

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO–TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA BIOLOGICKÝCH A BIOCHEMICKÝCH VĚD

**Studium přípravy a struktury koordinačních sloučenin
p-prvků s biochemickými relevancemi**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Zdeňka Janíková

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

KONZULTANT: Ing. Petr Švec, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF BIOLOGICAL AND BIOCHEMICAL SCIENCES

**Preparation and structural studies of coordination
compounds of p-elements with biochemical relevance**

MASTER THESIS

AUTHOR: Bc. Zdeňka Janíková

SUPERVISOR: prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

CONSULTANT: Ing. Petr Švec, Ph.D.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zdeňka Janíková**
Osobní číslo: **C14694**
Studijní program: **N3912 Speciální chemicko-biologické obory**
Studijní obor: **Analýza biologických materiálů**
Název tématu: **Studium přípravy a struktury koordinačních sloučenin p-prvků s biochemickými relevancemi**
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma
2. Připravit komplexní sloučeniny p-prvků s heterocykly
3. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny
4. Vysvětlit podstatu vzniku vazby
5. Navrhnout možné biologické aplikace

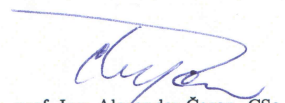
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
dle aktuální rešerše v databázích WoS a SciFinder

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Petr Švec, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Datum zadání diplomové práce: **28. listopadu 2016**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12.5.2017

Bc. Zdeňka Janíková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. a Ing. Petru Švecovi, Ph.D. za všestrannou pomoc při vypracování této diplomové práce. Jejich odborné rady a připomínky pro mě byly velkým přínosem.

Nemohu také opomenout poděkovat mé rodině, blízkým a přátelům za jejich podporu při mém studiu na Univerzitě Pardubice.

ANOTACE

V rámci této diplomové práce byla připravena řada aduktů PCl_5 a SbCl_5 s 4-dimethylaminopyridinem ($\text{DMAP}\cdot\text{ECl}_5$), pyridinem ($\text{Py}\cdot\text{ECl}_5$), pyrimidinem ($\text{Pymd}\cdot\text{ECl}_5$), pyrazinem ($\text{Pyz}\cdot\text{ECl}_5$), 1,3,5-triazinem ($\text{Trz}\cdot\text{ECl}_5$) a 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazinem ($\text{TPTZ}\cdot\text{ECl}_5$). S výjimkou aduktů $\text{TPTZ}\cdot\text{ECl}_5$, které byly prakticky nerozpustné, byly všechny sloučeniny charakterizovány pomocí multinukleární NMR spektroskopie v roztoku (CDCl_3) a v tuhé fázi potom rentgenovou strukturní analýzou. V tuhé fázi má koordinační okolí centrálního atomu fosforu nebo antimonu v těchto aduktech tvar deformovaného oktaedru. V průběhu práce se podařilo charakterizovat i čtyři hydrolytické produkty, jejichž vznik tak potvrdil předpokládanou citlivost těchto sloučenin vůči vzdušné vlhkosti.

Klíčová slova:

Chlorid fosforečný; chlorid antimoničný; dusíkaté báze; adukty; pniktogeny; halogenová vazba; NMR spektroskopie; rentgenová strukturní analýza.

ANNOTATION

A set of addition compounds of PCl_5 and SbCl_5 with various nitrogen-containing Lewis bases (*i.e.* 4-dimethylaminopyridine ($\text{DMAP}\cdot\text{ECl}_5$), pyridine ($\text{Py}\cdot\text{ECl}_5$), pyrimidine ($\text{Pymd}\cdot\text{ECl}_5$), pyrazine ($\text{Pyz}\cdot\text{ECl}_5$), 1,3,5-triazine ($\text{Trz}\cdot\text{ECl}_5$) and 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine ($\text{TPTZ}\cdot\text{ECl}_5$)) was prepared in the term of this work. Structure of these moisture-sensitive species was studied by multinuclear NMR spectroscopy in solution (CDCl_3) and X-ray diffraction techniques in the solid state. Central phosphorus or antimony atoms are six-coordinate in the solid state and reveal a distorted octahedral geometry. Structure of four products of hydrolysis of these addition compounds was established within the work as well.

Keywords:

Phosphorus pentachloride; antimony pentachloride; nitrogen bases; addition compounds; pnictogens; halogen bond; NMR spectroscopy; X-ray diffraction.

Obsah

1. ÚVOD.....	15
1.1 Cíle diplomové práce	17
2. TEORETICKÁ ČÁST	18
2.1 Biologicky relevantní prvky 15. skupiny	18
2.1.1 Toxikologie dusíku	18
2.1.2 Toxikologie fosforu	19
2.1.3 Toxikologie arsenu	20
2.1.4 Toxikologie antimonu.....	22
2.1.5 Toxikologie bismutu.....	23
2.2 Interakce mezi sloučeninami 15. skupiny.....	24
2.2.1 Vznik a druhy chemických vazeb	25
2.2.2 Kovalentní vazba A–B	26
2.2.3 Koordinační vazba A→B.....	26
2.2.4 Iontová vazba A ⁺ B ⁻	27
2.2.5 Kovová vazba.....	29
2.3 Nevazebné interakce	29
2.3.1 Van der Waalsova mezimolekulová síla	29
2.3.2 Vazba vodíkovým můstkem D-H···A	29
2.3.3 Halogenová vazba D-X···A.....	30
2.4 Struktura známých pentahalogenidů prvků 15. skupiny	31
2.5 Známé adukty EX ₅ s <i>N</i> -heterocyklickými bázemi	32
2.5.1 Struktura Py•PF ₅	33
2.5.2 Struktura Pyz•PCl ₅	34
2.5.3 Struktura Trz•AsF ₅	34
2.5.4 Struktura TFT•AsF ₅	35
2.5.5 Struktura Pyz•2SbF ₅	36
2.5.6 Další adukty EX ₅ s ligandy obsahujícími donorový atom dusíku	36
2.6 Použité analytické techniky	38
2.6.1. Nukleární magnetická rezonance	38
2.6.2. Rentgenová strukturní analýza.....	41
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
3.1 Použitá rozpouštědla a chemikálie	43

3.2 Syntéza komplexů (aduktů) PCl_5 s <i>N</i> -heterocyklickými bázemi.....	43
3.2.1 Příprava $\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (1).....	43
3.2.2 Příprava $\text{Py}\cdot\text{PCl}_5$ (2).....	44
3.2.3 Pokus o přípravu $\text{Pydz}\cdot\text{PCl}_5$ (3).....	44
3.2.4 Příprava $\text{Pymd}\cdot\text{PCl}_5$ (4).....	45
3.2.5 Příprava $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (5).....	45
3.2.6 Příprava $\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$ (6).....	45
3.2.7 Pokus o přípravu $\text{TPTZ}\cdot\text{PCl}_5$ (7).....	46
3.2.8 Pokus o přípravu $\text{TCT}\cdot\text{PCl}_5$ (8).....	46
3.3 Syntéza komplexů (aduktů) SbCl_5 s <i>N</i> -heterocyklickými bázemi.....	47
3.3.1 Příprava $\text{DMAP}\cdot\text{SbCl}_5$ (I).....	47
3.3.2 Příprava $\text{Py}\cdot\text{SbCl}_5$ (II).....	47
3.3.3 Pokus o přípravu $\text{Pydz}\cdot\text{SbCl}_5$ (III).....	48
3.3.4 Příprava $\text{Pymd}\cdot\text{SbCl}_5$ (IV).....	48
3.3.5 Příprava $\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (IVa).....	49
3.3.6 Příprava $\text{Pyz}\cdot\text{SbCl}_5$ (V).....	49
3.3.7 Příprava $\text{Trz}\cdot\text{SbCl}_5$ (VI).....	49
3.3.8 Příprava $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (VIa).....	50
3.3.9 Pokus o přípravu $\text{TPTZ}\cdot\text{SbCl}_5$ (VII).....	50
3.4 Ostatní syntetické experimenty.....	51
3.4.1 Pokus o přípravu $\text{DMAP}\cdot\text{PF}_5$	51
3.4.2 Pokus o přípravu $\text{DMAP}\cdot\text{SbF}_5$	52
3.4.3 Pokus o konverzi $\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (1) na $\text{DMAP}\cdot\text{SbCl}_5$ (I).....	52
3.4.4 Reaktivita $\text{DMAP}\cdot\text{SbCl}_5$ vůči BCl_3	53
3.4.5 Pokusy o přípravu komplexů (aduktů) PCl_5 a SbCl_5 s purinem, adeninem, cytosinem a guaninem.....	53
3.5 Použité experimentální techniky strukturního výzkumu.....	54
3.5.1 NMR spektroskopie.....	54
3.5.2 Rentgenová strukturní analýza.....	55
3.5.3 Bod tání.....	55
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	62
4.1 Zhodnocení syntéz cílených sloučenin a studium jejich další reaktivity.....	62
4.2 Charakterizace připravených sloučenin pomocí NMR spektroskopie.....	65
4.2.1 Obecné poznámky a NMR charakterizace aduktů chloridu fosforečného.....	65

4.2.2 NMR charakterizace aduktů chloridu antimoničného	68
4.3 Molekulové struktury připravených aduktů (komplexů) chloridu fosforečného s N-heterocyklickými bázemi	70
4.4 Molekulové struktury připravených aduktů (komplexů) chloridu antimoničného s N-heterocyklickými bázemi.....	77
4.5 Molekulové struktury hydrolyzních produktů některých aduktů	85
5. ZÁVĚR	90

Seznam použitých zkratk

Ade – adenin

AMK - aminokyseliny

ATP - adenosintrifosfát

BAL - British- Anti- Lewisite, dimerkaptopropanol

br – široký signál (v NMR spektrech)

CNS - centrální nervová soustava

Cyt – cytosin

d - dublet

DMAP – 4-dimethylaminopyridin

DMPS - dimerkaptopropan sulfonát sodny

DMSA - dimerkaptojantarová kyselina

dt – dublet tripletu

EPA - (USEPA) Environmental Protection Agency (Agentura pro ochranu životního prostředí)

ESP - elektrostatický potenciál

GIT - gastrointestinální trak

GSH - glutathion

Gua – guanin

IARC - International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny)

i-Pr – isopropyl

L^{CN} – 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenyl (*C,N*-chelatující ligand)

MAC - nejvyšší přípustná koncentrace

n-Bu – *n*-butyl

NK - nukleové kyseliny

NMR – nukleární magnetická rezonance

NPK (angl. MAC) nejvyšší přípustné koncentrace

OL - otravná látka

PET - polyethylentereftalát

ppb - parts per billion, 1:10⁹

ppm - parts per million, 1:10⁶

Pur – purin

Py – pyridin (azin, azabenzen)

Pydz – pyridazin (1,2-diazin)

Pymd – pyrimidin (1,3-diazin)

Pyz – pyrazin (1,4-diazin)

RTG - rentgenové záření

s - singlet

SC-XRD – rentgenová strukturní analýza monokrystalického materiálu

t - triplet

TCT – kyanurchlorid (2,4,6-trichloro-1,3,5-triazin)

td – triplet dubletu

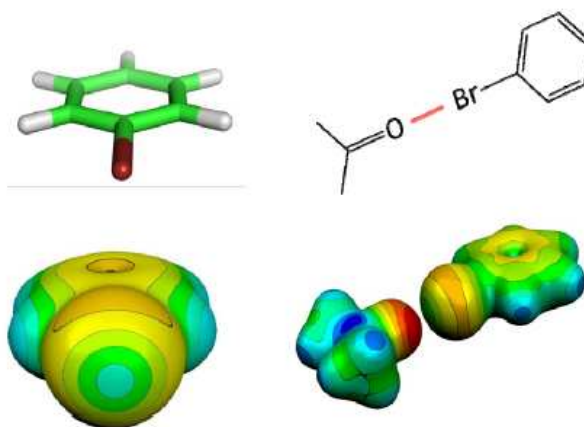
TPTZ - 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin

Trz – *s*-triazin (1,3,5-triazin)

WHO - World Health Organization (Světová zdravotnická organizace)

1. ÚVOD

Zvláštní druh nekovalentní interakce - halogenová vazba na první pohled popírá tvrzení, že záporně nabitě atomy by se podle Coulombova zákona měly odpuzovat. Důvodem je tzv. σ -díra což je oblast kladného elektrostatického potenciálu (ESP) na vrcholu kovalentně vázaných halogenů (Obr. 1.1).¹ Přesné kvantově-chemické výpočty ukázaly, že halogen sice díky vyšší elektronegativitě elektrony přitáhne, ale zjednodušeně řečeno je nerozmístí rovnoběžně, ale do jakéhosi "prstýnku". Kromě "prstýnku" s vysokou elektronovou hustotou tak na atomu halogenu vznikne i místo s kladným nábojem. Tato kladná oblast se může se záporným nábojem blízkého kyslíku, dusíku nebo síry přitahovat. Toto vysvětlení přišlo na začátku 21. století a přineslo nový pohled i na studie sto let staré. Současná medicínální chemie proto k halogenové vazbě upírá značnou pozornost.



Obr. 1.1: Brombenzen s patrnou σ -dírou na atomu Br (vlevo) a komplex brombenzen...aceton (vpravo; obrázek převzat z literatury 1)

Existence halogenové vazby vedla k dalšímu rozvoji krystalového inženýrství. Krystalové inženýrství je oblast, která spojuje krystalografii, organickou a anorganickou chemii. Před objevem halogenové vazby bylo krystalové inženýrství spojeno hlavně s existencí vodíkové vazby, koordinační vazby a iontovými vazbami v pevných látkách a roztocích. Pojem krystalového inženýrství zavedl v roce 1971 Schmidt.² Krystalové inženýrství se zabývá přípravou krystalových struktur s vhodnou geometrií mezimolekulárních interakcí. Nově objevená halogenová vazba tak svými mezimolekulárními interakcemi rozšířila vývoj krystalového inženýrství.

Určitou dobu byl význam halogenové vazby v biomolekulách přehlížen. Halogenovou vazbu v biomolekulách objasnil Auffinger ve své studii pomocí rentgenové strukturní analýzy.³ Touto technikou popsal přes sto halogenových vazeb v nukleových kyselinách a

šedesát šest halogenových vazeb v komplexu protein-substrát. Tato halogenová vazba vznikla interakcí atomů halogen-kyslík, halogen-dusík nebo halogen-síra. Auffinger tak objasnil význam halogenových vazeb v biomolekulách. U proteinů a DNA pozorujeme kratší vzdálenost halogenových vazeb donoru (O, N, S) Lewisovy báze a akceptoru (halogen) Lewisovy kyseliny než odpovídá prostému součtu poloměrů jednotlivých atomů van der Waalových. Struktura biomolekul a chemické prostředí, ve kterém se biomolekuly nacházejí, ovlivňují, zda se bude jednat o halogenovou interakci slabou nebo silnou. U komplexů protein-ligand je halogenová vazba energeticky srovnatelná s vazbou vodíkovou. Objev halogenové vazby má tak významné spojení s farmakochemií. Problematika halogenových vazeb a σ -děr byla nedávno obsáhle popsána Kolářem a Hobzou.⁴ Problematikou σ -děr a π -děr se zabýval také Wang se spoluautory.⁵

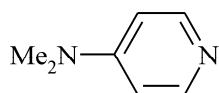
1.1 Cíle diplomové práce

Primárním cílem této diplomové práce bylo připravit řadu vybraných aduktů (komplexů) PCl_5 a SbCl_5 s různými dusíkatými bázemi (*N*-bázemi) a určit jejich strukturu v tuhé fázi pomocí rentgenové strukturní analýzy. Vedlejším úkolem bylo pak studovat strukturu těchto aduktů v roztoku pomocí NMR spektroskopie a ověřit jejich stabilitu vůči vlhkosti. Vyhodnocením výsledků rentgenové strukturní analýzy pak zjistit, zda se i v takovýchto komplexech (aduktech) upltaňují nekovalentní interakce jako například vodíková nebo halogenová vazba.

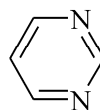
Na základě získaných dat bude existence výše zmíněných intermolekulárních interakcí podrobena i studiu z teoretického hlediska (DFT výpočty), což bylo dalším záměrem této práce. Kvantově chemické výpočty pak s jistotou potvrdí nebo vyvrátí povahu těchto nekovalentních interakcí.

Přehled dusíkatých bází použitých v této práci:

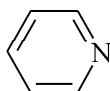
4-dimethylaminopyridin (DMAP)



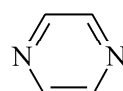
Pyrimidin (Pymd)



Pyridin (Py)

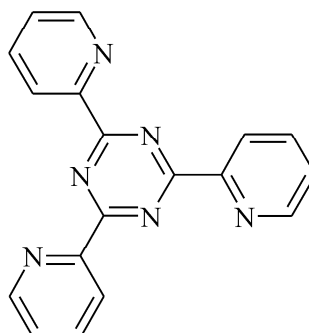
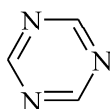


Pyrazin (Pyz)



2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin (TPTZ)

1,3,5-triazin (Trz)



2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biologicky relevantní prvky 15. skupiny

Mezi neradioaktivní prvky 15. skupiny řadíme dusík (N), fosfor (P), arsen (As), antimon (Sb) a bismut (Bi). Prvky 15. skupiny jsou také nazývané jako pniktogeny nebo pentely. Tyto prvky mají pět valenčních elektronů s konfigurací ns^2np^3 . S jejich rostoucím protonovým číslem (Z) roste jejich kovový charakter a výrazně klesá elektronegativita. Dusík je za běžné teploty plyn, ostatní prvky jsou za normálních podmínek pevné látky. Arsen, antimon a bismut oddělují kovové prvky od nekovových. Kovová i nekovová modifikace existuje u arsenu a antimonu, pouze kovová modifikace existuje u bizmutu. Ovlivňuje to tak jejich fyzikální a chemické vlastnosti.⁶

2.1.1 Toxikologie dusíku⁷

Dusík je nepostradatelný biogenní prvek. Je součástí aminokyselin (AMK) a nukleových kyselin (NK), a tak je i nedílnou součástí všeho živého. Primární zdroj je elementární dusík v atmosféře (78 obj. %). Mezi nejdůležitější sloučeniny dusíku s vodíkem patří amoniak, hydrazin, hydroxylamin a azoimid. Amoniak (NH_3) je snadno zkapalnitelný, dráždivý a toxický plyn. Velmi dobře se rozpouští ve vodě za vzniku NH_4OH (žíravé účinky). Ve vyšších koncentracích je toxický, zejména pro nervový systém. Detoxikace probíhá v játrech, kde je přeměněn na neškodnou močovinu a poté dochází k renální exkreci. Hydrazin (NH_2NH_2) je silná zásada, která poškozuje oči, sliznice, játra, ledviny a srdeční sval. Hydroxylamin (NH_2OH) atakuje nervovou soustavu, zvětšuje slezinu a zmenšuje štítnou žlázu. Oxidy dusíku (NO_x) jsou převážně toxické. V mnohých případech vznikají antropogeními procesy, např. při spalování fosilních paliv při výrobě tepelné a elektrické energie, provozy spalovacích motorů atd. Imisní limit v ČR je 100 mg/m^3 průměr/den a snaha je docílit 80 mg/m^3 průměr/rok. Vzhledem k závažnostem těchto NO_x doporučuje WHO (World Health Organization - Světová zdravotnická organizace)⁸ snížit limit na 40 mg/m^3 . Nejsilnější známé mutageny (vyvolávají změny chromozomů) vznikají nitrací polycyklických aromatických uhlovodíků. Oxid dusnatý (NO) působí v malém množství jako hormon nervových tkání a jako cévní hormon. Při jeho přebytku dochází k poškození nervových buněk a způsobuje také vznik chronických zánětů a při větší inhalaci dochází k methemoglobinémii. Oxid dusný (N_2O) je využíván ve zdravotnictví jako celkové inhalační anestetikum (rajský plyn). U personálu, který pracuje s tímto plynem více jak pět hodin týdně, dochází ke snížení plodnosti. Často opakované provedení celkové anestézie přináší některé

nevýhody. Jedná se o vedlejší účinky aplikovaného oxidu dusného, které ovlivňují i další systémy (srdce, játra, ledviny, dýchání).⁹ Kyselina dusičná (HNO_3), resp. její soli (dusičnan sodný, draselný a amonný) slouží jako průmyslová hnojiva. V půdě a také působením mikrobiální flóry v ústech se může zredukovat bakteriální činností na NO_2^- , který reaguje s primárními a sekundárními aminy za vzniku kancerogenních nitrosaminů. Jednorázová dávka 1 g KNO_3/kg je pro lidi smrtelná. Podle světové zdravotnické organizace je přijatelný příjem dusičnanů 5 mg/kg/den. Stanovení dusičnanů se provádí nejrychleji elektrochemicky za použití iontově selektivní elektrody, přičemž její detekční limit je v rozmezí 1-1000 mg/l a průměrná doba analýzy je 5 minut. Hlavním zdravotním rizikem je snadná enzymatická redukce na dusitany (HNO_2). Ze zdravotního hlediska jsou na dusitany nejvíce citlivé děti. Ve městech je pitná voda zamořená dusičnany a pro kojence je tedy nevhodná.

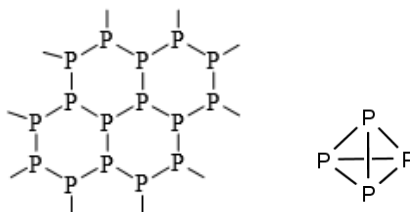
2.1.2 Toxikologie fosforu ⁷

Fosfor je biogenní prvek vystupující jako součást kostí, zubů, DNA a RNA, přesto tvoří vysoce toxické anorganické i organické sloučeniny. V elementární formě se vyskytuje ve čtyřech známých modifikacích (bílý, červený, černý a fialový fosfor). Červená forma není jedovatá, je stálá na vzduchu, a může obsahovat stopy bílého fosforu. Bílá modifikace je velmi toxická a samozápalná se vzdušným kyslíkem. Letální dávka pro člověka je 50 mg.

Fosfor se v živých organismech vyskytuje výhradně ve sloučeninách odvozených od kyseliny fosforečné. Fosforečnany (PO_4^{3-}) se účastní téměř každé metabolické dráhy. Tvoří estery se sacharidy, také jsou součástí fosfolipidů a nukleových kyselin. Denní potřeba fosforu je 800 mg. Většina fosforu (přes 80%) je součástí nerozpustné minerální složky extracelulární hmoty kostí a zubů. Extracelulární tekutina obsahuje $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydrogen- a dihydrogenfosforečnanových iontů. Koncentrace je regulovaná podobně jako u vápníku, a to výměnami s kostní tkání a vylučováním ledvinami do moče. V intracelulárním prostoru je vysoká koncentrace anorganických fosforečnanů. Spolu s bílkoviny tvoří hlavní nitrobuněčné pufrové báze. Z energetického hlediska vystupuje fosfor jako součást významné ATP. Bílý fosfor zasahuje do metabolismu sacharidů, lipidů i bílkovin v játrech. V játrech způsobuje snížení množství glykogenu a zvýšení množství lipidů.

Fosforovodík (PH_3), tzv. fosfan, je vysoce toxický plyn působící hyperemii a edém plic. Fosfan je účinná součást rodenticidů. Halogenidy fosforité (PX_3) jsou méně toxické než halogenidy fosforečné (PX_5).

Akutní intoxikace se projevuje pálivou bolestí v ústech, jícnu, žaludku, zvracením (tmavé zvratky ve tmě světélkující), bolestí břicha, průjmem, poškozením jater a ledvin.



Obr. 2.1: Strukturní vzorec červeného a bílého (P_4) fosforu

2.1.3 Toxikologie arsenu ⁷

Arsen je nejjedovatější jed z 15. skupiny prvků. Vyskytuje se nejméně ve čtyřech modifikacích. Nejznámější je žlutá a šedá. Sloučeniny arsenu se někdy používají jako mořidla, insekticidní prostředky, při ošetření a jako součást osiva, barvy a zejména jako příměs slitin. Arsenid galia (GaAs) se používá jako materiál pro výrobu laserových diod. Zdrojem znečištění přírody arsenem jsou především tepelné elektrárny, spalující nekvalitní hnědé uhlí. Nejcitlivější ze živočichů jsou včely. Důsledkem spalování hnědého uhlí došlo v okolí elektráren k úhynu mnoha včelstev. V trávě bylo v těchto místech nalezeno 3 - 227 mg As/kg sušiny a norma je v rozmezí 0,08 - 0,62 mg. Na těchto místech má i pasoucí se dobytek v orgánech řádově vyšší hodnoty arsenu: játra 4,2 - 9,3 mg/kg, ledviny 3,3 - 6,3 mg/kg. (Norma udává hodnoty 0,27 - 0,34 mg/kg). Tento As pak přechází i do mléka (až 100 mg As/kg).

Sloučeniny arsenité jsou asi 5x - 20x toxičtější než arseničné.¹⁰ Sloučeniny arseničné jsou více karcinogentější (karcinom plic a kůže). Organické sloučeniny arsenu jsou méně toxické než anorganické. U sloučenin rozpustných ve vodě se projevuje vyšší akutní toxicita.

Mechanismus toxického účinku se projevuje vazbou na -SH skupiny enzymů a jejich inaktivací. Arsenitá sůl blokuje energetický metabolismus buněk (citrátový cyklus). Také způsobuje blokaci glutathionu (GSH). Fyziologicky je snižená koncentrace GSH sledována při oxidativním stresu. Kompeticí arseničných a fosforečných sloučenin v živých organismech dochází k blokaci tvorby adenosintrifosfátu (ATP) a vyvolávají genotoxicitu.

Přítomnost arsenu v krvi ohrožuje hlavně těhotné ženy, protože velmi dobře prochází placentární bariérou. Cílovými orgány jsou játra, ledviny, krev, nervy, kůže a nehty.

Arsen se ve vysoké míře koncentruje ve vlasech a nehtech a ukládá se též v měkkých tkáních, převážně v játrech a ledvinách.

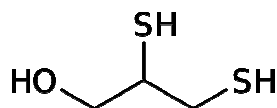
Hlavní cesty vstupu arsenu do organismu jsou přes gastrointestinální trakt, inhalačně (AsH_3) a transdermálně. Elementární arsen není jedovatý, ale v organismu je metabolizován na jeho toxickou formu. Nejznámější z jedů na bázi arsenu je oxid arsenitý (As_2O_3), tzv. arsenik. Letální dávka je 120 mg. Tento jed používali v historii traviči.

Arsenovodík (AsH_3), tzv. arsan, je plyn česnekového zápachu. Objevuje se jako nečistota v některých technických plynech. Maximální povolená koncentrace (MAC; Maximum Allowable Concentration) je 0,05 ppm což poukazuje na jeho vysokou toxicitu. Jako AsH_3 se prokazoval arsen tzv. Marshovou-Liebigovou zkouškou. Její citlivost je velice dobrá a lze jí prokázat intoxikaci arsenem po mnoha letech. Princip spočívá v převedení arsenu ze zkoumaného materiálu na AsH_3 . Arsen se převede do baňky se směsí kyseliny sírové a zinku. AsH_3 se jako plyn ze vzorku oddělí a po termickém rozkladu se změní zpět na elementární arsen, projevující se jako zrcátko na stěnách skleněné trubičky. Důkaz arsenu (opět ve formě AsH_3) se provádí reakcí s AgNO_3 na nosiči. Zčernání je pak důkazem arsenu. Tato metoda je často používána i dnes v přenosných laboratořích. Ve stacionárních laboratořích se používají modernější metody, např. atomová absorpční spektrometrie, jež je univerzální a použitelná na analýzu většiny prvků.

Z organických sloučenin arsenu je známá bojová chemická látka Lewisit (2-chlorethyldichlorarsen - otravná látka způsobující zpuchýřování). Vyšší koncentrace se objevují při výrobě kovů, je však součástí herbicidů i některých léčiv. Lék arsfenamin (Salvarsan) se používal proti syfilis.¹¹

Symptomy otravy arsenem se projevují nejprve jako sucho a pálení v ústech a jícnu, posléze trávicími potížemi (zvracení, průjem, křeče). Akutní intoxikace se projeví gastroenteritidou, zvracením a krvavými průjmy. Stolice a dech mohou páchnout po česneku, dále jsou možným symptomem i závratě. Chronická intoxikace se projevuje symptomy jako jsou bolestivá polyneuropatie, únava, koliky, kožní projevy - hyperkeratóza, srdeční ischemií, cirhózou jater a také např. úbytkem na váze.

Jako antidota při otravě arsenem se používá například BAL (BAL - British-Anti-Lewisite, z chemického hlediska se jedná o dimerkaptopropanol), DMPS (dimerkaptopropan sulfonát sodný) a DMSA (dimerkaptojantarová kyselina).



Obr. 2.2: Strukturní vzorec antidota BAL

V lékařství se využíval lék roborans (dávka 1 mg/den), který svým hormetickým efektem zlepšoval metabolismus, vyvolával větší chuť k jídlu a následné přibírání na váze, což byl posilující efekt imunity hlavně u dětí. Ve stomatologii se dříve používal As_2O_3 ve formě pasty (4 mg As) jako devitalizační prostředek

2.1.4 Toxikologie antimonu ⁷

Intoxikace sloučeninami antimonu je přirovnávána k arsenu, bizmutu a olovu. Podobně jako u arsenu, jsou také antimonité sloučeniny toxičtější než antimoničné.

Sulfid antimonitý (Sb_2S_3), ve vodě nerozpustná sraženina oranžovočervené barvy, se dříve používal jako oční léčidlo. Je znám už 5 000 let z vykopávek v Egyptě a Mezopotamii. Název anti-moine, v překladu „proti mnichům“, vznikl podle legendy díky mnichovi Basilu Valentinu, který dal svým bratrům do jídla vínan antimonylo-draselný ($\text{K}[\text{C}_4\text{H}_2\text{Sb}(\text{OH})_2]$ tzv. dávivý kámen), což dříve byla krmná směs pro prasata. Tato legenda samozřejmě skončila tragédií.

Ekonomicky výhodné a zajímavé bylo použití pilulek kovového antimonu jako laxans (projímadla). Po vyloučení z organismu se pilulky opláchly a mohly být znovu použity. Rozpustné sloučeniny antimonu jsou značně toxické (hodnota MAC $0,5 \text{ mg/m}^3$). Pro plyn stiban (SbH_3) je nejvyšší přípustná koncentrace (MAC) $0,1 \text{ mg/m}^3$. Smrtelná dávka je v rozmezí 100 - 200 mg. Intoxikace plyným SbH_3 se ze začátku projevuje bolestmi hlavy. Dochází k silnému dráždění sliznice, hemolýze a ataku centrální nervové soustavy (CNS).

Oxidy antimonu Sb_2O_3 i Sb_2O_5 jsou nerozpustné a tedy méně toxické. Sb_2O_3 ve formě prachu dráždí horní cesty dýchací a způsobuje plicní změny. Poškozuje játra a leukocyty.

Halogenidy antimonu snadno hydrolyzují na vzduchu. SbCl_3 (nazývané antimonové máslo) a SbCl_5 mají leptavé účinky a jsou nebezpečné při kontaktu. SbF_3 je pak nejjedovatější z halogenidů antimonu. Dnes jsou sloučeniny antimonu využívány při výrobě zápalek. Ve stomatologii je antimon velmi vzácně používán do dentálních slitin.

Sloučeniny antimonu se také používají jako katalyzátory při výrobě

polyethylentereftalátu (PET). Antimon se při této výrobě používá ve formě sloučenin Sb_2O_3 nebo octanu antimonitého v rozmezí 150-350 mg/kg.¹² Sb_2O_3 má poněkud nižší aktivitu při transesterifikačních reakcích než katalyzátory na bázi jiných kovů (například acetáty Pb, Zn, Mg, Mn Co a jich směsi).¹³ Na druhou stranu se u oxidu antimonitého využívá toho, že podporuje eliminaci reziduálních koncových CH_3 skupin, které vznikají během polykondenzace.¹⁴ Po výrobě je určité množství antimonu na povrchu výrobku. Toto množství se dá odstanit praním. Sloučeniny antimonu také zůstávají uvnitř materiálu, odkud mohou migrovat do potravin nebo nápojů, které jsou zabalené v PET obalech. Vystavení PET materiálu vyšším teplotám, mikrovlnnému záření nebo vystavení slunečnímu záření za výlohami obchodů může zvýšit hladinu antimonu v baleném výrobku. Hladina antimonu může být vyšší než maximální limit znečištění dle US Environmental Protection Agency (USEPA) 6 ppb.¹⁵ Naopak vystavení materiálu chlazení nemá na uvolňování antimonu do potravin nebo nápojů vliv.¹⁶ Při překročení maximální dávky antimonu musí dodavatel výrobku dle USEPA provést procesy např koagulaci, filtraci nebo reverzní osmózu, které povedou ke snížení antimonu ve výrobku.¹⁷ Protože je toxicita antimonu přirovnávána k arsenu a také k olovu, označila Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC)¹⁸ oxid antimonitý jako možný karcinogen pro člověka. Migraci antimonu v balené vodě PET a ve skle porovnával Švýcarský Federální úřad pro veřejné zdraví.¹⁹ Bylo zjištěno, že vyšší koncentrace antimonu je ve vodě z PET lahví než ve skle, ale stále ještě pod povolenou maximální koncentrací. Závěrem ze studie vyplývá, že malé množství antimonu migrovalo z PET do balené vody, ale že zdravotní riziko výsledných nízkých koncentrací je zanedbatelné (1% „přípustné denní dávky“ stanovené Světovou zdravotní organizací).²⁰

2.1.5 Toxikologie bismutu ⁷

Poslední neradioaktivní prvek 15. skupiny má témeř všechny vlastnosti kovů. Akutní intoxikace je podobná jako u olova a rtuti. S intoxikací bismutem se častěji setkáme v lékařském prostředí než v průmyslu. Dříve se používal zásaditý gallan bismutitý (dermatol) na poraněnou kůži jako dezinfekční prostředek, na který byly nejvíce citlivé děti. Dnes se ve farmakologii vyskytuje jako zásaditý uhličitan a nebo dusičnan bismutitý, které mají adstringentní účinek a jsou nerozpustné ve vodě. Dusičnan oxid bismutitý $\text{BiNO}_3(\text{O})$ (bismuthi subnitras) má omezené použití v léčbě peptidických vředů dvanáctníku a žaludku. Sloučeninami bismutu se dříve léčilo i osídlení žaludeční sliznice

Helicobacter pylori. Avšak antidiaroeika by se neměla používat, neboť určité množství se resorbuje a zatěžuje organismus. Sloučeniny bismutu nacházejí uplatnění např. v kosmetických přípravcích. Chronická intoxikace se projevuje hypersalivací a stomatitidou. Sloučeniny bismutu rozpustné ve vodě jsou velmi jedovaté (0,5 g způsobí anurii). Další intoxikace se projevují gastroenteritidou, encefalopatií a bolestmi hlavy.

2.2 Interakce mezi sloučeninami 15. skupiny²¹

Elektronová konfigurace valenční sféry atomů dusíku, fosforu, arsenu, antimonu a bismutu je ns^2np^3 (Tabulka 2.1). Charakteristickým znakem této skupiny prvků je zcela obsazený orbital np , který dodává tomuto uspořádání zvláštní stabilitu.

Tabulka 2.1: Základní vlastnosti atomů prvků 15. skupiny (tabulka převzata z literatury 21)

Vlastnost	N	P	As	Sb	Bi
Z	7	15	33	51	83
elektronová konfigurace	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
kovalentní poloměr, pm	70	110	121	141	152
1. ionizační energie, kJ/mol	1042	1012	947	834	703
1. elektronová afinita, kJ/mol	7	-72	-78	-101	-91
elektronegativita	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
energie vazby X-X, kJ/mol	160	209	348	299	200
délka vazby X-X, pm	147	222	244	290	309
oxidační stavy	-III až V	-III,0,III,V	-III,0,III,V	-III,0,III,V	-III,0,III,V

Atom dusíku si ve svých sloučeninách zachovává oktetovou strukturu. Stabilní oktetové struktury vzácného plynu neonu může dusík dosáhnout přijetím tří elektronů za vzniku nitridového aniontu N³⁻. Tímto způsobem však nitridové anionty nevznikají, brání tomu nízká hodnota elektronové afinity. Konfiguraci vzácného plynu dusík dosáhne tvorbou kovalentních vazeb. Důležité atributy dusíku je nízká energie vazby N-N a jeho velká elektronegativita. Polární charakter dusíku je příčinou intermolekulárních interakcí. Nejdůležitější vlastností dusíku je jeho schopnost vytvářet násobné vazby typu $p\pi - p\pi$ a v důsledku toho také tvořit rozličné heterocyklické sloučeniny.

Prvky 15. skupiny mimo dusíku jsou dále charakteristické tím, že mají možnost využít energeticky dostupné orbitály d . Tato vlastnost poskytuje fosforu, arsenu i antimonu (bismutu) příležitost vytvořit větší počet kovalentních vazeb než čtyři. Tak vznikají

sloučeniny lišící se stechiometrií a strukturou od analogických sloučenin dusíku. Kovalentní vazby nejsou příliš polární. Příčinou je stále ještě dostatečně velká elektronegativita atomů fosforu, arsenu i antimonu. Fosfor, arsen, antimon i bismut neprojevují nijak zvláštní ochotu spojovat se násobnými vazbami. Z tohoto důvodu se jen zřídkakdy setkáváme se sloučeninami s dvojnými nebo dokonce trojnými vazbami, které by byly podobné sloučeninám dusíku. To v žádném případě neznamená, že by tvorba dvojných a trojných vazeb byla těžším prvkům něčím naprosto cizím. O násobných vazbách $\pi - \pi$ pouze platí, že jde o vazby ve srovnání s dusíkem podstatně slabší to se projevuje sklonem k polymeraci, kde tyto násobné vazby snadno přecházejí na vazby jednoduché. Trihalogenidy MX_3 mají tvar trojboké pyramidy. Z vazebných délek i z úhlů můžeme zjistit, jak silně se na struktuře halogenidů podílí elektronegativita atomů X, jejich velikost, odpuzování mezi dvojnými vazbami a vliv volného elektronového páru. Všechny molekuly PX_3 jsou jako typické Lewisovy kyseliny nukleofilně napadány Lewisovými bázemi. Halogenidy arsenité a antimonité (bismutité) představují skupinu sloučenin s fyzikálními a chemickými vlastnostmi důsledně sledujícími povahu vazby M-X a velikost atomů X. Proto se zde setkáváme nejen s těžkými sloučeninami molekulové povahy jako je AsF_3 , $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbCl_3$ a $SbBr_3$, ale také se sloučeninami, kde převahuje iontová vazba (např. AsI_3 , SbF_3 a BiX_3). Pentahalogenidy MX_5 mají tvar trigonální bipyramidy, který je výrazně ovlivňován prostorovými nároky atomů X. V případě molekuly PF_5 je vzhledem k malému rozsahu atomu fluoru trigonální bipyramida stálým útvarem, což neplatí pro PCl_5 , ve kterém jsou objemnější atomy chloru značně stěsnány. Molekula PCl_5 toto sterické napětí řeší odštěpením atomu chloru v podobě aniontu Cl^- , který se naváže na další molekulu PCl_5 , a v tuhé fázi pak má tedy iontovou strukturu $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$. Popsané sterické poměry v molekulách PX_5 jsou spolu s energií vynaloženou na hybridizaci AO (sp^3 a sp^3d) příčinou méně pevných vazeb.

2.2.1 Vznik a druhy chemických vazeb

Chemickou vazbou vznikají energeticky stabilnější produkty než jsou výchozí sloučeniny.²² Předpokladem vzniku jedné či více vazeb mezi atomy je přiblížení, při kterém dojde k průniku elektronových obalů a celkovému snížení potenciální energie systému. Při přibližování atomů se do určité vzdálenosti uplatňují přitažlivé síly, které vedou ke snížení celkové energie systému. V situaci, kdy systém dosáhne energetického minima se přibližování zastaví a atomy zůstávají v kontaktu v určité vzdálenosti. Při pokračování přibližování by se začaly uplatňovat odpudivé síly. Souřadnicí energetického minima (vznik vazby) jsou dva základní vazebné parametry, a to meziatomové vzdálenosti vazby (l ;

rovnovážná vzdálenost atomových jader vázaných atomů) a disociační energie vazby (D ; práce potřebná na rozštěpení vazby a oddálení atomů do nekonečna). Obecnou teorií chemické vazby je teorie molekulových orbitalů. Vychází ze Schrödingerovy rovnice. Představa spočívá v předpokladu, že při průniku atomových orbitalů (AO) dochází k jejich překryvu a přeměně na orbitály molekulové (MO). Podle charakteru interakce elektronových obalů, rozdílu energií vstupujících AO a elektronegativity obou vázaných atomů tak rozlišujeme několik druhů chemické vazby (kovalentní, koordinační, iontovou a kovovou).

2.2.2 Kovalentní vazba A–B

Nejjednodušším typem kovalentní vazby je vazba typu σ .²² Tato vazba vzniká překrytím AO orientovaných ve směru spojnice jader (s , p_z , d_z^2). Ze dvou AO vznikají kombinací dva MO, které mají různé energie. Orbital s vyšší energií než mají původní AO, tzv. orbital protivazebný (antivazebný) má označení σ^* . Druhý orbital s nižší energií než mají původní AO se nazývá orbital vazebný a označuje se σ^b (bonding). Mezi dvěma atomy je možná pouze jedna jednoduchá σ vazba.

Druhým typem kovalentní vazby je vazba typu π . Tato vazba vzniká překrytím AO orientovaných mimo spojnici jader. U vazby typu π je pravděpodobnost výskytu elektronů mimo spojnici obou jader tvořících vazbu, a to ve dvou oddělených lalocích nad a pod rovinou kolmou na osy AO a procházející středy atomů. Na spojnici středů atomů je pravděpodobnost výskytu elektronů nulová. Stejně jako u vazby sigma vznikají protivazebné MO s vyšší energií π^* a vazebné MO s nižší energií π^b .

Další typ kovalentní vazby je vazba typu δ . Tato vazba vzniká překrytím dvou orbitalů d . Největší elektronová hustota leží opět mimo spojnici jader obou vázaných atomů. tato vazba je slabší než vazba typu π a vyskytuje se např. v kovových krystalech.

Příkladem kovalentních nitridů jsou například BN, P_3N_5 , S_4N_4 . Fyzikální a chemické vlastnosti kovalentních nitridů se výrazně mění podle toho, se kterým prvkem dusík interaguje. S kovalentní vazbou se setkáme v parách bismutu. Bismut existuje jako dvouatomová molekula Bi_2 , která vznikla rozpadem hexagonální sítě. Arsen a antimon se v plynném stavu vyskytují jako tetraedrické molekuly M_4 .

2.2.3 Koordinační vazba A→B

Vedle klasické kovalentní vazby, do které každý ze zúčastněných atomů poskytuje jeden elektron, existuje koordinačně kovalentní vazba, která vzniká tak, že celý vazebný pár do MO poskytuje pouze jeden z atomů.²² Někdy je tato vazba nazývána také vazba donor-

akceptorová. K vazbě může dojít mezi částicemi (atomy, ionty), z nichž jedna má neobsazený AO principiálně vhodný pro vznik kovalentní vazby a druhá volný (nevazebný) elektronový pár. Částice, která poskytuje elektronový pár, se nazývá donor, částice, která elektronový pár přijímá, akceptor. Donor-akceptorová vazba se uplatňuje zejména v koordinačních (komplexních) sloučeninách, kde akceptorem je tzv. centrální atom. Částice, které jsou v roli donoru (molekuly, ionty) pak nazýváme ligandy.

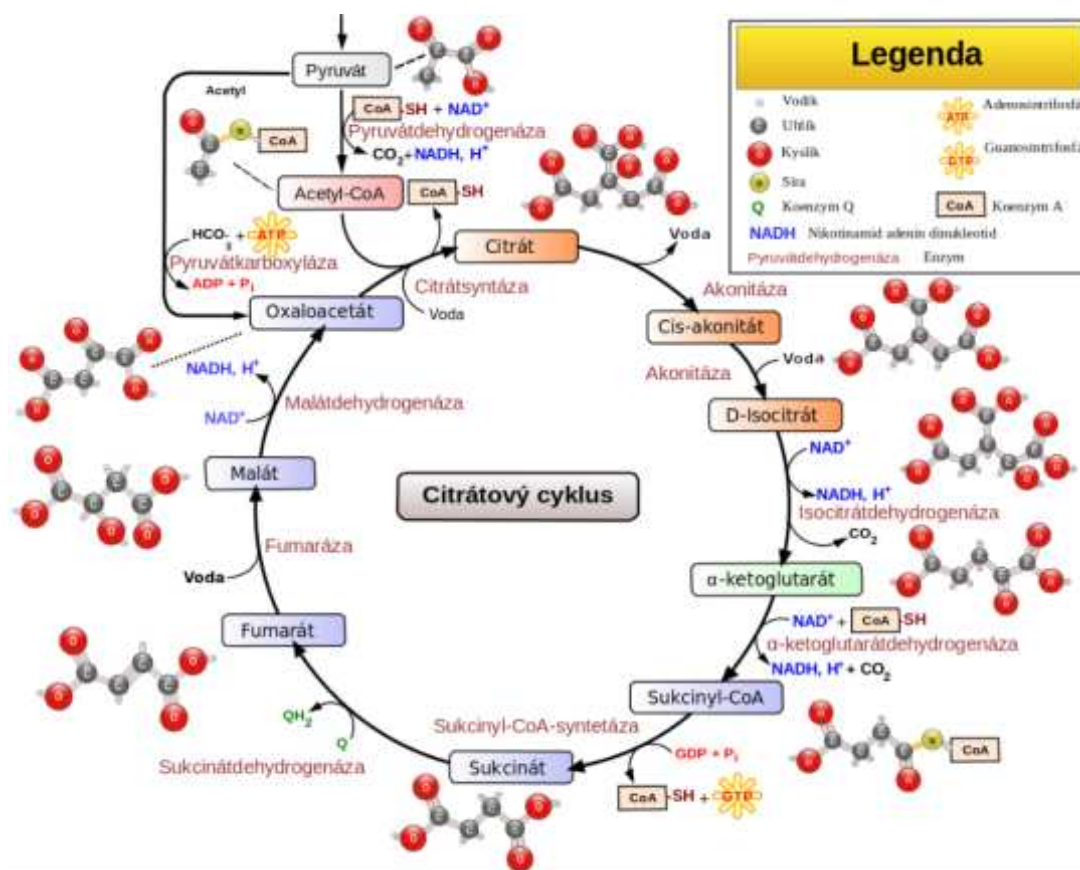
V amoniaku je na atomu dusíku volný elektronový pár. Díky tomu se chová jako Lewisova báze (donor elektronového páru) a s kyselinami tvoří amonné soli obsahující amonný kation. Amoniak je významný ligand v komplexních sloučeninách. Nitridový anion N^{3-} je vynikajícím ligandem zvláště vůči přechodným kovům druhé a třetí řady. Je považován za nejsilnější π -donor elektronů.

2.2.4 Iontová vazba A^+B^-

Iontová vazba vzniká u sloučenin tvořených atomy o velmi rozdílné hodnotě elektronegativity (nad $\Delta X = 1,8$).²² Tvorba iontové vazby vychází ze vzniku nabitých iontů (kationtů a aniontů) úplným přenosem náboje z elektropozitivnějšího atomu (atomu s malou hodnotou elektronegativity, hlavně kovu) na elektronegativnější atom (atom s velkou hodnotou elektronegativity, hlavně nekovu). Děj probíhá jako oxidačně-redukční (oxidace = atomy ztrácejí elektrony, redukce = atomy získávají elektrony). V iontové vazbě převládá elektrostatický charakter vazby (přitahování opačně nabitých iontů a odpuzování shodně nabitých iontů). Ionty jsou uspořádány do pravidelných prostorových útvarů - iontových krystalů, kde každý iont je obklopen ionty opačně nabitými.

Příkladem iontových nitridů jsou sloučeniny jako je nitrid lithný Li_3N a M_3N_2 , kde M může být beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum. Iontové nitridy tvoří bezbarvé krystaly a v reakci s vodou se rozkládají na amoniak.

Odštěpování fosforečnanového aniontu z ATP je biologicky velmi významná reakce. Během této reakce se uvolňuje velké množství energie. Tento proces se označuje jako citrátový cyklus (Obr. 2.3).²³



Obr. 2.3: Citrátový cyklus (obrázek převzat z literatury 23)

Podle elektronové konfigurace valenční sféry ns^2np^3 může bismut přijetím tří elektronů dosáhnout konfiguraci vzácného plynu radonu. Sklon k přijetí elektronů od silně elektropozitivních kovů ale bismutu chybí. Pokud takové sloučeniny existují mají spíše povahu intermetalických sloučenin. Na druhé straně vznik samostatných kationtů je omezen pouze na Bi^{3+} , který je nejvýhodnější jen ve spojení se silně elektronegativním fluorem. Iontovost vazby postupně klesá, největší je u BiF_3 63% > BiCl_3 26% > BiBr_3 22% > BiI_3 9%. Díky tomu má BiF_3 typickou iontovou krystalickou strukturu, zatímco zbývající halogenidy jsou sloučeniny kovalentní povahy. Kationt Bi^{3+} je ve vodném roztoku hydratován a podléhá hydrolytickým změnám. Například v roztoku $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je bismut přítomen v podobě oktaedrického kationtového klastru $[\text{Bi}_6\text{O}_6]^{6+}$. Bismut se vyskytuje ve sloučeninách v oxidačním stavu *III*. Narozdíl od arsenu, antimonu a fosforu, které se vyskytují ve sloučeninách ve dvou stálých oxidačních stavech *III* a *V*, je bismut v oxidačním stavu *V* znám pouze ve spojení s fluorem nebo kyslíkem. Fluorid bismutičný, BiF_5 , se používá jako velmi silné fluorační činidlo.

2.2.5 Kovová vazba

V kovovém krystalu se nejjednodušeji vysvětluje představa pravidelně uspořádaných kationtů kovu, jež jsou obklopené delokalizovanými elektrony uvolněnými z valenčních vrstev atomů (elektronový plyn).²⁴ V důsledku kovové vazby mají kovy obecně vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, jsou kujné a tažné.

Skupina kovových nitridů má obecný vzorec MN, M₂N a M₄N. Tyto látky jsou velmi často neprůsvitné, velmi tvrdé, chemicky stálé. Odolávají vysokým teplotám, mají kovový lesk a jsou vodivé.

2.3 Nevazebné interakce

Vlivem nevazebných interakcí se mohou molekuly navzájem spojovat a vytvářet složitější nadmolekulární (supramolekulární) struktury.²⁴ Podle fyzikálně-chemické podstaty je dělíme do dvou skupin, a to na síly van der Waalsovy a vazbu vodíkovým můstkem.

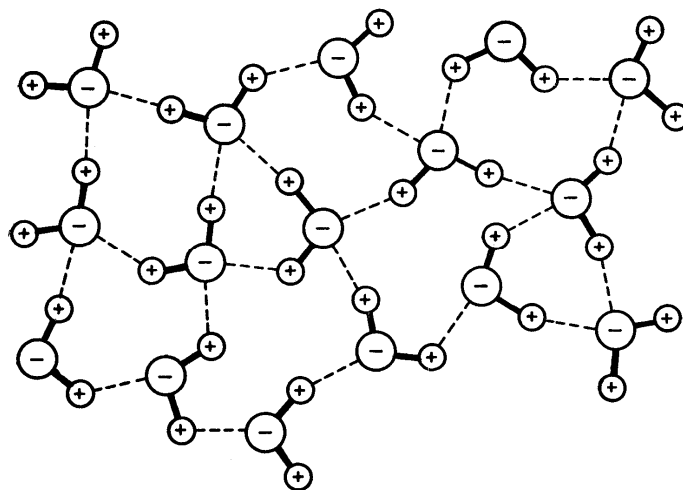
2.3.1 Van der Waalsova mezimolekulová síla

Tento typ síly působí mezi molekulami stejné látky nebo mezi molekulami různých sloučenin. Van der Waalsova síla obsahuje několik typů interakcí, které jsou založeny na elektrostatickém principu (přitahování dipólů). První typ je nejslabší (tzv. Londonovy dispersní síly), které působí mezi nepolárními molekulami, kde se vzájemně přitahují dipóly krátkodobě vzniklými oscilacemi kladného a záporného náboje v molekulách. Další interakce dipól-dipól je nejsilnější, kde se uplatňuje vzájemné působení opačně nabitých pólů polárních molekul. Interakce dipól-indukovaný dipól, kde působí polární molekuly na nepolární molekulu (hlavně v roztocích). Interakce iont-dipól se uplatňuje hlavně v roztocích a krystalických hydrátech (hydratace iontů).

2.3.2 Vazba vodíkovým můstkem D-H...A

Vodíková vazba je případem interakce dipól-dipól s uplatněním vlnově mechanických sil. Vazba je řádově slabší než kovalentní vazba, ale přesto ovlivňuje prostorové uspořádání molekul a fyzikální vlastnosti látek. Podmínkami vzniku vodíkové vazby jsou přítomnost silně polární vazby mezi atomem vodíku a atomem prvku s malým objemem a s vysokou hodnotou elektronegativity (F, O, N). Elektronegativní atom k sobě přitáhne vazebný elektronový pár (získá parciální záporný náboj) a na atomu vodíku vznikne parciální kladný náboj. Tato vazba má kombinovaný charakter van der Waalsovy síly dipól-dipól (elektrostatické přitahování) s podílem koordinačně-kovalentní vazby. Díky existenci

vodíkové vazby je umožněn život tak jak ho známe, neboť voda je za normálních podmínek kapalná právě díky této ne vazebné interakci. Amoniak je plynná molekula vzhledem k polaritě vazby N-H jsou jednotlivé molekuly v kapalném NH_3 spojeny vodíkovými můstky. O jeho propojení vypovídá jeho teplota varu $-34\text{ }^\circ\text{C}$. Na (Obr. 2.4) je znázorněná voda, kde každá její molekula se chová jako dipól. Na atomu kyslíku se vytváří parciální záporný náboj a na atomech vodíku parciální kladný náboj.



Obr. 2.4: Schematické znázornění vodíkových můstků v kapalně vodě

2.3.3 Halogenová vazba $\text{D-X}\cdots\text{A}$

Relativně nově popsaná nekovalentní halogenová vazba (XB) je silná, specifická a směrová interakce, při které interaguje atom halogenu s nukleofilem (Lewisovou bazí).²⁵ Halogen se v tomto případě chová jako elektrofil (Lewisova kyselina, Obr. 2.5).



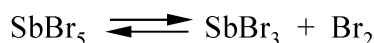
Obr. 2.5: Schéma halogenové vazby (Obrázek převzat z literatury 25)

O existenci takové vazby se ví už v chemii dlouho - již v roce 1863 Frederick Guthrie studoval komplexy amoniaku s jódem.²⁶ V halogenové vazbě jsou atomy halogenu v molekule na periferii a jejich elektronová hustota tvoří elipsoid rozšířený ve směru na kovalentní vazbu, tzv. σ -díru (oblast kladného elektrostatického potenciálu (ESP)). Tento

výpočet elektrostatického potenciálu provedli až v roce 2007 Politzer a Clark.²⁷ σ -díra je charakterizovaná velikostí a rozsahem. Velikost je určena maximem elektrostatického potenciálu a rozsah je dán prostorovou velikostí.²⁸ Společným rysem vodíkové a halogenové vazby je atom vodíku nebo atom halogenu kovalentně vázán na elektronegativní atom a nekovalentně interaguje s elektronovým donorem (volný elektronový pár na O, N, případně aromatické π elektrony). V mnoha případech může být halogenová vazba silnější než vazba vodíková. Směřovost halogenové vazby je větší než v případě vodíkové vazby.²⁹ Z halogenů je nejlepším donorem halogenové vazby jód. Tvoří tak nejobvyklejší halogenové vazby mezi biomolekulami (příkladem jsou hormony štítné žlázy thyroxin (T_4), trijodthyronin (T_3)).

2.4 Struktura známých pentahalogenidů prvků 15. skupiny

Na rozdíl od trihalogenidů nejsou řady pentahalogenidů prvků 15. skupiny souvislé.²¹ Úplná řada je známa pouze u fosforu. Tvoří ji plynný PF_5 spolu s krystalickými PCl_5 , PBr_5 a PI_5 . U ostatních prvků skupiny existuje, jestliže nepřehlídíme ke krajně nestálému $AsCl_5$, vedle fluoridů MF_5 ($M = As, Sb, Bi$) ještě $SbCl_5$. Skutečnost, že nejsou známe pentabromidy a pentajodidy arsenu, antimonu a bismutu, si vysvětlují silnými oxidačními účinky atomů M na těžší halogeny dle rovnice:



V souladu s požadavky metody VSEPR existují PF_5 , PCl_5 stejně jako PF_3Cl_2 v plynném stavu a v neionizujících rozpouštědlech v podobě trigonálně bipyramidálních molekul s jistým podílem vazby π . Experimentální data naznačují, že vazby v molekulách MX_5 nejsou ekvivalentní. Struktura molekul MX_5 , přestože mají podle teoretických předpokladů tvar trigonální bipyramidy, je výrazně ovlivňována prostorovými nároky atomů X . V případě molekuly PF_5 je vzhledem k malému rozměru atomu fluoru trigonální bipyramida útvarem stálým, což pochopitelně neplatí pro PCl_5 , ve kterém jsou objemnější atomy chloru značně stěsnány. Molekula PCl_5 toto sterické napětí řeší odštěpením atomu chloru v podobě aniontu Cl^- a jeho adicí na PCl_5 , který tak přechází na $[PCl_6]^-$. Chlorid fosforečný je proto v krystalickém stavu, v němž se odrážejí geometrií krystalové mřížky vynucené vlivy (tyto vlivy často vyžadují změny ve vaznosti atomů a vazebných úhlů a zasahují tak do struktury molekul), vystaven z tetraedrických kationtů $[PCl_4]^+$ ($d(P-Cl) = 198$ pm) a oktaedrických aniontů $[PCl_6]^-$ ($d(P-Cl) = 207$ pm). Prostorové tísnění a vliv krystalové mřížky se pochopitelně projevují v ještě větší míře v PBr_5 , který je v pevné fázi rovněž iontově

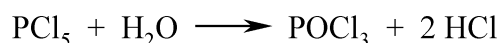
disociován. Na rozdíl od PCl_5 existuje krystalický bromid fosforečný v podobě částic $[\text{PBr}_4]^+$ a Br^- . S ohledem na velikost atomu jodu můžeme předpokládat, že i PI_5 bude v krystalickém stavu složen z částic stejné povahy jako PBr_5 . Právě popsané sterické poměry v molekulách PX_5 jsou spolu s energií vynaloženou na hybridizaci AO (sp^3 a sp^3d) příčinou méně pevných vazeb P–X v pentahalogenidech: $E(\text{P–Cl})$ v $\text{PCl}_3 = 319$ a $E(\text{P–Cl})$ v $\text{PCl}_5 = 257$ kJ/mol.

Výklad strukturních změn na základě prostorově motivované disociace molekul PX_5 podporuje chování PCl_5 a PBr_5 za zvýšené teploty, kdy se oba halogenidy rozkládají shodným způsobem dle rovnice:

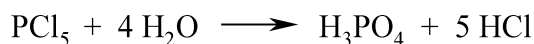


Rozdíl mezi oběma halogenidy spočívá pouze v teplotě, při níž dochází k rozpadu molekul PX_5 . Rozpad PCl_5 je úplný při 300°C , kdežto u bromidu je z větší části dovršen už při 100°C . Prostorová stavba molekul AsF_5 , AsCl_5 a SbCl_5 se shoduje se strukturou PF_5 . Naproti tomu SbF_5 je pevnou látkou spojenou fluoridovými můstky do podoby cyklického tetrametru $(\text{SbF}_5)_4$. Halogenidy fosforečné se kromě strukturou liší také reaktivitou a jak je již pravidlem, fluorid s kratšími vazbami P–X se na rozdíl od ostatních halogenidů často chová po chemické stránce poněkud odlišným způsobem. Například jeví ochotu připojit ještě šestý atom fluoru za vzniku hexafluorofosforečnanového aniontu $[\text{PF}_6]^-$, zatímco anion $[\text{PCl}_6]^-$ vystupuje pouze jako stavební součást krystalického PCl_5 . Schopností poutat halogenidové anionty za vzniku částic $[\text{MX}_6]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) se zvláště halogenidy antimonické podobají PF_5 .

Chlorid fosforečný (stejně jako ostatní pentahalogenidy) podléhá ve vodě velmi snadno hydrolyze. V prvním kroku dochází k částečné hydrolyze za vzniku POCl_3 a dvou molekul HCl .



Dalším přídavkem vody dochází k úplné hydrolyze za vzniku H_3PO_4 a HCl .



Pentahalogenidy slouží jako silná halogenační činidla, a to jak v anorganické, tak i organické chemii.

2.5 Známé adukty EX_5 s *N*-heterocyklickými bázemi

Halogenidy pětimocného fosforu, antimonu, arsenu a bismutu (EX_5) mají kovalentní strukturu. S hybridizací sp^3d mají tvar trigonální bipyramidy (v plynné fázi) a v komplexech o složení $[\text{EX}_6]^-$ pak oktaedrický tvar. Reakcí s heterocyklickými bázemi tvoří adukty o složení

[*N*-heterocyklická báze]•EX₅. V literatuře bylo doposud popsáno pouze několik takovýchto aduktů, jejichž přehled je shrnut v Tabulce 2.2. Tento relativně malý počet prací, ve kterých je posána krystalová struktura aduktů, je pravděpodobně zapříčiněna tím, že tyto adukty jsou na vzduchu velmi nestabilní a během manipulace a měření vypěstovaných monokrystalů docházelo k jejich částečnému rozkladu.

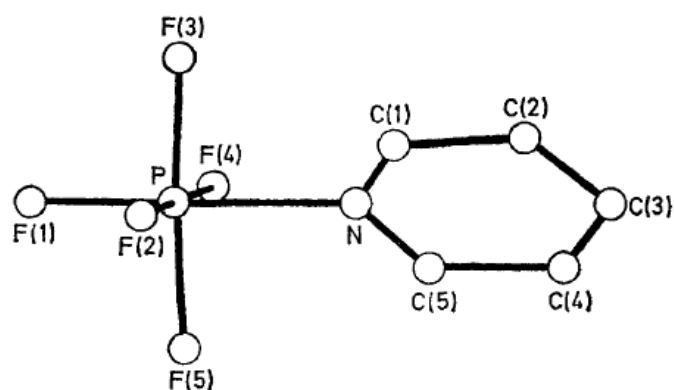
První adukty typu [dusíkatá báze]•PCl₅ nebo RCN•PF₅ byly popsány pouze pomocí Ramanovy, infračervené a NMR spektroskopie.^{30,31} Molekulová struktura těchto sloučeniny však zůstávala neobjasněna až do roku 1974, kdy byla jako první provedena rentgenová strukturní analýza aduktu Py•PF₅ (Tabulka 2.2).

Tabulka 2.2: Přehled známých aduktů EX₅ s dusíkatými bázemi s objasněnou strukturou v tuhé fázi

Dusíkatá báze	Popsaný adukt	Literatura (rok)
Pyridin (Py)	Py•PF ₅	32 (1974)
Pyrazin (Pyz)	Pyz•PCl ₅ , Pyz•2SbF ₅	33 (1980); 34 (2002)
1,3,5-triazin (Trz)	Trz•AsF ₅	35 (1992)
kyanurfluorid (TFT)	TFT•AsF ₅	36 (1993)

2.5.1 Struktura Py•PF₅

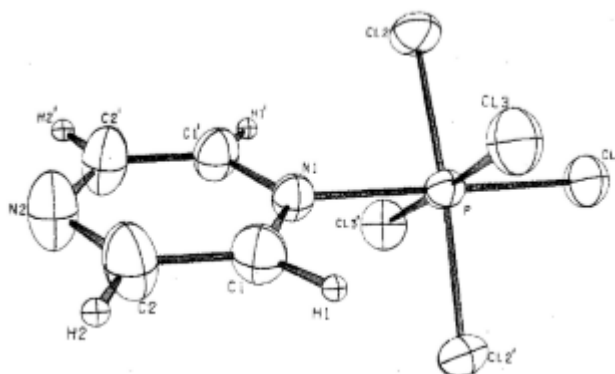
Podrobným prozkoumáním Cambridgeské krystalografické databáze, bylo zjištěno, že krystalová struktura sloučenin typu [dusíkatá báze]•EX₅ je známá pouze pro pět aduktů vypsanych v Tabulce 2.2.³⁷ Jako první byla v roce 1974 popsána krystalová struktura aduktu Py•PF₅ (Obr. 2.6). Tento adukt byl připraven reakcí PF₅ s pyridinem a následnou rekrystalizací z acetonitrilu. Tento adukt vykazuje oktaedrální geometrii (koordinační okolí atomu fosforu), přičemž rovina pyridinového kruhu svírá s rovinou definovanou atomy F(1), F(3), F(5), P, N torzní úhel 40,8°. Toto strukturní uspořádání lze vysvětlit tím, že v molekule existují tzv. intermolekulární „short kontakty“, které způsobí lehkou odchylku od ideálního 45° torzního úhlu. Délka donor-akceptorové vazby N→P je 1,898 Å, přičemž jednoduchá kovalentní vazba dusík-fosfor nabývá hodnoty 1,78 Å.³⁸ Průměrná hodnota meziatomových vzdáleností P–F pak činí 1,60 Å což je poměrně blízko hodnotě pozorované pro oktaedrální [PF₆]⁻ anion.³⁹



Obr.2.6: Molekulová struktura komplexu $\text{Py}\cdot\text{PF}_5$ (obrázek převzat z literatury 32)

2.5.2 Struktura $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$

V roce 1980 se podařilo určit molekulovou strukturu $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (Obr. 2.7).³³ Tento adukt byl připraven reakcí PCl_5 s pyrazinem v sirouhlíku. Atom fosforu má v tomto případě opět oktaedrální koordinační okolí. Meziatomová vzdálenost fosfor–dusík činí 2,021 Å a je tak o něco delší než v případě aduktu $\text{Py}\cdot\text{PF}_5$. Toto lze vysvětlit tím, že PCl_5 je slabší Lewisova kyselina než PF_5 a také tím, že pyridin je silnější báze než pyrazin. Planární pyrazinový kruh svírá s rovinou definovanou atomy C11, C12, C12', P, N1 torzní úhel 46,0°. V molekule byla dále nalezena intramolekulární ne vazebná interakce atomů chloru s protony pyrazinového kruhu. Struktura této sloučeniny byla dále studována pomocí Ramanovy a NMR spektroskopie.

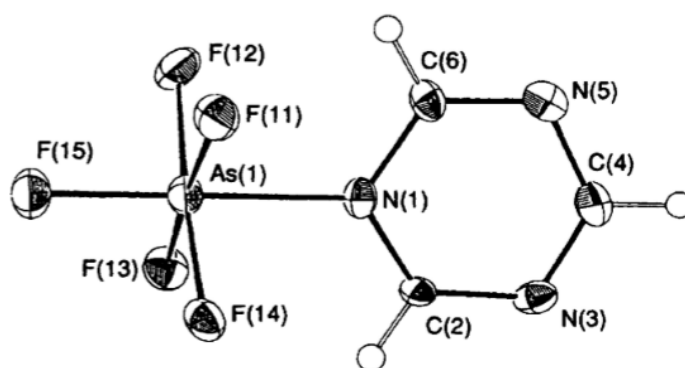


Obr.2.7: Molekulová struktura komplexu $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (obrázek převzat z literatury 33)

2.5.3 Struktura $\text{Trz}\cdot\text{AsF}_5$

Tento adukt byl připraven reakcí AsF_5 a triazinu v kapalném SO_2 . V této sloučenině je na centrální atom arsenu navázáno pět atomů fluoru a donor-akceptorovou (koordinační) vazbou jedna molekula triazinu jako ligandu (Obr. 2.8). Koordinační číslo atomu arsenu je tak rovno šesti. Meziatomová vzdálenost arsen–dusík je 1,966 Å což je poměrně blízko hodnotě

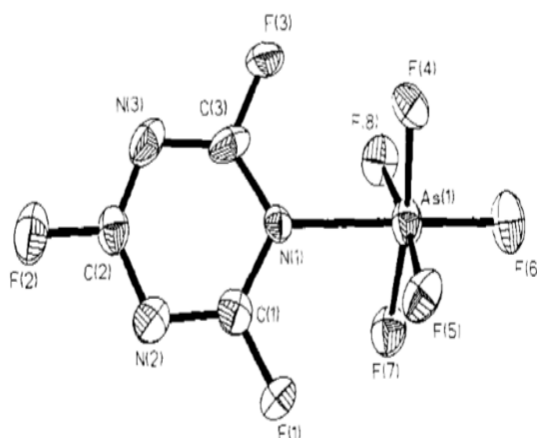
pozorované v aduktu $\text{MeSCN}\cdot\text{AsF}_5$.⁴⁰ Tato $\text{N}\rightarrow\text{As}$ vazba je o 0,146 Å kratší než vazba arsen–dusík v aduktu $\text{TFT}\cdot\text{AsF}_5$,³⁶ ale současně je o 0,166 Å delší než vzdálenost arsen–dusík ve sloučenině $\text{S}_4\text{N}_4\cdot\text{AsF}_5$.⁴¹ Kratší meziatomová vzdálenost arsen–dusík v tomto aduktu ve srovnání se vzdáleností arsen–dusík v aduktu $\text{TFT}\cdot\text{AsF}_5$ tak dobře koreluje s vyšší mírou bazicity triazinu ve srovnání s bazicitou kyanurfluoridu.



Obr. 2.8: Molekulová struktura komplexu $\text{Trz}\cdot\text{AsF}_5$ (obrázek převzat z literatury 35)

2.5.4 Struktura $\text{TFT}\cdot\text{AsF}_5$

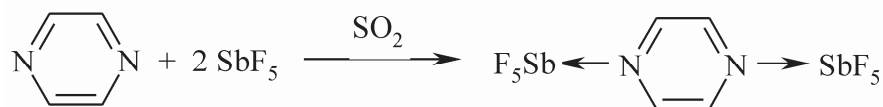
Tento adukt lze připravit reakcí kyanurfluoridu s AsF_5 v prostředí kapalného SO_2 . Z rentgenové strukturní analýzy pak vyplývá, že koordinační okolí centrálního atomu arsenu má tvar deformovaného oktaedru (Obr. 2.9). Donor–akceptorová vazba $\text{N}\rightarrow\text{As}$ má délku 2,115 Å, přičemž prostý součet kovalentních poloměrů atomů dusíku a fosforu činí 1,90 Å.³⁸



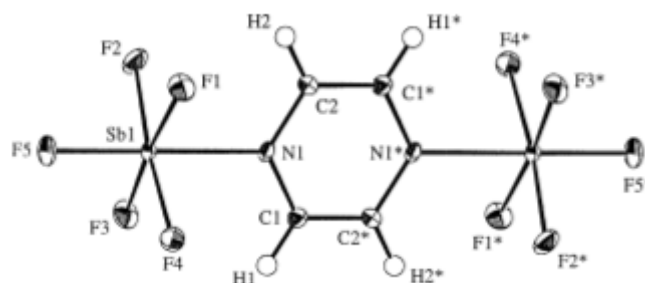
Obr. 2.9: Molekulová struktura komplexu $\text{TFT}\cdot\text{AsF}_5$ (obrázek převzat z literatury 36)

2.5.5 Struktura $\text{Pyz}\cdot 2\text{SbF}_5$

V roce 2002 byl připraven adukt o složení $\text{Pyz}\cdot 2\text{SbF}_5$ dle níže uvedené rovnice:



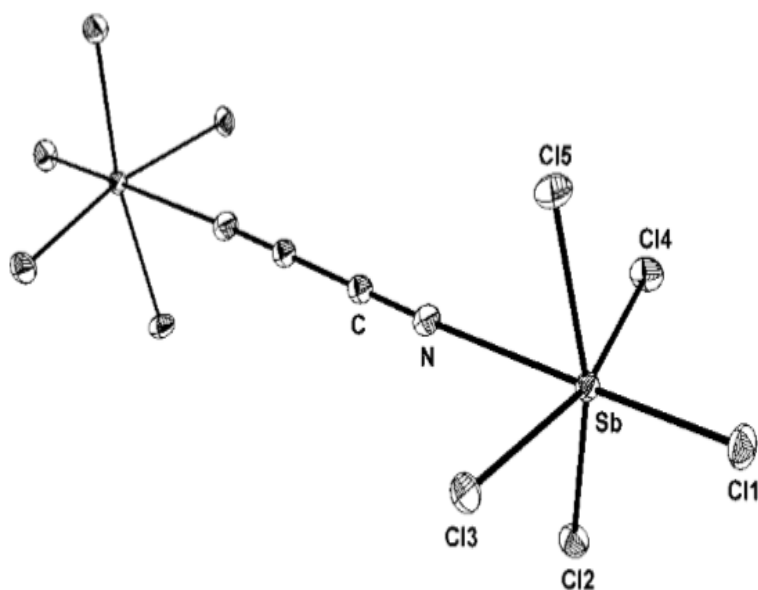
V molekule tohoto aduktu jsou oba SbF_5 fragmenty vzájemně v zákrytové konformaci čímž je zachována původní D_{2h} symetrie molekuly pyrazinu díky rotaci SbF_5 skupin o 45° vzhledem k rovině pyrazinového kruhu. Zjištěná meziatomová vzdálenost dusík-antimon činí $2,172 \text{ \AA}$ a je tak pouze o $0,07 \text{ \AA}$ větší než je prostý součet kovalentních poloměru atomů antimonu a dusíku ($\sum r_{\text{kov}} = 2,10 \text{ \AA}$).³⁸ Tento komplex je tak prvním zástupcem aduktů, kde jsou na dusíkatou bázi obsahující více než jeden atom dusíku navázány dva fragmenty SbF_5 .



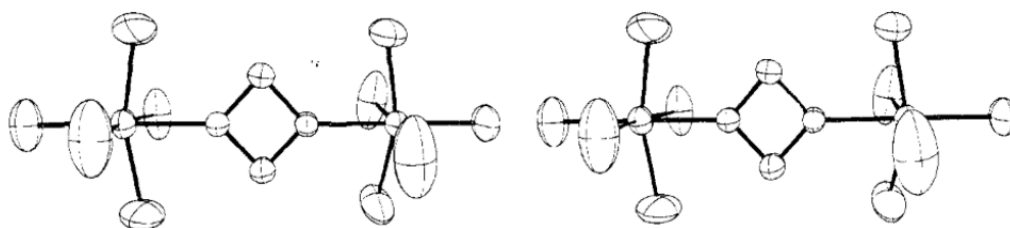
Obr. 2.10: Molekulová struktura komplexu $\text{Pyz}\cdot 2\text{SbF}_5$ (obrázek převzat z literatury 34)

2.5.6 Další adukty EX_5 s ligandy obsahujícími donorový atom dusíku

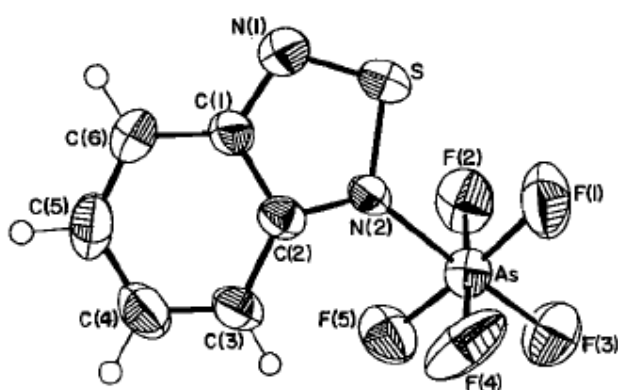
V literatuře jsou popsány i další adukty pentahalogenidů 15. skupiny s různými *N*-donorovými ligandy. Do této skupiny sloučenin lze tak například zařadit $\text{S}(\text{pyrazolyl}\cdot\text{AsF}_5)_2$,⁴² $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{SbCl}_5$,⁴³ $(i\text{-Pr})_2\text{N}\cdot\text{C}\equiv\text{N}\cdot\text{SbCl}_5$,⁴⁴ $\text{SbCl}_5\cdot\text{LB}$ ($\text{LB} = \text{ICN}, \text{BrCN}, \text{ClCN}, \text{NH}_2\text{CN}, \text{Py}, (\text{CN})_2$ Obr. 2.11),⁴⁵ $\text{SbCl}_5\cdot[(i\text{-Pr})\text{-N}=\text{C}=\text{N}\text{-}(i\text{-Pr})]$,⁴⁶ $\text{S}_2\text{N}_2\cdot 2\text{SbCl}_5$ (Obr. 2.12),⁴⁷ $\text{AsF}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{SOF}_2$,⁴⁸ nebo $(\text{benzo}\text{-}2,1,3\text{-thiadiazol})\cdot\text{AsF}_5$ (Obr. 2.13).⁴⁹



Obr. 2.11: Molekulová struktura komplexu $\text{Cl}_5\text{Sb}\cdot\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot\text{SbCl}_5$ (obrázek převzat z literatury 45)



Obr. 2.12: Molekulová struktura komplexu $\text{S}_2\text{N}_2\cdot 2\text{SbCl}_5$ (obrázek převzat z literatury 47)



Obr. 2.13: Molekulová struktura aduktu (benzo-2,1,3-thiadiazol)• AsF_5 (obrázek převzat z literatury 49)

2.6 Použité analytické techniky

Připravené sloučeniny (komplexy) byly charakterizovány pomocí multinukleární spektroskopie (NMR) Totální struktura aduktů se zjišťovala pomocí rentgenostrukturální analýzy monokrystalického materiálu.

2.6.1. Nukleární magnetická rezonance

NMR je technika, která se řadí mezi absorpční spektroskopické metody. Využívá se magnetických vlastností jader atomů. Měří se absorpce záření při změně orientace spinů atomových jader. Přechody ze spinového stavu o nižší energii do spinového stavu s vyšší energií je spojeno s absorpcí kvant energie radiofrekvenčního elektromagnetického záření s vlnovou délkou λ 10^2 - 10^3 cm. Přístroj zaznamenává absorpční signál isotopu v analyzované látce relativně k signálu téhož isotopu ve standardní látce.⁵⁰ Jádra atomů se skládají z určitého množství protonů a neutronů a nesou kladný náboj. Velikost kladného náboje charakterizuje atomové (protonové) číslo. Elektron i atomové jádro rotují kolem vlastní osy. Moment hybnosti rotačního pohybu jádra atomu, tj. jaderný spin p_s , závisí na jaderném spinovém kvantovém čísle I . Velikost kvantového čísla je určena kombinací počtu protonů a neutronů v atomovém jádře, tj. hmotnostním a atomovým (pořadovým) číslem isotopu. kdy kvantové číslo I nabývá hodnot v rozmezí od 0 do 6.

1. U jader se sudým neutronovým a atomovým číslem jsou spiny protonů a neutronů spárovány a jaderné spinové kvantové číslo $I = 0$. Tato jádra mají nulový spin a magnetický moment $\mu = 0$, jsou nemagnetická a nelze měřit jejich NMR spektra.

Nejsou-li v jádrech atomů spiny protonů a neutronů spárovány, ($I > 0$), jádra mají nenulový magnetický moment a poskytují signály v NMR spektru.

2. U jader atomů s lichým neutronovým číslem nabývá jaderné spinové kvantové číslo hodnot, které jsou lichými násobky jedné poloviny: $I = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2...$

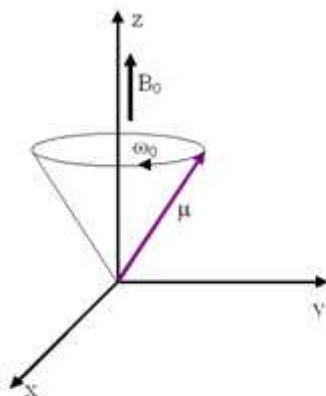
3. Pokud má atom sudé neutronové číslo, ale liché atomové číslo, jeho jaderné spinové kvantové číslo nabývá celistvých hodnot: $I = 1, 2, 3...$

Jádra s $I = 1/2$, jako je ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P nebo ^{119}Sn , mají kulově symetrické rozložení náboje, zatímco jádra s $I \geq 1$ mají nesymetricky rozložený elektrický náboj a vyznačují se tzv. elektrickým kvadrupólovým momentem.

Magnetický moment, který charakterizuje magnetické vlastnosti daného jádra, je přímo úměrný momentu hybnosti (spinu) jádra.

V nepřítomnosti vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty, jednotlivých atomových jader, orientovány různě ve všech směrech a celkový moment látky je nulový.

Jsou-li jádra s momentem hybnosti p_s a odpovídajícím magnetickým momentem μ ve vnějším statickém magnetickém poli o magnetické indukci B_0 , vektory magnetického momentu u všech jader zaujmou určitou orientaci vůči vnějšímu magnetickému poli a začnou vykonávat precesní pohyb kolem osy totožné se směrem magnetického pole. Larmorova precesní kruhová frekvence (ω_L) je úměrná magnetické indukci B_0 .



Obr. 2.14: Fyzikální princip NMR spektroskopie

Jaderné spiny zaujmou ve vnějším poli pouze orientací vymezené úhly, které odpovídají povoleným kvantovým hodnotám magnetické energie. Úhel jaderného spinu vůči směru vnějšího magnetického pole je kvantován jaderným magnetickým kvantovým číslem m_I , který nabývá celkem $2I + 1$ hodnot. Počet možných orientací jaderného spinu a také počet energetických hladin jádra je též roven $2I + 1$. Kvantově mechanické výběrové pravidlo povoluje pouze takové změny magnetické energie jader, při kterých se mění magnetické kvantové číslo m_I o jednotku. Těto podmínce odpovídají přechody mezi sousedními energetickými hladinami.

V nepřítomnosti vnějšího magnetického pole nemůže dojít k energetickému přechodu. Podmínka přechodu mezi energetickým stavem frekvence absorbované energie je rovna frekvenci precesního pohybu magnetického momentu jádra. Aby došlo k absorpci záření, musí být frekvence záření a frekvence precesního pohybu jádra v rezonanci. Při měření jaderné magnetické rezonance se vzorek vloží mezi póly elektromagnetu. NMR spektra představují závislost velikost absorpce (intenzity signálu), která je úměrná pravděpodobnosti přechodu, na frekvenci absorbovaného elektromagnetického záření. Měření všech magnetických aktivních izotopů ve vzorku nemá význam. Měří se spektra jader jediného izotopu, z kterých získáme informace o struktuře molekul, protože strukturní prvky v okolí daného jádra ovlivňují rezonanční frekvence. Energie přechodu mezi stavy jader s různou

orientací magnetického momentu a spinu je menší než u přechodů ve vibračních a rotačních spektrech, protože k absorpci dochází v radiofrekvenčních oblastech. Kvantově mechanické výběrové pravidlo povoluje pouze takové změny magnetické energie jader, při kterých se mění magnetické kvantové číslo m_1 o jednotku. Těto podmínky odpovídají přechody mezi sousedními energetickými hladinami.

V praxi vždy měříme NMR spektra pro jeden typ jader, podle něhož potom dané spektrum pojmenujeme, např.: ^1H (protonové) nebo ^{13}C (uhlíkové) NMR spektrum. Při měření se mění pracovní frekvenci či magnetickou indukci pouze v úzkém rozmezí, takže rezonanční frekvence jiného typu jader jsou vždy dostatečně vzdáleny. Jádra téhož izotopu na různých místech molekuly mohou být sice chemicky stejná, nemusí být magneticky ekvivalentní. Závislost rezonanční frekvence na struktuře okolí jader se označuje jako chemický posun a vysvětluje se působením místního magnetického pole o poněkud odlišné indukci, než vnější vložené statické pole s indukcí B_0 . Chemický posun (δ) lze kvantitativně vyjádřit jako poměr rozdílu rezonanční frekvence vzorku ν_{vz} a rezonanční frekvence standardu ν_{st} (tetramethylsilan TMS) ku pracovní frekvenci oscilátoru ν_{os} . Chemický posun je uváděn v jednotkách ppm.⁵⁰

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{vz} - \nu_{st}}{\nu_{os}} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{vz} - \nu_{TMS}}{\nu_{os}} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_{os}} \cdot 10^6$$

Schéma 2.1: Definice chemického posunu

Multinukleární NMR spektroskopie lze využít ke studiu struktury EX_5 , EX_3 s N-heterocyklickými bázemi v roztocích. Třebaže se jedná se o metodu nepřímou, je možné z parametrů ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P a ^{119}Sn NMR spekter s vysokou mírou pravděpodobnosti určit strukturu sloučenin. K identifikaci studované sloučeniny slouží parametry ^1H NMR spektra (protonová), jichž lze v určitých případech použít pro popis struktury a vazebné situace i od centrálního atomu vzdálenějších míst v častých studovaných sloučeninách.

Vzhledem k použití triorganocinických sloučenin s fluoridem se využilo i ^{119}Sn NMR spektrum. Počet ^{119}Sn signálů v ^{119}Sn NMR spektru informuje o případné přítomnosti nečistot obsahujících Sn, případně o rovnováhách, které vedou ke zprůměrování chemických posunů magneticky neekvivalentních atomů Sn. Z hodnoty chemického posunu $\delta(^{119}\text{Sn})$ lze následně usuzovat na koordinační číslo atomu Sn v dané sloučenině. V případě, že budeme porovnávat řady sloučenin se stejným organocinickým fragmentem R_3SnX , zjistíme, že hodnota $\delta(^{119}\text{Sn})$ je při konstantní teplotě závislá prakticky jen na koordinaci a na efektech polární skupiny X. S

rostoucím koordinačním číslem se hodnota $\delta(^{119}\text{Sn})$ posunuje k vyššímu poli (k nižším frekvencím) a s rostoucí polaritou X k poli nižšímu (k vyšším frekvencím).

2.6.2. Rentgenová strukturní analýza

První záznam o rentgenovém záření (RTG) je z roku 1895.⁵¹ Objevil jej Roentgen, podle něhož je i rentgenové záření pojmenováno. Poprvé rentgenové záření popsal ve svých pokusech s výbojovými trubicemi. Za objev dostal první Nobelovu cenu za fyziku. Původní název X - rays se zachoval v anglosaské literatuře.

RTG záření je elektromagnetické vlnění o vlnové délce 10^{-12} - 10^{-9} m. Tato vlnová délka leží mezi ultrafialovým a γ zářením. RTG vzniká brzděním rychle se pohybujících elektronů v hmotě. K brzdění dochází, když elektron o vysoké energii narazí na kovovou anodu. Při zbrzdění se jejich kinetická energie mění na tepelnou a na vlastní rentgenové záření.

Jako zdroj rentgenového záření se používají rentgenové trubice – lampy (rentgenky). V lampách díky vysokým napětím dopadají urychlené elektrony na kovovou anodu. Vlivem srážek urychlených elektronů s atomy kovu katody dochází k jejich brzdění za vzniku fotonů rentgenového záření. V současné době se používají tzv. Coolidgeovy lampy se žhavenou katodou. Katodou bývá většinou wolframové vlákno, ze kterého potřebné elektrony vylétávají. Tento způsob získávání elektronů se popisuje jako termoemise. Následně jsou volné elektrony urychlovány vysokým elektrickým napětím mezi katodou a anodou. Hodnoty napětí jsou obvykle mezi 20 až 50 kV. V trubicích je nutné vakuum pro jejich správnou funkčnost. Pro dosažení požadovaného zářivého výkonu je dále nutné, aby elektrony dopadly na anodu fokusovaně. To zajišťují tzv. fokusační kloboučky a je možné správné fokusace dosáhnout i vhodným tvarem žhavené katody. Dopadající elektrony vytváří čárové ohnisko. Stejný tvar má i výstupní rentgenové záření. Pro účely rentgenové difrakce, jako metody studie struktury materiálu, je vhodnější bodové ohnisko. Toho je docíleno obsazením lampy čtyřmi beryliovými okénky.

Principem analýz, pokud pomineme defekty reálné krystalové struktury, je ideální krystal, jež je uvnitř uspořádaný trojrozměrně. Toto uspořádání, které nazýváme krystalová struktura, se nepřesně označuje jako krystalová mřížka. Pokud přes fyzikální realitu – krystalovou strukturu přeložíme, tak vymežíme v krystalové struktuře rovnoběžnostěny, které jsou identické co do rozměrů, hmotné náplně i jejich orientace v prostoru.⁵² Zjištění ideální krystalové struktury znamená určení a upřesnění souřadnic a parametrů teplotního pohybu všech atomů v elementární buňce, protože každá krystalová struktura je symetrická, jak popisuje její prostorová grupa. Navíc kromě atomových parametrů jsou nezbytnými dalšími

parametry vyřešené krystalové struktury rozměry elementární buňky (mřížové parametry) a prostorová grupa symetrie. Ke stanovení krystalové struktury se musí krystal ozářit monochromatickým RTG svazkem a tak získat jeho pozorovatelný difrakční obraz. Dopadající primární RTG svazek se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu, vzniká sekundární difraktované záření. Vše lze jednoduše popsat, podle Braggovy interpretace. Braggova interpretace: jako reflexe primárního svazku na rovinách, které lze prokládat krystalovou strukturou. Difraktované záření se proto označují jako reflexe. Pro interpretaci difrakčních jevů se používá Braggova rovnice (Schéma 2.2).

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Schéma 2.2: Braggova rovnice: λ vlnová délka, n řád difrakce, θ úhel dopadajícího záření, d mezivětrinná vzdálenost

Difrakční obraz krystalu není mikroskopickým obrazem jeho vnitřní struktury. Analyticky využitelnými veličinami v difrakčním obraze krystalu jsou intenzity a polohy jednotlivých difrakcí. Některé difrakce mohou systematicky vyhasínat. Z intenzit difrakcí určíme pozice atomů a jejich teplotně-vibrační parametry. Z poloh difrakcí určíme rozměry elementární buňky a ze systematického vyhasínání prostorovou grupu. Pro stanovení pozic atomů je třeba vypočítat mapu distribuce elektronové hustoty v asymetrické části elementární buňky. Maxima této mapy dobře koincidují s pozicemi jader izolovaných atomů. Nakonec je nutné upřesnit pozice atomů, odečtené z map elektronových hustot, a jejich teplotně-vibrační parametry. Máme-li více reflexí, upřednostňujeme pozorování měřených reflexí než parametrů (pozice atomů a jejich teplotní vibrace). Měřená reflexe je nezávislý experiment s vlastní chybou. Rentgenostrukturální analýza poskytuje velmi užitečnou, ale na druhé straně statickou informaci. Krystalová struktura v ozařovaném objemu krystalu je prostorově zprůměrována do jedné elementární buňky. Zprůměrováním se přichází o informace o defektech reálné krystalové struktury. Výchozí materiál pro rentgenové difrakční experimenty je monokrystal nebo polykrystalický materiál. Pokud je stanovení struktury provedeno z monokrystalových dat, hovoříme o monokrystalové rentgenové strukturní analýze. Pokud řešíme strukturu z polykrystalických (malých, práškových) dat, hovoříme o práškové rentgenostrukturální analýze

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitá rozpouštědla a chemikálie

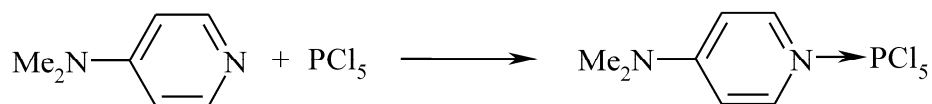
Všechna použitá rozpouštědla a příslušné chemikálie (CH_2Cl_2 , CDCl_3 , THF- d_8 , PCl_5 , SbCl_5 , BCl_3 (1,0 M roztok v hexanu), DMAP, pyridin, pyrazin, pyridazin, pyrimidin, s-triazin, TPTZ, kyanurchlorid, adenin, guanin, cytosin a purin) byly zakoupeny od komerčních společností (Sigma-Aldrich⁵³ nebo VWR International⁵⁴). Sloučenina $\text{L}^{\text{CN}}(\text{n-Bu})_2\text{SnF}$ byla připravena dle postupu popsáno v literatuře.⁵⁵ Dichlormethan byl usušen a zbaven kyslíku na komerčně dostupných sušících kolonách (Innovative Technology Inc., USA⁵⁶). CDCl_3 byl oddestilován od LiAlH_4 a následně byl skladován v Youngově zásobníku nad molekulovým sítem. THF- d_8 byl oddestilován od slitiny sodíku a draslíku a poté byl skladován nad draslíkovým zrcátkem.

Všechny syntézy byly provedeny Schlenkovou technikou na lince vakuum-inert za použití sept a kanyl. Jako inertní plyn byl použit argon 5.0 (Linde⁵⁷).

3.2 Syntéza komplexů (aduktů) PCl_5 s *N*-heterocyklickými bázemi

3.2.1 Příprava $\text{DMAP} \cdot \text{PCl}_5$ (1)

Sloučenina **1** byla připravena reakcí PCl_5 s DMAP dle následující rovnice:



K téměř bezbarvému roztoku PCl_5 (0,833 g; 4,00 mmol) ve 30 ml suchého dichlormethanu byl za chlazení na $-30\text{ }^\circ\text{C}$ pomalu přikapán bezbarvý roztok DMAP (0,489 g; 4,00 mmol) ve 20 ml suchého dichlormethanu. Tato směs (suspenze) byla následně promíchávána do druhého dne za laboratorní teploty. Odpařením výsledné reakční směsi do sucha byl získán čistý produkt ve formě nažloutlého mikrokrytalického prášku v prakticky kvantitativním výtěžku. Světle žluté monokrystaly **1** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchovávan v mrazícím boxu. Bod tání $149\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 9,44 (dd, 2H, H(2), $^3J(\text{H-}^1\text{H}) = 8,2\text{ Hz}$, $^3J(^{31}\text{P-}^1\text{H}) = 17,3\text{ Hz}$); 6,55 (dd, 2H, H(3), $^3J(\text{H-}^1\text{H}) = 8,2\text{ Hz}$, $^4J(^{31}\text{P-}^1\text{H}) = 1,9\text{ Hz}$); 3,27 (s, 6H, NMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 155,7 (s, C(4)); 143,3 (d, C(2), $^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C}) = 8,0\text{ Hz}$); 102,8 (d, C(3), $^3J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C}) = 9,0\text{ Hz}$); 40,4 (s, NMe_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): -237,8 (s). $^{31}\text{P NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): -237,8 (t, $^3J(\text{H-}^{31}\text{P}) = 17,3\text{ Hz}$).

^1H NMR (THF- d_8 , 295 K, ppm): 9,45-9,36 (m, 2H, H(2), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,3$ Hz, $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 17,5$ Hz); 6,76 (m, 2H, H(3), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,5$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 2,6$ Hz); 3,26 (s, 6H, NMe₂). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (THF- d_8 , 295 K, ppm): 157,0 (s, C(4)); 143,7 (d, C(2), $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8,2$ Hz); 103,5 (d, C(3), $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 9,5$ Hz); 40,1 (s, NMe₂). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (THF- d_8 , 295 K, ppm): -239,9 (s). **^{31}P NMR** (THF- d_8 , 295 K, ppm): -239,9 (t, $^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 17,5$ Hz).

3.2.2 Příprava Py•PCl₅ (2)

Sloučenina **2** byla připravena reakcí PCl₅ s pyridinem dle následující rovnice:

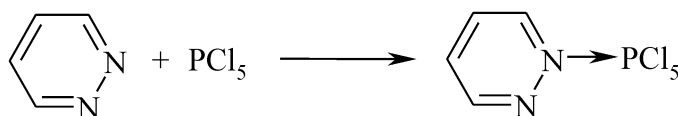


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **1**. Navážky: 0,564 g PCl₅ (2,71 mmol) a 0,214 g Py (2,71 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **2** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 76-80 °C.

^1H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 9,82 (br, 2H, H(2)); 8,29 (br t, 1H, H(4), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,2$ Hz); 7,86 (br t, 2H, H(3), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,2$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CDCl₃, 295 K, ppm): 144,1 (br, C(2)); 143,8 (br, C(4)); 124,9 (br, C(3)). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CDCl₃, 295 K, ppm): -228,0 (br).

3.2.3 Pokus o přípravu Pydz•PCl₅ (3)

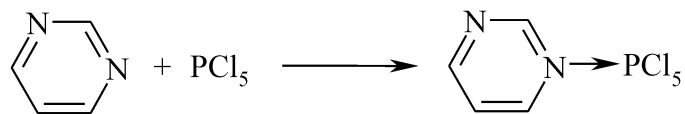
Sloučenina **3** měla být připravena reakcí PCl₅ s pyridazinem dle následující rovnice:



Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **1**. Navážky: 1,365 g PCl₅ (6,58 mmol) a 0,527 g Pydz (6,58 mmol). V tomto případě však prakticky ihned došlo ke vzniku šedomodré sraženiny, kterou se vzhledem k nerozpustnosti ve vhodných rozpouštědlech (CDCl₃ a THF- d_8) nepodařilo převést zpět do roztoku, a nemohla tak být změřena NMR spektra. Bod tání 198-200 °C (s rozkladem). V důsledku prakticky nulové rozpustnosti i v dalších rozpouštědlech nemohl být vypěstován ani monokrytal vhodný pro určení struktury pomocí rentgenové strukturní analýzy.

3.2.4 Příprava Pymd•PCl₅ (4)

Sloučenina **4** byla připravena reakcí PCl₅ s pyrimidinem dle následující rovnice:

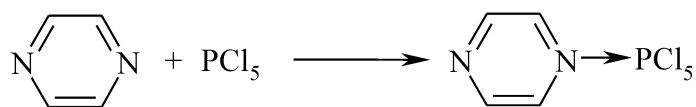


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **1**. Navážky: 1,475 g PCl₅ (7,08 mmol) a 0,567 g Pymd (6,58 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **4** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 135-136 °C (s rozkladem).

¹H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 10,35 (s, 1H, H(2)); 9,44 (d, 2H, H(4 a 6), ³J(¹H-¹H) = 5,5 Hz); 7,74 (t, 1H, H(5), ³J(¹H-¹H) = 5,5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 156,9 (s, C(4 a 6)); 155,6 (s, C(2)); 120,8 (s, C(5)). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): -182,9 (br).

3.2.5 Příprava Pyz•PCl₅ (5)

Sloučenina **5** byla připravena reakcí PCl₅ s pyrazinem dle následující rovnice:

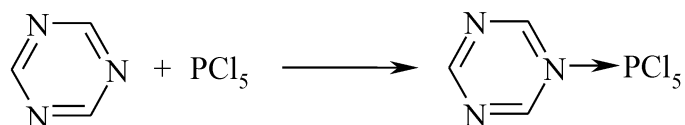


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **1**. Navážky: 1,323 g PCl₅ (6,35 mmol) a 0,509 g Pyz (6,35 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **5** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání - při 130 °C pozorovatelný rozklad (černání krystalků), do 150 °C dochází k přechodu do taveniny v celém objemu vzorku.

¹H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 8,92 (s, H(aromatický)). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 143,3 (s, C(aromatický)). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): -119,8 (br).

3.2.6 Příprava Trz•PCl₅ (6)

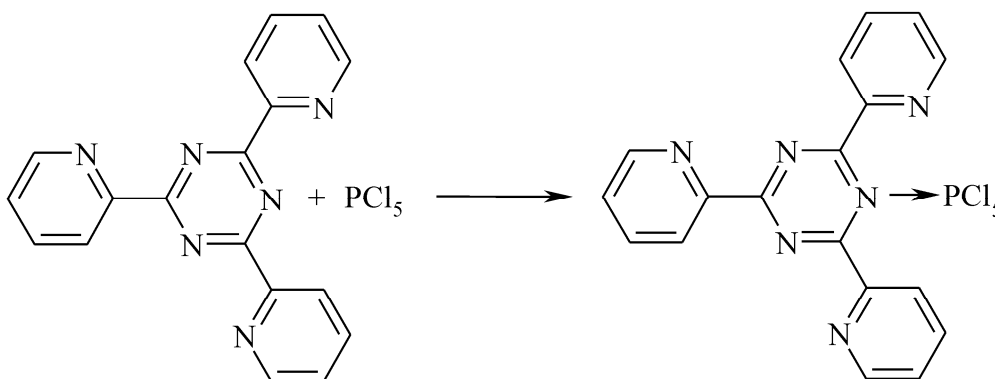
Sloučenina **6** byla připravena reakcí PCl₅ s s-triazinem dle následující rovnice:



Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **1**. Navážky: 1,475 g PCl_5 (7,08 mmol) a 0,574 g Trz (7,08 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrystalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **6** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 91-92 °C (s rozkladem). Vzhledem k nestabilitě sloučeniny **6** v roztoku (CDCl_3 i THF-d_8) nemohla být multinukleární NMR spektra naměřena.

3.2.7 Pokus o přípravu $\text{TPTZ} \cdot \text{PCl}_5$ (**7**)

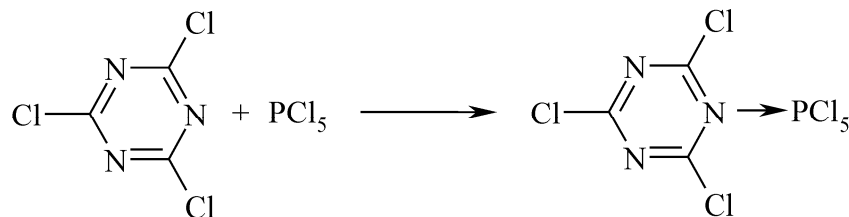
Sloučenina **7** byla připravena reakcí PCl_5 s 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazinem dle následující rovnice:



Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **1**. Navážky: 0,403 g PCl_5 (1,94 mmol) a 0,606 g TPTZ (1,94 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrystalický prášek). Bod tání 249-250 °C. Vzhledem k prakticky nulové rozpustnosti v dostupných rozpouštědlech se nepodařilo vypěstovat monokrystaly **7** ani změřit její multinukleární NMR spektra.

3.2.8 Pokus o přípravu $\text{TCT} \cdot \text{PCl}_5$ (**8**)

Příprava sloučeniny **8** měla proběhnout reakcí PCl_5 s kyanurchloridem dle následující rovnice:

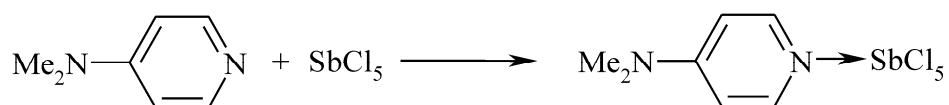


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **1**. Navážky: 0,559 g PCl_5 (2,68 mmol) a 0,510 g TCT (97%, 2,68 mmol). Změřením a vyhodnocením NMR spekter v CDCl_3 bylo však zjištěno, že k reakci nedochází, protože v roztoku byly identifikovány výchozí reaktanty. To bylo dále potvrzeno i rentgenovou strukturální analýzou vypěstovaných monokrystalů (viz. také kapitolu Výsledky a diskuse).

3.3 Syntéza komplexů (aduktů) SbCl_5 s *N*-heterocyklickými bázemi

3.3.1 Příprava $\text{DMAP} \cdot \text{SbCl}_5$ (I)

Sloučenina **I** byla připravena reakcí SbCl_5 s DMAP dle následující rovnice:



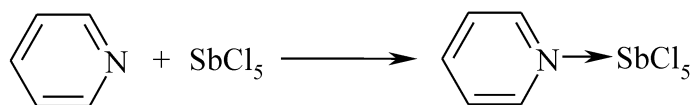
K nažloutlému roztoku SbCl_5 (0,830 g; 2,78 mmol) ve 30 ml suchého dichlormethanu byl za chlazení na $-30\text{ }^\circ\text{C}$ pomalu přikapán bezbarvý roztok DMAP (0,340 g; 2,78 mmol) ve 20 ml suchého dichlormethanu. Tato oranžová směs (suspenze) byla následně promíchávána do druhého dne za laboratorní teploty. Odpařením výsledné reakční směsi do sucha byl získán čistý produkt ve formě oranžového mikrokrytalického prášku v prakticky kvantitativním výtěžku. Světle oranžové monokrystaly **I** vhodné pro rentgenovou strukturální analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod rozkladu $150\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 8,88 (br d, 2H, H(2), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0\text{ Hz}$); 6,68 (d, 2H, H(3), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,0\text{ Hz}$); 3,27 (s, 6H, NMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 156,4 (s, C(4)); 143,0 (s, C(2)); 105,5 (s, C(3)); 40,3 (s, NMe_2).

$^1\text{H NMR}$ (THF-d_8 , 295 K, ppm): 8,82 (br, 2H, H(2)); 6,88 (d, 2H, H(3), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 9,0\text{ Hz}$); 3,25 (s, 6H, NMe_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF-d_8 , 295 K, ppm): 157,7 (s, C(4)); 143,2 (br, C(2)); 106,4 (br, C(3)); 40,1 (s, NMe_2).

3.3.2 Příprava $\text{Py} \cdot \text{SbCl}_5$ (II)

Sloučenina **II** byla připravena reakcí SbCl_5 s pyridinem dle následující rovnice:



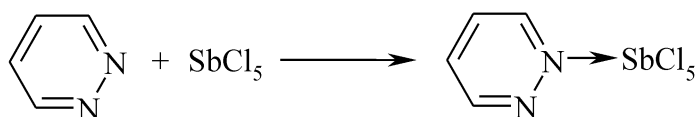
Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,726 g SbCl_5 (5,77 mmol) a 0,456 g Py (5,77 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý

mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **II** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Sloučenina **II** se při teplotě nad 130 °C začíná rozkládat; do 150 °C přejde vzorek do taveniny v celém objemu.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 9,54 (br d, 2H, H(2), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) \approx 6,7$ Hz); 8,31 (tt, 1H, H(4), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,4$ Hz); 7,89 (m, 2H, H(3)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 144,8 (s, C(2)); 144,0 (s, C(4)); 126,1 (s, C(3)).

3.3.3 Pokus o přípravu Pydz•SbCl₅ (III)

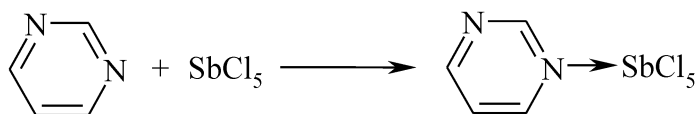
Sloučenina **III** měla být připravena reakcí SbCl₅ s pyridazinem dle následující rovnice:



Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,967 g SbCl₅ (6,58 mmol) a 0,527 g Pydz (6,58 mmol). V tomto případě však postupně došlo k vyloučení tmavě hnědého olejovitého podílu, který se vzhledem k nerozpustnosti ve vhodných rozpouštědlech (CDCl_3 a THF- d_8) nepodařilo převést zpět do roztoku a nemohla tak být změřena NMR spektra. V důsledku prakticky nulové rozpustnosti získaného produktu nemohl být také vypěstován monokrystal cílené sloučeniny **III**.

3.3.4 Příprava Pymd•SbCl₅ (IV)

Sloučenina **IV** byla připravena reakcí SbCl₅ s pyrimidinem dle následující rovnice:

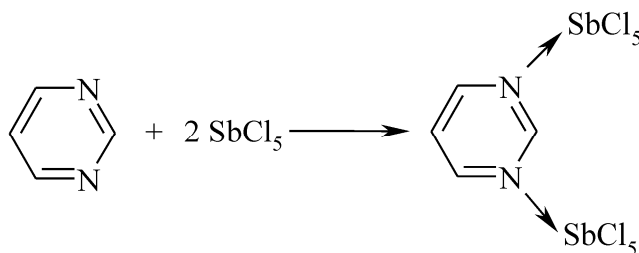


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,055 g SbCl₅ (3,53 mmol) a 0,283 g Pymd (3,53 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **IV** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 135-137 °C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 10,21 (t, 1H, H(2), $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) \approx 1,5$ Hz); 9,70 (dt, 1H, H(6), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5,8$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5$ Hz); 9,27 (m, 1H, H(4)); 7,95 (td, 1H, H(5), $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 5,8$ Hz, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,5$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 163,1 (s, C(4)); 154,6 (s, C(2)); 151,7 (s, C(6)); 122,8 (s, C(5)).

3.3.5 Příprava Pymd•2SbCl₅ (IVa)

Sloučenina **IVa** byla připravena reakcí SbCl₅ s pyrimidinem dle následující rovnice:

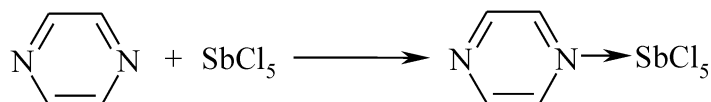


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **I**. Navážky: 4,743 g SbCl₅ (15,86 mmol) a 0,635 g Pymd (7,93 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **IVa** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 239–240 °C (s rozkladem).

¹H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 11,20 (br, 1H, H(2)); 10,09 (br d, 2H, H(4 a 6), ³J(¹H-¹H) = 5,7 Hz); 8,44 (td, 1H, H(5), ³J(¹H-¹H) = 5,7 Hz, ⁵J(¹H-¹H) = 1,0 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 157,0 (br, C(4 a 6)); 154,4 (s, C(2)); 123,6 (s, C(5)).

3.3.6 Příprava Pyz•SbCl₅ (V)

Sloučenina **V** byla připravena reakcí SbCl₅ s pyrazinem dle následující rovnice:

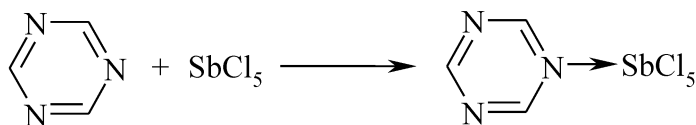


Postup přípravy byl shodný s postupem popsáním pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,323 g SbCl₅ (6,35 mmol) a 0,509 g Pyz (6,35 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrytalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **V** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání 204–205 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 9,42 a 9,34 (AX spinový systém, 2x 2H, H(2 a 3), Δδ = 32,3 Hz, ³J(¹H-¹H) = 3,5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 149,1 (s, C(3)); 137,0 (s, C(2)).

3.3.7 Příprava Trz•SbCl₅ (VI)

Sloučenina **VI** byla připravena reakcí SbCl₅ s *s*-triazinem dle následující rovnice:

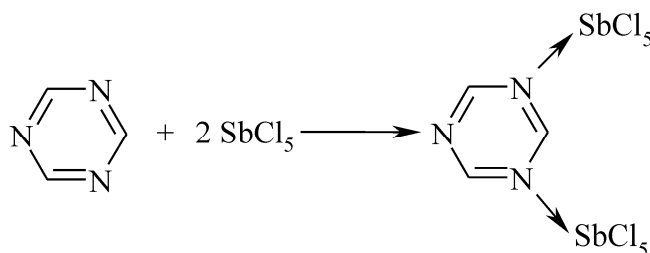


Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,268 g SbCl_5 (4,24 mmol) a 0,344 g Trz (4,24 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrystalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **VI** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod rozkladu 200 °C.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 10,08 (br, H(aromatický)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 164,4 (br, C(aromatický)).

3.3.8 Příprava $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (VIa)

Sloučenina **VIa** byla připravena reakcí SbCl_5 s *s*-triazinem dle následující rovnice:

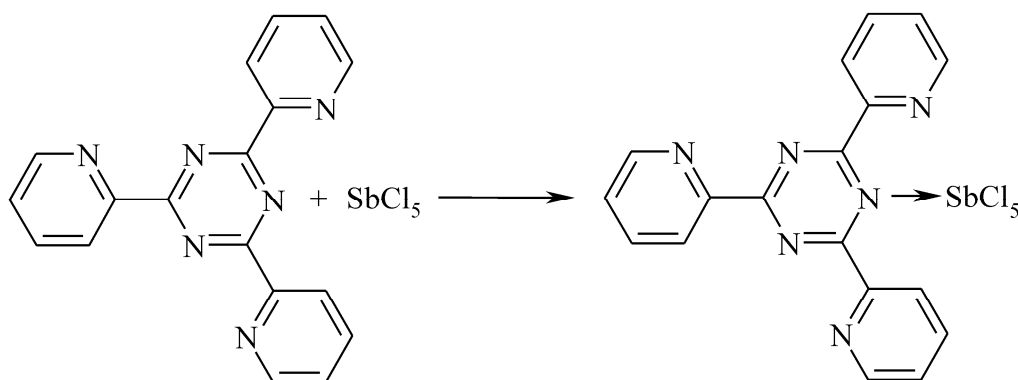


Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,912 g SbCl_5 (6,39 mmol) a 0,256 g Trz (3,20 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (bílý mikrokrystalický prášek). Bezbarvé monokrystaly **VIa** vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly vypěstovány z nasyceného dichlormethanového roztoku, který byl po několik dní uchováván v mrazícím boxu. Bod tání – při teplotě nad 175 °C dochází k rozkladu (černání krystalků), do 185 °C dojde k přechodu do taveniny v celém objemu vzorku.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 295 K, ppm): 10,53 (br, H(aromatický)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K, ppm): 164,0 (s, C(aromatický)).

3.3.9 Pokus o přípravu $\text{TPTZ}\cdot\text{SbCl}_5$ (VII)

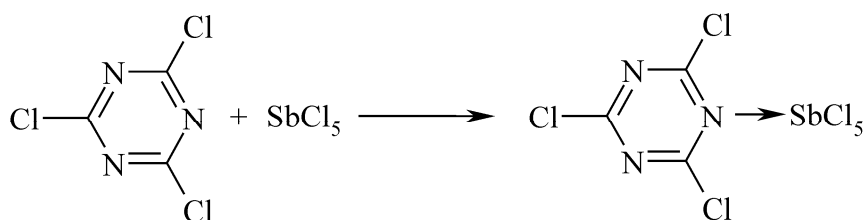
Sloučenina **VII** byla připravena reakcí SbCl_5 s 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazinem dle následující rovnice:



Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **I**. Navážky: 0,883 g SbCl_5 (2,95 mmol) a 0,922 g TPTZ (2,95 mmol). Výtěžek prakticky kvantitativní (nažloutlý mikrokrystalický prášek). Bod tání vyšší než 290 °C (rozklad). Vzhledem k prakticky nulové rozpustnosti v dostupných rozpouštědlech se nepodařilo vypěstovat monokrystaly **VII** ani změřit její multinukleární NMR spektra.

3.3.10 Pokus o přípravu $\text{TCT} \cdot \text{SbCl}_5$ (**VIII**)

Příprava sloučeniny **VIII** měla proběhnout reakcí SbCl_5 s kyanurchloridem dle následující rovnice:

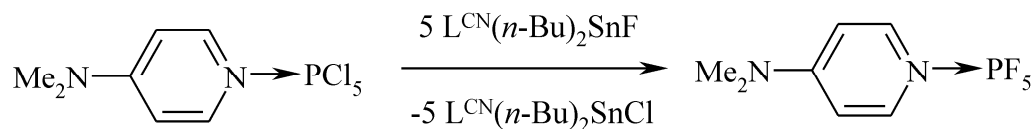


Postup přípravy byl shodný s postupem popsaným pro sloučeninu **I**. Navážky: 1,602 g SbCl_5 (5,36 mmol) a 1,019 g TCT (97%, 5,36 mmol). Změřením a vyhodnocením NMR spekter v CDCl_3 bylo však zjištěno, že k reakci nedochází, protože v roztoku byl identifikován výchozí kyanurchlorid. To bylo dále potvrzeno i rentgenovou strukturní analýzou vypěstovaných monokrystalů (viz. také kapitolu Výsledky a diskuse).

3.4 Ostatní syntetické experimenty

3.4.1 Pokus o přípravu $\text{DMAP} \cdot \text{PF}_5$

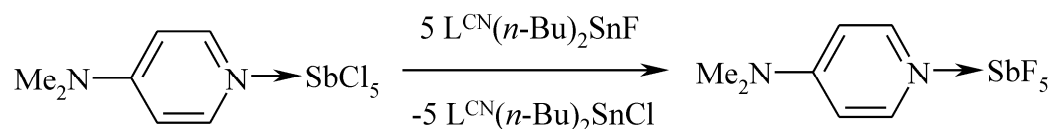
Cílená sloučenina měla být připravena reakcí sloučeniny **1** s triorganocíníčitým fluoridem ($\text{L}^{\text{CN}}(\text{n-Bu})_2\text{SnF}$) dle následující rovnice:



Sloučenina **1** (0,057 g, 0,17 mmol) byla rozpuštěna v dichlormethanu (15 ml). Do tohoto roztoku byl přidán $\text{L}^{\text{CN}}(\text{n-Bu})_2\text{SnF}$ (0,333 g, 0,86 mmol). Reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Během této doby došlo ke změně barvy reakční směsi z původní světle žluté na téměř bezbarvou. Rozpouštědlo bylo poté odpařeno za sníženého tlaku a z olejovitého residua byl připraven vzorek pro NMR spektroskopii v CDCl_3 .

3.4.2 Pokus o přípravu $\text{DMAP} \cdot \text{SbF}_5$

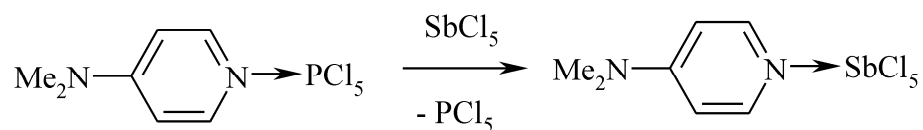
Cílená sloučenina měla být připravena reakcí sloučeniny **I** s triorganocínitým fluoridem ($\text{L}^{\text{CN}}(\text{n-Bu})_2\text{SnF}$) dle následující rovnice:



Sloučenina **I** (0,081 g, 0,19 mmol) byla rozpuštěna v dichlormethanu (20 ml). Do tohoto roztoku byl přidán $\text{L}^{\text{CN}}(\text{n-Bu})_2\text{SnF}$ (0,372 g, 0,96 mmol). Reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Z původní světle oranžové reakční směsi se postupně zakalil (vznik suspenze). Rozpouštědlo bylo poté odpařeno za sníženého tlaku a z olejovitého residua byl připraven vzorek pro NMR spektroskopii v CDCl_3 .

3.4.3 Pokus o konverzi $\text{DMAP} \cdot \text{PCl}_5$ (**1**) na $\text{DMAP} \cdot \text{SbCl}_5$ (**I**)

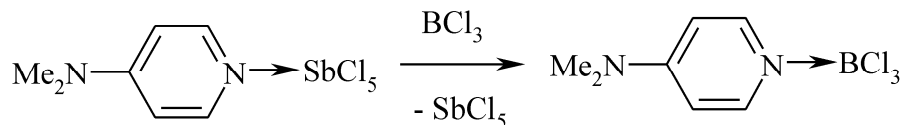
Pokus o přeměnu **1** na **I** měl proběhnout dle následující rovnice:



Sloučenina **1** (0,084 g, 0,25 mmol) byla rozpuštěna v dichlormethanu (20 ml). Do tohoto roztoku byl za chlazení na $0\text{ }^\circ\text{C}$ přikapán SbCl_5 (33 μl , 0,25 mmol). Reakční směs byla poté míchána 1 hodinu při laboratorní teplotě. Během této doby došlo ke vzniku nažloutlé suspenze. Rozpouštědlo bylo poté odpařeno za sníženého tlaku a z residua byl připraven vzorek pro NMR spektroskopii v CDCl_3 .

3.4.4 Reaktivita DMAP•SbCl₅ vůči BCl₃

Příprava DMAP•BCl₃ byla provedena dle následující rovnice:

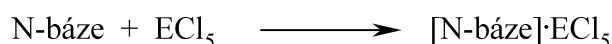


DMAP•SbCl₅ (0,059 g, 0,14 mmol) byl rozpuštěn v dichlormethanu (15 ml). Do tohoto naoranžovělého roztoku byl za chlazení na 0 °C přikapán 1,0 M roztok BCl₃ v hexanu (140 μl, 0,14 mmol). Reakční směs byla poté míchána 1 hodinu při laboratorní teplotě. Během této doby došlo ke vzniku žluté suspenze. Reakční směs byla zfiltrována (odstranění rozpustného SbCl₅) a nažloutlý filtrační koláč byl usušen ve vakuu. Z filtračního koláče byl připraven NMR vzorek v CDCl₃. Filtrační koláč byl poté extrahován dichlormethanem (20 ml) a tento extrakt byl ponechán v mrazícím boxu za účelem získání monokrystalů cílené sloučeniny.

¹H NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 8,18 (br d, 2H, H(2), ³J(¹H-¹H) ≈ 6 Hz); 6,85 (d, 2H, H(3), ³J(¹H-¹H) ≈ 6 Hz); 3,29 (s, 6H, NMe₂). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 7,00. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 295 K, ppm): 157,0 (s, C(4)); 142,6 (s, C(2)); 108,1 (s, C(3)); 40,6 (s, NMe₂).

3.4.5 Pokusy o přípravu komplexů (aduktů) PCl₅ a SbCl₅ s purinem, adeninem, cytosinem a guaninem

Pokusy o přípravu těchto sloučeniny probíhaly dle následující rovnice (pro větší přehlednost je schéma zjednodušeno):



E = P nebo Sb

N-báze = Ade, Pur, Cyt nebo Gua

K suspenzi vybrané dusíkaté báze v dichlormethanu byl za chlazení na -30 °C pomalu přikapán roztok ECl₅ v dichlormethanu (E = P nebo Sb). Reakční směs byla poté promíchávána při laboratorní teplotě do druhého dne. Suspenze byla zfiltrována a filtrát byl ponechán v mrazícím boxu za účelem získání monokrystalů. Vzhledem k prakticky nulové rozpustnosti všech těchto sloučenin ve vhodných rozpouštědlech (CDCl₃, CD₂Cl₂) nemohla být změřena žádná NMR spektra.

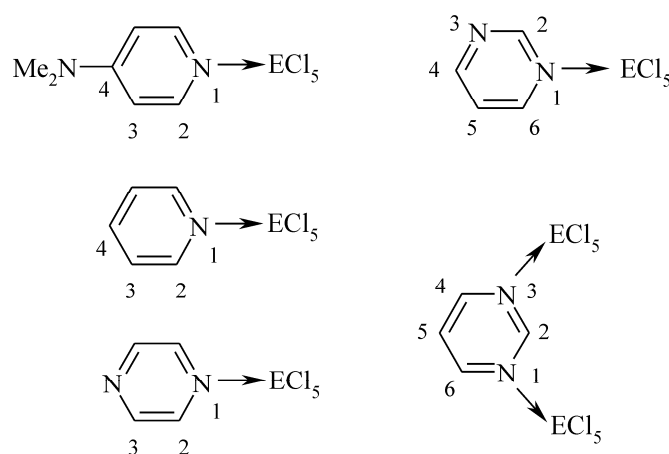
3.5 Použité experimentální techniky strukturního výzkumu

3.5.1 NMR spektroskopie

NMR spektra jednotlivých sloučenin byla měřena v deuterovaných rozpouštědlech (CDCl_3 nebo THF-d_8) v 5 mm kyvetách při teplotě cca 295 K na přístroji Bruker AscendTM 500 v pulzním módu s Fourierovou transformací. ^1H (500,13 MHz), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160,48 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,76 MHz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202,48 MHz) a $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (186,50 MHz) NMR spektra byla měřena v pětimilimetrové širokopásmové laditelné kapalným dusíkem chlazené kryosondě Prodigy se z-gradientem.

Hodnoty ^1H chemických posunů byly vztaženy k residuálním signálům deuterovaných rozpouštědel CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm) nebo THF-d_8 ($\delta(^1\text{H}) = 3,57$ ppm). Hodnoty chemických posunů ^{11}B byly vztaženy k $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0,0$ ppm). Hodnoty ^{13}C chemických posunů byly vztaženy k signálům použitých deuterovaných rozpouštědel CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,2$ ppm) nebo THF-d_8 ($\delta(^{13}\text{C}) = 67,6$ ppm). Hodnoty chemických posunů ^{31}P byly vztaženy k 85% H_3PO_4 ve vodě ($\delta(^{31}\text{P}) = 0,0$ ppm). Hodnoty chemických posunů ve ^{119}Sn NMR spektrech byly vztaženy k tetramethylstannanu ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 0,0$ ppm). Kladné hodnoty chemických posunů označují posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu. Interakční konstanty byly odečteny z příslušných spekter měřených s digitálním rozlišením lepším než 0,1 Hz/bod.

Pro lepší přehlednost a orientaci v NMR spektrech je na obrázku 3.1. schematicky znázorněno NMR číslování příslušných dusíkatých bází. Od číslování 1,3,5-triazinu bylo upuštěno, protože bylo zjištěno, že jeho adukty se v roztoku buď rozkládají nebo vykazují dynamické chování a v tomto případě tedy není číslování nutné (viz. také kapitolu výsledky a diskuse).



Obr. 3.1.: Schéma NMR číslování aduktů dusíkatých bází s ECl_5 ($\text{E} = \text{P}$ nebo Sb)

3.5.2 Rentgenová strukturní analýza

Monokrystaly příslušných sloučenin byly vypěstovány z jejich nasycených dichlormethanových roztoků, které byly ponechány po několik dní v mrazícím boxu. Krystalografická data sloučeniny **1** byla naměřena na rentgenovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, MoK α zdrojem záření a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákně v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å a teplotě 150 K. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92).⁵⁸ Při upřesňování pomocí metody SHELXL97 (F^2 metodu nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe.⁵⁹ Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$ pro arylové skupiny a $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}$ pro alifatické skupiny s meziatomovými vzdálenostmi vazeb C-H = 0,96 Å, 0,97, 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkové atomy aromatických kruhů, respektive 0,86 nebo 0,82 Å pro N-H nebo O-H vazby. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.⁶⁰

Krystalografická data ostatních sloučenin byla naměřena na rentgenovém difraktometru Bruker D8-Venture vybaveném Mo/K α zdrojem záření ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), fotonovým CMOS detektorem a chladícím systémem Oxford Cryosystems. Jednotlivé snímky byly integrovány pomocí počítačového programu Bruker. Korekce dat na absorpci byla provedena za použití Multi-Scan metody (SADABS). Získaná data byla zpracována pomocí softwaru XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 obsaženém v APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS) systému.⁶¹

$R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$, $\text{GOF} = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diffrs}} - N_{\text{params}})]^{1/2}$ pro všechna data,
 $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ pro pozorovaná data, $wR(F^2) = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ pro všechna data.

Vybrané krystalografické parametry jednotlivých sloučenin jsou uvedeny v Tabulce 3.1.-3.6.

3.5.3 Bod tání

Body tání byly měřeny na bodotávku Stuart SMP40. Vzorke příslušných sloučenin byly zataveny do skleněných kapilárek z důvodu jejich citlivosti vůči vzdušné vlhkosti.

Tabulka 3.1: Vybrané krystalografické parametry aduktů 1, 2 a 4

Sloučenina	DMAP·PCl ₅ (1)	Py·PCl ₅ (2)	Pymd·PCl ₅ (4)
Sumární vzorec	C ₇ H ₁₀ Cl ₅ N ₂ P	C ₅ H ₅ Cl ₅ NP	C ₄ H ₄ Cl ₅ N ₂ P
Molekulová hmotnost (g/mol)	330,39	287,32	288,33
Krystalografická soustava	jednoklonná	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
a (Å)	9,5850(5)	8,3029(12)	8,9966(4)
b (Å)	10,9380(6)	16,112(2)	9,7871(5)
c (Å)	12,4561(7)	7,5200(11)	11,5873(6)
α (°)	90	90	96,546(2)
β (°)	109,007(5)	99,914(6)	98,685(2)
γ (°)	90	90	101,539(2)
Z	4	4	2
V (Å ³)	1234,19(12)	991,0(2)	977,17(8)
D _c (g·cm ⁻³)	1,778	1,926	1,960
Rozměry krystalu (mm)	0,38 x 0,18 x 0,15	0,277 x 0,272 x 0,183	0,255 x 0,245 x 0,165
Tvar krystalu	hranol	hranol	hranol
Barva krystalu	světle žlutá	nažloutlá	bezbarvá
μ (mm ⁻¹)	1,272	1,566	1,591
F(000)	664	568	568
Rozmezí h; k; l	-12,12; -13,14; -16,13	-11,11; -21,20; -8,9	-11,11; -12,12; -15,15
Rozmezí θ (°)	2,25 - 27,50	2,53 - 28,31	2,15 - 27,54
Změřené reflexe	10376	9926	51843
- nezávislé (R _{int})	2815	1190	4512
- pozorované (I > 2σ (I))	2106	998	3920
Počet dopřesňovaných parametrů	136	57	217
Max/mint/eÅ ⁻³	0,531/ -0,425	0,362 / - 0,388	0,362/ -0,372
GOF	1,130	1,078	1,092
R-faktor	0,0466	0,0263	0,0213

Tabulka 3.2: Vybrané krystalografické parametry aduktů **5**, **6** a **I**

Sloučenina	Pyz·PCl ₅ (5)	Trz·PCl ₅ (6)	DMAP·SbCl ₅ (I)
Sumární vzorec	C ₄ H ₄ Cl ₅ N ₂ P	C ₃ H ₃ Cl ₅ N ₃ P	C ₇ H ₁₀ Cl ₅ N ₂ Sb
Molekulová hmotnost (g/mol)	288,33	289,30	421,17
Krystalografická soustava	monoklonná	monoklonná	kosočtverečná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P nma</i>
a (Å)	9,9547(5)	9,3629(16)	11,218(2)
b (Å)	11,9226(5)	9,1252(13)	12,209(3)
c (Å)	16,8869(7)	11,590(2)	9,8986(13)
α (°)	90	90	90
β (°)	107,052(2)	107,315(5)	90
γ (°)	90	90	90
Z	4	4	4
V (Å ³)	1916,13(15)	945,4(3)	1355,7(4)
D _c (g·cm ⁻³)	1,999	2,033	2,063
Rozměry krystalu (mm)	0,509 x 0,178 x 0,130	0,215 x 0,215 x 0,114	0,0115 x 0,114 x 0,096
Tvar krystalu	jehlice	hranol	destička
Barva krystalu	bezbarvá	bezbarvá	oranžová
μ (mm ⁻¹)	1,623	1,648	2,990
F(000)	1136	568	808
Rozmezí h; k; l	-11,11; -14,12; -20,20	-15,15; -14,14; -18,17	-13,14; -15,15; -11,11
Rozmezí θ (°)	2,14 - 25,34	2,28 - 34,97	2,65 - 26,66
Změřené reflexe	13119	28997	6337
- nezávislé (R _{int})	3503	4130	1131
- pozorované (I > 2σ(I))	2866	3425	880
Počet dopřesňovaných parametrů	205	109	77
Max/mint/eÅ ⁻³	1,688 / -1,379	0,544 / -0,467	0,739 / -0,700
GOF	1,289	1,173	1,045
R-faktor	0,1098	0,0294	0,0347

Tabulka 3.3: Vybrané krystalografické parametry aduktů II, IV a IVa

Sloučenina	Py·SbCl ₅ (II)	Pymd·SbCl ₅ (IV)	Pymd·2SbCl ₅ (IVa)
Sumární vzorec	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₁₀ N ₂ Sb ₂	C ₄ H ₄ Cl ₅ N ₂ Sb	C ₈ H ₈ Cl ₂₀ N ₄ Sb ₄
Molekulová hmotnost (g/mol)	756,20	379,09	1356,18
Krystalografická soustava	monoklonná	trojklonná	monoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	12,3180(6)	9,3689(13)	25,4526(12)
b (Å)	17,0245(9)	10,1513(17)	10,9013(5)
c (Å)	10,4318(6)	11,8821(13)	13,5176(7)
α (°)	90	95,667(5)	90
β (°)	90,441(2)	99,359(7)	104,865(2)
γ (°)	90	101,385(4)	90
Z	4	4	4
V (Å ³)	2187,6(2)	1083,0(3)	3625,2(3)
D _c (g,cm ⁻³)	2,296	2,325	2,485
Rozměry krystalu (mm)	0,280 x 0,192 x 0,1	0,269 x 0,204 x 0,139	0,244 x 0,145 x 0,139
Tvar krystalu	hranol	hranol	hranol
Barva krystalu	bezbarvá	bezbarvá	bezbarvá
μ (mm ⁻¹)	3,690	3,729	4,437
F(000)	1424	712	2512
Rozmezí h; k; l	-15,15; -22,22; -13,13	-12,12; -13,13; -15,15	-33,33; -14,14; -17,17
Rozmezí θ (°)	2,29 - 27,52	2,26 - 27,53	2,04 - 28,21
Změřené reflexe	20917	29243	108145
- nezávislé (R _{int})	5015	4966	8297
- pozorované (I > 2σ(I))	4055	4527	7437
Počet dopřesňovaných parametrů	218	218	325
Max/mint/eÅ ⁻³	2,038 / 1,006	3,284 / -1,676	2,086 / -3,951
GOF	1,501	1,274	1,258
R-faktor	0,0359	0,0524	0,0224

Tabulka 3.4: Vybrané krystalografické parametry aduktů V, VI a VIa

Sloučenina	Pyz·SbCl ₅ (V)	Trz·SbCl ₅ (VI)	Trz·2SbCl ₅ (VIa)
Sumární vzorec	C ₄ H ₄ Cl ₅ N ₂ Sb	C ₃ H ₃ Cl ₅ N ₃ Sb	C ₃ H ₃ Cl ₁₀ N ₃ Sb ₂
Molekulová hmotnost (g/mol)	379,11	380,08	679,08
Krystalografická soustava	monoklonná	monoklonná	monoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	10,288(4)	9,6657(8)	23,9086(10)
b (Å)	12,302(4)	9,5729(7)	6,7153(3)
c (Å)	17,725(6)	11,8304(9)	12,1334(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	106,780(13)	106,704(3)	118,1170(10)
γ (°)	90	90	90
Z	4	4	4
V (Å ³)	2147,8(19)	1048,46(14)	1718,16(13)
D _c (g·cm ⁻³)	2,348	2,408	2,625
Rozměry krystalu (mm)	0,369 x 0,257 x 0,142	0,287 x 0,217 x 0,16	0,278 x 0,262 x 0,237
Tvar krystalu	hranol	hranol	hranol
Barva krystalu	bezbarvá	bezbarvá	bezbarvá
μ (mm ⁻¹)	3,766	3,855	4,683
F(000)	1424	712	1256
Rozmezí h; k; l	-13,13; -15,15; -23,22	-13,13; -13,13; -16,16	-30,30; -8,8; -15,15
Rozmezí θ (°)	2,40 - 27,55	2,20 - 29,03	3,18 - 27,57
Změřené reflexe	40050	31460	20564
- nezávislé (R _{int})	4917	2793	1986
- pozorované (I > 2σ(I))	4557	2635	1949
Počet dopřesňovaných parametrů	217	110	84
Max/mint/eÅ ⁻³	3,459 / -3,749	1,060 / -0,595	1,567 / -1,239
GOF	1,286	1,473	1,548
R-faktor	0,1002	0,0197	0,0182

Tabulka 3.5: Vybrané krystalografické parametry hydrolyzních produktů **4**, **5** a **IV**

Sloučenina	$2[\text{PymdH}]^+ \cdot [\text{PCl}_6]^-$ (hydrolyza 4)	$[\text{Pyz}] \cdot 2[\text{PyzH}]^+ \cdot 2[\text{PCl}_6]^-$ (hydrolyza 5)	$[\text{PymdH}]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^-$ (hydrolyza IV)
Sumární vzorec	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_7\text{N}_4\text{P}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_6\text{N}_2\text{PSb}$
Molekulová hmotnost (g/mol)	443,34	729,63	415,55
Krystalografická soustava	monoklonná	jednoklonná	monoklonná
Prostorová grupa	Cc	$Pca2_1$	$P2_1/n$
a (Å)	10,8073(5)	26,121(4)	7,0544(4)
b (Å)	15,6527(7)	6,7337(15)	14,8322(9)
c (Å)	10,3601(4)	15,182(3)	11,6514(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	107,865(2)	90	92,058(2)
γ (°)	90	90	90
Z	4	4	4
V (Å ³)	1668,05(13)	2670,4(9)	1218,33(12)
D _c (g,cm ⁻³)	1,765	1,815	2,266
Rozměry krystalu (mm)	0,393 x 0,215 x 0,180	0,27 x 0,217 x 0,173	0,276 x 0,241 x 0,109
Tvar krystalu	hranol	hranol	hranol
Barva krystalu	bezbarvá	bezbarvá	bezbarvá
μ (mm ⁻¹)	1,279	1,381	3,538
F(000)	888	1448	784
Rozmezí h; k; l	-14,14; -20,20; -13,11	-44,29; -11,11; -18,25	-9,9; -19,19; -15,15
Rozmezí θ (°)	2,37 - 27,54	2,68 - 37,09	2,22 - 27,54
Změřené reflexe	16442	51484	27269
- nezávislé (R _{int})	3563	11196	2810
- pozorované (I > 2 σ (I))	3021	9536	2523
Počet dopřesňovaných parametrů	181	297	118
Max/mint/eÅ ⁻³	0,433 / -0,469	0,928 / -0,872	0,873 / -1,069
GOF	1,164	1,088	1,247
R-faktor	0,0340	0,0528	0,0359

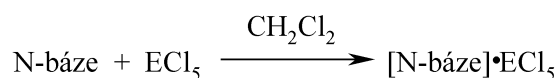
Tabulka 3.6: Vybrané krystalografické parametry hydrolyzního produktu V

Sloučenina	[PyzH] ⁺ •[SbCl ₆] ⁻ •H ₂ O (hydrolyza V)
Sumární vzorec	C ₄ H ₇ N ₂ OCl ₆ Sb
Molekulová hmotnost (g/mol)	433,58
Krystalografická soustava	monoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	6,8217(5)
b (Å)	12,9982(9)
c (Å)	12,2080(7)
α (°)	90
β (°)	94,122(2)
γ (°)	90
Z	4
V (Å ³)	1079,68(13)
D _c (g,cm ⁻³)	2,421
Rozměry krystalu (mm)	0,307 x 0,182 x 0,095
Tvar krystalu	jehla
Barva krystalu	bezbarvá
μ (mm ⁻¹)	3,989
F(000)	740
Rozmezí h; k; l	-8,8; -16,16; -15,13
Rozmezí θ (°)	2,99 - 27,54
Změřené reflexe	25241
- nezávislé (R _{int})	2480
- pozorované (I>2σ(I))	2203
Počet dopřesňovaných parametrů	120
Max/mint/eÅ ⁻³	0,424 / -0,788
GOF	1,159
R-faktor	0,0193

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Zhodnocení syntéz cílených sloučenin a studium jejich další reaktivity

Cílené adukty (komplexy) PCl_5 (**1**, **2**, **4–7**) nebo SbCl_5 (**I**, **II**, **IV–VII**) s vybranými dusíkatými bázemi (Tabulka 4.1) byly připraveny prostou reakcí příslušné dusíkaté báze s chloridem fosforečným nebo antimoničným v dichlormethanu (Schema 4.1, viz. také Experimentální část této diplomové práce). Z jiného úhlu pohledu je možné se na tyto reakce dívat jako na reakci Lewisovy báze (*N*-heterocyklické báze) s Lewisovou kyselinou (PCl_5 nebo SbCl_5). Na připravené adukty lze také pohlížet jako na komplexy, neboť počet substituentů vázaných na atom fosforu (P^{V}) nebo antimonu (Sb^{V}) je ve všech případech roven šesti a tyto adukty tak tedy splňují i definici komplexních sloučenin (i z hlediska VSEPR teorie). V případě sloučenin **3** a **III** (pokus o přípravu aduktů ECl_5 s pyridazinem) se vzhledem k nerozpustnosti vznikající sraženiny ve všech běžných rozpouštědlech nepodařilo připravit NMR vzorek ani vypěstovat ani monokrystaly. V těchto dvou případech tak zůstává identita produktů reakce nepotvrzena. Sloučeniny **7** a **VII** (adukty ECl_5 s TPTZ) jsou obdobně totálně nerozpustné a jejich struktura tak nemohla být studována ani v roztoku, ani v tuhé fázi.



E = P nebo Sb

N-báze = DMAP, Py, Pymd, Pyz, Trz, TPTZ

Schema 4.1: Přehled úspěšných syntéz aduktů PCl_5 a SbCl_5 s vybranými dusíkatými bázemi

Tabulka 4.1: Přehled připravených aduktů PCl_5 a SbCl_5 s dusíkatými bázemi

Adukt	Očíslování	Adukt	Očíslování
DMAP• PCl_5	1	DMAP• SbCl_5	I
Py• PCl_5	2	Py• SbCl_5	II
Pymd• PCl_5	4	Pymd• SbCl_5	IV
Pyz• PCl_5	5	Pymd• 2SbCl_5	IVa
Trz• PCl_5	6	Pyz• SbCl_5	V
TPTZ• PCl_5	7	Trz• SbCl_5	VI
		Trz• 2SbCl_5	VIa
		TPTZ• SbCl_5	VII

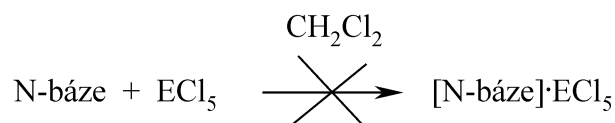
V případě dusíkatých bází obsahujících více než jeden atom dusíku je v principu umožněn i vznik aduktů s více než jedním vázaným ECl_5 fragmentem ($\text{E} = \text{P}$ nebo Sb). V případě pokusů o přípravu aduktů DMAP, Pymd a Pyz se dvěma ekvivalenty PCl_5 byly však vždy z výsledné reakční směsi izolovány pouze adukty v poměru 1:1 (tedy sloučeniny **1**, **4** a **5**), což bylo následně potvrzeno SC-XRD analýzou i NMR spektroskopii. Neúspěšně skončil i pokus o přípravu aduktu $\text{Trz}\cdot 3\text{PCl}_5$. Na tomto místě je tak vhodné zmínit, že ani v dostupné literatuře nebyly popsány adukty, ve kterých by byl přítomen více než jeden PCl_5 fragment na molekulu báze obsahující dva nebo více atomů dusíku.

Na druhou stranu se podařilo úspěšně připravit a strukturně charakterizovat adukty obsahující dva SbCl_5 fragmenty. Konkrétně se jedná o sloučeniny **IVa** ($\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$) a **VIa** ($\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$), které byly charakterizovány jak v roztoku, tak v tuhé fázi. Pravděpodobně se podařilo připravit i adukt pyrazinu se dvěma ekvivalenty SbCl_5 , ale vzhledem k totální nerozpustnosti této sloučeniny ve vhodných rozpouštědlech nemohla být tato bohužel strukturně charakterizována. Z reakční směsi obsahující Trz a tři ekvivalenty SbCl_5 se podařilo izolovat pouze adukt **VIa** ($\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$). V literatuře již byly popsány adukty o složení $\text{Pyz}\cdot 2\text{SbF}_5$,³⁴ $\text{S}_2\text{N}_2\cdot 2\text{SbCl}_5$,⁴⁷ nebo $\text{Cl}_5\text{Sb}\cdot \text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot \text{SbCl}_5$.⁴⁵ Z výše uvedených poznatků tak lze obecně říci, že adukty SbCl_5 jsou stabilnější než obdobné adukty chloridu fosforečného a tvoří tak ochotněji i sloučeniny s více než jedním fragmentem SbX_5 .

Vzhledem k citlivosti výchozích sloučenin (PCl_5 a SbCl_5) i vznikajících produktů vůči vzdušné vlhkosti byly veškeré syntézy provedeny technikou Schlenkových baněk na lince vakuum-inert. Touto jednoduchou metodou tak byly připraveny cílené adukty v prakticky kvantitativních izolovaných výtěžcích. Oproti již dříve popsaným přípravám obdobných sloučenin lze jako hlavní výhodu této metody spatřit v tom, že tento postup nevyžaduje použití vysoce toxického a hořlavého sirouhlíku⁶² nebo žíravého kapalného oxidu siřičitého^{35,45} jako reakčního média (rozpuštědla). Z tohoto důvodu pak takováto příprava cílených sloučenin nevyžaduje žádné speciální laboratorní vybavení (například aparatura pro zkapaňování SO_2 , laboratorní nádobí s teflonovými kohouty apod.). Použití dichlormethanu jako rozpouštědla pro přípravu komplexů (aduktů) typu $\text{L}\cdot \text{SbCl}_5$ ($\text{L} = \text{RC}\equiv\text{N}$, $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ a ether)⁶³ nebo $\text{R}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot \text{SbCl}_5$ bylo v minulosti již také úspěšně popsáno.⁴⁴

Dalším cílem této práce bylo pokusit se o přípravu a charakterizaci aduktů PCl_5 a SbCl_5 s adeninem, purinem, cytosinem a guaninem jakožto základními stavebními bloky nukleotidů a nukleosidů (Schema 4.2). Případná SC-XRD analýza těchto aduktů by mohla vnést nové a velmi užitečné poznatky z oblasti biochemie či farmakochemie (zejména interakce nukleosidů či nukleotidů s PCl_5). V tomto směru se však zatím nepodařilo překonat problém

s rozpustností výchozích dusíkatých bází v dichlormethanu (i v jiných v úvahu připadajících rozpouštědlech). Tyto prakticky nerozpustné dusíkaté báze tak zůstaly nerozpuštěné a pravděpodobně z důvodu heterogenity reakčních směsí nedošlo v žádném ze zkoumaných případů k požadované reakci s chloridem fosforečným nebo antimoničným a tedy ke vzniku požadovaného aduktu. Dále bylo zjištěno, že pokusy o přípravu sloučenin **8** a **VIII** (adukty ECl_5 s kyanurchloridem) byly neúspěšné, neboť v reakční směsi byly pomocí NMR spektroskopie nebo SC-XRD analýzy zjištěny pouze výchozí reaktanty.



E = P nebo Sb

N-báze = Ade, Pur, Cyt nebo Gua

Schema 4.2: Neúspěšné pokusy o přípravu aduktů PCl_5 a SbCl_5 s vybranými biogenními dusíkatými bázemi

Krátce byla také studována reaktivita vybraných aduktů. Nejdříve byly provedeny pokusy o přípravu $\text{DMAP}\cdot\text{EF}_5$ z $\text{DMAP}\cdot\text{ECl}_5$ (E = P (**1**) nebo Sb (**I**)) reakcí s pěti ekvivalenty $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})_2\text{SnF}$ jakožto fluoračního činidla. V prvním případě byla pomocí ^1H , ^{19}F a ^{119}Sn NMR spektroskopie pozorována kvantitativní konverze $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})_2\text{SnF}$ na odpovídající $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})_2\text{SnCl}$, což by naznačovalo kompletní fluoraci původního PCl_5 fragmentu. Detailním studiem ^{19}F a ^{31}P NMR spekter reakční směsi však bylo zjištěno, že během reakce došlo zcela zřejmě k rozkladu vznikajícího $\text{DMAP}\cdot\text{PF}_5$, protože tato NMR spektra vykazovala velmi vysoký počet signálů s různými chemickými posuny což odpovídá vzniku velmi komplexní směsi rozkladných produktů. Ve druhém případě byla pozorována pouze asi 30%-ní konverze na $\text{L}^{\text{CN}}(n\text{-Bu})_2\text{SnCl}$. Reakční směs navíc opět obsahovala velké množství rozkladných produktů, což bylo potvrzeno pomocí NMR spektroskopie. Od dalších pokusů o fluoraci připravených aduktů bylo proto upuštěno.

Byla zkoumána i reaktivita aduktu **1** vůči SbCl_5 . Záměrem bylo ověřit to, zda SbCl_5 „vytěsňuje“ PCl_5 z původního aduktu **1**. Po zpracování reakční směsi se však z důvodu nerozpustnosti výsledného produktu nepodařilo připravit NMR vzorek nebo vypěstovat vhodné monokrystaly a tak povaha vzniklého produktu zůstává dosud neobjasněna.

Jako poslední byla provedena reakce aduktu **I** s BCl_3 . Záměrem bylo připravit komplex o složení $\text{DMAP}\cdot\text{BCl}_3$ „vytěsněním“ SbCl_5 . Touto reakcí vznikal málo rozpustný produkt, který se však přesto podařilo charakterizovat alespoň pomocí NMR spektroskopie. Vyhodnocením NMR spekter bylo zjištěno, že pravděpodobně ke vzniku cíleného aduktu došlo, protože jsme v ^{11}B NMR spektru pozorovali pouze jeden signál při 7,0 ppm. Tato hodnota se velmi blíží hodnotě naměřené pro komplex $\text{Py}\cdot\text{BCl}_3$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 8,0$ ppm),⁶⁴ zatímco volný výchozí BCl_3 vykazuje posun okolo 42 ppm.⁶⁵ Na základě těchto dat tak lze tedy usuzovat na tvorbu komplexu $\text{DMAP}\cdot\text{BCl}_3$. Bohužel se zatím nepodařilo vypěstovat vhodný monokrystal, jehož rentgenová strukturní analýza by s jistotou potvrdila složení (strukturu) aduktu.

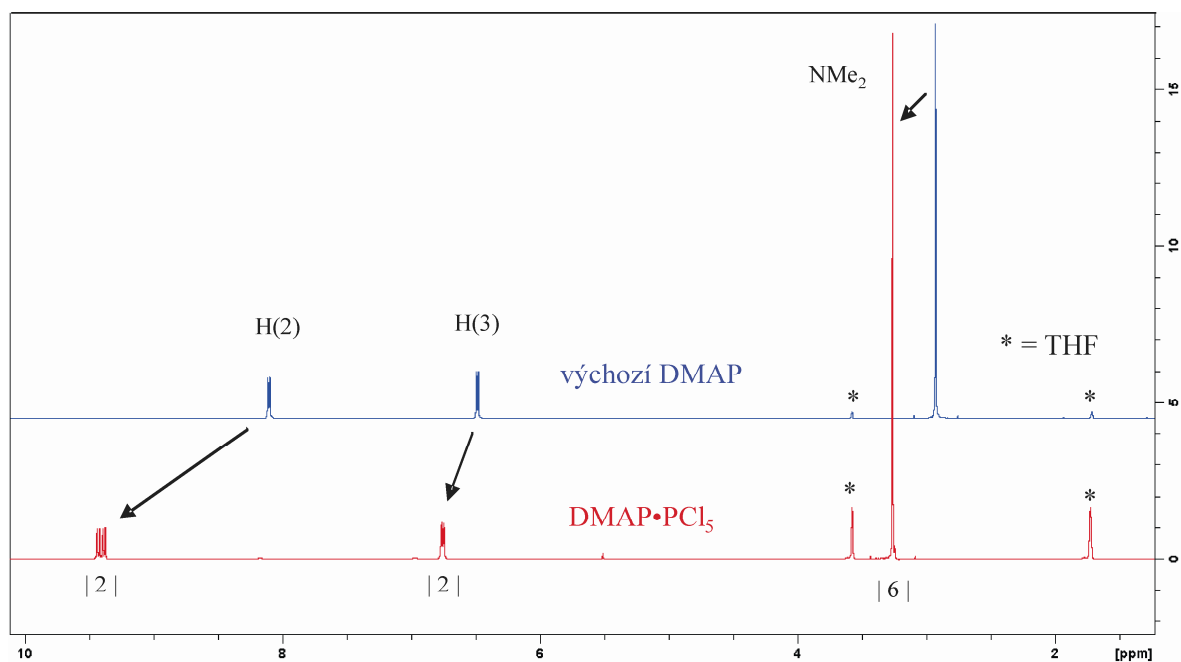
4.2 Charakterizace připravených sloučenin pomocí NMR spektroskopie

4.2.1 Obecné poznámky a NMR charakterizace aduktů chloridu fosforečného

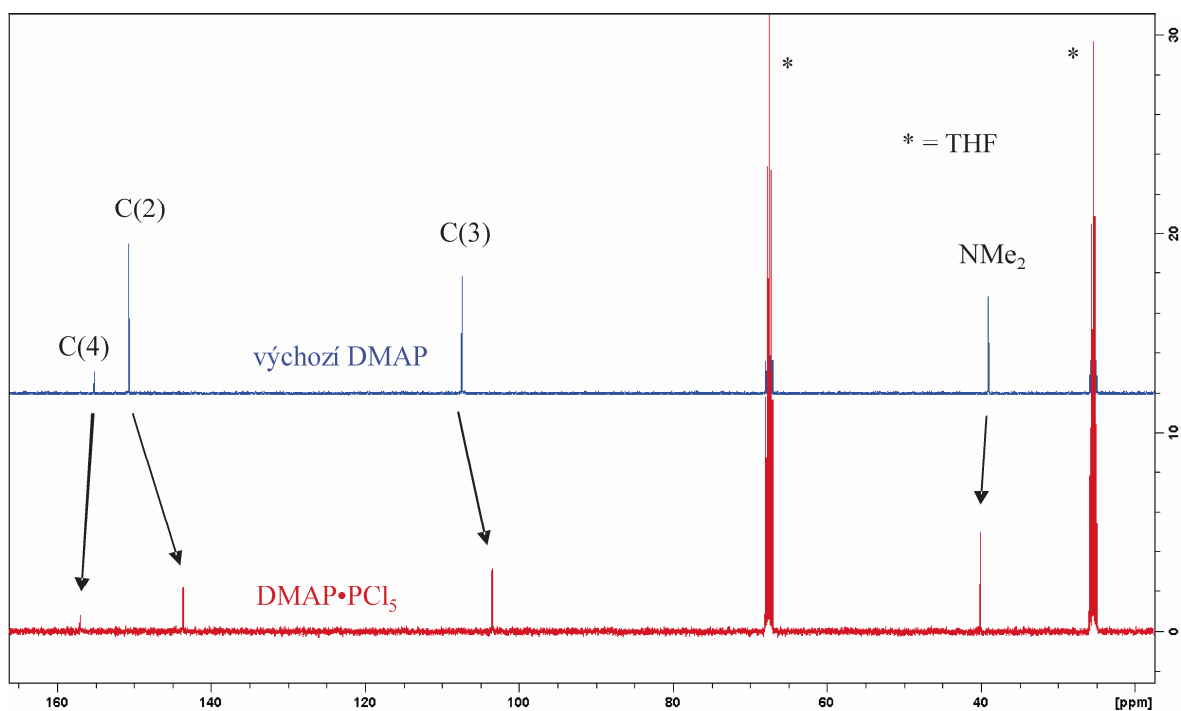
^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra jednotlivých sloučenin byla změřena v roztoku CDCl_3 a v případě, že studovaný adukt nereagoval s tetrahydrofuranem, i v roztoku THF- d_8 (platí pouze pro adukty $\text{DMAP}\cdot\text{ECl}_5$). V případě aduktů obsahujících PCl_5 fragment byla měřena i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra. Detailní výčet všech NMR spekter je uveden v experimentální části této diplomové práce, a to včetně přiřazení všech signálů jednotlivým atomům v příslušném aduktu. Na tomto místě můžeme konstatovat, že počet signálů a jejich multiplicita a integrální intenzita je v souladu s očekávanou strukturou jednotlivých aduktů. Pouze v případě aduktu $\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$ bylo zjištěno, že tato sloučenina se v roztoku prakticky ihned rozkládá na výchozí Trz a PCl_5 (což bylo potvrzeno ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektry). Obecně však lze říci, že o vzniku příslušných aduktů (respektive jejich stabilitě v roztoku) lze usuzovat z pouhé změny chemických posunů jednotlivých signálů v ^1H a ^{13}C NMR spektrech vzhledem k hodnotám chemických posunů výchozích dusíkatých bází.

Toto lze názorně demonstrovat například na ^1H a ^{13}C NMR spektrech aduktu $\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (**1**) v THF- d_8 (Obr. 4.1 a 4.2) nebo CDCl_3 . Z obrázku 4.1 je patrná změna hodnoty chemických posunů jednotlivých signálů v ^1H NMR spektru k vyšším frekvencím (nižšímu poli) v případě aduktu **1** (např. z 8,10 ppm až na 9,40 ppm pro H(2)). V případě rezonancí v aromatické části spektra je také patrné štěpení signálů na multiplety v důsledku přítomnosti atomu fosforu v molekule aduktu. Tímto je tedy potvrzeno, že struktura aduktu zůstává nezměněna jak v roztoku CDCl_3 , tak THF- d_8 . Na druhou stranu v ^{13}C NMR spektru aduktu **1** (Obr. 4.2) můžeme pozorovat posun resonance uhlíku C(2) směrem k nižším frekvencím (vyššímu poli). V případě sloučeniny **2** je v ^1H a ^{13}C NMR spektrech pozorován obdobný

posun rezonancí, které jsou navíc ještě velmi široké, a není z nich tak patrná jejich multiplicita.



Obr. 4.1: ^1H NMR spektrum výchozího DMAP (modře) a $\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (**1**; červeně) v THF-d_8 . Šipkami je naznačena změna chemických posunů jednotlivých rezonancí.



Obr. 4.2: ^{13}C NMR spektrum výchozího DMAP (modře) a $\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (**1**; červeně) v THF-d_8 . Šipkami je naznačena změna chemických posunů jednotlivých rezonancí.

Jak již bylo řečeno, pro studium struktury aduktů obsahujících PCl_5 fragment lze s výhodou použít i $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie. Zde se vycházelo z předpokladu, že v případě vzniku příslušného aduktu lze očekávat změnu hodnoty chemického posunu volného PCl_5 ($\delta(^{31}\text{P}) = -80$ ppm)⁶⁶ směrem k nižším frekvencím pro „komplexovaný“ PCl_5 fragment. V případě aduktů **1** a **2** tak dochází ke změně chemického posunu až na $-237,8$ respektive $-228,0$ ppm. Tento fakt tak dále potvrzuje to, že donor-akceptorová vazba $\text{N}\rightarrow\text{P}$ zůstává zachována i v roztoku. Zvýšení koordinačního čísla atomu fosforu z pěti na šest lze dále také demonstrovat tím, že pro $[\text{PCl}_6]^-$ aniont byla nalezena hodnota chemického posunu -295 ppm.⁶⁶ Pro větší přehlednost jsou hodnoty chemických posunů v ^{31}P NMR spektrech jednotlivých aduktů vypsány v tabulce 4.2. Na tomto místě je vhodné zmínit, že ^{31}P NMR spektra strukturně podobných komplexů (adukt PCl_5 s pyridinem) již v literatuře byla popsána v šedesátých letech 20. století (zde byl pro PCl_5 popsán chemický posun $+80,0$ ppm, pro $\text{Py}\cdot\text{PCl}_5$ pak $+310$ ppm).³⁰ V dalším článku³¹ je adukt $\text{Py}\cdot\text{PCl}_5$ přiřazen posun $+228,0$ ppm. Z těchto dat je zřejmé, že v té době (šedesátá a sedmdesátá léta 20. století) byla zcela zřejmě použita stupnice s opačným znaménkem chemického posunu než se používá v současnosti. Potom by ^{31}P NMR posun $+228$ ppm odpovídal pozorovanému posunu -228 ppm pro adukt **2** (obdobně by tak posun $+80$ ppm pro PCl_5 odpovídal námi změřenému posunu -80 ppm). Ostatní publikace pak NMR charakterizaci obdobných aduktů vůbec nezmiňují.

Tabulka 4.2: Přehled ^{31}P NMR chemických posunů PCl_5 a jednotlivých aduktů

Sloučenina	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm, měřeno v CDCl_3)	$\Delta\delta(^{31}\text{P})$ (ppm, vztaženo k PCl_5)
PCl_5	-80	0
$[\text{PCl}_6]^-$	-295	-215
$\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (1)	-237,8	-157,8
$\text{Py}\cdot\text{PCl}_5$ (2)	-228,0	-148
$\text{Pymd}\cdot\text{PCl}_5$ (4)	-182,9	-102,9
$\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (5)	-119,8	-39,8
$\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$ (6)	-81 (rozklad na výchozí PCl_5)	-1

Z tabulky 4.2 je dále patrné, že v případě sloučeniny **4** a zejména **5** není změna chemického posunu tak velká jako v případě **1** a **2**. To je možné vysvětlit tím, že v případě aduktů **4** a **5**, které obsahují dva atomy dusíku ve struktuře pyrimidinu nebo pyrazinu, dochází

k migraci PCl_5 fragmentu z jednoho atomu dusíku na druhý. Tento proces je pak zřejmě na NMR časové škále natolik rychlý, že dochází ke „zprůměrování“ ^{31}P NMR signálů volné a vázané PCl_5 skupiny. Tento trend je pozorovatelný i z ^1H a ^{13}C NMR spekter aduktů **4** a **5**, ve kterých není pozorováno štěpení signálů na multiplety v důsledku labilní vazby $\text{N}\rightarrow\text{P}$ narozdíl od případu aduktů **1**. V ^1H a ^{13}C NMR spektrech **4** a **5** je však dále pozorován obdobný posun rezonancí všech protonů k vyšším frekvencím a příslušných atomů uhlíku k nižším frekvencím tak jako v případě sloučeniny **1**. Toto tak dále podporuje tuto domněnku o dynamickém chování aduktů **4** a **5** v roztoku CDCl_3 . Konečně v případě sloučeniny **6** pak dochází v CDCl_3 k okamžitému rozkladu aduktů zpět na výchozí 1,3,5-triazin a PCl_5 , což bylo potvrzeno multinukleární NMR spektroskopii.

Z výše diskutovaných NMR spekter tak lze vyvodit, že nejsilnější donor-akceptorová vazba $\text{N}\rightarrow\text{P}$ je přítomna v aduktech **1** a **2**, kde PCl_5 nemůže migrovat na další atomy dusíku. S vyšším počtem atomů dusíku v molekule báze je pak daná vazba labilnější a dochází k migraci PCl_5 skupiny (adukty **4** a **5**) nebo úplnému rozkladu sloučeniny (adukt **6**).

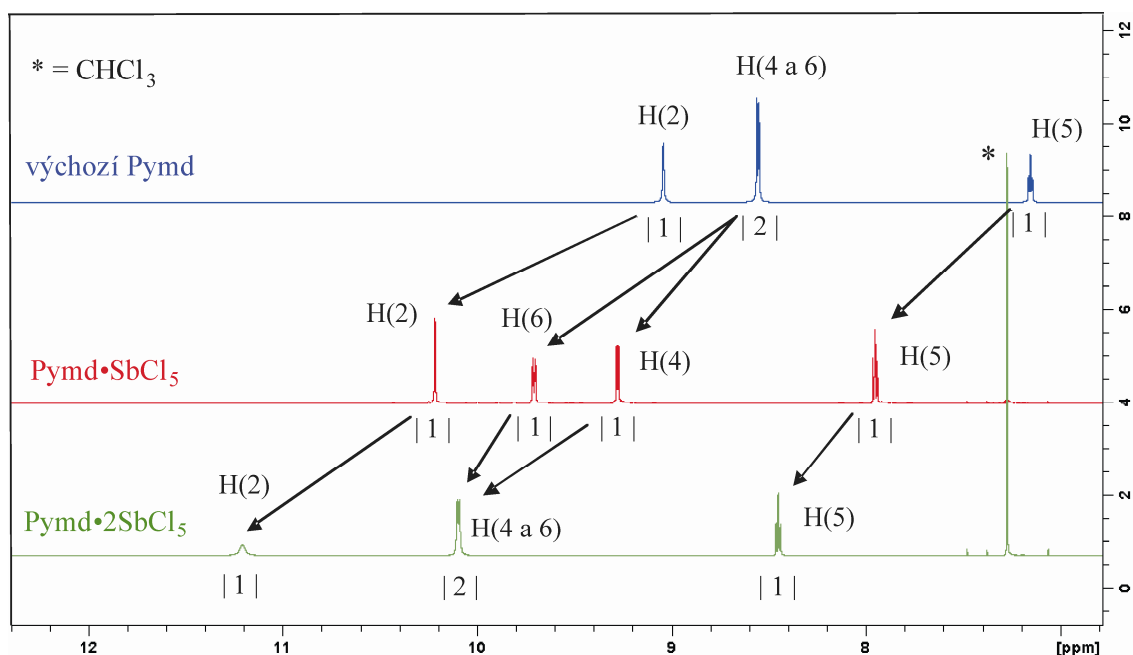
4.2.2 NMR charakterizace aduktů chloridu antimoničného

^1H a ^{13}C NMR spektra aduktů **I** vykazují stejný systém v posunu signálů vzhledem k výchozímu DMAP jako v případě sloučeniny **1**, s tím rozdílem, že příslušné signály nejsou dále štěpeny v důsledku přítomnosti atomu fosforu jak již bylo popsáno. Bylo také zjištěno, že adukt **I** je stálý i v roztoku THF- d_8 minimálně po dobu několika dní (nedochází k polymeraci THF). To ukazuje na velmi stálou (silnou) donor-akceptorovou $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$ vazbu.

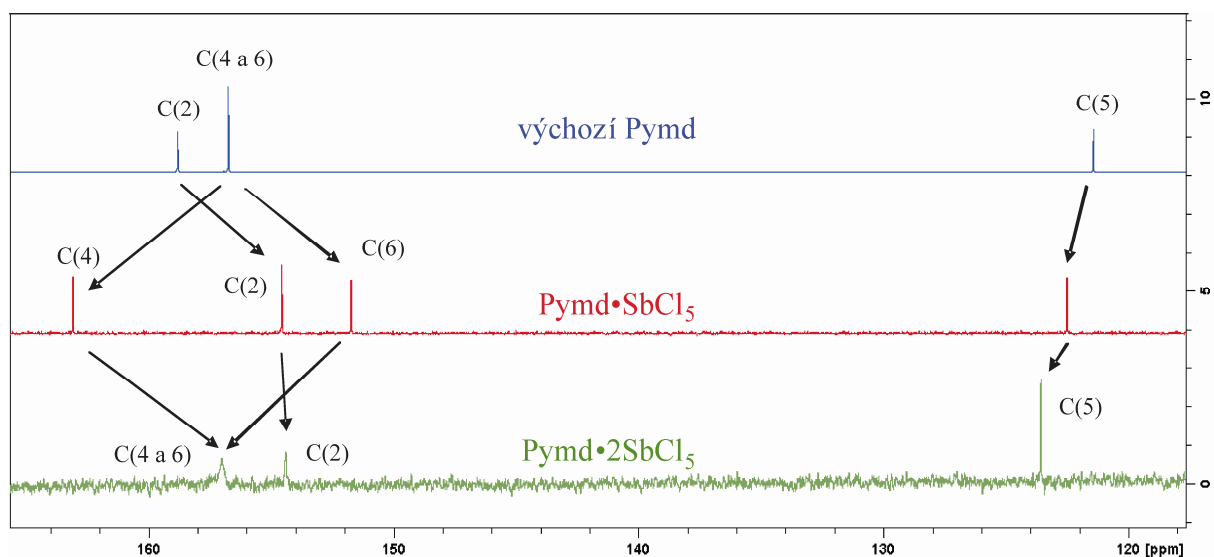
V ^1H NMR spektru aduktů $\text{Py}\cdot\text{SbCl}_5$ (**II**) byl pozorován posun všech rezonancí k vyšším frekvencím, zatímco v ^{13}C NMR spektru můžeme pozorovat vzájemné „přibližování“ rezonancí uhlíků C(2) ($\delta = 144,8$ ppm) a C(4) ($\delta = 144,0$ ppm) oproti výchozímu pyridinu ($\delta(\text{C}(2)) = 150,0$ ppm a $\delta(\text{C}(4)) = 136,1$ ppm). To je tak v souladu s pozorováním pro adukt **2**.

Z ^1H NMR spekter aduktů $\text{Pymd}\cdot\text{SbCl}_5$ (**IV**) a $\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (**IVa**) (obrázek 4.3) je patrné zvýšení počtu signálů ze tří (výchozí Pymd) na čtyři ($\text{Pymd}\cdot\text{SbCl}_5$) v důsledku snížení symetrie molekuly. Počet signálů se z důvodu zvýšení symetrie molekuly opět sníží na tři v případě $\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$. Dále je zcela zřejmá změna hodnoty chemických posunů jednotlivých signálů (např. z 9,03 ppm až na 11,20 ppm pro vodík H(2)) k vyšším frekvencím (nižšímu poli) stejně tak jak bylo diskutováno pro ostatní adukty výše. Prvotní snížení a následné opětovné zvýšení symetrie molekuly v důsledku adice jedné nebo dvou molekul SbCl_5 na pyrimidin se odráží i v ^{13}C NMR spektrech těchto aduktů (obrázek 4.4). Zde tak lze

řící, že v roztoku nedochází k migraci SbCl_5 fragmentu mezi dvěma atomy dusíku v molekule aduktu **IV** a donor-akceptorová vazba $\text{N} \rightarrow \text{Sb}$ tak v roztoku zůstane zachována.



Obr. 4.3: Detail ^1H NMR spekter výchozího pyrimidinu (modře), $\text{Pymd} \cdot \text{SbCl}_5$ (**IV**; červeně) a $\text{Pymd} \cdot 2\text{SbCl}_5$ (**IVa**; zeleně) v CDCl_3 . Šípkami je naznačena změna chemických posunů jednotlivých rezonancí v aromatické části spektra, čísla pod jednotlivými rezonancemi udávají integrální intenzitu signálů.



Obr. 4.4: Detail aromatické části ^{13}C NMR spekter výchozího pyrimidinu (modře), $\text{Pymd} \cdot \text{SbCl}_5$ (**IV**; červeně) a $\text{Pymd} \cdot 2\text{SbCl}_5$ (**IVa**; zeleně) v CDCl_3 . Šípkami je naznačena změna chemických posunů jednotlivých rezonancí ve spektru.

^1H NMR spektrum aduktu $\text{Pyz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**V**) vykazuje přítomnost tzv. AX spinového systému. V ^{13}C NMR spektru **V** pak byly pozorovány dva signály při 149,1 a 137,0 ppm, což je důkazem stability vazby $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$ v roztoku CDCl_3 , neboť výchozí pyrazin vykazuje pouze jediný signál při 144,4 ppm, který se v důsledku snížení symetrie molekuly tvorbou aduktu **V** „rozdělí“ na dvě výše zmíněné rezonance.

V případě aduktů $\text{Trz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**VI**) a $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (**VIa**) pozorujeme dynamické chování obou sloučenin v roztoku CDCl_3 , neboť jejich ^1H NMR spektra vykazují pouze jedinou poměrně širokou rezonanci posunutou k vyšším frekvencím ($\delta = 10,08$ (**VI**) a $10,53$ ppm (**VIa**)) ve srovnání s výchozím 1,3,5-triazinem ($\delta = 9,15$ ppm). Také v ^{13}C NMR spektrech byl nalezen pouze jediný signál posunutý k nižším frekvencím ($\delta = 164,4$ (široký, **VI**) a $164,0$ ppm (**VIa**)) vzhledem k volnému 1,3,5-triazinu ($\delta = 166,1$ ppm). Toto dynamické chování lze opět vysvětlit na základě migrace SbCl_5 fragmentů na jednotlivé atomy dusíku v rámci skeletu 1,3,5-triazinu při pokojové teplotě. Stejné dynamické chování bylo již pozorováno pomocí NMR spektroskopie i pro adukty 1,3,5-triazinu s AsF_5 .³⁵

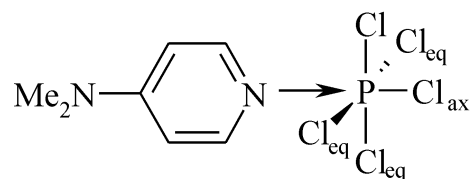
Závěrem tak lze konstatovat, že na rozdíl od výše diskutovaných aduktů dusíkatých bází s PCl_5 jsou obdobné adukty chloridu antimoničného v roztoku stabilnější v důsledku silnější donor-akceptorové $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$ vazby.

4.3 Molekulové struktury připravených aduktů (komplexů) chloridu fosforečného s N-heterocyklickými bázemi

Molekulová struktura aduktů **1** (Obr. 4.5), **2** (Obr. 4.7), **4** (Obr. 4.9), **5** (Obr. 4.11) a **6** (Obr. 4.13) byla určena pomocí rentgenové strukturní analýzy. Obecným znakem všech těchto aduktů je to, že díky přímé reakci dusíkaté báze na původně trigonálně bipyramidální PCl_5 (myšleno v plynné fázi) došlo ke zvýšení koordinačního čísla atomu fosforu na šest. Tyto adukty pak tedy vykazují oktaedrické uspořádání koordinačního okolí atomu fosforu v tuhé fázi.

Síla donor-akceptorové interakce $\text{N}\rightarrow\text{P}$ závisí na bazicitě výchozích dusíkatých bází. Lze jednosuše říci, že čím silnější je výchozí báze, tím silnější by měla být koordinační vazba dusík-fosfor. Ve skutečnosti je pak opravdu nejsilnější vazba dusík-fosfor pozorována v aduktu **1** ($\text{N-P} = 1,879 \text{ \AA}$), kde vystupuje DMAP, který má nejvyšší bazicitu ze všech použitých bází. O síle této vazby svědčí i to, že je pouze o $0,10 \text{ \AA}$ delší než je prostý součet kovalentních poloměrů atomů dusíku a fosforu ($\sum r_{\text{kov}} = 1,78 \text{ \AA}$).³⁸ V ostatních aduktech se pak meziatomová vzdálenost vazby dusík-fosfor pohybuje v rozmezí $1,96\text{-}2,01 \text{ \AA}$, což je

srovnatelné s hodnotou popsanou pro již dříve připravený adukt pyrazin•PCl₅ (N-P = 2,02 Å).³³ O něco kratší meziatomové vzdálenosti dusík-fosfor pak byly popsány pro adukt Py•PF₅ (N-P = 1,89 Å), což ukazuje na silnější vazbu dusík-fosfor v důsledku přítomnosti fluoridových ligandů namísto ligandů chloridových (PF₅ je silnější Lewisova kyselina než PCl₅ a pyridin je silnější báze než pyrazin). Ve všech aduktech můžeme najít jeden atom chloru v axiální poloze (Cl_{ax}), který je situován v *trans* poloze vůči atomu dusíku (leží tedy na pomysleném prodloužení spojnice atomů dusíku a fosforu), a dále pak čtyři ekvatoriální atomy chloru (Cl_{eq}; Schema 4.3).



Schema 4.3: Znázorněné axiálních a ekvatoriálních atomů chloru v aduktu **1**

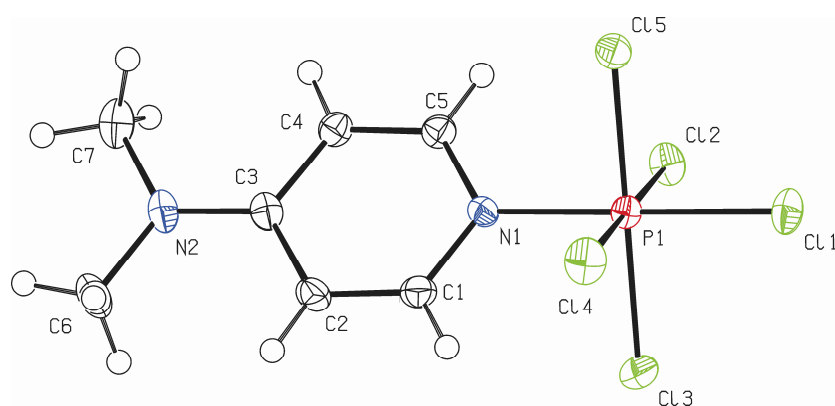
Stejně jako ve dvou výše popsaných případech je meziatomová vzdálenost P-X_{ax} menší než průměrná meziatomová vzdálenost P-X_{eq} (X = F nebo Cl). Tento rozdíl činí 0,025 až 0,045 Å. Pro větší přehlednost jsou vybrané meziatomové vzdálenosti N-P, P-Cl_{eq} a P-Cl_{ax} v aduktech **1**, **2**, **4**, **5** a **6** shrnuty v Tabulce 4.3. Jak již bylo diskutováno v předchozím textu, tak se v žádném případě nepodařilo izolovat adukty pyrazinu, *s*-triazinu nebo pyrimidinu ve kterých by byly oba dusíky zapojeny do donor-akceptorové interakce N→P (jinými slovy se tedy nepodařilo izolovat komplexy o složení [dusíkatá báze]•2PCl₅).

Tabulka 4.3: Přehled vybraných meziatomových vzdáleností a úhlů aduktů **1**, **2**, **4**, **5** a **6**

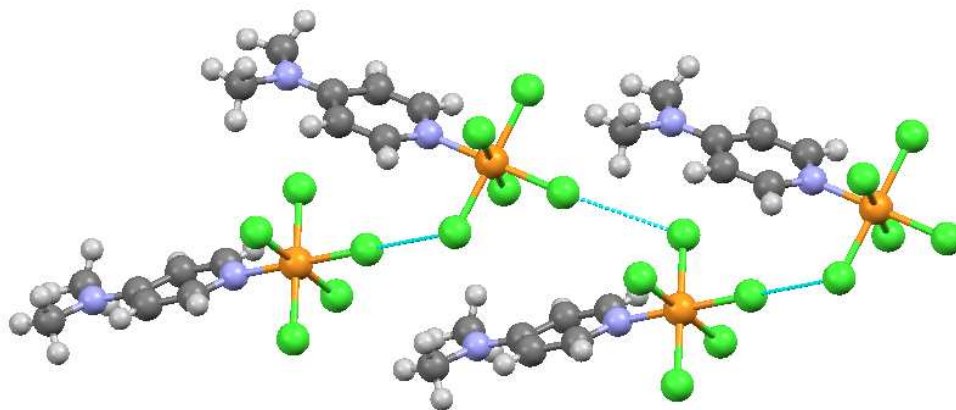
Sloučenina	pK _A výchozí báze (H ₂ O) ⁶⁷	N-P [Å]	P-Cl _{eq} [Å]	P-Cl _{ax} [Å]	Torzni úhel [°]	Ø úhel N-P-Cl _{eq} [°]
DMAP•PCl ₅	9,6	1,879	2,139	2,108	44,4	89,82
Py•PCl ₅	5,22	1,9682	2,132	2,101	43,1	88,73
Pymd•PCl ₅	1,23	1,9611	2,128	2,103	42,62	88,44
Pyz•PCl ₅	0,65	2,0115	2,128	2,083	41,95	87,98
Trz•PCl ₅	7,6	1,996	2,130	2,088	44,8	87,65

Pro diskutované komplexy je ze strukturního hlediska také významný torzní úhel, který svírá rovina definovaná aromatickým kruhem dusíkaté báze s rovinou definovanou atomem

dusíku, fosforu, axiálního chloru a jedním atomem ekvatoriálního chloru. Ze sterických důvodů by tento úhel měl nabývat hodnotu přesně 45° , avšak v důsledku velmi slabých ne vazebných interakcí (tzv. short kontaktů) ekvatoriálních atomů chloru s atomy vodíku aromatického kruhu dochází k mírným odchylkám (v rozmezí $0,2$ až $3,05^\circ$) od této ideální hodnoty (viz. Tabulka 4.2). Tento fenomén byl v literatuře také již diskutován.^{32,33} Je zajímavé, že DFT výpočty v případě aduktu $\text{Pyz} \cdot 2\text{SbF}_5$ v plynném stavu naznačily, že takováto nezákrytová konformace molekuly by měla mít o $14,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vyšší energii oproti konformaci zákrytové (torzní úhel = 0°).³⁴ Tento energetický rozdíl je pak kompenzován výše zmíněnými interakcemi halogen-vodík a dále pak takzvanými „crystall packing“ efekty.

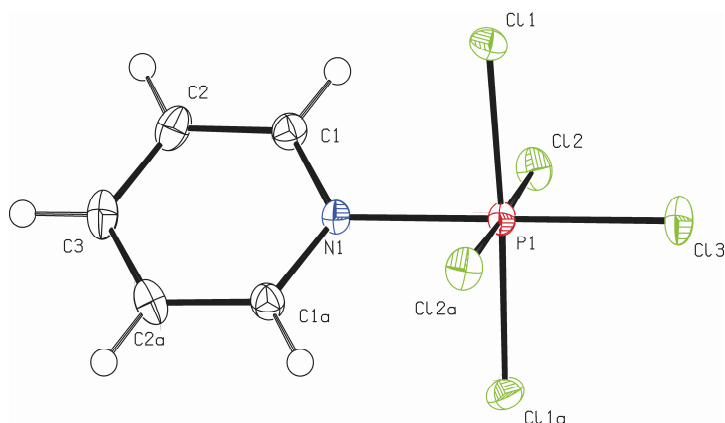


Obr. 4.5: Molekulová struktura $\text{DMAP} \cdot \text{PCl}_5$ (**1**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): P1-N1 1,879(2), P1-C11 2,1080(13), P1-C12 2,1592(14), P1-C13 2,1371(13), P1-C14 2,1206(14), P1-C15 2,1284(13); N1-P1-C11 179,39(11), Cl2-P1-C14 179,41(6), Cl3-P1-C15 178,43(7), N1-P1-C12 89,41(10), N1-P1-C13 89,74(9), N1-P1-C14 90,38(10), N1-P1-C15 89,74(8).

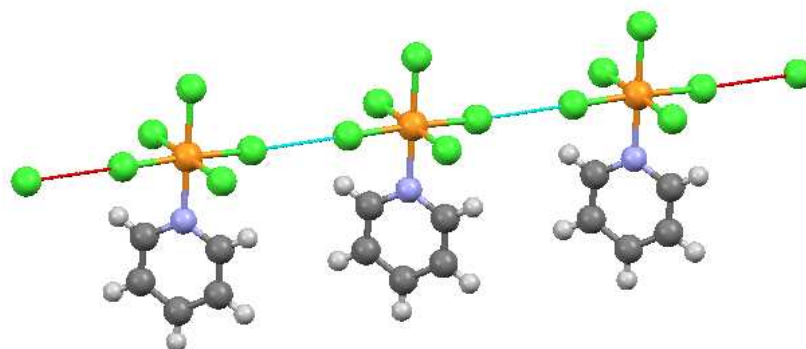


Obr. 4.6: Znázornění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl} \cdots \text{Cl} = 3,331 \text{ Å}$), torzní úhel ($\text{P}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{P} = 128,37^\circ$) v aduktu **1**.

Dalším významným strukturním atributem je míra vychýlení ekvatoriálních atomů chloru z ideálních pozic. V ideálním případě by úhel $N-P-Cl_{eq}$ měl nabývat hodnotu 90° , avšak vlivem nevazebných interakcí vodík-chlor dochází k přiblížení ekvatoriálních atomů chloru blíže k aromatickému kruhu dusíkaté báze a tedy lehké deformaci těchto meziatomových úhlů. Tato odchylka není velká a pohybuje se v rozmezí $0,18$ až $2,35^\circ$ (viz. také tabulka 4.2). Tento jev byl popsán i pro další obdobné komplexy PCl_5 .^{32,33,62}



Obr. 4.7: Molekulová struktura $Py \cdot PCl_5$ (**2**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): P1-N1 1,9682(19), P1-Cl1 2,1239(6), P1-Cl2 2,1396(5), P1-Cl3 2,1012(7); N1-P1-Cl3 180,00(2), Cl1-P1-Cl1a 176,72(3), Cl2-P1-Cl2a 178,21(3), N1-P1-Cl1 88,36(2), N1-P1-Cl2 89,10(2).



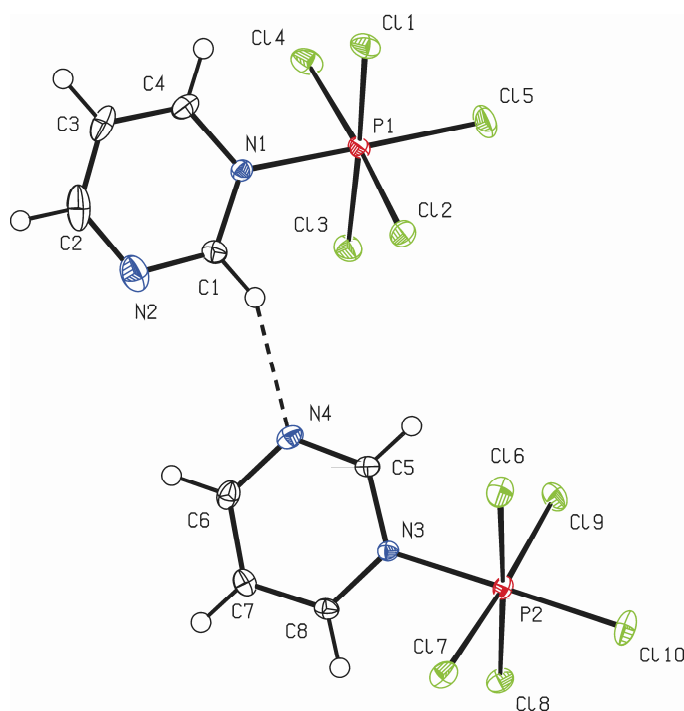
Obr. 4.8: Znárodnění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($Cl \cdots Cl = 3,277 \text{ \AA}$), torzní úhel ($P-Cl \cdots Cl-P = 176,33^\circ$) v aduktu **2**.

Dalším záměrem této práce bylo ověřit, zda se i v takovýchto komplexech (aduktech) upltaňují nekovalentní interakce jako například vodíková nebo halogenová vazba. Pečlivou analýzou dat získaných z rentgenové difrakční analýzy se zjistilo, že v případě aduktů **1** (Obr. 4.6), **2** (Obr. 4.8), **4** (Obr. 4.10) a **5** (Obr. 4.12) dochází ke slabé až velmi slabé

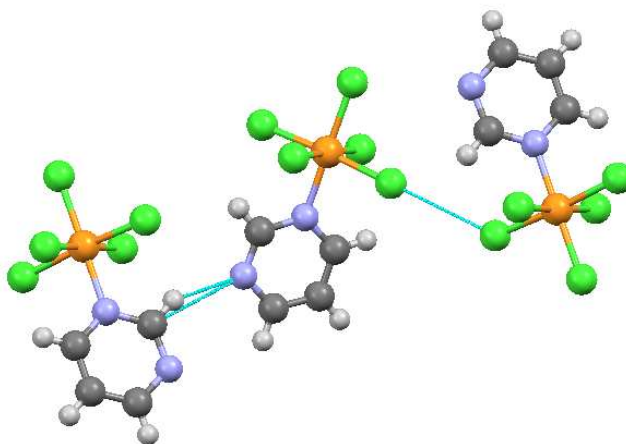
intermolekulární interakci chlor-chlor, jejichž vzájemná vzdálenost v tuhé fázi (Cl-Cl = 3,331 Å pro **1**, 3,277 Å pro **2**, 3,494 Å pro **4**, 3,472 a 3,497 Å pro **5**) je menší než suma Van der Waalsových poloměrů pro dva atomy chloru ($\sum r_{vdw} = 3,64$ Å).

V případě sloučeniny **6** ($\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$) pak byly objeveny dvě halogenové vazby chlor-dusík (Obr. 4.14), přičemž jedna je poměrně silná (Cl \cdots N = 3,172 Å, P-Cl \cdots N = 142,6°) a druhá je pak slabší (Cl \cdots N = 3,298 Å, P-Cl \cdots N = 156,3°). Zajímavé je, že obou těchto vazeb se účastní pouze jeden atom dusíku triazinového kruhu.

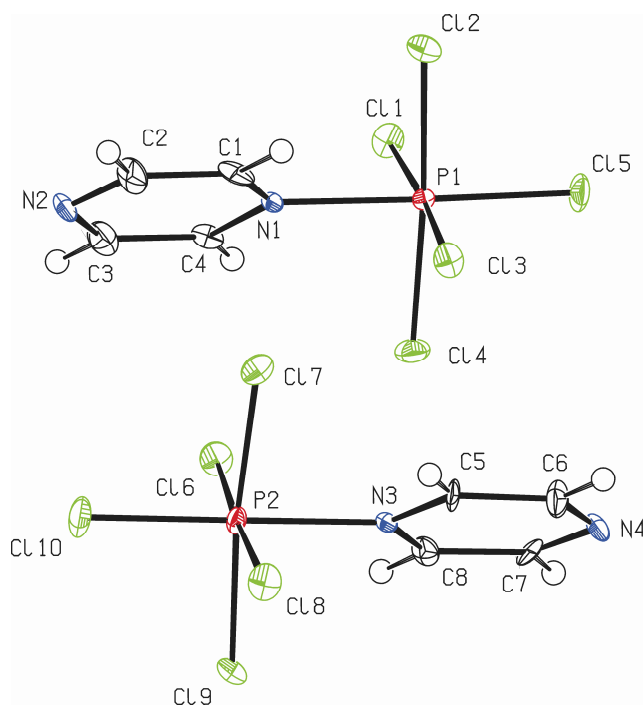
Na základě těchto dat bude existence výše zmíněných intermolekulárních interakcí chlor-chlor a zejména pak halogenová vazba chlor-dusík v aduktu **6** podrobena i studiu z teoretického hlediska (DFT výpočty), což bylo dalším záměrem této práce. Kvantově chemické výpočty pak s jistotou potvrdí nebo vyvrátí povahu těchto nekovalentních interakcí.



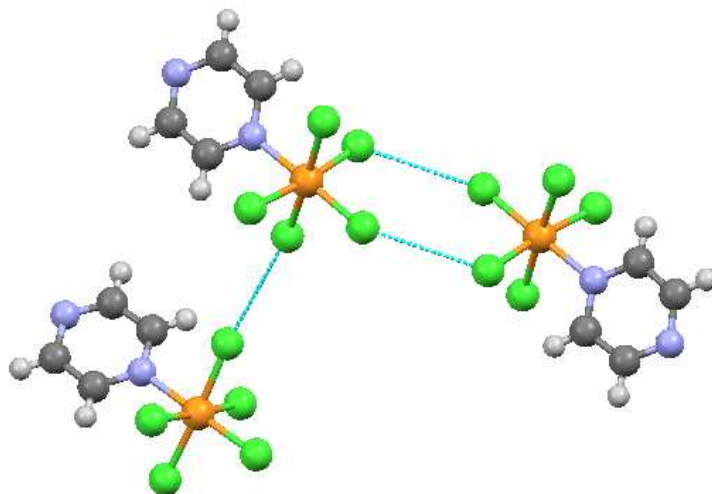
Obr. 4.9: Molekulová struktura $\text{Pymd}\cdot\text{PCl}_5$ (**4**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vodíková vazba je znázorněna přerušovanou čarou (C1-H \cdots N4 = 3,158(2) (152°)). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1,9598(14), P1-Cl1 2,1373(5), P1-Cl2 2,1272(5), P1-Cl3 2,1131(6), P1-Cl4 2,1333(5), P1-Cl5 2,1050(7), P2-N3 1,9623(14), P2-Cl6 2,1248(6), P2-Cl7 2,1267(6), P2-Cl8 2,1373(6), P2-Cl9 2,1257(6), P2-Cl10 2,1016(6); N1-P1-Cl5 179,31(5), Cl1-P1-Cl3 177,77(3), Cl2-P1-Cl4 176,05(3), N1-P1-Cl1 88,61(4), N1-P1-Cl2 88,38(4), N1-P1-Cl3 89,19(4), N1-P1-Cl4 87,74(4), N3-P2-Cl10 179,28(5), Cl6-P2-Cl8 177,20(3), Cl7-P2-Cl9 176,40(3), N3-P2-Cl6 88,59(4), N3-P2-Cl7 87,97(4), N3-P2-Cl8 88,61(4), N3-P2-Cl9 88,43(4).



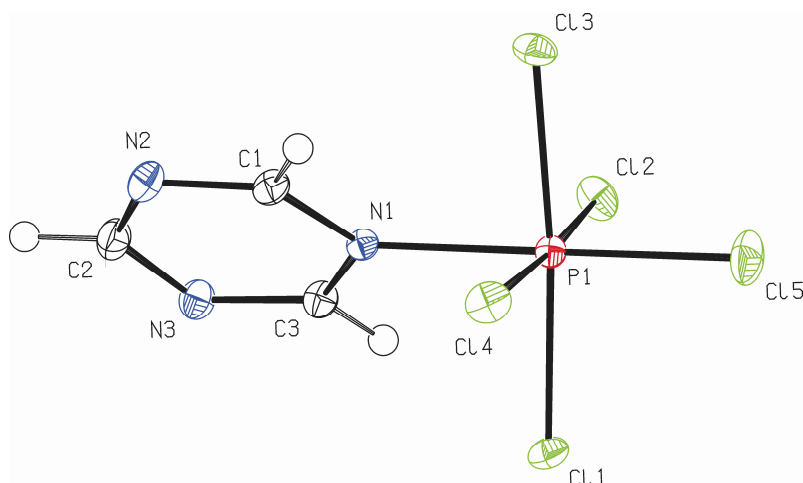
Obr. 4.10: Znárodnění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 3,494 \text{ \AA}$), torzní úhel ($\text{P}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{P} = 145,59^\circ$) v aduktu **4**. V tomto aduktu se uplatňuje i vodíková vazba $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ mezi dvěma sousedními pyrimidinovými kruhy.



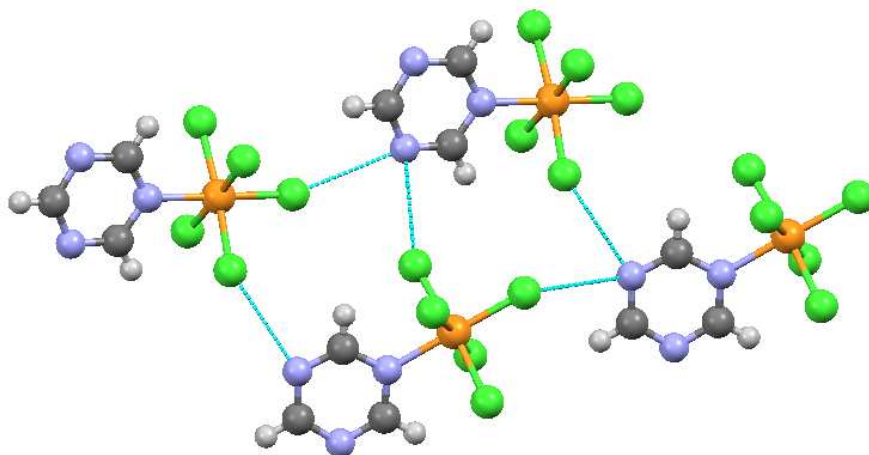
Obr. 4.11: Molekulová struktura $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (**5**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (\AA) a úhly ($^\circ$): $\text{P1}-\text{N1}$ 2,022(12), $\text{P1}-\text{Cl11}$ 2,118(6), $\text{P1}-\text{Cl12}$ 2,125(5), $\text{P1}-\text{Cl13}$ 2,142(6), $\text{P1}-\text{Cl14}$ 2,115(5), $\text{P1}-\text{Cl15}$ 2,082(5), $\text{P2}-\text{N3}$ 2,001(12), $\text{P2}-\text{Cl16}$ 2,116(6), $\text{P2}-\text{Cl17}$ 2,135(5), $\text{P2}-\text{Cl18}$ 2,147(6), $\text{P2}-\text{Cl19}$ 2,124(5), $\text{P2}-\text{Cl10}$ 2,083(5); $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl15}$ 178,7(4), $\text{Cl11}-\text{P1}-\text{Cl13}$ 176,0(2), $\text{Cl12}-\text{P1}-\text{Cl14}$ 175,9(2), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl11}$ 87,9(4), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl12}$ 87,2(4), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl13}$ 88,2(4), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl14}$ 88,8(4), $\text{N3}-\text{P2}-\text{Cl10}$ 179,2(4), $\text{Cl16}-\text{P2}-\text{Cl18}$ 177,2(2), $\text{Cl17}-\text{P2}-\text{Cl19}$ 174,2(2), $\text{N3}-\text{P2}-\text{Cl16}$ 88,1(4), $\text{N3}-\text{P2}-\text{Cl17}$ 87,2(4), $\text{N3}-\text{P2}-\text{Cl18}$ 89,2(4), $\text{N3}-\text{P2}-\text{Cl19}$ 87,2(4).



Obr. 4.12: Znáznornění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 3,472$ a $3,497$ Å), torzní úhel ($\text{P}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{P} = 156,35^\circ$) v aduktu **5**.



Obr. 4.13: Molekulová struktura $\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$ (**6**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): $\text{P1}-\text{N1}$ 1,9960(12), $\text{P1}-\text{Cl1}$ 2,1312(7), $\text{P1}-\text{Cl2}$ 2,1259(6), $\text{P1}-\text{Cl3}$ 2,1310(7), $\text{P1}-\text{Cl4}$ 2,1318(6), $\text{P1}-\text{Cl5}$ 2,0882(6); $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl5}$ 179,53(4), $\text{Cl1}-\text{P1}-\text{Cl3}$ 174,98(2), $\text{Cl2}-\text{P1}-\text{Cl4}$ 175,56(2), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl1}$ 87,55(4), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl2}$ 87,85(3), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl3}$ 87,47(4), $\text{N1}-\text{P1}-\text{Cl4}$ 87,74(3).



Obr. 4.14: Znáornění halogenových vazeb chlor-dusík ($\text{Cl}\cdots\text{N} = 3,172$ a $3,298$ Å, $\text{P}\cdots\text{Cl}\cdots\text{N} = 142,6$ a $156,3^\circ$) v aduktu **6**.

4.4 Molekulové struktury připravených aduktů (komplexů) chloridu antimoničného s *N*-heterocyklickými bázemi

Molekulová struktura aduktů **I** (Obr. 4.15), **II** (Obr. 4.17), **IV** (Obr. 4.18), **IVa** (Obr. 4.20) **V** (Obr. 4.21), **VI** (Obr. 4.22) a **VIa** (Obr. 4.24) byla určena pomocí rentgenové strukturní analýzy. Obecným znakem všech těchto aduktů je to, že díky adici dusíkaté báze na původně trigonálně bipyramidální SbCl_5 došlo ke zvýšení koordinačního čísla atomu fosforu na šest. V těchto aduktech má tedy koordinační okolí centrálního atomu antimonu tvar deformovaného oktaedru.

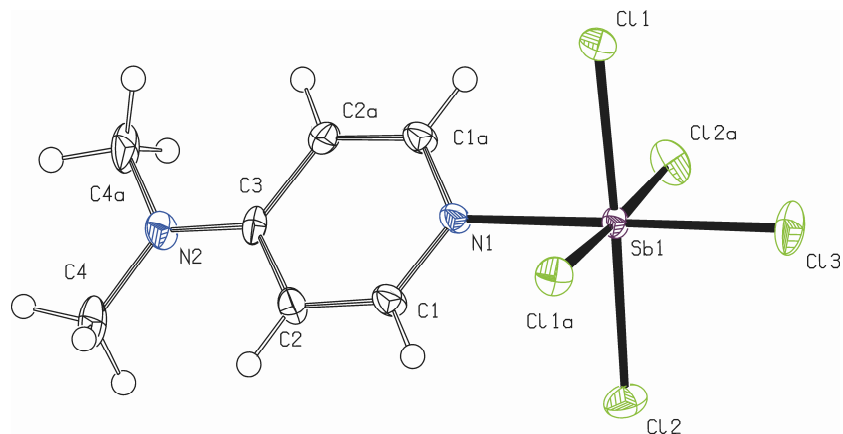
Síla donor-akceptorové interakce $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$ je opět odvislá od bazicity výchozích dusíkatých bází. Nejsilnější donor-akceptorovou vazbu bychom tedy měli najít v aduktu **I**. A opravdu, tato vazba ($\text{N}\text{-Sb} = 2,152$ Å) je v aduktu **I** nejsilnější ze všech námi připravených aduktů. O síle této vazby svědčí i to, že je pouze o $0,05$ Å delší než je prostý součet kovalentních poloměrů atomů dusíku a antimonu ($\sum r_{\text{kov}} = 2,10$ Å). Tato vazba je tak ještě silnější než vazba dusík-antimon v aduktu pyrazin $\cdot 2\text{SbF}_5$ ($\text{N}\text{-Sb} = 2,172$ Å)³⁴ a prakticky shodná s vazbou v aduktu SbCl_5 s diisopropylkarbodiimidem ($\text{N}\text{-Sb} = 2,154$ Å).⁴⁴ V ostatních připravených aduktech SbCl_5 se pak délky vazeb dusík-antimon pohybují v rozmezí $2,21$ až $2,36$ Å, což je srovnatelné například s hodnotami uvedenými pro již dříve připravené adukty $\text{MeCN}\cdot\text{SbCl}_5$ ⁴³ nebo $\text{ClCN}\cdot\text{SbCl}_5$.⁴⁵ Ve všech aduktech SbCl_5 se jeden atom chloru nachází v axiální poloze (Cl_{ax}) a je tak je situován v *trans* poloze vůči atomu dusíku (leží tedy na pomysleném

prodloužení spojnice atomů dusíku a antimonu). Zbývající čtyři atomy chloru okupují ekvatoriální pozice (Cl_{eq}). Stejně jako v případě aduktu pyrazin \cdot 2SbF₅ je meziatomová vzdálenost Sb- X_{ax} menší než průměrná vzdálenost Sb- X_{eq} ($\text{X} = \text{F}$ nebo Cl). Tento rozdíl činí 0,022 až 0,042 Å. Pro větší přehlednost jsou vybrané meziatomové vzdálenosti N-Sb, Sb- Cl_{eq} a Sb- Cl_{ax} v aduktech **I**, **II**, **IV**, **IVa**, **V**, **VI** a **VIa** shrnuty v tabulce 4.3. Na rozdíl od aduktů dusíkatých bází s PCl_5 se ve dvou případech podařilo izolovat i adukty, kde na jednu molekulu dusíkaté báze obsahující více než jeden atom dusíku jsou vázány dvě SbCl_5 jednotky (adukty $\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$ a $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$).

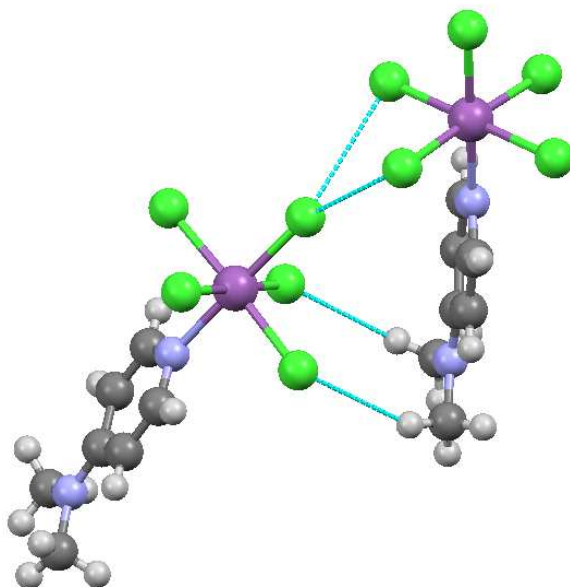
V tabulce 4.4 jsou dále uvedeny i hodnoty torzních úhlů, které svírají roviny kruhů aromatických bází s rovinami definovanými atomy N, Sb, Cl_{ax} , Cl_{eq} . Míru vychýlení ekvatoriálních atomů chloru směrem k aromatickému kruhu dusíkaté báze (díky slabým ne vazebným interakcím chlor-vodík) pak reprezentuje průměrná hodnota úhlu N-Sb- Cl_{eq} uvedená tamtéž. Tato hodnota by měla dosahovat ideálně 90°, ale v případě aduktu **VIa** dochází k její deformaci až na 84,01°.

Tabulka 4.4: Přehled vybraných meziatomových vzdáleností a úhlů aduktů SbCl_5

Sloučenina	pK _A výchozí báze (H ₂ O) ⁶⁷	N-Sb [Å]	Sb- Cl_{eq} [Å]	Sb- Cl_{ax} [Å]	Torzní úhel [°]	Ø úhel N-Sb- Cl_{eq} [°]
DMAP \cdot SbCl₅	9,6	2,152	2,366	2,335	44,34	89,12
Py \cdot SbCl₅	5,22	2,213	2,356	2,331	41,9	87,66
Pymd \cdot SbCl₅	1,23	2,2275	2,355	2,333	42,0	87,11
Pymd \cdot 2SbCl₅	1,23	2,2995	2,341	2,318	41,76	85,24
Pyz \cdot SbCl₅	0,65	2,2425	2,351	2,322	39,1	86,85
Trz \cdot SbCl₅	7,6	2,2538	2,351	2,317	42,35	86,09
Trz \cdot 2SbCl₅	7,6	2,364	2,339	2,297	43,61	84,01



Obr. 4.15: Molekulová struktura DMAP·SbCl₅ (**I**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): Sb1-N1 2,152(6), Sb1-Cl1 2,3697(13), Sb1-Cl2 2,3624(14), Sb1-Cl3 2,3345(19); N1-Sb1-Cl3 179,33(14), Cl1-Sb1-Cl2 177,45(4), Cl1a-Sb1-Cl2a 177,45(4), N1-Sb1-Cl1 89,01(10), N1-Sb1-Cl2 89,22(10).



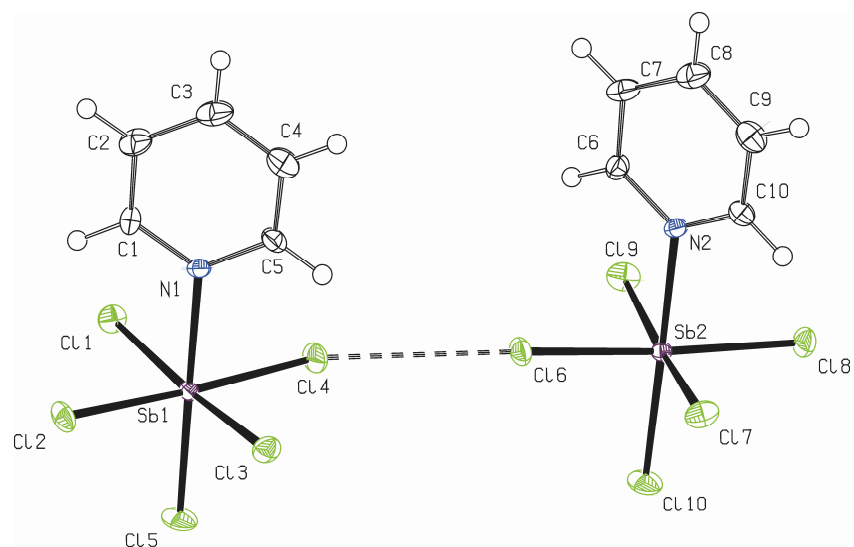
Obr. 4.16: Znázornění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 3,475 \text{ \AA}$), torzní úhel ($\text{Sb-Cl}\cdots\text{Cl-Sb} = 149,72^\circ$) a chlor-vodík ($\text{C-H}\cdots\text{Cl} = 3,799 \text{ \AA}$, $150,44^\circ$) v aduktu **I**.

I v těchto komplexech byla pozornost soustředěna směrem k odhalení možné přítomnosti nekovalentních interakcí jako například vodíkové nebo halogenové vazby. Důkladným studiem dat získaných z rentgenové difrakční analýzy se zjistilo, že v případě aduktů **I** (Obr. 4.16), **II** (Obr. 4.17), **IV** (Obr. 4.19), **IVa** (Obr. 4.20), **V** (Obr. 4.21) a **VIa** (Obr. 4.25) dochází ke slabé až velmi slabé intermolekulární interakci chlor-chlor. Vzájemná vzdálenost těchto atomů v tuhé fázi ($\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 3,475 \text{ \AA}$ pro **I**, $3,340 \text{ \AA}$ pro **II**, $3,408 \text{ \AA}$ pro **IV**, $3,092 \text{ \AA}$ pro

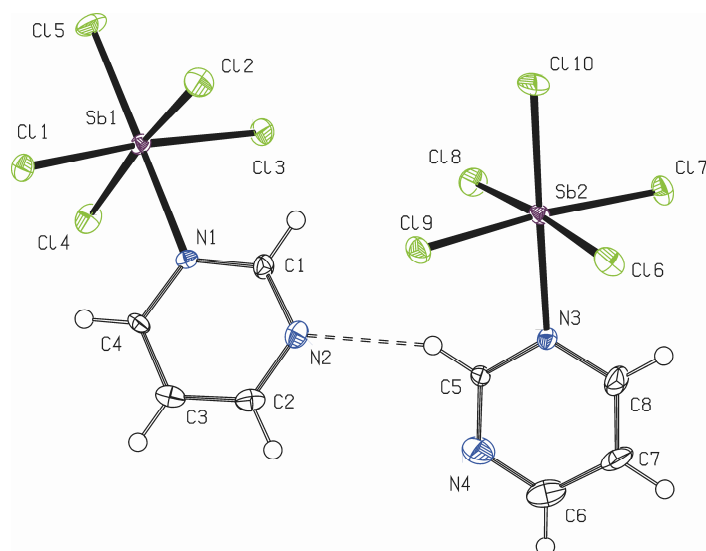
IVa, 3,433 Å pro **5** a 3,305 Å pro **VIa**) je menší než suma van der Waalových poloměrů pro dva atomy chloru ($\sum r_{vdw} = 3,64$ Å).

V případě sloučeniny **VI** ($\text{Trz}\cdot\text{SbCl}_5$) pak byla objevena poměrně silná halogenová vazba chlor-dusík (Obr. 4.23, $\text{Cl}\cdots\text{N} = 3,180$ Å, $\text{P-Cl}\cdots\text{N} = 141,12^\circ$).

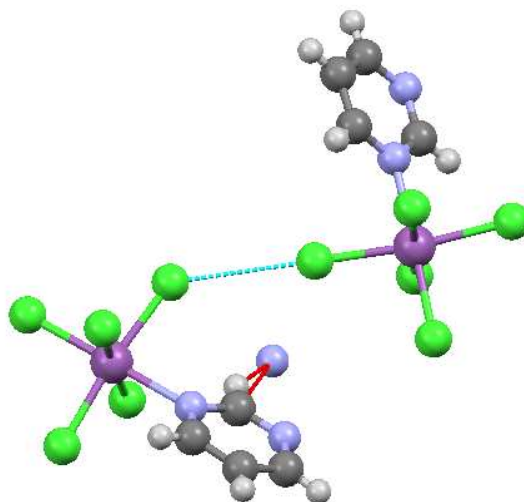
Na základě těchto dat bude existence výše zmíněných intermolekulárních interakcí chlor-chlor a zejména pak halogenová vazba chlor-dusík v aduktu **VI** také podrobena i studiu z teoretického hlediska (DFT výpočty). Kvantově chemické výpočty pak s jistotou potvrdí nebo vyvrátí povahu těchto nekovalentních interakcí.



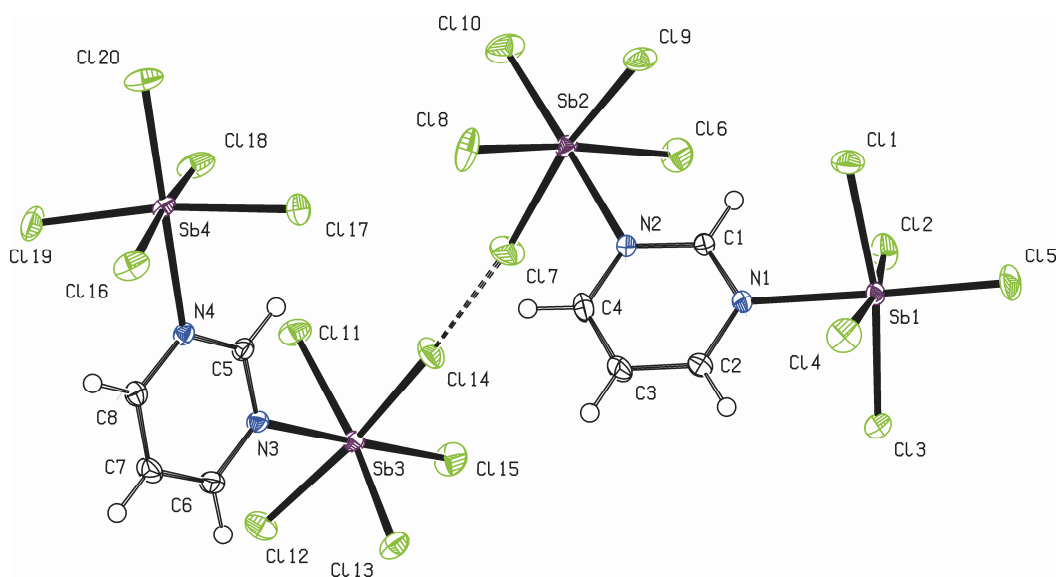
Obr. 4.17: Molekulová struktura $\text{Py}\cdot\text{SbCl}_5$ (**II**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Nekovalentní interakce chlor-chlor je znázorněna přerušovanou čarou ($\text{Cl4}\cdots\text{Cl6} = 3,340(2)$ Å, torzní úhel ($\text{Sb-Cl}\cdots\text{Cl-Sb} = 159,21^\circ$). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,211(5), Sb1-Cl1 2,3514(15), Sb1-Cl2 2,3609(15), Sb1-Cl3 2,3507(15), Sb1-Cl4 2,3625(15), Sb1-Cl5 2,3297(14), Sb2-N2 2,211(5), Sb2-Cl6 2,3553(15), Sb2-Cl7 2,3558(15), Sb2-Cl8 2,3599(15), Sb2-Cl9 2,3514(15), Sb2-Cl10 2,3318(14); N1-Sb1-Cl5 179,27(15), Cl1-Sb1-Cl3 173,75(6), Cl2-Sb1-Cl4 176,80(6), N1-Sb1-Cl1 86,66(14), N1-Sb1-Cl2 88,61(14), N1-Sb1-Cl3 87,09(14), N1-Sb1-Cl4 88,19(14), N2-Sb2-Cl10 179,05(14), Cl6-Sb2-Cl8 175,82(6), Cl7-Sb2-Cl9 174,89(6), N2-Sb2-Cl6 87,71(14), N2-Sb2-Cl7 87,16(14), N2-Sb2-Cl8 88,11(14), N2-Sb2-Cl9 87,74(14).



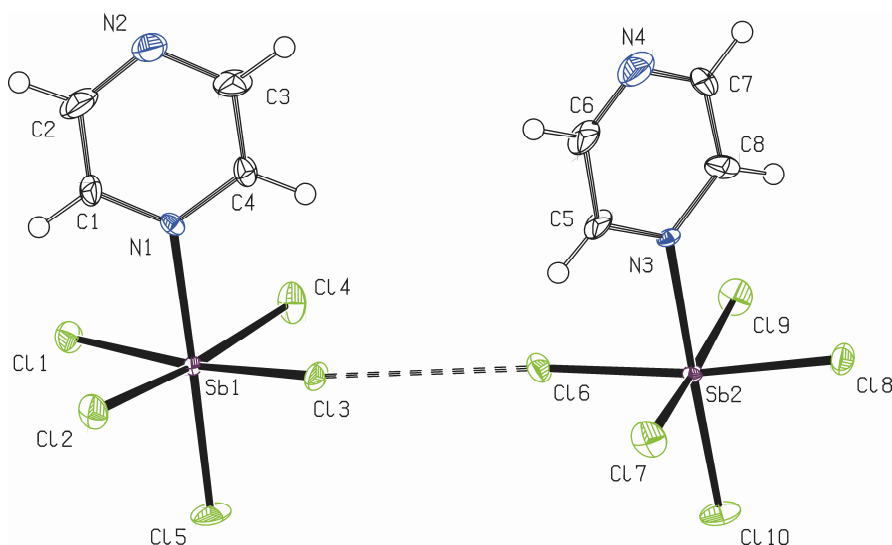
Obr. 4.18: Molekulová struktura $\text{Pymd}\cdot\text{SbCl}_5$ (**IV**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vodíková vazba je znázorněna přerušovanou čarou ($\text{C5-H}\cdots\text{N2} = 3,185(14)$ (152°)). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,228(9), Sb1-Cl1 2,363(3), Sb1-Cl2 2,353(3), Sb1-Cl3 2,350(3), Sb1-Cl4 2,351(3), Sb1-Cl5 2,330(3), Sb2-N3 2,227(9), Sb2-Cl6 2,360(3), Sb2-Cl7 2,358(3), Sb2-Cl8 2,354(3), Sb2-Cl9 2,347(3), Sb2-Cl10 2,335(3); N1-Sb1-Cl5 178,7(2), Cl1-Sb1-Cl3 174,70(10), Cl2-Sb1-Cl4 173,54(10), N1-Sb1-Cl1 87,9(2), N1-Sb1-Cl2 87,3(2), N1-Sb1-Cl3 86,8(2), N1-Sb1-Cl4 86,2(2), N3-Sb2-Cl10 179,1(2), Cl6-Sb2-Cl8 173,41(11), Cl7-Sb2-Cl9 175,19(10), N3-Sb2-Cl6 86,3(2), N3-Sb2-Cl7 87,3(2), N3-Sb2-Cl8 87,2(2), N3-Sb2-Cl9 87,9(2).



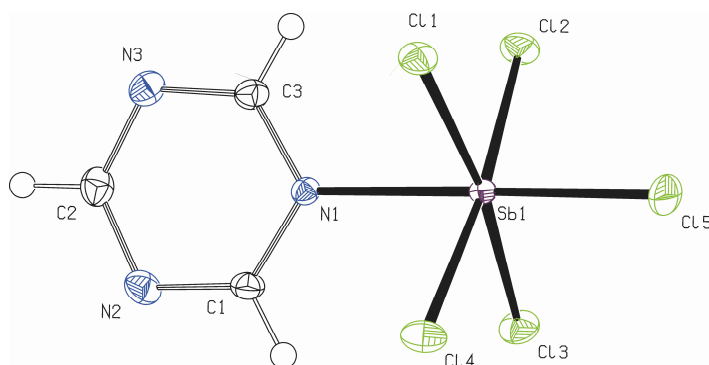
Obr. 4.19: Znázornění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl-Cl} = 3,408$ Å), torzní úhel ($\text{Sb-Cl}\cdots\text{Cl-Sb} = 133,31^\circ$) v aduktu **IV**. Interakce s další molekulou **IV** pomocí vodíkové vazby je naznačena červenou čarou (z této molekuly je pro větší přehlednost zobrazen pouze atom dusíku).



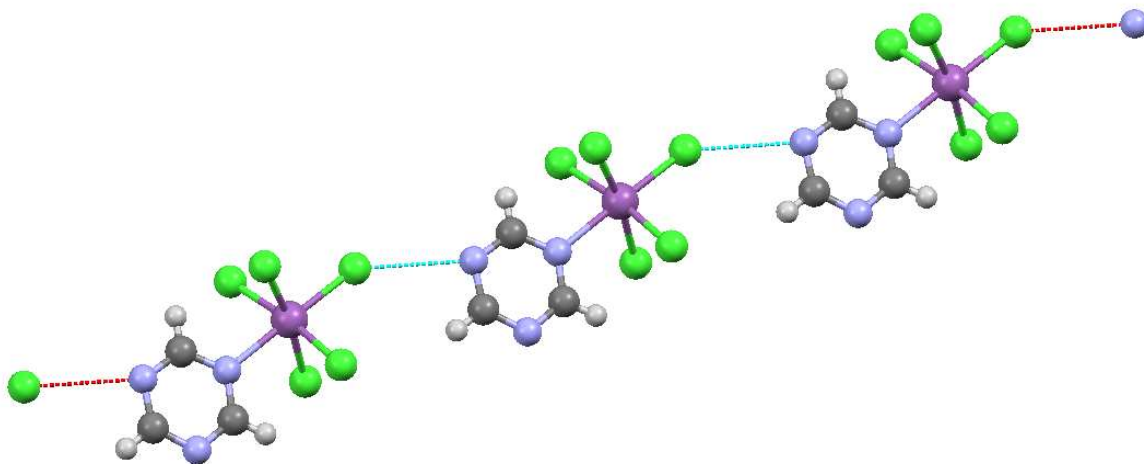
Obr. 4.20: Molekulová struktura $\text{Pymd} \cdot 2\text{SbCl}_5$ (**IVa**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Nekovalentní interakce chlor-chlor je znázorněna přerušovanou čarou ($\text{Cl17} \cdots \text{Cl14} = 3,092(2) \text{ \AA}$), torzní úhel ($\text{Sb-Cl} \cdots \text{Cl-Sb} = 143,44^\circ$). Vybrané meziatomové vzdálenosti (\AA) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,283(2), Sb1-Cl1 2,352(10), Sb1-Cl2 2,3444(11), Sb1-Cl3 2,3354(10), Sb1-Cl4 2,3457(10), Sb1-Cl5 2,3099(10), Sb2-N2 2,310(3), Sb2-Cl6 2,3330(9), Sb2-Cl7 2,3289(12), Sb2-Cl8 2,3260(10), Sb2-Cl9 2,3536(11), Sb2-Cl10 2,3219(11), Sb3-N3 2,299(2), Sb3-Cl11 2,3521(9), Sb3-Cl12 2,3483(11), Sb3-Cl13 2,3343(9), Sb3-Cl14 2,3414(11), Sb3-Cl15 2,3105(10), Sb4-N4 2,306(2), Sb4-Cl16 2,3344(10), Sb4-Cl17 2,3228(10), Sb4-Cl18 2,3596(10), Sb4-Cl19 2,3364(10), Sb4-Cl20 2,3302(10); N1-Sb1-Cl5 178,75(7), Cl1-Sb1-Cl3 169,37(4), Cl2-Sb1-Cl4 170,59(4), N1-Sb1-Cl1 84,57(7), N1-Sb1-Cl2 85,64(7), N1-Sb1-Cl3 84,81(7), N1-Sb1-Cl4 84,98(7), N2-Sb2-Cl10 178,20(8), Cl6-Sb2-Cl8 171,15(4), Cl7-Sb2-Cl9 169,18(4), N2-Sb2-Cl6 85,30(6), N2-Sb2-Cl7 83,97(8), N2-Sb2-Cl8 85,97(6), N2-Sb2-Cl9 85,28(8), N3-Sb3-Cl15 178,89(7), Cl11-Sb3-Cl13 168,92(3), Cl12-Sb3-Cl14 171,07(3), N3-Sb3-Cl11 84,31(7), N3-Sb3-Cl12 85,34(7), N3-Sb3-Cl13 84,61(7), N3-Sb3-Cl14 85,75(8), N4-Sb4-Cl20 179,14(7), Cl16-Sb4-Cl18 172,10(4), Cl17-Sb4-Cl19 170,91(4), N4-Sb4-Cl16 86,76(7), N4-Sb4-Cl17 85,28(6), N4-Sb4-Cl18 85,46(7), N4-Sb4-Cl19 85,75(6).



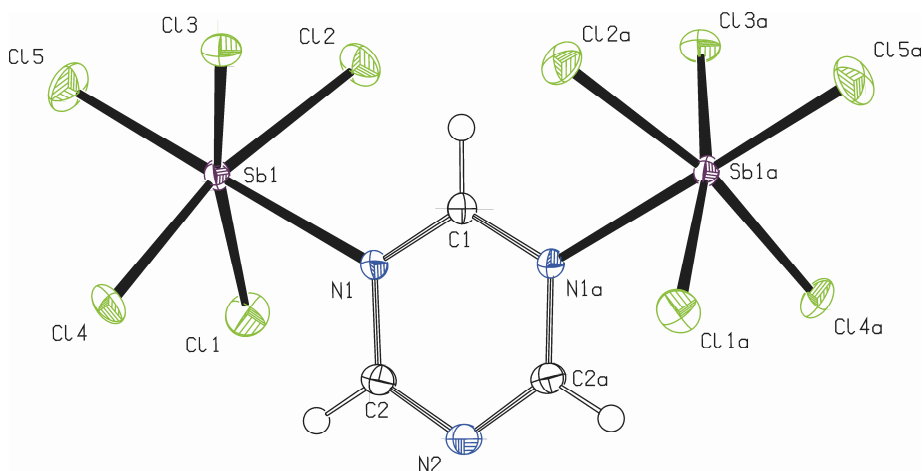
Obr. 4.21: Molekulová struktura $\text{Pyz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**V**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Nekovalentní interakce chlor-chlor je znázorněna přerušovanou čarou ($\text{Cl3}\cdots\text{Cl6} = 3,433(5)$ Å), torzní úhel ($\text{Sb-Cl}\cdots\text{Cl-Sb} = 157,18^\circ$). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,253(14), Sb1-Cl1 2,352(5), Sb1-Cl2 2,325(4), Sb1-Cl3 2,350(4), Sb1-Cl4 2,361(5), Sb1-Cl5 2,319(4), Sb2-N3 2,232(12), Sb2-Cl6 2,346(4), Sb2-Cl7 2,365(5), Sb2-Cl8 2,359(4), Sb2-Cl9 2,346(5), Sb2-Cl10 2,325(4); N1-Sb1-Cl5 178,2(4), Cl1-Sb1-Cl3 173,43(13), Cl2-Sb1-Cl4 173,77(18), N1-Sb1-Cl1 86,7(3), N1-Sb1-Cl2 86,5(4), N1-Sb1-Cl3 86,9(3), N1-Sb1-Cl4 87,3(4), N3-Sb2-Cl10 178,3(4), Cl6-Sb2-Cl8 171,77(12), Cl7-Sb2-Cl9 175,49(18), N3-Sb2-Cl6 85,9(4), N3-Sb2-Cl7 88,3(4), N3-Sb2-Cl8 85,9(4), N3-Sb2-Cl9 87,3(4).



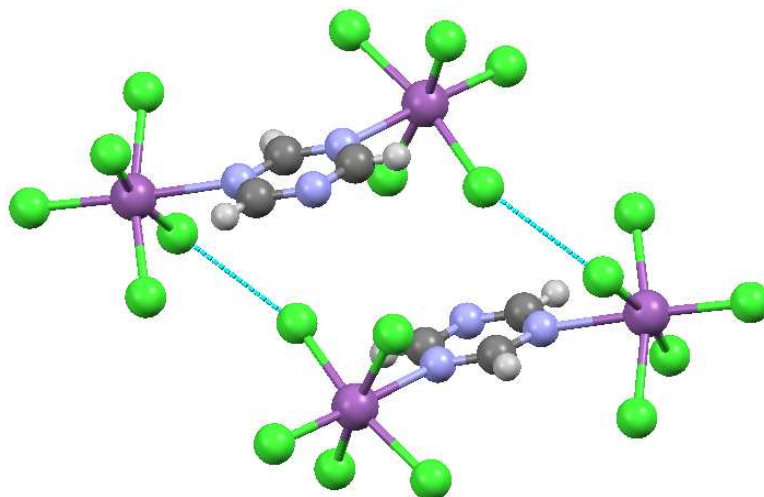
Obr. 4.22: Molekulová struktura $\text{Trz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**VI**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,2538(12), Sb1-Cl1 2,3524(7), Sb1-Cl2 2,3484(7), Sb1-Cl3 2,3510(7), Sb1-Cl4 2,3533(6), Sb1-Cl5 2,3171(7); N1-Sb1-Cl5 179,18(6), Cl1-Sb1-Cl3 171,31(2), Cl2-Sb1-Cl4 173,00(2), N1-Sb1-Cl1 85,67(5), N1-Sb1-Cl2 86,56(5), N1-Sb1-Cl3 85,67(5), N1-Sb1-Cl4 86,46(5).



Obr. 4.23: Znárodnění halogenových vazeb chlor-dusík ($\text{Cl}\cdots\text{N} = 3,180 \text{ \AA}$, $\text{P}\cdots\text{Cl}\cdots\text{N} = 141,12^\circ$) v aduktu **VI**. Touto intermolekulární interakcí dochází ke vzniku nekonečného řetězce **VI** v tuhé fázi.



Obr. 4.24: Molekulová struktura $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (**VIa**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): Sb1-N1 2,364(2), Sb1-Cl1 2,3440(8), Sb1-Cl2 2,3470(9), Sb1-Cl3 2,3413(7), Sb1-Cl4 2,3254(8), Sb1-Cl5 2,2967(8); N1-Sb1-Cl5 177,89(6), Cl1-Sb1-Cl3 168,32(3), Cl2-Sb1-Cl4 167,61(3), N1-Sb1-Cl1 83,24(5), N1-Sb1-Cl2 83,29(6), N1-Sb1-Cl3 85,19(5), N1-Sb1-Cl4 84,32(6).



Obr. 4.25: Znáznornění možných nekovalentních interakcí chlor-chlor ($\text{Cl}\cdots\text{Cl} = 3,305 \text{ \AA}$), torzní úhel ($\text{Sb}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}-\text{Sb} = 161,73^\circ$) v aduktu **VIa**.

4.5 Molekulové struktury hydrolyzních produktů některých aduktů

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, připravené adukty jsou citlivé vůči vzdušné vlhkosti a poměrně snadno podléhají hydrolytickému rozkladu. To bylo prokázáno v několika případech, které budou v této podkapitole v krátkosti diskutovány. Jen pro úplnost uvádím, že hydrolytické produkty nebyly připravovány záměrně a vždy vznikly neopatrnou manipulací s adukty nebo tím, že během pokusů o krystalizaci se do Schlenkových baněk dostal vzduch, respektive vzdušná vlhkost. Hydrolytické produkty byly většinou izolovány ve velmi malém množství ve formě bezbarvých monokrystalů, jejichž struktura pak byla určena pomocí rentgenové strukturní analýzy. Vzniklé monokrystaly pak byly natolik nerozpustné (v CDCl_3) nebo se naopak v roztoku THF- d_8 dále rozkládaly, a tak je nebylo možné charakterizovat pomocí NMR spektroskopie v roztoku.

Jako první hydrolytický produkt byl izolován DMAP \cdot HCl, který vznikl hydrolyzou aduktu **1** dle následující rovnice:

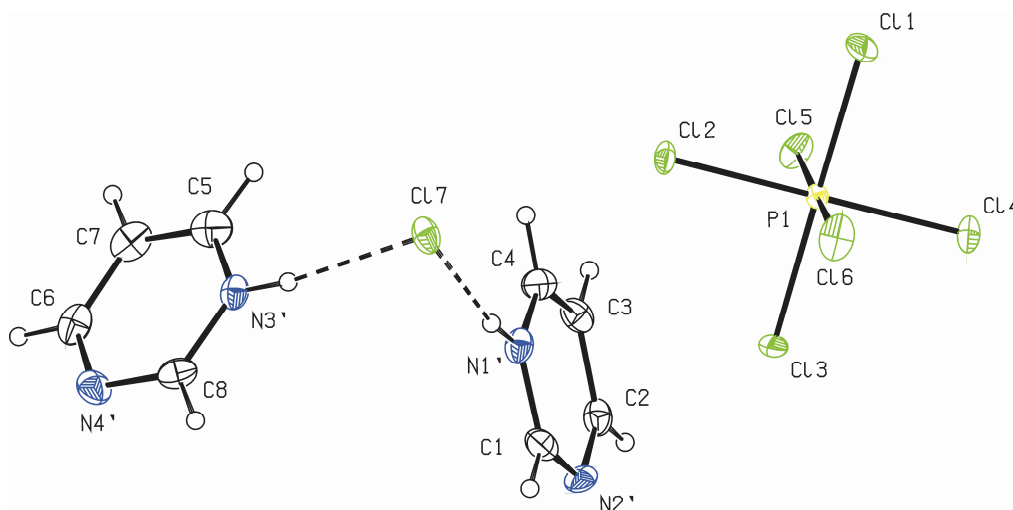


Tento DMAP hydrochlorid byl identifikován pomocí NMR spektroskopie i rentgenovou strukturní analýzou. Tato sloučenina už byla několikrát popsána i v literatuře.⁶⁸

Druhý hydrolyzní produkt vznikl reakcí aduktu Pymd \cdot PCl₅ (**4**) s vodou dle následující rovnice:



V tomto případě jsou dvě protonované pyrimidinové jednotky svázané s jedním chloridovým aniontem pomocí vodíkových vazeb a kladný náboj tohoto celého fragmentu je pak vyrovnán přítomností oktaedrického hexachlorofosforečnanového aniontu (Obr. 4.26, b. t. 99-100 °C). Žádné další inter- nebo intramolekulární nekovalentní interakce nebyly v této sloučenině pozorovány.



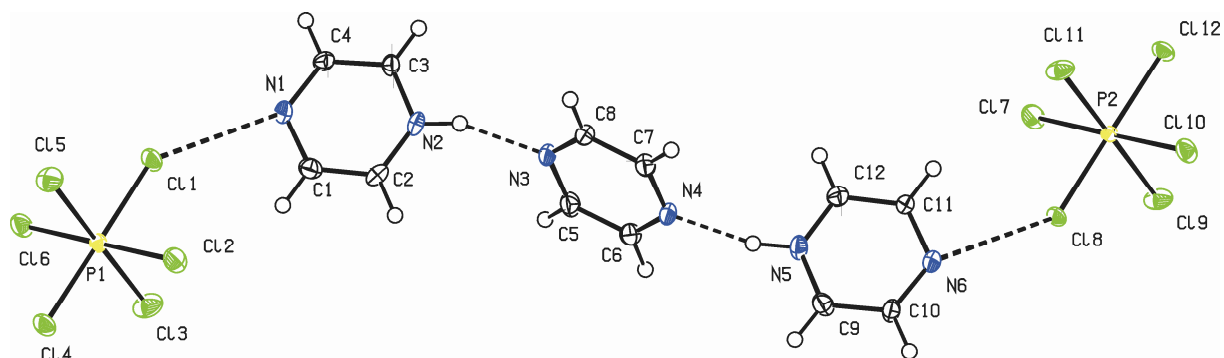
Obr. 4.26: Molekulová struktura $2[\text{PymdH}]^+\cdot\text{Cl}^-\cdot[\text{PCl}_6]^-$ (produkt hydrolyzy **4**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 30%). Přerušovanou čarou jsou znázorněny vodíkové vazby. Vodíková vazba $\text{N1}'\text{-H}\cdots\text{Cl}7 = 3,040(7) \text{ \AA}$ (167°), $\text{N3}'\text{-H}\cdots\text{Cl}7 = 3,031(7) \text{ \AA}$ (169°). Vybrané meziatomové vzdálenosti (\AA) a úhly ($^\circ$): P1-Cl1 2,131(3), P1-Cl2 2,138(4), P1-Cl3 2,138(3), P1-Cl4 2,128(4), P1-Cl5 2,130(3), P1-Cl6 2,139(3); Cl1-P1-Cl3 179,07(14), Cl2-P1-Cl4 179,58(9), Cl5-P1-Cl6 178,39(15).

Další z hydrolyzních produktů vznikl reakcí $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (**5**) s vodou dle následující rovnice:



V tomto případě tak došlo reakcí 3 molekul $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ s jednou molekulou vody ke vzniku strukturně velmi zajímavé sloučeniny (Obr. 4.27, b. t. 108-110 °C), ve které jsou k centrální molekule pyrazinu pomocí vodíkových vazeb navázány dvě molekuly protonovaného pyrazinu. Kladný náboj tohoto fragmentu je vyrovnán přítomností dvou oktaedrických hexachlorofosforečnanových aniontů. Z rentgenové strukturní analýzy vyplývá, že v této sloučenině jsou přítomny halogenové vazby chlor-dusík, neboť meziatomová vzdálenost chlor-dusík ($\text{Cl1}\cdots\text{N1} = 3,294(4) \text{ \AA}$, $\text{P1-Cl1}\cdots\text{N1} = 145,16(9)^\circ$ a $\text{Cl8}\cdots\text{N6} = 3,281(4) \text{ \AA}$, $\text{P2-Cl8-N6} = 144,65(9)^\circ$) je menší než suma Van der Waalových poloměrů příslušných atomů ($\sum r_{\text{vdw}} = 3,48 \text{ \AA}$)⁶⁹ a spadá navíc do rozmezí meziatomových vzdáleností halogenových

vazeb popsaných v literatuře.²⁵ Tento jev bude dále studován pomocí kvantově chemických výpočtů, aby se tak potvrdila naše domněnka.

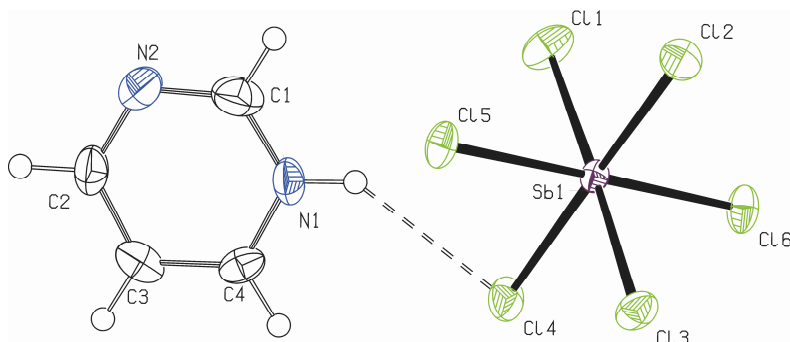


Obr. 4.27: Molekulová struktura $\text{Pyz} \cdot 2[\text{PyzH}]^+ \cdot 2[\text{PCl}_6]^-$ (produkt hydrolyzy **5**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Přerušovanou čarou jsou znázorněny vodíkové vazby a nekovalentní interakce chlor-dusík (halogenová vazba). Vodíková vazba $\text{N2-H} \cdots \text{N3} = 2,767(5)$ Å (158°), $\text{N5-H} \cdots \text{N4} = 2,765(5)$ Å (166°). Halogenová vazba $\text{Cl1} \cdots \text{N1} = 3,294(4)$ Å, ($\text{P1-C11-N1} = 145,16(9)^\circ$) a $\text{Cl8} \cdots \text{N6} = 3,281(4)$ Å, ($\text{P2-Cl8-N6} = 144,65(9)^\circ$). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly ($^\circ$): P1-Cl1 2,1486(18), P1-Cl2 2,1473(18), P1-Cl3 2,1390(18), P1-Cl4 2,1374(18), P1-Cl5 2,1415(16), P1-Cl6 2,1404(16), P2-Cl7 2,1359(17), P2-Cl8 2,1439(17), P2-Cl9 2,1442(16), P2-Cl10 2,1545(16), P2-Cl11 2,1402(16), P2-Cl12 2,1388(18); Cl1-P1-Cl4 $179,70(7)$, Cl2-P1-Cl6 $179,76(8)$, Cl3-P1-Cl5 $179,25(8)$, Cl7-P2-Cl10 $179,49(8)$, Cl8-P2-Cl12 $179,14(7)$, Cl9-P2-Cl11 $178,66(8)$.

V případě aduktů dusíkatých bází se SbCl_5 se podařilo charakterizovat dva hydrolyzní produkty. První z nich vznikl hydrolyzou aduktu $\text{Pymd} \cdot \text{SbCl}_5$ (**IV**) dle následující rovnice:



Protonovaný pyrimidin je zde navázán k oktaedrickému $[\text{SbCl}_6]^-$ aniontu pomocí vodíkové vazby (Obr. 4.28). V této sloučenině nebyly narozdíl od předchozího případu pozorovány žádné další nekovalentní interakce.

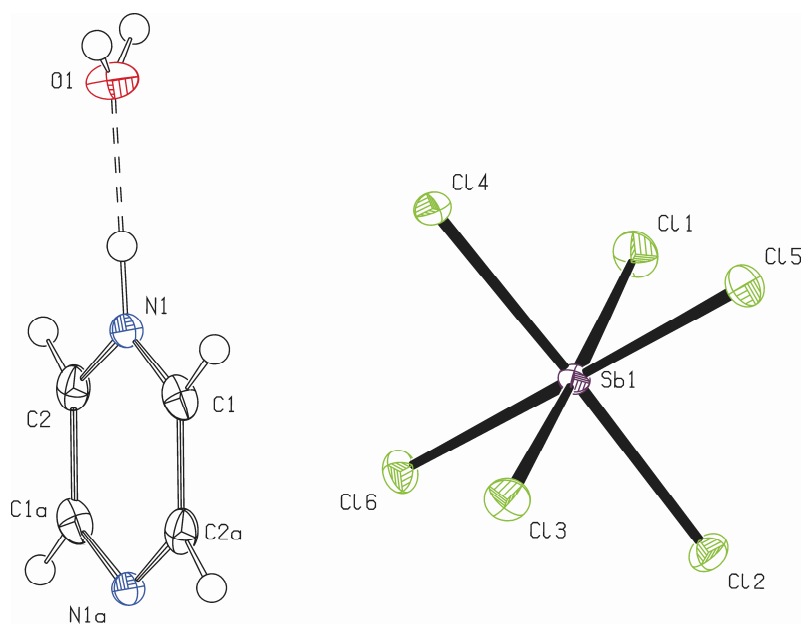


Obr. 4.28: Molekulová struktura $[\text{PymdH}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ (produkt hydrolyzy **IV**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Přerušovanou čarou je znázorněna vodíková vazba ($\text{N1-H}\cdots\text{Cl4} = 3,276(5) \text{ \AA}$ (143°)). Vybrané meziatomové vzdálenosti (\AA) a úhly ($^\circ$): Sb1-Cl1 2,3669(14), Sb1-Cl2 2,3441(13), Sb1-Cl3 2,3708(14), Sb1-Cl4 2,3870(14), Sb1-Cl5 2,3759(12), Sb1-Cl6 2,3575(12); Cl1-Sb1-Cl3 177,27(5), Cl2-Sb1-Cl4 177,75(5), Cl5-Sb1-Cl6 177,71(4).

Druhý hydrolytický produkt obsahující antimon lze popsat jako $[\text{PyzH}]^+[\text{SbCl}_6]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tato sloučenina vznikla rozkladem aduktu $\text{Pyz} \cdot \text{SbCl}_5$ (**V**) vodou dle následující rovnice:



Toto je pak jediný příklad hydrolytického produktu, kde se vyskytuje molekula vody jako solvatujícího rozpouštědla (Obr. 4.29, bod rozkladu $120 \text{ }^\circ\text{C}$). Tato molekula vody je pak svázána s protonovaným pyrazinem pomocí vodíkové vazby. Oktaedrický hexachloroantimoničný anion, který kompenzuje kladný náboj výše popsaného kationtu, pak nevykazuje žádné význačné nekovalentní vazebná spojení (interakce) s tímto kationtem.



Obr. 4.29: Molekulová struktura $[\text{PyzH}]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (produkt hydrolyzy **V**), zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Přerušovanou čarou je znázorněna vodíková vazba ($\text{N1-H} \cdots \text{O1} = 2,580(3) \text{ \AA}$ (176°)). Vybrané meziatomové vzdálenosti (\AA) a úhly ($^\circ$): Sb1-Cl1 2,3685(6), Sb1-Cl2 2,3573(6), Sb1-Cl3 2,3627(6), Sb1-Cl4 2,3847(6), Sb1-Cl5 2,3605(6), Sb1-Cl6 2,3970(6); Cl1-Sb1-Cl3 178,02(2), Cl2-Sb1-Cl4 178,19(2), Cl5-Sb1-Cl6 179,10 (3).

5. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla připravena řada vybraných aduktů (komplexů) PCl_5 a SbCl_5 s různými dusíkatými bázemi. Konkrétně tak bylo připraveno celkem 6 aduktů chloridu fosforečného ($\text{DMAP}\cdot\text{PCl}_5$ (**1**), $\text{Py}\cdot\text{PCl}_5$ (**2**), $\text{Pymd}\cdot\text{PCl}_5$ (**4**), $\text{Pyz}\cdot\text{PCl}_5$ (**5**), $\text{Trz}\cdot\text{PCl}_5$ (**6**) a $\text{TPTZ}\cdot\text{PCl}_5$ (**7**)) a 8 aduktů chloridu antimoničného ($\text{DMAP}\cdot\text{SbCl}_5$ (**I**), $\text{Py}\cdot\text{SbCl}_5$ (**II**), $\text{Pymd}\cdot\text{SbCl}_5$ (**IV**), $\text{Pymd}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (**IVa**), $\text{Pyz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**V**), $\text{Trz}\cdot\text{SbCl}_5$ (**VI**), $\text{Trz}\cdot 2\text{SbCl}_5$ (**VIa**) a $\text{TPTZ}\cdot\text{SbCl}_5$ (**VII**)). Kromě sloučenin **2**, **5**, a **II**, které byly již předem popsány v literatuře, se ve všech případech jedná o originální sloučeniny. Příprava všech sloučenin proběhla jednoduchou reakcí dusíkaté báze s chloridem fosforečným nebo antimoničným v prakticky kvantitativních výtěžcích. Tento postup přípravy je velmi jednoduchý a využívá dostupného a málo nebezpečného dichlormethanu jako rozpouštědla (již popsané obdobné syntézy vyživaly jako rozpouštědla vysoce toxický sirouhlík nebo kapalný oxid siřičitý). Tyto adukty byly charakterizovány pomocí multinukleární NMR spektroskopie (pokud to bylo vzhledem k rozpustnosti možné). Mimo sloučenin **7** a **VII**, jež byly prakticky nerozpustné, se ve všech případech podařilo určit i totální strukturu aduktů pomocí rentgenové strukturní analýzy monokrystalického materiálu. Výsledky získané v této části práce (zejména výsledky rentgenové strukturní analýzy) dále poslouží jako základ pro studium těchto sloučenin i z teoretického hlediska v rámci výpočetní chemie. V průběhu vlastní práce bylo charakterizováno i několik rozkladných (hydrolytických) produktů, které tak potvrzují očekávanou citlivost některých aduktů vůči vzdušné vlhkosti.

V druhé části této diplomové práce byly činěny pokusy o přípravu obdobných aduktů PCl_5 a SbCl_5 s dusíkatými bázemi (adenin, guanin, purin a cytosin), jež jsou součástí nukleotidů a nukleosidů. Cílem bylo opět vypěstovat monokrystaly příslušných aduktů, jejichž rentgenová strukturní analýza by také posloužila jako základ pro plánované DFT výpočty, respektive studium těchto aduktů z teoretického hlediska, což mělo přinést velmi zajímavé teoretické poznatky z oblasti biochemie. V tomto případě však bylo zjištěno, že vzhledem k nerozpustnosti výchozích dusíkatých bází v prakticky všech v úvahu připadajících rozpouštědlech ke vzniku těchto aduktů nedochází, což bylo v několika případech potvrzeno rentgenostrukturální analýzou vypěstovaných monokrystalů.

Předběžné výsledky kvantově chemických výpočtů (PBE1PBE-D3/Def2TZVPP) pak opravdu potvrzují, že vznik těchto aduktů je z energetického hlediska velmi výhodný.⁷⁰

Seznam použité literatury

1. Hobza P.: *Chem. Listy*, **2016**, *110*, 371–375.
2. Schmidt G. M. J.: *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 647–678.
3. Auffinger P., Hays F. A., Westhof E., Ho P. S.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2004**, *101*, 16789–16794.
4. Kolář M. H., Hobza P.: *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 5072 – 5104.
5. Wang W., Wang H., Jin W. J.: *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 5072 – 5104.
6. Lukeš I.: *Systematická anorganická chemie*, Karolinum, Praha **2009**, 51.
7. Prokeš J.: *Základy toxikologie, Obecná toxikologie a ekotoxikologie*, Galén, **2005**, 46.
8. <http://www.who.cz/>
9. <https://www.nemkadan.cz/index.php/arim/poucení-před-anestezii>
10. <http://arnika.org/arsen>
11. <https://www.irz.cz>
12. Tukur A., Sharp L., Stern B., Tizaoui Ch., Benkreira H.: *J. Environ. Monit.*, **2012**, *14*, 1236.
13. National Research Council, *Catalysis Look to the Future*, National Academy Press, Washington, DC **1992**.
14. Espinosa M., Pacheco S., Vargas S., Estevez M., Llanos M. E., Rodríguez R.: *Appl. Catal., A* **2011**, *401*, 119.
15. www.epa.gov
16. Cheng X.; Adams C. D., Ma Y.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2010**, *17*, 1323.
17. Consumer Factsheet on: Antimony, EPA archive **2003**, 0623.
18. www.iarc.fr
19. www.bag.admin.ch
20. Shotyk W., Krachler M., Chen B.: *J. Environ. Monit.* **2006**, *8*, 288.
21. Jursik F.: *Anorganická chemie kovů*, Vysoká škola chemicko technologická (1. vyd.), Praze, **2002**, 147.
22. Housecroft C. E., Sharpe A. G.: *Anorganická chemie*, Praha **2014**.
23. https://cs.wikipedia.org/wiki/Citr_cyklus
24. Tichá H.: *Obecná chemie I*, Univerzita Pardubice, Pardubice **2011**.
25. Politzer P., Lane P., Concha M. C., Ma Y., Murray J. S., *J Mol. Model.*, **2007**, *13*, 305–311.
26. Guhrle F.: *J. Chem. Soc.*, **1863**, *16*, 239.

-
27. Clark T., Hennemann M. J. S., Politzer P.: *J. Mol. Model.*, **2007** *13*, 291.
 28. Kolář M., Hostaš J., Hobza P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 9987.
 29. http://old.vscht.cz/anl/dolensky/supramol/soubory/2013_SuprChem_BD_Halogen_bonding.pdf
 30. Wieker W., Grimmer A.-R., *Z. Chem.*, **1967**, *7*, 434-435.
 31. Dillon K. B., Reeve R. N., Waddington T. C.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1977**, 1410–1416.
 32. Sheldrick W. S., *J. C. S. Dalton*, **1974**, 1402–1405.
 33. Meyer B. N., Ishley J. N., Fratini A. V., Knachel H. C., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2324–2327.
 34. Sham I. H. T., Patrick B. O., Ahsen B., Ahsen S., Willner H., Thompson R. C., Aubke F., *Solid State Sci.*, **2002**, *4*, 1457–1463.
 35. Tornieporth-Oetting I.C., Klapötke T. M., Behrens U., White P. S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2055–2058.
 36. Chen S. J., Behrens U., Olbrich F., Mews H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1725–1728.
 37. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
 38. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. Revés M., Echeverría J., Cremades E., Alvarez S., *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.
 39. Bode H., Clausen H., *Z. anorg. Chem.*, **1952**, *20*, 268.
 40. Winkwitz R., Koch M., Nowicki J., Borrmann H.: *Z. anorg. allg. Chem.*, **1990**, *590*, 93–102.
 41. Gillespie B. R. J., Kent J. P., Sawyer J.F.: *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 655–657.
 42. Schröter M., Lork E., Mews R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1609–1614.
 43. H. Binas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1967**, *352*, 271.
 44. Jochims J. C., Abu-El-Halawa R., Zsolnai L., Huttner G.: *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 1161–1177.
 45. Klapötke T. M., Nöth H., Schütt T., Sutter M., Warchhold M.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1582–1588.
 46. Hausen H. D., Schwarz W., Rajca G. Weidlein J.: *Z. Naturforsch.*, **1986**, *41b*, 1223–1229.
 47. Patton R. L., Raymond K. N.: *Inorganic Chemistry*, **1969**, *8*, 2426–2431.
 48. Bellard S., Rivera A. V., Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 1034–1035.
 49. Apblett A., Chivers T., Richardson J. F.: *Can. J. Chem.*, **1986**, *64*, 849.

-
50. Jandera P.: Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů Díl B - Molekulová spektroskopie v organické analýze, Univerzita Pardubice, Pardubice **2011**.
 51. Roentgen W. C.: *Nature* **1896**, *53*, 274.
 52. Kratochvíl B., Hušák M., Brynda J., Sedláček J.: *Chem. Listy*, **2008**, *102*, 889.
 53. www.sigmaaldrich.com
 54. <https://cz.vwr.com>
 55. Bareš J., Novák P., Nádvorník M., Lébl T., Jambor R., Císařová I., Růžička A., Holeček J.: *Organometallics*, **2004**, *23*, 2967–2972.
 56. www.solventpurification.com
 57. www.linde-gas.cz
 58. Altomare A., Cascarone G., Giacobozzo C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M.: *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, *27*, 1045–1050.
 59. Sheldrick G. M.: *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **2008**.
 60. Coppens P.: *Crystallographic Computing* (Eds.: Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P.), Munksgaard, Copenhagen, **1970**, 255–270.
 61. Sheldrick G. M.: *Acta Cryst A.*, **2015**, *A71*, 3–8.
 62. Ishley J. N., Knachel H. C., *Inorganic Chemistry*, **1975**, *Vol. 14*, 2558–2560.
 63. Kessler J. E., Knight C. T. C., Merbach A. E., *Inorg. Chimica Acta*, **1986**, *115*, 75–83.
 64. Gates P. N., McLauchlan E. J., Mooney E. F.: *Spectrochim. Acta*. **1965**, *21*, 1445.
 65. Wrackmeyer B.: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1988**, *20*, 61.
 66. Bruker Almanac 2011, ISBN-13 978-3-929431-25-4.
 67. Frankel M., Patai S., Zikha A., Farkes R., Rappoport Z.: *Organic Compound Identification*, Hebrew University of Jerusalem, Israel, Florida **1967**.
 68. Liu Z., Ma Q., Liu Y., Wang Q.: *Org. Letters* , **2014**, *16*, 236–239.
 69. Alvarez S., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 8617–8636.
 70. Hobza P., Famfrlík J.: ústní sdělení (**2017**).