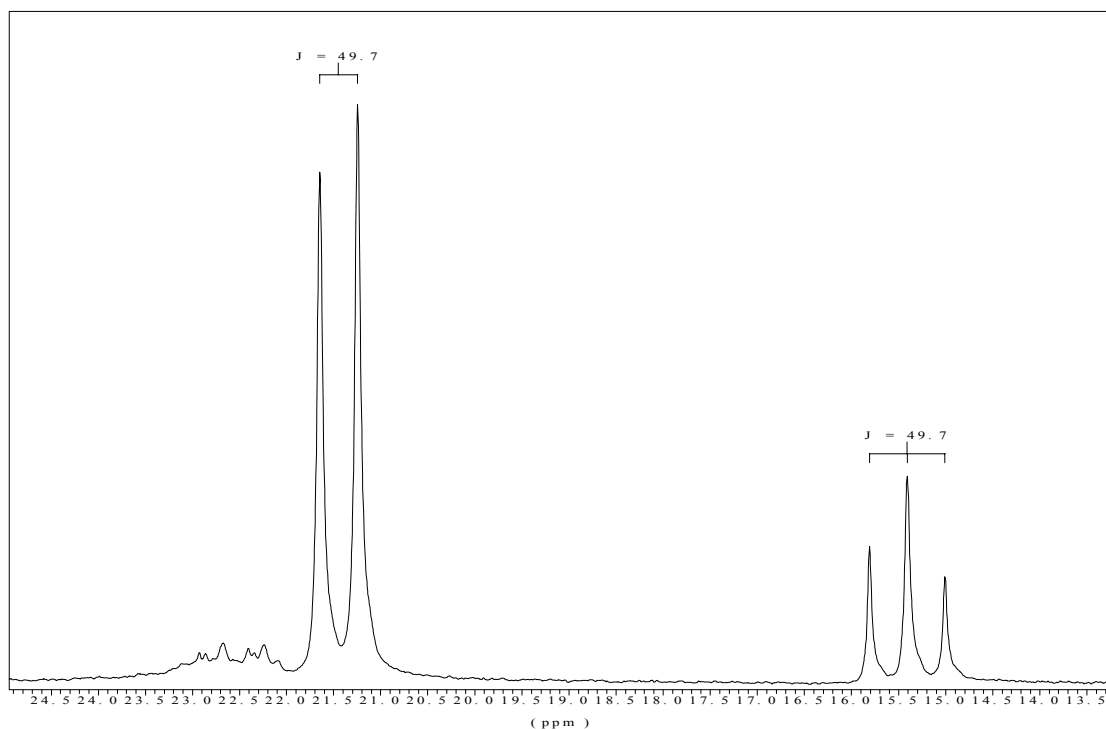
5.4. Reakce $P_3N_3Cl_5NSO$ s $SeOCl_2$

Reakce MNPCCCT s chloridem seleninylu v dichlormethanu v ekvimolárním poměru komponent je provázána vylučováním chloridu seleničitého. Průběh reakce je za laboratorní teploty značně pomalý a vede ke vzniku sloučeniny zastoupené v reakční směsi po 3 měsících asi 15% a charakterizované v ^{31}P -NMR spektru dubletem při 21,4 ppm a tripletem při 15,4 ppm s interakční konstantou $^2J_{PP} = 48,9$ Hz. Uvedené hodnoty jsou v dobrém souladu s hodnotami uváděnými pro specii vznikající reakcí MAPCCCT s chloridem seleničitým, tedy pro $(P_3N_3Cl_5N)_2Se$ (viz 5.2.4.)³⁹. Signál při 19,6 ppm se nepodařilo interpretovat, jeho přítomnost však byla zaznamenána i ve spektrech reakčních směsí DATCCT a MNPCCCT a s oxidem siřičitým.



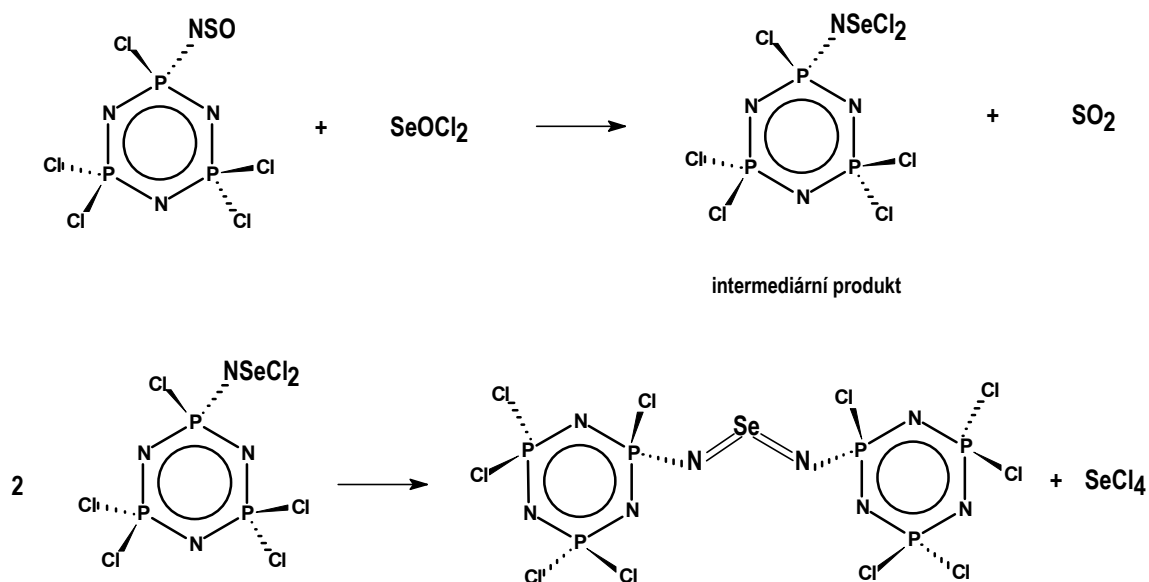
Obr. 45. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MNPCCCT s chloridem seleninylu v dichlormethanu po 5 měsících. Signály s vyznačenými interakčními konstantami (v Hz) přísluší produktu $(P_3N_3Cl_5N)_2Se$

Pokud je reakce realizována ve vroucím dichlormethanu, je její průběh podstatně rychlejší a téměř úplné konverze MNPCCCT na produkt je dosaženo po asi 48 hodinách zahřívání, jak je patrné z ^{31}P -NMR spektra. Vlivem vyšších teplot však v systému dochází k redoxním reakcím spojeným s tvorbou elementárního selenu.



Obr. 46. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MNPCCT s chloridem seleninylu v dichlormethanu po 48 hodinách zahřívání.

S ohledem na vylučování chloridu seleničitého z reakční směsi a na pozorovaném průběhu reakce MAPCCT s chloridem seleničitým³⁹, kdy podle ^{31}P -NMR spektroskopie prokazatelně dochází ke vzniku těžší látky jako při této reakci, byl sestaven následující reakční mechanismus:



Obr. 47. Navržený reakční mechanismus reakce MNPCCT s chloridem seleninylu.

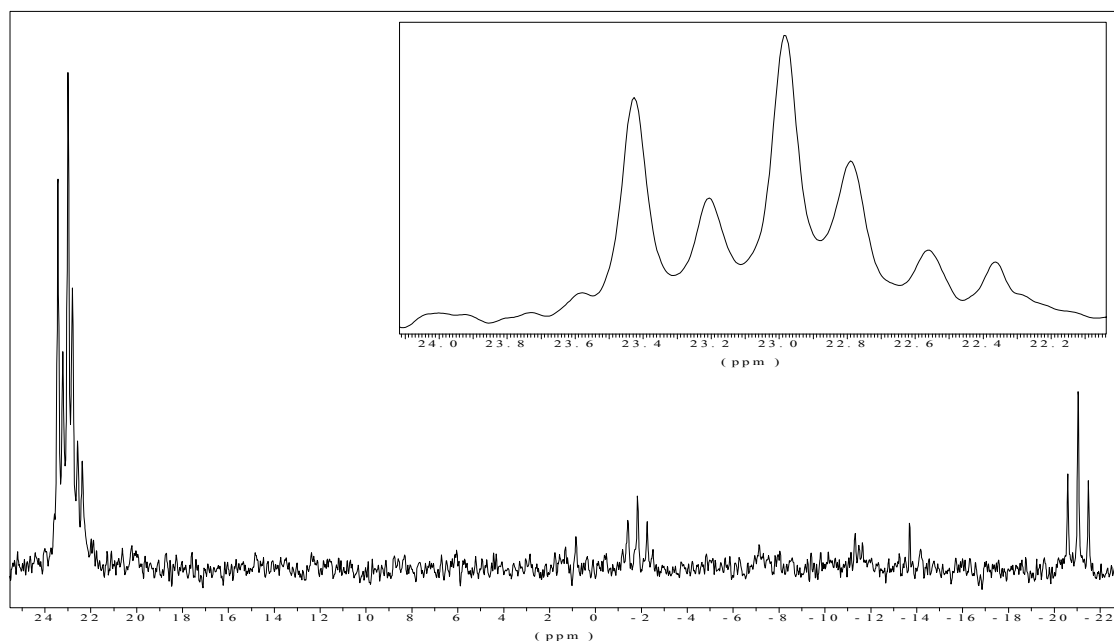
Izolaci a spektrální charakterizaci vznikajícího $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{N})_2\text{Se}$ znemožňují redoxní reakce probíhající v systému při jeho zahřívání. K tvorbě elementárního selenu rovněž dochází již při částečném oddestilování rozpouštědla z reakční směsi.

5.5. Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$

Hlavní pozornost byla věnována studiu reakcí v systému NATCCT s chloridem thionylu za účelem objasnění dílčích dějů v reakčním systému DATCCT s chloridem thionylu, v němž dochází ke vzniku především NATCCT a DNTCCT. Dřívější studie³⁹ tohoto systému neprokázala možnost vzniku DNTCCT z NATCCT reakcí s chloridem thionylu a nepřinesla tak uspokojivé vysvětlení reakčního mechanismu.

5.5.1. Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s přebytkem $SOCl_2$

Čistý NAPCCT, získaný reakcí DATCCT s chloridem thionylu, byl rozpuštěn v přebytku chloridu thionylu. Průběh reakce byl sledován ^{31}P -NMR spektroskopií. Po 10 hodinách byla v reakční směsi pozorována převažující koncentrace vznikajícího DNTCCT, současně s tím dochází již v tomto čase i k tvorbě dalšího z produktů reakce, $[P_3N_3Cl_4(NSO)N]_2S$, v němž jsou dva cykly nesoucí $-NSO$ skupiny spojeny $-N=S=N-$ můstkem.

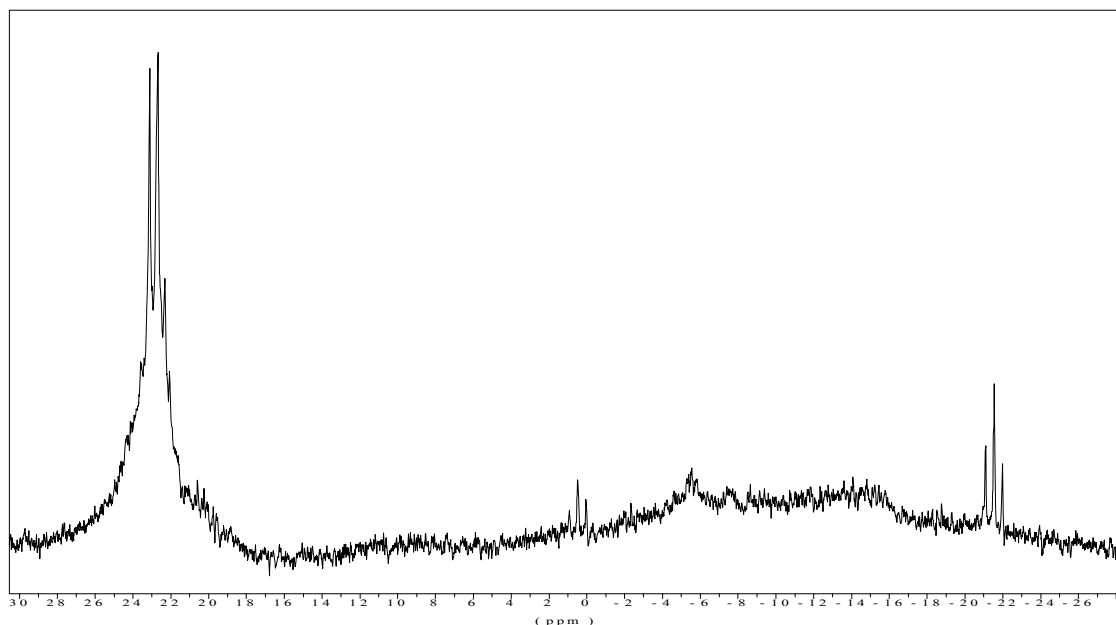


Obr. 48. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi NATCCT s chloridem thionylu po deseti hodinách.

Pro další průběh reakce za laboratorní teploty je charakteristický vznik polymerních sloučenin. Snížení teploty na $-20\text{ }^{\circ}C$ tento proces pouze zpomalí, ale nevede ke kvantitativní přeměně NATCCT na DNTCCT, koncentrace DNTCCT již dále nevzrůstá. Průběh reakce se tedy zcela shoduje s průběhem reakce pozorovaným v reakčním systému DATCCT s chloridem thionylu.

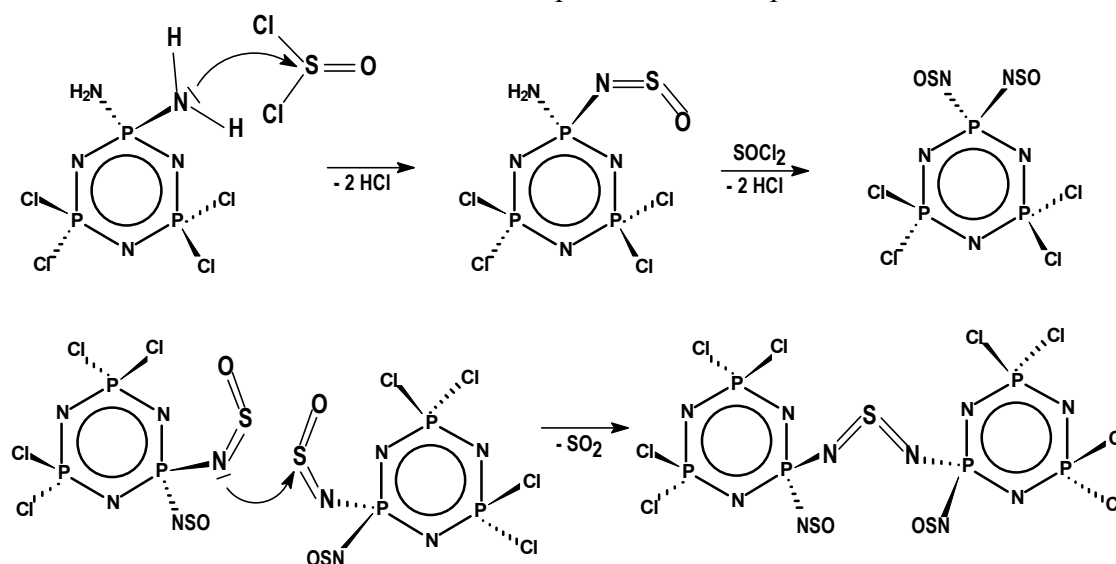
Přítomnost oligomerních a polymerních produktů zcela znemožňuje izolaci DNTCCT. Po oddestilování nezreagovaného chloridu thionylu byla získána vysoce viskózní nažloutlá kapalina obsahující NATCCT, DNTCCT a další produkty. Ochlazením této směsi se podařilo část nezreagovaného NATCCT oddělit krystalizací.

Provedené pokusy o extrakci DNTCCT ze směsi pomocí n-hexanu, tetrachlormethanu, acetonitrilu a nitromethanu nebyly úspěšné; přítomné oligomerní látky jsou si svými vlastnostmi pravděpodobně velmi blízké. Izolace DNTCCT může být navíc komplikována faktem, že se nejedná o pevnou látku, ale kapalinu.



Obr. 49. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi NATCCT s thionylchloridem po 2 dnech.

Na základě výsledků získaných NMR spektroskopii a s přihlédnutím k pořadí a koncentraci s jakou se jednotlivé sloučeniny objevují v reakční směsi byl sestaven alternativní reakční mechanismus k návrhu publikovaném v práci³⁹.

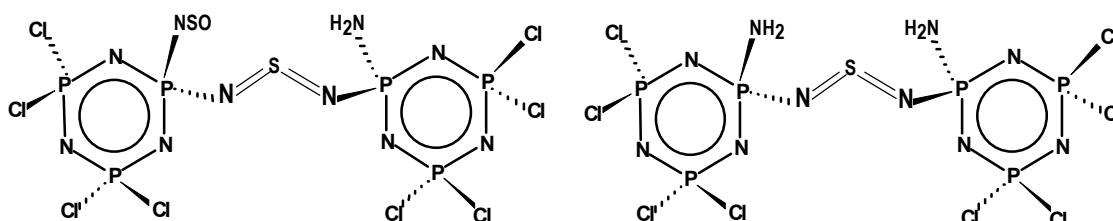


Obr. 50. Předpokládaný reakční mechanismus reakce DATCCT s chloridem thionylu.

Ze schéma je patrné, že meziproduktem při vzniku DNTCCT je NADCCT. Kondenzací dvou molekul DNTCCT vzniká (za odstoupení oxidu siřičitého) sloučenina pravděpodobného složení $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NSO})\text{N}]_2\text{S}$. Uvedená sloučenina může teoreticky vznikat i kondenzací jedné molekuly NADCCT s molekulou DNTCCT za odštěpení jedné molekuly vody, jak ve své práci uvádí J. Břínek³⁹. Vzhledem k značnému

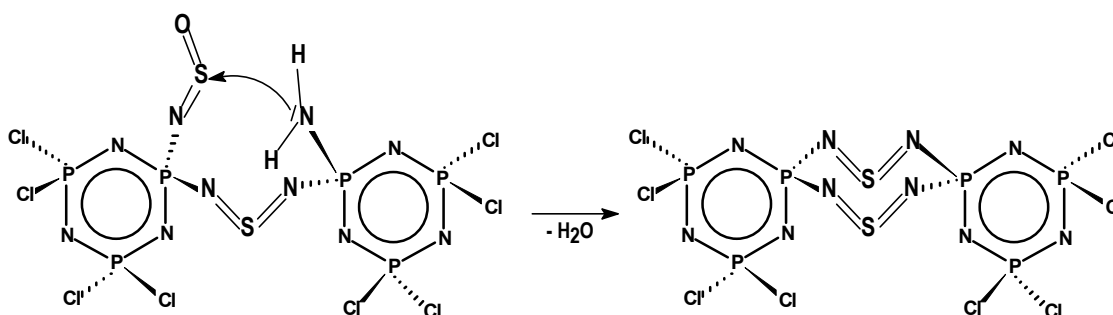
přebytku chloridu thionylu v reakční směsi je velmi pravděpodobné, že voda reaguje přednostně s chloridem thionylu za vzniku oxidu siřičitého a chlorovodíku. Její přítomnost se tak neprojeví degradací na vlhkost jinak velmi citlivých N-sulfinylových sloučenin (vznikem amidoskupin z N-sulfinylových skupin).

Za předpokladu, že ke vzniku $-N=S=N-$ můstku může dojít jak kondenzací dvou N-sulfinylových funkčních skupin, tak kondenzací jedné amido a jedné N-sulfinylové skupiny, je nutno připustit i možnost vzniku dalších dvou produktů:



Obr. 51. Strukturní vzorce sloučenin, jejichž vznik lze předpokládat v reakční směsi NADCCT s chloridem thionylu.

Možnosti vzniku těchto sloučenin napovídá i charakter ^{31}P -NMR spektra naměřeného po několika dnech, kdy lze od -10 do -15 ppm pozorovat široký pás s částečně prokreslenými multiplety. Toto rozšíření je patrné i v oblasti od 22 do 24 ppm, kde je však překryto systémem dubletů příslušejících NADCCT, DNCCT a $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{N})_2\text{S}$. Lze předpokládat že široký pás je způsoben překryvem signálů náležejícím mimo jiné i těmto sloučeninám - zvláště první z uvedených sloučenin by mohla mít chemické posuny blízké posunům $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NSO})\text{N}]_2\text{S}$. V této oblasti by se mohly nacházet i signály příslušející sloučeninám oligomerního charakteru. Uvedené $-N=S=N-$ deriváty mají s výjimkou $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{N})_2\text{S}$ v molekule přítomny dvě reakční centra v podobě amido, resp. N-sulfinylových skupin. Vzhledem k vysoké reaktivitě těchto skupin nelze v tomto systému vyloučit ani méně pravděpodobnou, ale možnou intramolekulární kondenzaci za vzniku nového osmičtého cyklu (obr. 52.).



Obr. 52. Hypotetický strukturální vzorec sloučeniny vzniklé intramolekulární kondenzací.

Intramolekulární kondenzace se může účastnit $-\text{NH}_2$ s $-\text{NSO}$ skupinou za odštěpení molekuly vody jak je naznačeno ve schematu (obr. 52.), popř. dojde ke kondenzaci dvou $-\text{NSO}$ skupin za odštěpení molekuly oxidu siřičitého. Analogickým způsobem může probíhat kondenzace intermolekulární. Produkty intermolekulární kondenzace budou sloučeniny oligomerního až polymerního charakteru.

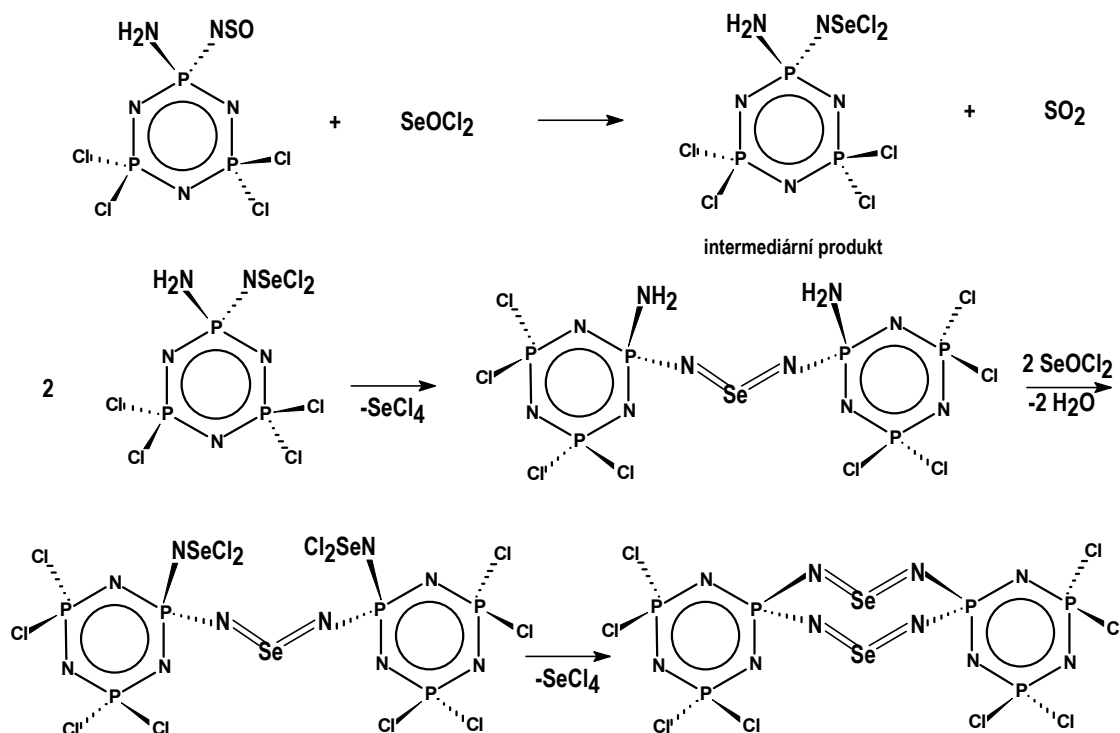
5.5.2. Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s $SOCl_2$ v CH_2Cl_2

Průběh reakce NATCCT v $SOCl_2$ je spojen s tvorbou velkého množství oligomerních a polymerních produktů. Pro potlačení jejich vzniku byla reakce provedena v rozpouštědle za mírného přebytku chloridu thionylu (1:1,2) a při nízkých koncentracích.

Reakce v dichlormethanu probíhá zdatelně pomaleji než v případě použití chloridu thionylu jako rozpouštědla. Vznik oligomerních a polymerních sloučenin se však potlačit nepodařilo. V reakční směsi zůstává neustále přítomno významné množství NADTCCT.

5.5.3. Reakce $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ s $SeOCl_2$ v CH_2Cl_2

Průběh reakce NATCCT s chloridem seleninylu je značně pomalý, provází ho vylučování chloridu seleničitého. Vzhledem k přítomnosti jak velmi reaktivních N-sulfinylových skupin, tak i poněkud méně reaktivních amidoskupin lze očekávat v obou případech vznik $-NSeCl_2$ skupin a jejich následnou kondenzaci spojenou s vylučováním chloridu seleničitého.



Obr. 53. Teoreticky možné děje spojené s vylučováním chloridu seleničitého, které mohou probíhat v systému NATCCT s chloridem seleninylu.

Na základě podobnosti se systémem MNPCCT s chloridem seleninylu byl sestaven reakční mechanismus (obr. 53.). Tvorba $[P_3N_3Cl_4(NH_2)N]_2Se$ v reakční směsi je velmi pravděpodobná (nelze předpokládat, že by byl vznikající intermediární produkt stabilní), vznik $[P_3N_3Cl_4(NSeCl_2)N]_2Se$ je vzhledem k reakcím probíhajícím

v systému MAPCCT s chloridem seleninylu³⁹ rovněž možný. Existence sloučeniny s osmičtým cyklem (-PNSeN-)₂ je sice teoreticky možná, ale pravděpodobnější je vznik oligomerních a polymerních struktur vzniklých intermolekulární kondenzací.

5.6. Reakce SO₂ s vybranými cyklotrifosfazenými

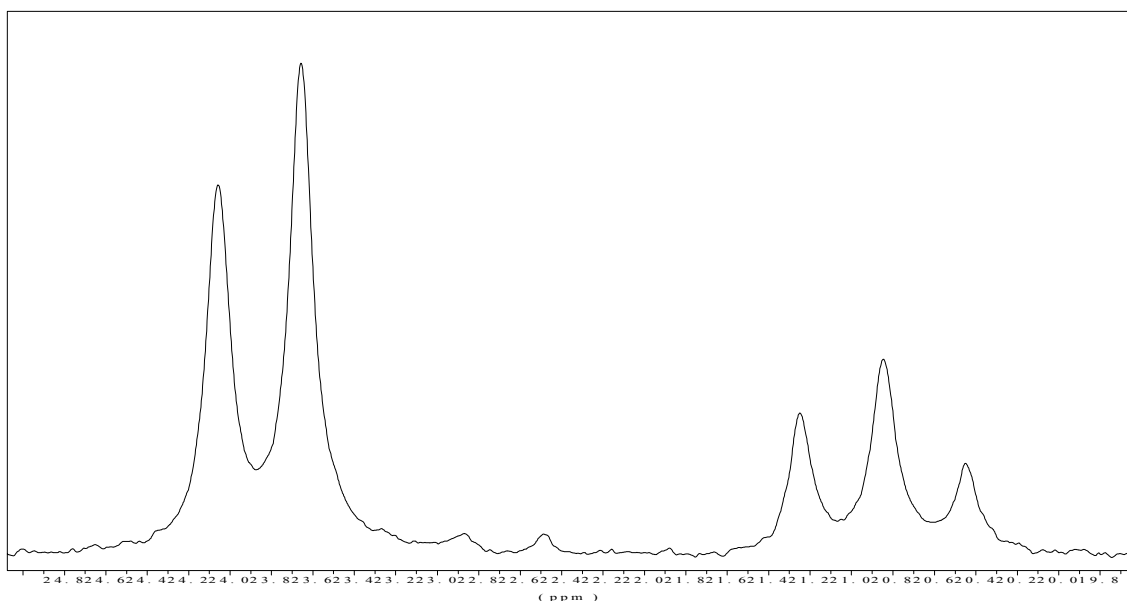
Oxid siřičitý byl zkoumán jako potenciální rozpouštědlo využitelné v chemii halogeno-*cyklo*-trifosfazenů a amidohalogeno-*cyklo*-trifosfazenů a proto bylo nutno ověřit, zda s uvedenými látkami nereaguje.

5.6.1. Systém P₃N₃Cl₆ / SO₂

HCCT se v oxidu siřičitém rozpouští za vzniku asi 0,1 M roztoku (tj. asi 35 g fosfazenů ve 100 cm³ oxidu siřičitého). Ani po 6 měsících nebyly v roztoku pozorovány žádné změny, oxid siřičitý lze tedy použít pro reakce HCCT jako aprotické polární rozpouštědlo.

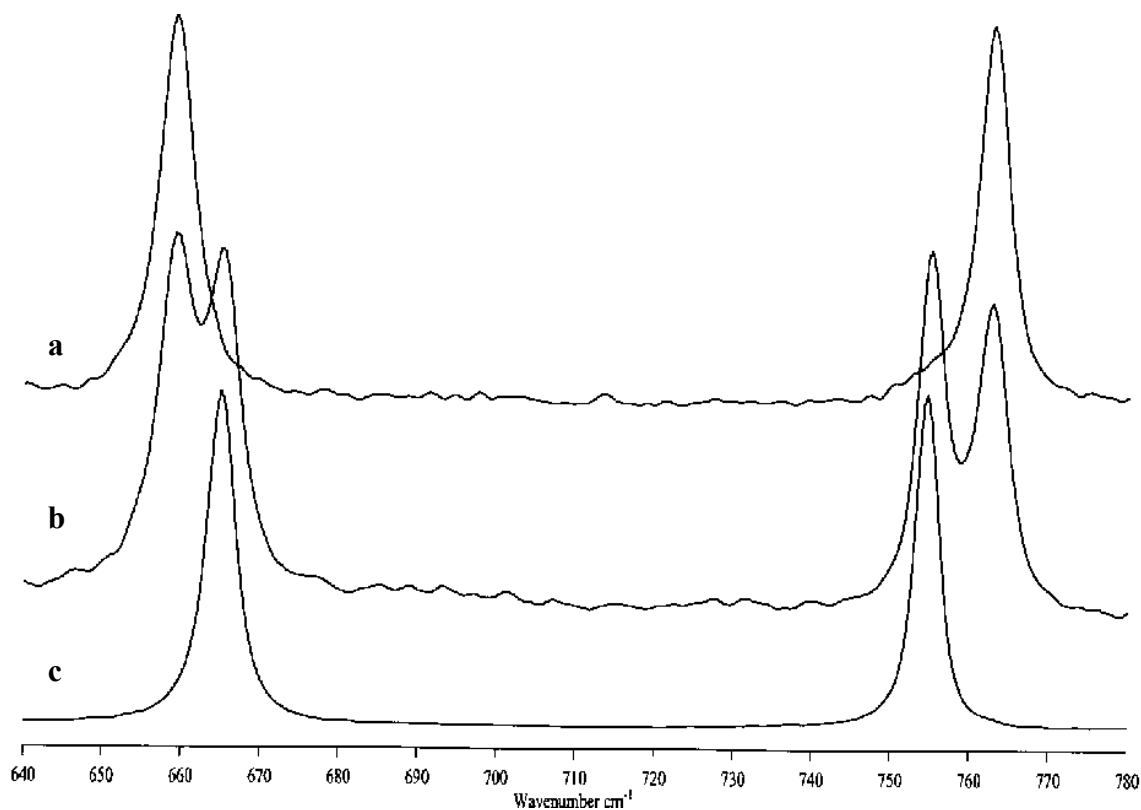
5.6.2. Reakce SO₂ s P₃N₃Cl₅NH₂

MAPCCT se v oxidu siřičitém rozpouští za vývoje tepla způsobující var rozpouštědla. Po několika týdnech lze v reakční směsi pozorovat pomocí ³¹P-NMR spektroskopie vznik produktů, jejichž signály se nepodařilo přiřadit žádné ze známých sloučenin. Průběh reakce MAPCCT s oxidem siřičitým je velmi pomalý, proto by bylo možné v tomto rozpouštědle některé reakce MAPCCT realizovat.



Obr. 54. ³¹P-NMR spektrum reakční směsi MAPCCT s oxidem siřičitým. Při 22,7 ppm je patrný neinterpretovaný signál sloučeniny pozorovatelný ve spektru reakční směsi již po 2 týdnech.

Oxid siřičitý se ukázal být vhodným rozpouštědlem pro konverzi α -MAPCCT na β -MAPCCT. Dostatečně rychlým oddestilováním oxidu siřičitého z roztoku α -MAPCCT dochází ke vzniku mikrokrystalického β -MAPCCT (obr. 55.).



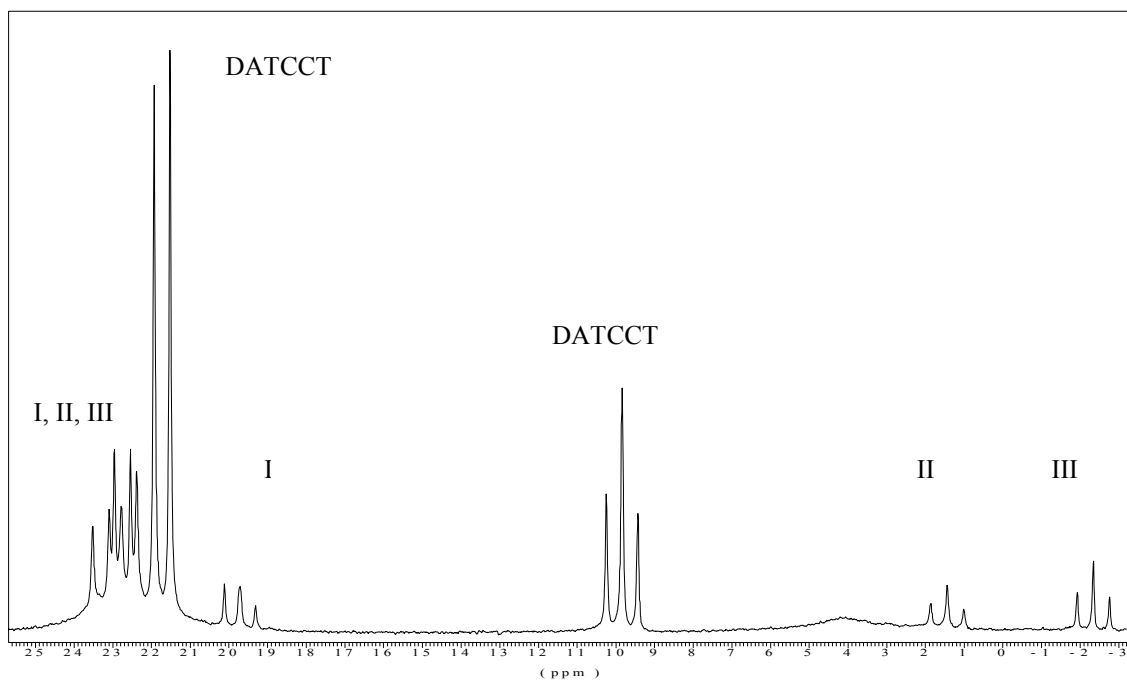
Obr. 55. RA spektrum α -MAPCCT (c), směs α -MAPCCT a β -MAPCCT získaná rozpuštěním α -MAPCCT v oxidu siřičitém a jeho oddestilováním (b) a čistý β -MAPCCT získaný pomalým oddestilováním oxidu siřičitého z roztoku (a).

5.6.3. Reakce SO_2 s $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$

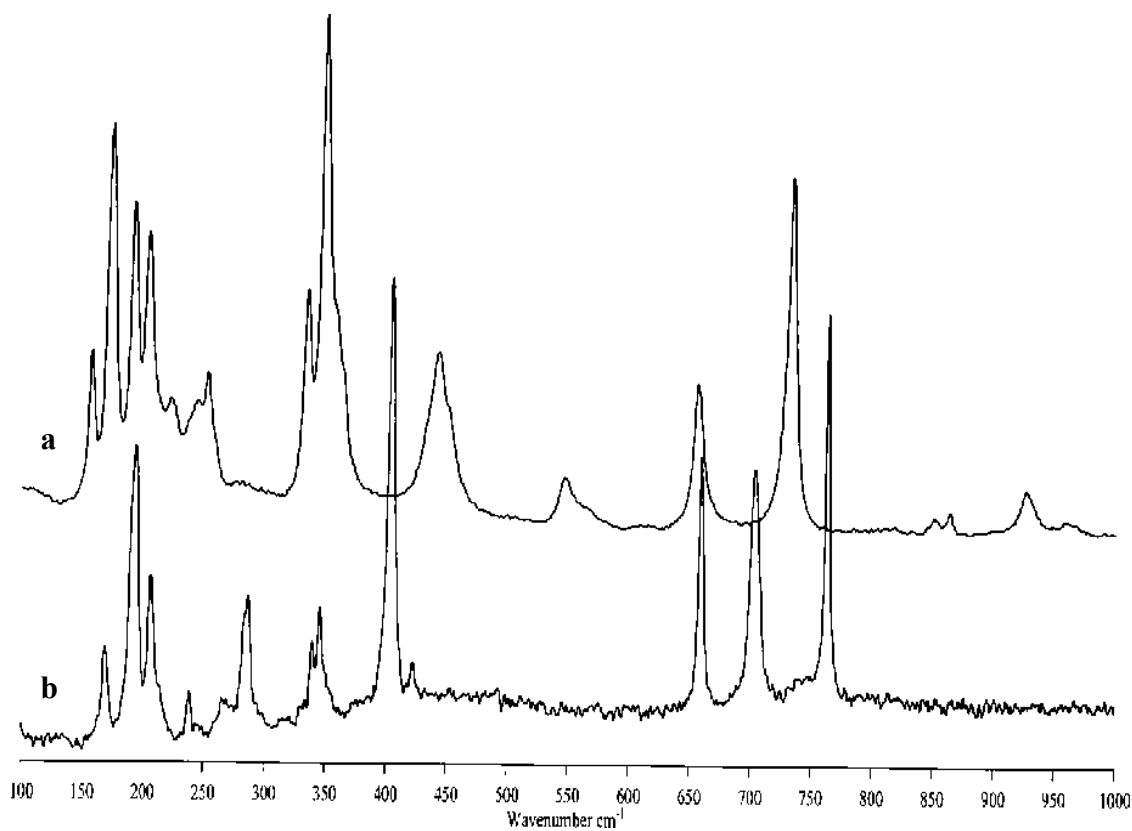
Narozdíl od MAPCCT probíhá reakce DATCCT s oxidem siřičitým podstatně rychleji a za tvorby tří doposud nepopsaných sloučenin.

Mimo dominantního dubletu (21,7 ppm) a tripletu (9,8 ppm) příslušejícího výchozímu DATCCT je v ^{31}P -NMR spektru reakční směsi patrná přítomnost tří produktů (látka I je charakterizován dubletem při 22,6 ppm, tripletem při 19,7 ppm s $J_{\text{pp}} = 49,0$ Hz, látka II 23,3 ppm (d), 1,4 ppm (t), $J_{\text{pp}} = 52,0$ Hz a látka III 22,7 ppm (d), -2,4 ppm (t) s $J_{\text{pp}} = 50,9$ Hz). Sloučeniny se nepodařilo izolovat.

Charakter NMR spektra napovídá, že v případě posledních dvou ze tří uvedených specií se jedná o mono- a disubstituovaný derivát DATCCT. S touto hypotézou plně koresponduje i fakt, že v RA spektru (obr. 57) pevné fáze zachycené po oddestilování rozpouštědla na stěně kapiláry nebyla v jedné její části pozorována valenční vibrace příslušející amidoskupině.



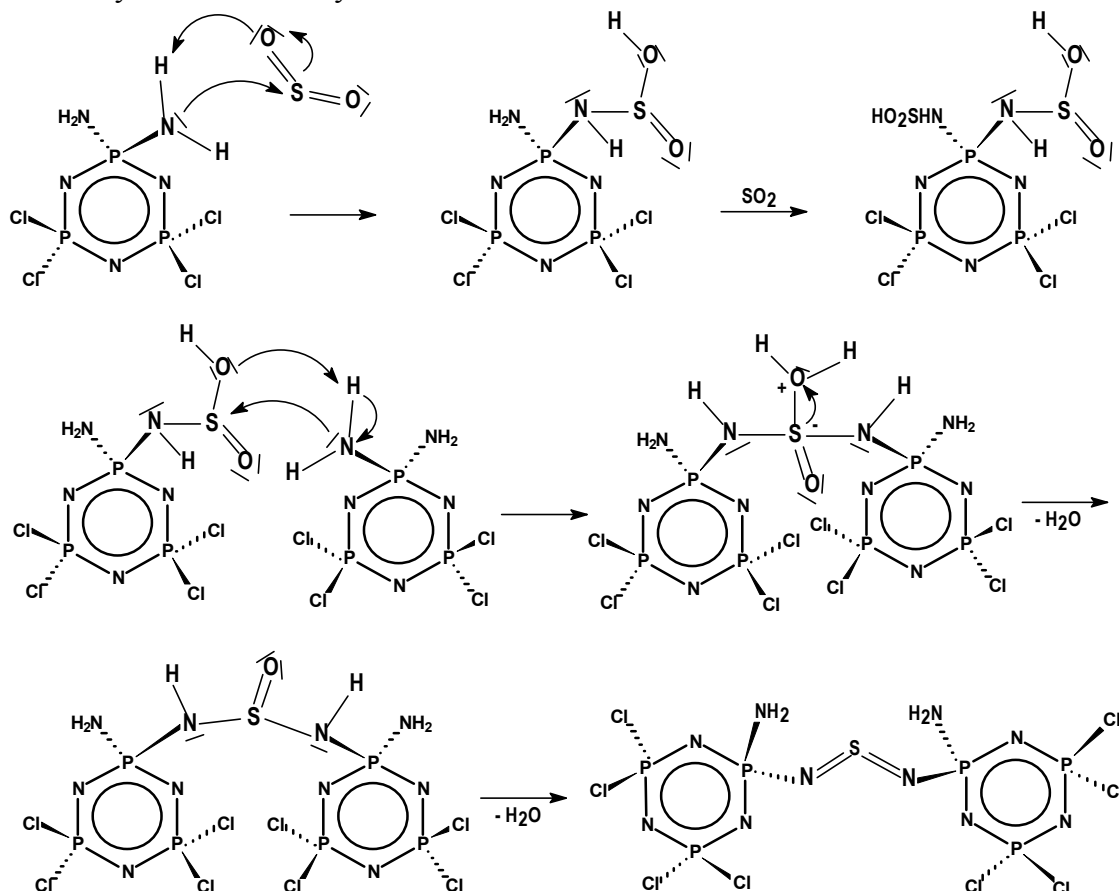
Obr. 56. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi DATCCT s oxidem siřičitým po 3 měsících. Ve spektru jsou patrné signály tří produktů (I, II, III) a přítomnost nezanedbatelného množství polymerních látek projevujících se širokým signálem v oblasti okolo 4 ppm.



Obr. 57. RA spektrum pevné fáze získané po oddestilování oxidu siřičitého z reakční směsi DATCCT s oxidem siřičitým (b) a RA spektrum DATCCT pro porovnání (a).

Interakční konstanta a hodnoty chemických posunů pro signály první z uvedených látek jsou velmi podobné hodnotám uváděným pro MAPCCT. Vznik této látky z DATCCT je možný v případě přítomnosti donoru chloridového iontu (např. chlorovodíku), jehož vznik může být spojen s tvorbou oligomerních či polymerních sloučenin jejichž signály jsou v ^{31}P -NMR spektru směsi patrné v oblasti okolo 4 ppm.

Vzhledem k nedostatku informací o systému se nepodařilo vznikající produkty identifikovat. Přesto byl učiněn pokus navrhnout reakční mechanismus, v němž jsou naznačeny některé z možných reakčních cest:



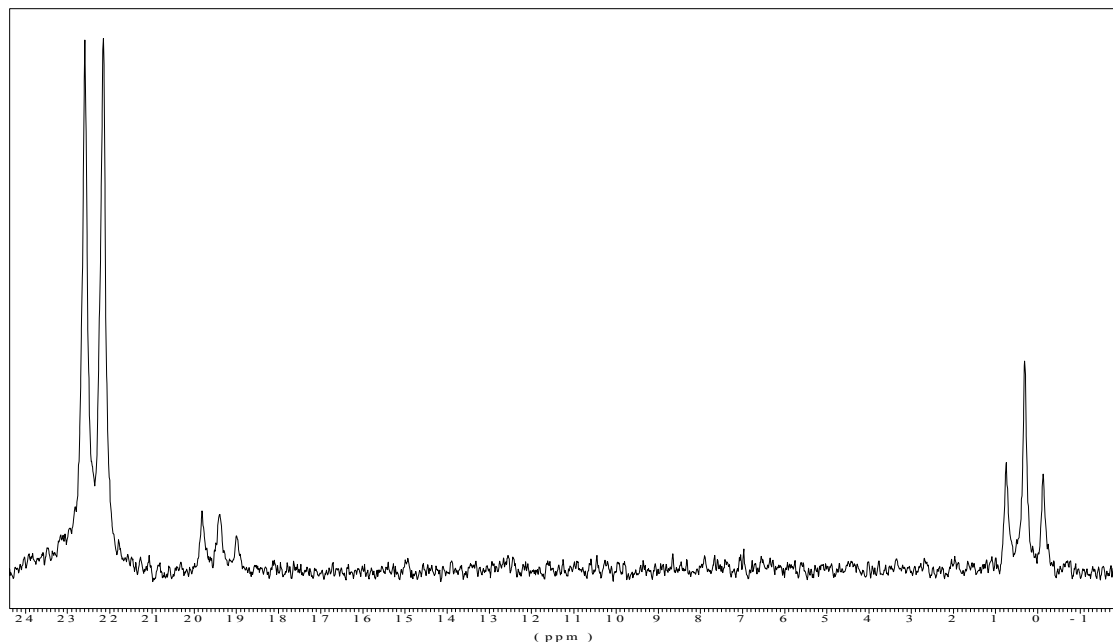
Obr. 58. Reakční mechanismus zachycující některé z teoreticky možných reakcí probíhajících v reakčním systému DATCCT s oxidem siřičitým.

Pokusy o urychlení průběhu reakce temperací systému po dobu několika dní při 50 – 60 °C byly neúspěšné, detekovatelný vliv vyšších teplot nebyl prokázán.

5.6.4. Reakce SO_2 s $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{NSO}$

MNPCCT reaguje s oxidem siřičitým za vzniku sloučeniny projevující se svou přítomností neinterpretovaným signálem (s největší pravděpodobností tripletem) v ^{31}P -NMR spektru při 19,4 ppm s interakční konstantou 49,3 Hz. Vzhledem k velmi podobným hodnotám posunů se sloučeninou vznikající při reakci DATCCT s oxidem siřičitým (22,6 ppm (d), 19,7 ppm (t), $J_{\text{pp}} = 49,0$ Hz) nelze

ani v tomto případě vyloučit vznik MAPCCT v reakční směsi (dublet MAPCCT by byl překryt dubletem MNPCCT). Přítomnost polymerních složek v této fázi reakce nemusí být v NMR spektru patrná. Složení směsi se od dosažení určité koncentrace produktu (po 3-4 dnech) již dále nemění.



Obr. 59. ^{31}P -NMR spektrum reakční směsi MNPCCT s oxidem siřičitým po čtyřech dnech.

Kapalný oxid siřičitý nelze použít jako rozpouštědlo pro cyklotrifosfazeny nesoucí ve své molekule $-\text{NSO}$ skupinu. Podobně jako amidochloro-*cyklo*-trifosfazeny reagují tyto sloučeniny s oxidem siřičitým (volný elektronový pár exocyklického atomu dusíku fosfazenu atakuje elektrofilní atom síry v oxidu siřičitém – viz obr. 58.).

6. Závěr

- Několikadenní temperací MAPCCT v uzavřeném systému došlo ke vzniku vysokoteplotní modifikace β -MAPCCT, která byla charakterizována RA a IR spektroskopii. Rtg. strukturní analýzou byly zjištěny mřížkové parametry značně odlišné od mřížkových parametrů α -MAPCCT. Obě modifikace byly rovněž charakterizovány pomocí DSC.
- Reakce NATCCT s chloridem thionylu vede ke vzniku několika reakčních produktů, jejichž zastoupení ve směsi závisí na reakčních podmínkách. Reakcí NATCCT s SOCl_2 v CH_2Cl_2 dochází ke vzniku DNTCCT. Při využití SOCl_2 zároveň jako rozpouštědla vzniká v reakční směsi mimo DNTCCT i $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NSO})\text{N})_2\text{S}$. Průběh reakce není ani v jednom případě kvantitativní, v reakční směsi zůstává přítomno významné množství NATCCT, který izolaci DNTCCT znemožňuje. Zvyšování reakční teploty či prodlužování reakčního času vede ke vzniku kondenzačních produktů. Vyloučena není ani účast rozpouštědla v závěrečné fázi reakce.
- Reakcí MAPCCT s SeOCl_2 dochází ke vzniku $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{NH}_2)_2\text{O}$ jak bylo popsáno³⁹, avšak byl pozorován odlišný průběh reakce. Prokázán byl vznik SeCl_4 a $(\text{NH}_4)_2\text{SeCl}_6$ již v počáteční fázi reakce (vznik hexachloroseleničitanu amonného je zřejmě spojen se vznikem oligomerních a polymerních sloučenin). Průběh reakce byl výrazně pomalejší. Významný vliv teploty na rychlost reakce nebyl zaznamenán. S velkou pravděpodobností má na rychlost průběhu reakce pozitivní vliv stopové množství vody (jehož přítomnost však na straně druhé napomáhá kondenzačním reakcím). Byla provedena bližší analýza ^{31}P -NMR spektra $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{NH}_2)_2\text{O}$ a následně i jeho simulace. Vhodnou volbou interakčních konstant se simulací podařilo získat zcela shodné ^{31}P -NMR spektrum.
- Reakcí MNPCCT s SeOCl_2 dochází ke vzniku sloučeniny identifikované pouze pomocí ^{31}P -NMR a předpokládaného složení $(\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{N})_2\text{Se}$. Vznik této sloučeniny byl pozorován i při reakci MAPCCT s SeCl_4 ³⁹. Byl navržen reakční mechanismus vysvětlující vznik SeCl_4 v tomto systému.
- Reakce NATCCT s SeOCl_2 vede ke vzniku produktu (produktů) provázených vylučováním SeCl_4 . Byly navrženy možné reakce (včetně vznikajících produktů) probíhající v systému a vedoucí k tvorbě SeCl_4 .
- Při pokusech využít SO_2 jako inertního aprotického rozpouštědla pro HCCT, MAPCCT, DATCCT a MNPCCT bylo zjištěno, že MAPCCT, DATCCT i MNPCCT s SO_2 reagují. Průběh reakce je však zvláště v případě MAPCCT velmi pomalý, lze tedy kapalný oxid siřičitý použít pro reakce HCCT a MAPCCT.

Seznam literatury

- [1] Labarre J. F.: *Topics Curr. Sci.* **1982**, 102, 1 (citováno dle 64.).
- [2] Allen C. W.: *The Chemistry of Inorganic Homo- and Hetero-Cycles*, Vol. 2 (I. Haiduc and D.B. Sowerby, Eds.), Academic Press, London 1987, p.501 (citováno dle 64.).
- [3] Brandt K., Jedlinski Z.: *Makromol. Chem. Suppl.* **1985**, 9, 169 (citováno dle 64.).
- [4] Krishnamurthy S. S., Sau, A. C.: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1978**, 21, 41 (citováno dle 64.).
- [5] *Chem. Week*, 83 (14 December 1962) (citováno dle 64.).
- [6] Haiduc I.: *The Chemistry of the Inorganic Ring Systems*, Vol. 2, Ch. 5, Wiley-Interscience, London 1970, p. 623 (citováno dle 64.).
- [7] Vanek W.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 617 (citováno dle 64.).
- [8] Conesa A. P., Albagnac G. and Brun G.: *C. R. Acad. Agric. Fr.* **1973**, 59, 1457 (citováno dle 64.).
- [9] Conesa A. P.: *C. R. Acad. Agric. Fr.* **1974**, 60, 1353 (citováno dle 64.).
- [10] Barel D., Black C. A.: *Agron. J.* **1979**, 71, 15 (citováno dle 64.).
- [11] Calancea L., Chiriac M.: *Isotopenpraxis* **1993**, 29, 357 (citováno dle 64.).
- [12] Allen C. W.: *J. Fire Sci* **1993**, 11, 320 (citováno dle 64.).
- [13] Allcock H. R.: *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 81 (citováno dle 64.).
- [14] Allcock H. R., Silverberg E. N., Dudley G. K., Pucher, S. R.: *Macromolecules* **1994**, 27, 7550 (citováno dle 64.).
- [15] Allcock H. R., Dudley G. K., Silverberg E. N.: *Macromolecules* **1994**, 27, 1039 (citováno dle 64.).
- [16] Allcock H. R., Silverberg E. N., Dudley G. K.: *Macromolecules* **1994**, 27, 1033 (citováno dle 64.).
- [17] Allcock H. R., Levin M. L.: *Macromolecules* **1985**, 18, 1324 (citováno dle 64.).
- [18] Allcock H. R., Ferrar W. T., Levin M. L.: *Macromolecules* **1982**, 15, 697 (citováno dle 64.).
- [19] Singler R. E., Bieberich M. J.: *Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids* (R. L. Shubkin, Ed.), Marcel Dekker, New York 1992, p. 215 (citováno dle 64.).
- [20] Singler R. E., Deome A. J., Dunn D. A., Bieberich M. J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 46 (citováno dle 64.).
- [21] Bortolus P., Gleria M.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1994**, 4, 205 (citováno dle 64.).
- [22] Gleria M., Minto F.: Italian Patent 19373 (1987), assigned to The National Research Council of Italy (citováno dle 64.).
- [23] Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Gleria M., Minto, F.: Italian Patent MI 001040 (1993), assigned to The National Research Council of Italy (citováno dle 64.).
- [24] Gleria M., Facchin G., Bertani R., Minto, F.: Italian Patent MI 001195 (1993), assigned to The National Research Council of Italy (citováno dle 64.).

- [25] Pond D. M., Wang R. S. H.: US Patent 3 936 418 (1976); *Chem. Abstr.*, 84, 151551r (1976), assigned to Eastman Kodak Co. (citováno dle 64.).
- [26] Gleria M., Paolucci G., Minto F., Lora S.: *Chem. Ind. (Milan)* **1982**, 64, 479 (citováno dle 64.).
- [27] Wiezer H.: European Patent Application EP 64 752 (1982); *Chem. Abstr.*, 98, 108403w (1983), assigned to Hoechst A.G. (citováno dle 64.).
- [28] Gleria M., Minto F., Bortolus P., Lora S.: Italian Patent 22369 (1984), assigned to The National Research Council of Italy (citováno dle 64.).
- [29] Bortolus P., Busulini L., Lora S., Minto F., Pezzin G.: Italian Patent 22228 (1984), assigned to The National Research Council of Italy (citováno dle 64.).
- [30] Inoue K., Takahata H., Tanigaki T.: *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 1857 (citováno dle 64.).
- [31] Inoue K., Tanigaki T.: Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 06 135 977 (1994); *Chem. Abstr.*, 121, 179870a (1994), assigned to Nippon Shoe (citováno dle 64.).
- [32] Wang R. H. S., Irick G.: US Patent 4 080 361 (1978); *Chem. Abstr.*, 89, 111121x (1978), assigned to Eastman Kodak (citováno dle 64.).
- [33] Going D. E., Li H. M.: US Patent 5 105 001 (1992); *Chem. Abstr.*, 117, 61662y (1992), assigned to Ethyl Corp (citováno dle 64.).
- [34] Galliot C.: Thesis, University of Toulouse, France 1994 (citováno dle 64.).
- [35] Sournies F., Labrousse L., Graffeuil M., Crasnier F., Faucher J. P., Labarre M. C., Labarre J. F.: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, 89, 47 (citováno dle 64.).
- [36] Sournies F., Fouga C., Graffeuil M., Faucher J. P., Crasnier F., Labarre M. C., Labarre J. F.: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, 90, 159 (citováno dle 64.).
- [37] Sournies F., Crasnier F., Graffeuil M., Faucher J. P., Lahana R. R., Labarre M. C., Labarre J. F.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 578 (citováno dle 64.).
- [38] Alberti M.: *Kandidátská disertační práce*, MU Brno 1995.
- [39] Břínek J.: *Disertační práce*, MU Brno 1998.
- [40] Rose H.: *Ann. Chem.* **1834**, 11, 131.
- [41] Liebig J., Wöhler F.: *Ann. Chem.* **1834**, 11, 139.
- [42] Gerhardt C.: *Ann. Chim. Phys.* **1846**, 18, No. 3, 188 (citováno dle 84.).
- [43] Gerhardt C.: *C. R. Acad. Sci.* **1846**, 22, 858 (citováno dle 84.).
- [44] Laurent A.: *C. R. Acad. Sci.* **1850**, 32, 356 (citováno dle 84.).
- [45] Gladstone J. H., Holmes J. D.: *J. Chem. Soc.* **1864**, 17, 225 (citováno dle 84.).
- [46] Gladstone J. H., Holmes J. D.: *Ann. Chim. Phys.* **1846**, 3, No. 4, 465 (citováno dle 84.).
- [47] Gladstone J. H., Holmes J. D.: *Bull. Soc. Chim. France* **1865**, 3, No. 2, 113 (citováno dle 84.).
- [48] Wichelhaus H.: *Ber.* **1870**, 3, 163 (citováno dle 84.).
- [49] Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* **1895**, 17, 275.
- [50] Stokes H. N.: *Ber.* **1895**, 28, 437 (citováno dle 84.).
- [51] Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* **1896**, 18, 629 (citováno dle 84.).
- [52] Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* **1896**, 18, 780 (citováno dle 84.).
- [53] Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* **1897**, 19, 782 (citováno dle 84.).
- [54] Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* **1898**, 20, 740 (citováno dle 84.).
- [55] Stokes H. N.: *Z. Anorg. Chem.* **1899**, 19, 36 (citováno dle 84.).
- [56] Schenk R., Römer G.: *Ber.* **1924**, 57B, 1343.

- [57] Wunsch C., Schiedermaier R., Kinner V., Fluck E., Heckmann G.: *Chem. Ztg. Chem. App.* **1970**, 94, 832 (citováno dle Novosad J.: *Příspěvek k chemii cyklofosfazenů, dipl. práce*, UJEP Brno 1975).
- [58] Emsley J., Udy P. B.: *J. Chem. Soc.* **1971**, A5, 768 (citováno dle Novosad J.: *Příspěvek k chemii cyklofosfazenů, dipl. práce*, UJEP Brno 1975).
- [59] Emsley J., Udy P. B.: *Chem. Commun.* **1967**, 633 (citováno dle Novosad J.: *Příspěvek k chemii cyklofosfazenů, dipl. práce*, UJEP Brno 1975).
- [60] PAT Velká Británie, 1 222 506 (citováno dle Novosad J.: *Příspěvek k chemii cyklofosfazenů, dipl. práce*, UJEP Brno 1975).
- [61] Seger J., Kouřil M., Alberti M., Pronayová N.: *Z. Chem.* **1990**, 30, 6, 215
- [62] Allcock H. R., Stein M. T., Stanko J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3173 (citováno dle 64.).
- [63] Chandrasekhar V., Muralidhara M.G. R., Selvaraj I. I.: *Heterocycles* **1990**, 31, 2231 (citováno dle 64.).
- [64] De Jaeger R., Gleria M.: *Poly(organophosphazene)s and Related Compounds: Synthesis, Properties, and Applications, Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 179-276.
- [65] Perly B., Labarre J. F.: *J. Mol. Struct.* **1988**, 176, 285-294.
- [66] Allen C. W.: *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 137 (citováno dle 64.).
- [67] Allen C. W.: *Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes, Chem. Rev.* **1991**, 91, 119-135.
- [68] Shaw R. A.: *Z. Naturforsch.* **1976**, 31B, 641.
- [69] Allen C. W., Mackay J. A.: *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4628.
- [70] Lingley D. J. a kol.: *Phosphorus and Sulfur* **1978**, 4, 379.
- [71] Brian Z., Goldschmidt J. M. E.: *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1978**, 8, 185.
- [72] Lingley I. J. a kol.: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, 16, 219.
- [73] Painter P. C., Zarian J., Colemam M.: *Appl. Spectrosc.* **1982**, 36, No.3, 265.
- [74] Bullen G. J.: *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 1450.
- [75] Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Ed., Ithaca, Cornell Univ. Press, New York, 1960.
- [76] Craig D. P., Paddock N. L.: *Nature* **1958**, 181, 1052.
- [77] Craig D. P.: *Chem. and Ind.* **1958**, 3.
- [78] Craig D. P., Zauli C.: *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 601.
- [79] Dewar M. J. S., Lucken E. A. C.: *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423.
- [80] Chandrasekhar J., Jemmis E. D., Schleyer P.: *Tetrahedron Letters* **1979**, 39, 3707-3710.
- [81] Allcock H. R.: *Chem. Rev.* **1972**, 72, 315 (citováno dle 64.).
- [82] Walsh E. J., Derby E., Smegal J.: *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 16, L9 (citováno dle 64.).
- [83] Austin P. E., Riding G. H., Allcock R. H.: *Macromolecules* **1983**, 16, 719 (citováno dle 64.).
- [84] Allcock H.: *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, London, 1972.
- [85] Allcock H. R., Dembeck A. A., Mang M. N., Riding G. H., Parvez M.: *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2734 (citováno dle 64.).
- [86] Allcock H. R., Ngo D. C., Parvez M., Visscher K.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1687 (citováno dle 64.).

- [87] Allcock H. R., Brennan D. J., Dunn B. S., Parvez M.: *Inorg. Chem.* **1988**, 30 (1), 204 (citováno dle 64.).
- [88] Allcock H. R., Brennan D. J., Dunn B. S.: *Macromolecules.* **1989**, 22, 1534 (citováno dle 64.).
- [89] Bode H., Bach H.: *Chem. Ber.* **1942**, 75, 215.
- [90] Becke-Goehring M., John, K.: *Z. anorg. allg. Chem.* **1960**, 304, 126 (citováno dle 64.).
- [91] Feistel G. R., Feldt M. K., Dieck R. L., Moeller T.: *Inorg. Synth.* **1973**, 14, 23 (citováno dle 64.).
- [92] Besson A., Rosset G.: *Compt. Rend.* **1908**, 146, 1149.
- [93] Jančík V.: *Diplomová práce*, MU Brno 2000.
- [94] Das S. K., Keat R., Shaw R. A.: *J. Chem. Soc.* **1965**, (A), 5032 (citováno dle 64.).
- [95] Das S. K., Keat R., Shaw R. A.: *J. Chem. Soc.* **1966**, (A), 1677 (citováno dle 64.).
- [96] Feistel G. R., Moeller T. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2731.
- [97] Fišnarová M.: *Diplomová práce*, MU Brno 1986.
- [98] Kouřil M., Mezník L., Dostál K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, 49, 392.
- [99] Niecke E., Glemser O., Thamm H.: *Chem. Ber.* **1970**, 103, 2864.
- [100] Roesky H. W., Niecke E.: *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, 4, 463.
- [101] Lehr W.: *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, 480, 163.
- [102] Roesky H. W., Janssen E.: *Z. Naturforsch.* **1974**, 29B, 174.
- [103] Roesky H. W., Janssen E.: *Z. Naturforsch.* **1971**, 26B, 679.
- [104] Tesi G., Zimmer-Galler R.: *Chem. Ind.* **1964**, 1916.
- [105] van der Huizen A. A., Buwalda P.L., Wilting T., Pol H., Jekel A. P., Meetsema A., van der Grampel J. C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 577.
- [106] Karfíková M.: *Diplomová práce*, MU Brno 1996.
- [107] Šipr M.: *Diplomová práce*, MU Brno 1994.
- [108] Alberti M., Mareček A., Žák Z., Pastera P.: *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 1771.
- [109] Mani N. V., Wagner A. J.: *Chem. Comm.* **1968**, 658.
- [110] Stahlberg R., Steger E.: *Z. Naturforsch.* **1962**, 17B, 780.
- [111] Stahlberg R., Steger E.: *Spectrochim. Acta* **1967**, (A), 23, 2057.
- [112] Kolský V., Löblová J.: Sbor. ped. fak., Ř. chem., 101-109, Ústí nad Labem 1979.
- [113] Fincham J. K., Hursthouse M. B., Parkes H. G., Shaw L. S., Shaw R. A.: *Acta Crystallogr.* **1986**, B42, 462.
- [114] Fiestel G. R. a kol.: *Inorg. Synth.* **1973**, 11, 23-27.
- [115] Moureu H., Ficquelmont A. M., *Compt. Rend.* **1934**, 146, 1417.
- [116] Shaw R. A.: nepublikované sdělení (citováno dle 38).
- [117] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Sulfur-Nitrogen Comp. 6, 1, Springer-Verlag, New York 1968.
- [118] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Sulfur-Nitrogen Comp. 6, 50, Springer-Verlag, New York 1968.
- [119] Pavonič M.: *Diplomová práce*, Brno 1986.
- [120] Wiczorkowski J.: *Chem. Ind. (London)* **1963**, 825.

- [121] Katajev E. G., Plemenkov V. V., Markin V. V.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1965**, 165, 1313.
- [122] Baljon J. G., Levčenko E. S.: *Zh. Org. Khim.* **1967**, 3, 2232.
- [123] Derkach N. Y., Pasmurtseva N. A., Levchenko E. S.: *Zh. Org. Khim.* **1972**, 42, 1652.
- [124] Derkach N. Y., Lyapina T. V., Pasmurtseva N. A.: *Zh. Org. Khim.* **1974**, 10, 807.
- [125] Schmulbach C. D., Miller V. R.: *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1621.
- [126] Keat R., Rycroft D. S., Miller V. R., Schmulbach C. D., Shaw R. A.: *Phosphorus and Sulfur* **1981**, 10, 121.
- [127] Besson A., Rosset G.: *C. R. Acad. Sci.* **1906**, 143, 37 (1906).
- [128] Yokohama M., Cho H., Sakuma M.: *Kogyo Kagaku Zasshi* **1963**, 66, 422.
- [129] Stepanov B. I., Migachev G. I.: *Zavod. Lab.* **1966**, 32, 414.
- [130] Eisele U.: *Melliand Textilber.* **1969**, 3, 299.
- [131] Gabler D. G., Haw J. F.: *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4018.
- [132] Di Gregorio F., Marconi W.: *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4569.
- [133] De Ruiter B., Winter H., Wilting T., van de Grampel J.C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1027.
- [134] Walsh E., Kaluzene S., Jubach T.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 397.
- [135] Brandt K., van de Grampel J. C., Metsma A., Jekel A. P.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 27.
- [136] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Schwefel Erg.-Bd.3, Springer-Verlag, New York 1980.
- [137] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Schwefel Erg.-Bd.1, Springer-Verlag, New York 1980.
- [138] Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvku*, 1st ed., Vol. 2, Informatorium, Praha 1993, p. 951.
- [139] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Selenium Suppl. Vol. B2, Springer-Verlag, New York 1968.
- [140] George J. W.: *Inorganic Selenium Chemistry*
- [141] Wu H. S., Meng S. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 675-683.
- [142] Mc Bee E. T., Okuhara K., Morton C. J.: *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1672.
- [143] Bode H., Bütov K., Lienau G.: *Chem. Ber.* **1948**, 81, 547.
- [144] Murray M., Penkett C. J., Rille I. M., Singh G.: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **1994**, Vol.93-94, 313-316.
- [145] Davidová A.: *Diplomová práce*, MU Brno 1997.

