

Anorganické polymery

RNDr. Milan Alberti, CSc.

Hranice mezi organickou a anorganickou chemií

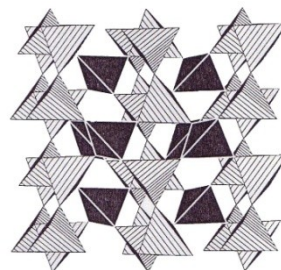
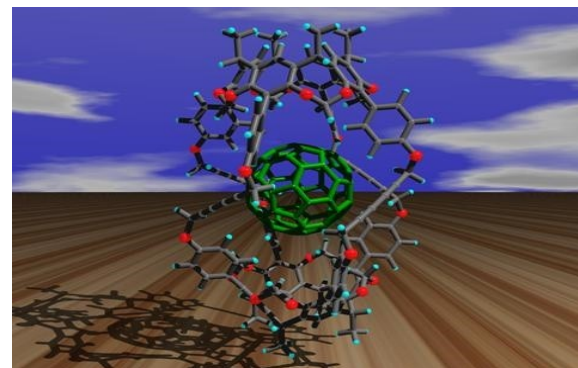
Sloučeniny s vazbou P-N

Nitridy fosforu

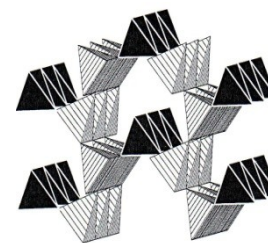
- nejjednodušší $(PN)_n$ (přímou syntézou z prvků za katalýzy wolframovým vláknem (800 – 1000 °C), nebo pomocí elektrického výboje).
- astromolekula měsíce - první molekula obsahující fosfor, která byla nalezena v mezihvězdných mračcích
- stabilní sloučenina

P_3N_5 (nitrid fosforečný)

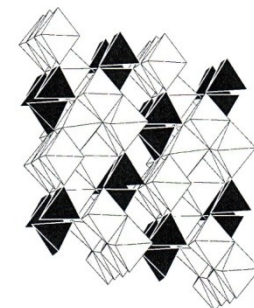
- pevná, krystalická či amorfní látka
- nehydrolyzuje vzdušnou vlhkostí
- nerozpustná ve všech běžných rozpouštědlech
- odolává horkým kyselinám i zásaditým roztokům
- v neoxidujícím prostředí a za normálního tlaku stabilní do 800 °C



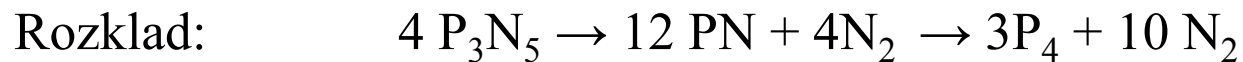
α - P_3N_5



β - P_3N_5



δ - P_3N_5



Příprava:

- poprvé připraven reakcí hexachloro-*cyklo*-trifosfazenu s chloridem amonným (500 – 800 °C): $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{P}_3\text{N}_5 + 8\text{HCl}$

- ~ 500 °C krystalická modifikace
- ~ 800 °C amorfní produkt

- krystalický $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ - termická kondenzace jodidu tetraamidofosfonia $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{I}$, 850 °C

- reakce plynného amoniaku s $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, 950 °C

- amorfní připravena reakcí chloridu fosforitého s amidem, 25 °C:



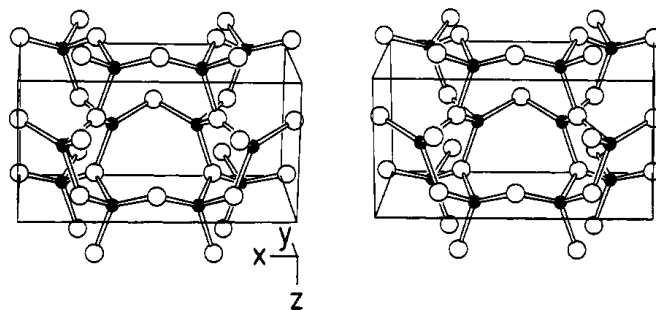
PN(NH) (fosfam, nitrid imid fosforečný)

Příprava:

- reakce chloridu fosforečného s azidem sodným, za vysoké teploty a tlaku, v prostředí benzenu
 - HPN_2 – vznik v podobě mikrotrubiček, dutých koulí, v čtvercovém uspořádání amorfního HPN_2 nebo krystalického $\text{PN}(\text{NH})$
- amonolýza : $\text{P}_3\text{N}_5 + \text{NH}_3 \rightarrow 3\text{PN}(\text{NH})$

$[\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH})_4](\text{NH}_3)$ (nitridický klathrát)

SiPN_3 (nitrid křemičito-fosforečný)



Fosfazeny

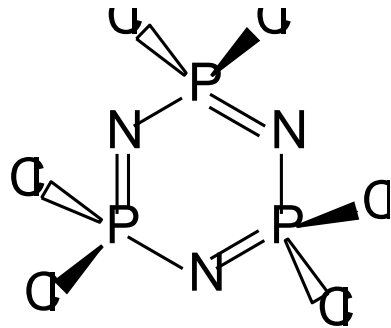
Fosfazeny jsou dusíkofosforečné sloučeniny s pravidelně se opakujícím – P = N – uskupením.

obecný vzorec: $(\text{NPR}_2)_n$

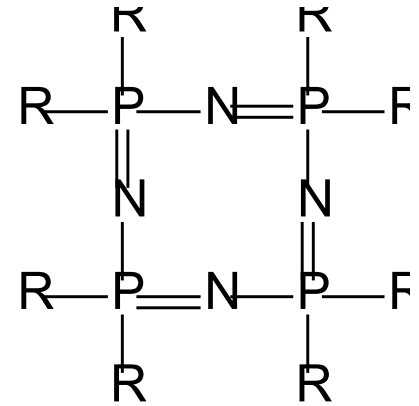
Dělení fosfazenů:

- podle počtu –P = N– jednotek v molekule
 - monofosfazeny ($\text{X}_3\text{P} = \text{NR}$)
 - difosfazeny ($\text{X}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{X}_2$)
 - polyfosfazeny s 2, 3, 4 . . . jednotkami $-\text{X}_2\text{P} = \text{N}-$
 - podle tvaru řetězce PN
 - lineární fosfazeny
 - cyklofosfazeny
- atom X - např. halogeny, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$
• atom R - alkyly nebo aryly

Cyklofosfazeny a polyfosfazeny tvoří skupinu sloučenin od nejjednoduššího cyklického trimeru



a tetrameru



po vyšší oligomery (n= 5, 6, 7) $\left[\text{N}=\text{P} \left(\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} \right) \right]_n$

a vysokomolekulární polymery (n ≈ 1500)

- Různorodost fosfazenů je dána rozdílnými substituenty na atomu fosforu.
- Velká část cyklických trimerů a tetramerů jsou bílé, krystalické látky, které se některými vlastnostmi (např. rozpustností) podobají aromatickým organickým látkám.
- Řada fosfazenů snadno podléhá hydrolýze.

Názvosloví fosfazenů

Několik názvoslovných systémů pro dusíkofosforečné sloučeniny:

1. Fosfazenové označení
2. Fosfonitrilové označení
3. Hydroazo – fosforinové označení
4. Fosfiniminy nebo fosfazo sloučeniny

Nejčastěji užíváno fosfazenové názvosloví.

Obecný vzorec: $(\text{NPR}_2)_n$, R = halogen, organická skupina...

- označení sloučenin s opakující se jednotkou $-\text{P}=\text{N}-$ jako fosfazeny a s jednotkou $-\text{P}-\text{N}-$ jako fosfazany
- cyklické systémy předponu *cyklo* (jako organické sloučeniny)
- stupeň oligomerace - předpona tri-, tetra-, penta-, . . .
- u cyklických derivátů geometrické izomery, *cis-* a *trans-*
- u substituovaných derivátů cyklofosfazenů izomery *ansa-*, *spiro-*, *bino-*..

Struktura halogeno – cyklo - fosfazenů

•Cyklický skelet PN je planární nebo téměř planární (odchylka od planarity roste s atomovou hmotností vázaného halogenu).

Vzorec	Délka vazby P-N (pm)	Délka vazby P-X (pm)	Vazebný úhel N-P-N (°)	Vazebný úhel P-N-P (°)	Struktura skeletu
$(\text{PNF}_2)_3$	156	152	119,4	120,3	planární
$(\text{PNCl}_2)_3$	158	197	118,4	121,4	nepatrně neplanární
$(\text{PNBr}_2)_3$	158	216	118,3	126,8	lehce prohnutý

• schizoaromatické látky – splněny podmínky aromaticity ($4n+2 \pi e^-$, téměř planární molekula), některé vlastnosti odlišné od organických aromátů

• S_E u ORG aromátů, S_N u PNP

• hybridizace atomů ORG aromátu sp^2 , hybridizace atomů P sp^3



Historie a rozvoj chemie fosfazenů

- Největší rozvoj chemie fosfazenů - polovina minulého století, ale sloučeniny fosfazenového typu se objevily již ve století předminulém.
- První anorganické sloučeniny se střídajícími se atomy fosforu a dusíku v cyklu byly objeveny roku 1834 Rossem.
- 1834 němečtí chemici Justus Freiherr Liebig ml. a Friedrich Wöhler – reakce PCl_5 s NH_4Cl - hexachloro-cyklo-trifosfazen $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$
- 1846 Gerhardt – reakce:
$$\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{PCl}_4\text{NH}_2 + \text{HCl}$$
$$\text{PCl}_4\text{NH}_2 \rightarrow \text{NPCl}_2 + 2\text{HCl}$$
- 1848 Laurent - sumární vzorec, reakce $\text{PCl}_5 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NPCl}_2 + 3\text{HCl}$
- Wichelhaus - první pokus zapsat strukturní vzorec chloro-cyklo-fosfazenů (v kruhu jen atomy dusíku- chybně)
- Stokes - amonolýza chloridu fosforečného $\text{PCl}_5 \rightarrow$ řada chloro-cyklo-fosfazenů $(\text{NPCl}_2)_n$, $n = 3 - 7$, strukturní vzorce
- 1939 Keteleer a de Vries potvrzena cyklická struktura (RTG)

- další rozvoj – příprava substitučních derivátů, možnosti praktických aplikací

Mechanismus syntézy fosfazenů

- Vznik lineárních a cyklických chlorofosfazenů dle mechanismu M. Goehringové a W. Lehra jsou různé fáze jedné reakce.

Obecná rovnice vzniku fosfazenů : chlorid fosforečný PCl_5 reaguje s chloridem amonným NH_4Cl za vzniku směsi chlorofosfazenů a chlorovodíku HCl



Z reakce vyplynulo:

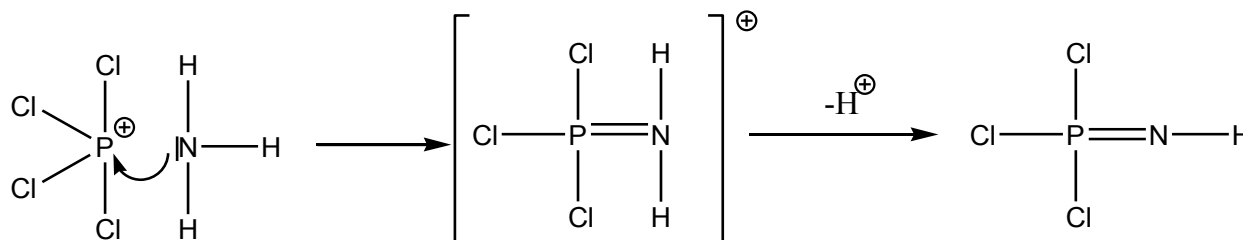
- Při reakci PCl_5 s NH_4Cl vznikají kromě cyklických sloučenin i lineární fosfazený s iontovou strukturou.
- Zahříváním iontových lineárních fosfazenů v *sym*-TCE za přítomnosti NH_4Cl vznikají cyklické formy chlorofosfazenů.
- Při použití přebytku NH_4Cl jsou hlavními produkty reakce cyklické fosfazený. Při nadbytku PCl_5 jsou hlavními produkty reakce lineární formy fosfazenů.
- Při reakci za teploty $200\text{ }^\circ\text{C} - 280\text{ }^\circ\text{C}$ reaguje PCl_5 v pevné fázi s cyklickými chlorofosfazený za vzniku lineárních produktů.
- Podíl cyklické a lineární formy je ovlivněn i koncentrací výchozí reakční směsi. Nízké koncentrace výchozích látek podporují tvorbu cyklických forem, koncentrovanější roztoky nebo taveniny podporují tvorbu lineárních řetězců.

Mechanismus syntézy chlorofosfazenů:

- 1) Vznik monofosfazenu
- 2) Lineární polymerace monofosfazenu
- 3) Cyklizace

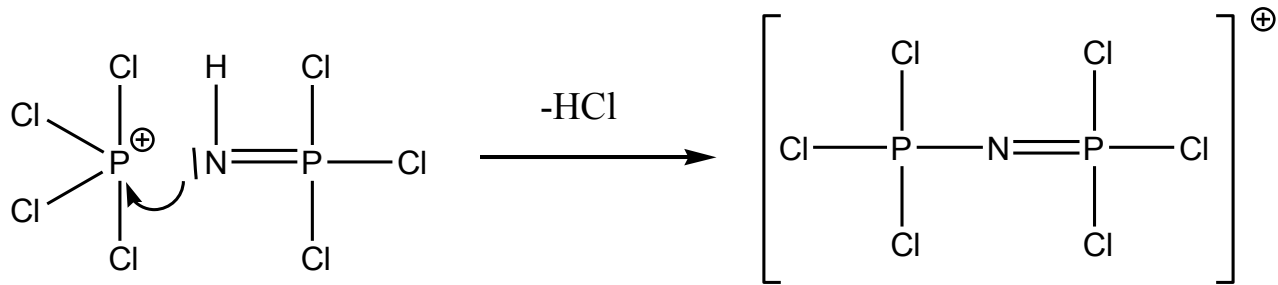
Ad 1) Vznik monofosfazenu:

- Monofosfazen vznikají reakcí PCl_5 (v rozpouštědle v ionizované formě $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$) s NH_4Cl (donor NH_3).
- Prvním krokem je nukleofilní atak amoniaku na atom fosforu v kationtu $[\text{PCl}_4]^+$. Monofosfazen pak vzniká uvolněním protonu ze vzniklého meziprojektu.

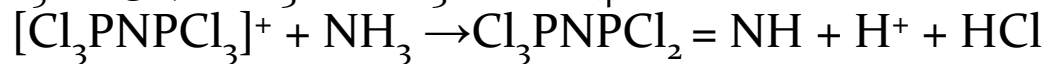


Ad 2) Lineární polymerace monofosfazenu:

- Volný elektronový pár atomu dusíku v monofosfazenu Cl_3PNH je terčem nového nukleofilního ataku, přičemž dochází k prodlužování řetězce.



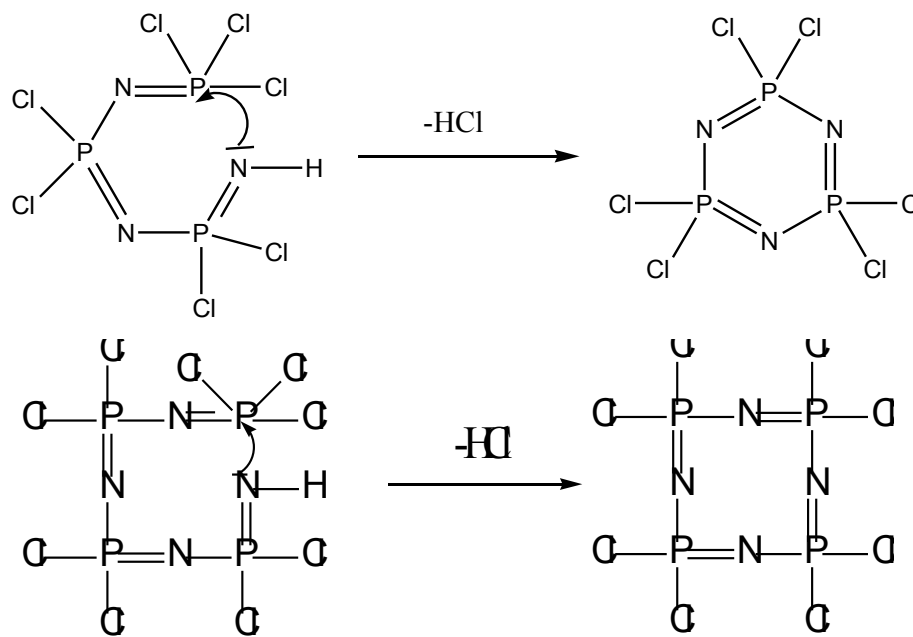
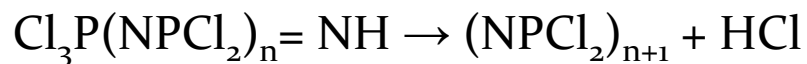
- Při poklesu koncentrace PCl_5 reaguje $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+$ s NH_4Cl .



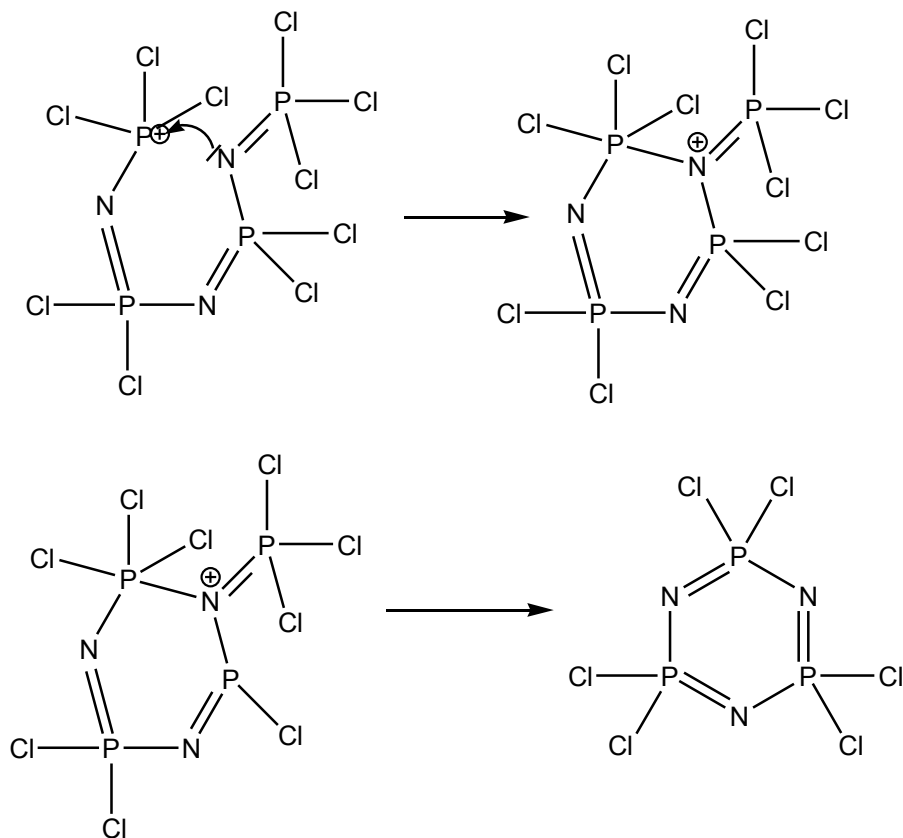
- V reakční směsi může docházet i k různým kombinacím produktů jednotlivých fází.
- S rostoucí délkou fosfazenového řetězce roste rozpustnost fosfazenů.

Ad 3) Cyklizace:

- Cyklizace lineárních sloučenin probíhá reakcí terminálních skupin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ a $=\text{NH}$ lineárních řetězců za současného odštěpení HCl .



•Emsleyho a Udyho reakce je totožná v první i druhé fázi s mechanismem reakce podle Goehringové. V třetí fázi však předpokládají, že k cyklizaci dochází díky intramolekulárnímu ataku terminální skupiny $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ lineárního řetězce na volný elektronový pár posledního dusíkového atomu na druhém konci řetězce. Vznikající cyklus je tedy o jednotku menší než lineární řetězec.

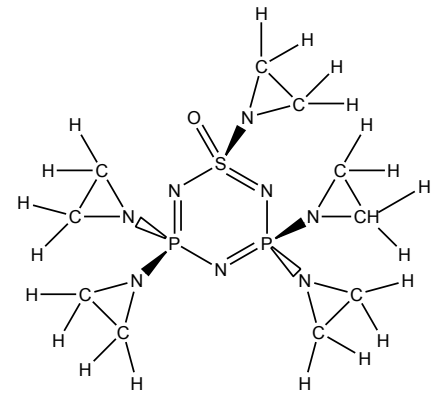
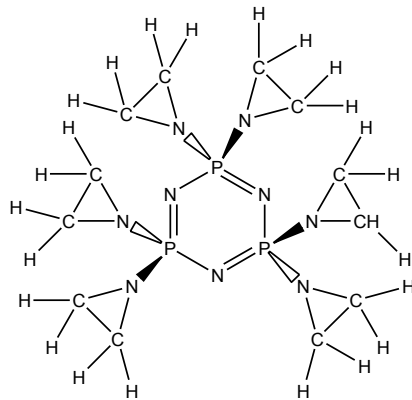
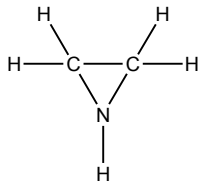


Využití fosfazenů a jejich derivátů v praxi

Fosfazen v medicíně

Fosfazen s kancerostatickými účinky

- 1976 J. F. Labarre – výzkum kancerogenních aktivit derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu a oktachloro-cyklo-tetrafosfazenu s cyklickými aminy
- nejlepší výsledky - aziridinylové deriváty příslušných fosfazenů
- nejnámějšími deriváty s kancerostatickými účinky - cyklofosfathiazen tzv. SOAz a hexakis(aziridinyl)-cyklo-trifosfazen kódovacím tzv. Myko63
 - otevření aziridinylového cyklu → kovalentní vazbou na ribózovou část DNA → zabránění replikaci a vzniku tumorů
 - testy na mutagenitu a teratogenitu - myši, psi, opice a SOAz i na lidských pacientech - nežádoucí kumulace v kostní dřeni



Fosfazeny s dalšími lékařskými aplikacemi

- tzv. nosiče léčiv - přenášejí účinnou látku (např. anestetikum) do vzdálených míst od místa aplikace preparátu
 - anestetikum se z fosfazenového řetězce uvolní → působí na organismus
 - „nosič“ v organismu hydrolyzuje na močovinu a fosforečnany

Fosfazeny v zemědělství

- především amidoderiváty fosfazenů - hnojiva nebo inhibitor ureázy čímž prodlužují hnojivý účinek močoviny
- Pesticidy - aziridinylové deriváty fosfazenů např. hexakis(aziridinyloxy)-cyklo-trifosfazen (APHOLATE ~ Myko63) ke sterilizaci hmyzu a drobných hlodavců
- Herbicidy proti plevelům a houbám

Fosfazeny v průmyslu

- příměsi do mazadel, olejů, benzínu, lepidel, nátěrů – delší trvanlivost
- příměsi do plastických hmot, izolátorů a polovodičů
- retardéry hoření textilií

Reakce halogeno – cyklo - trifosfazenů

Reakce:

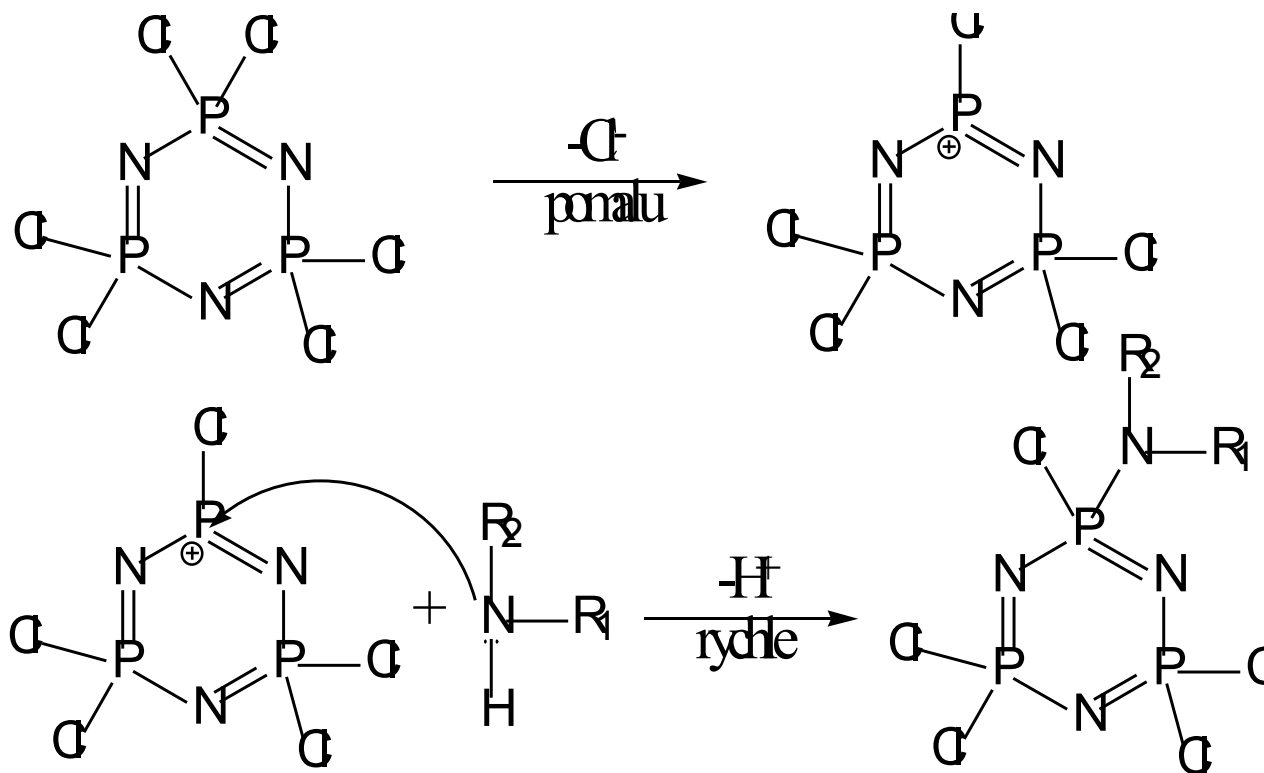
- S_N
- S_E
- komplexotvorné
- kondenzační
- polymerace
- destrukce kruhu

Substituční reakce (C. W. Allen)

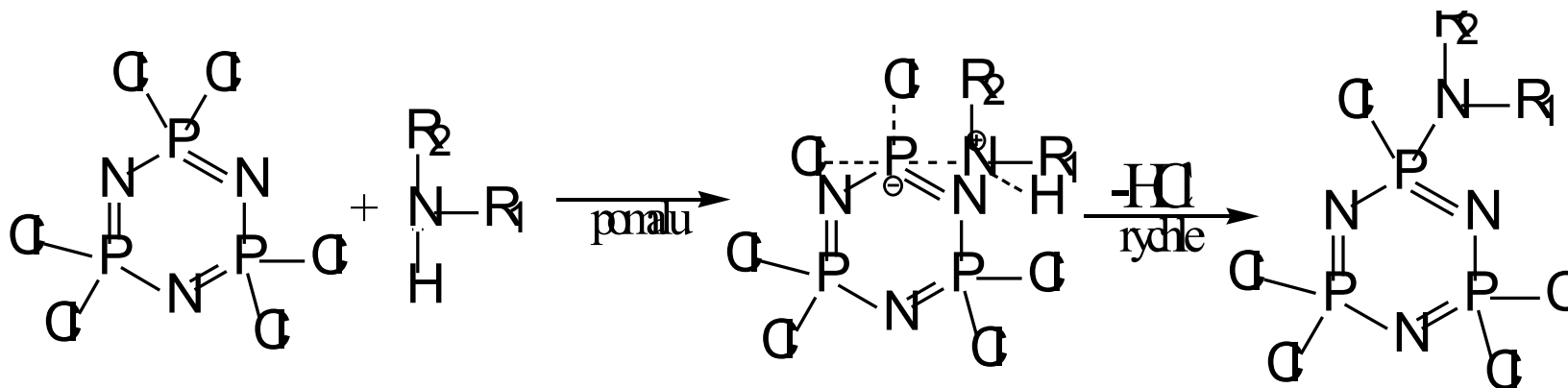
- vliv halogenu – pevnost vazby P-X (energie klesá P-F > P-Cl > P-Br)...rychlost substituce
- vliv stechiometrického poměru reaktantů
- rychlost substituce klesá s rostoucím počtem nahrazených atomů X
- stericky objemné substituenty v halogeno–cyklo-trifosfazenech dirigují substituci do negeminálních poloh
- vznik přednostně trans – izomerů
- vliv rozpouštědla(regioselektivita i stereoselektivita)
- vliv substituentu (+M efekt – negeminální substituce, -I efekt – geminální substituce)

S_N halogeno-cyklo-trifosfazenů

- nukleofil napadá atom P za současné substituce atomu X
- mechanismus:
 - S_{N1} – disociativní (D) – 1. krokem je odtržení atomu halogenu, P koordinační číslo 4, rychlost určující krok je odtržení atomu X



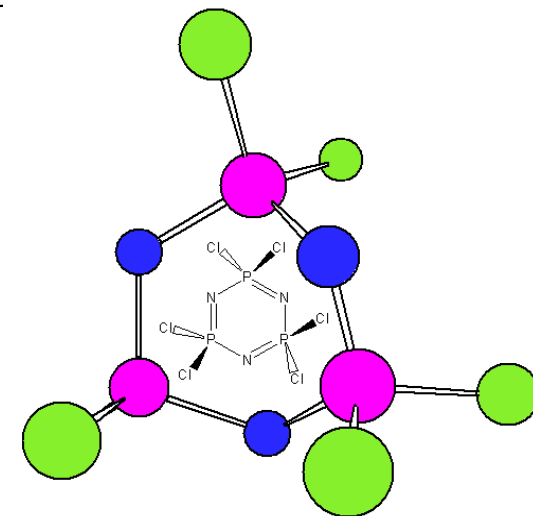
- S_{N2} – asociativní (A) – 1. krok je adice nukleofilu, tvorba intermediátu, atom P hexakoordinovaný, rychlost určující krok je tvorba intermediátu



- reálný stav leží mezi S_{N1} a S_{N2} (blíže k S_{N2})

$P_3N_3Cl_6$ (hexachloro-cyklo-trifosfazen)

- bílá krystalická látka
- $T_t = 113 - 114 \text{ } ^\circ\text{C}$,
- sublimuje při $40 - 60 \text{ } ^\circ\text{C}$
- rozpustný v nepolárních, málo polárních rozpouštědlech

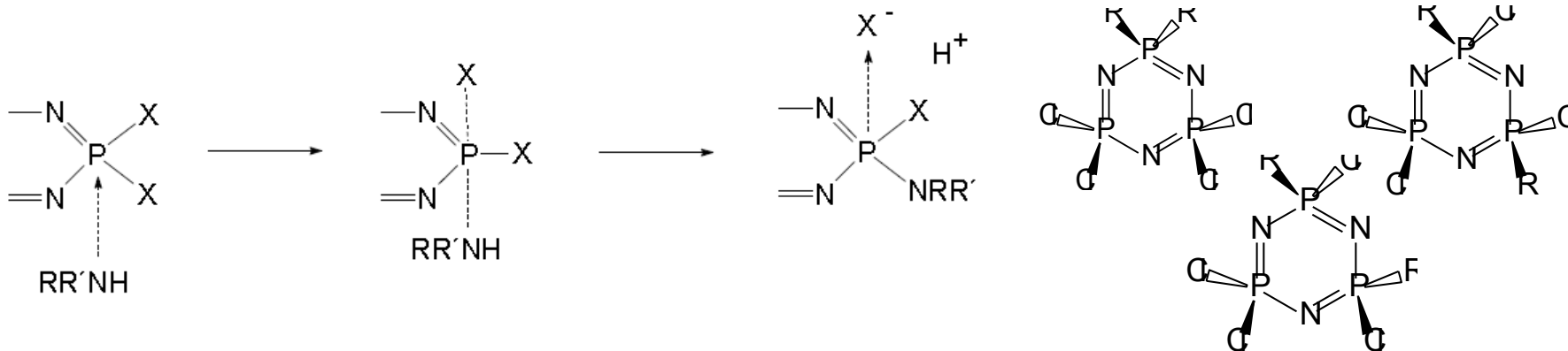


• příprava (Emsley, Udy):

- do roztoku PCl_3 v sym TCE zaváděn $Cl_{2(g)}$ a NH_4Cl , katalýza $POCl_3$
- doba reakce 6 – 7 hodin
- čištění rekrystalizací

• příprava (1834, J. F. Liebig, F. Wöhler): $n PCl_5 + n NH_4Cl \rightarrow (PNCl_2)_n + 4n HCl$

- vznik cyklických i lineárních fosfazenů

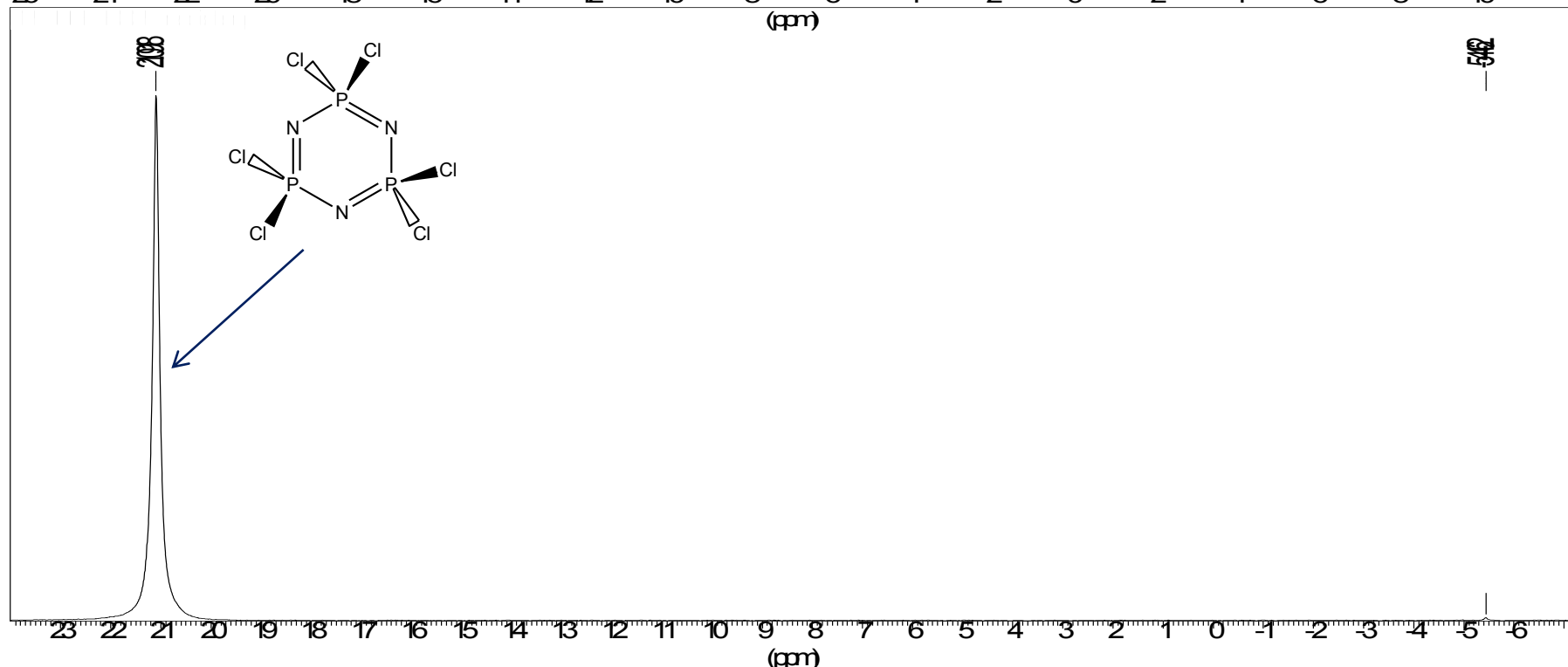
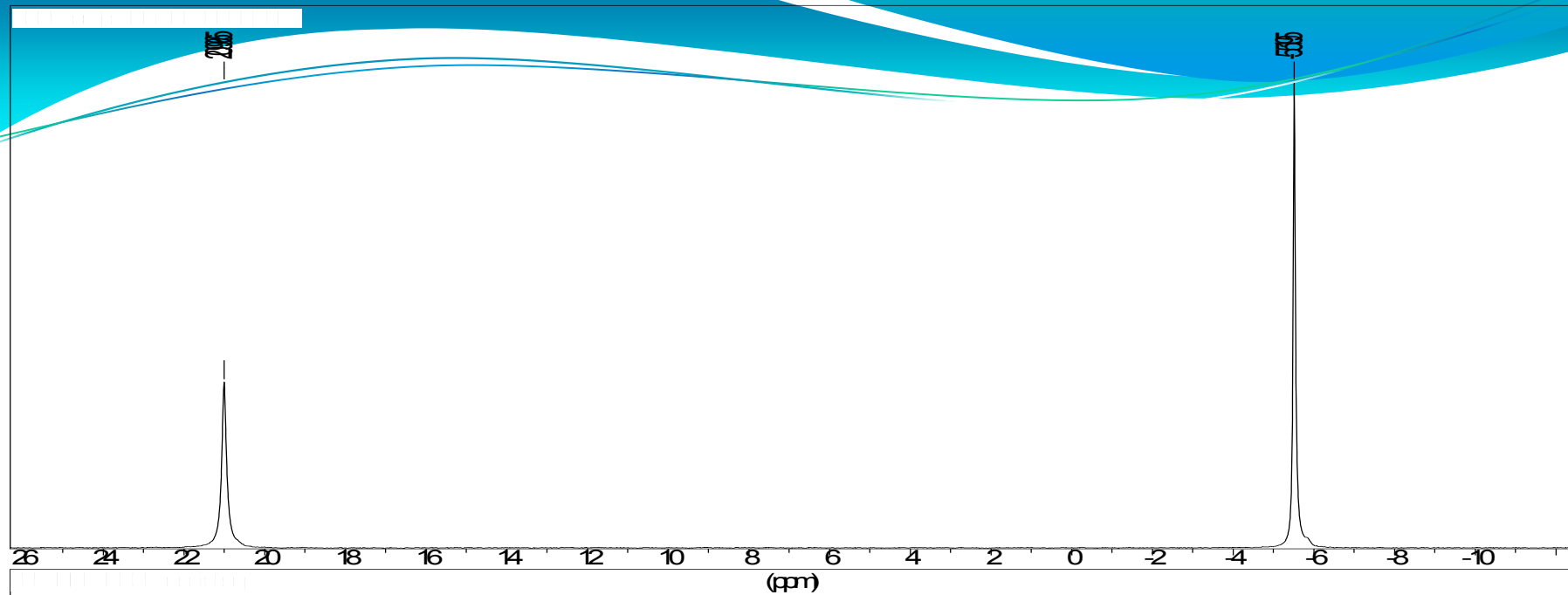


čištění:

- produktem reakce $n \text{ PCl}_5 + n \text{ NH}_4\text{Cl} \rightarrow (\text{PNCl}_2)_n + 4n \text{ HCl}$ je směs lineárních a cyklických chlorofosfazenů s významným zastoupením cyklického trimeru a tetrameru
- cyklický trimer čistíme od zbytků tetrameru vakuovou sublimací při 50 °C
- Allcock cyklický trimer čistil rekrystalizací z n-heptanu při 75 °C a přidavku aktivního uhlí jako sorbentu
- Colclough a Gee použili k čištění dvě rekrystalizace pod zpětným chladičem, dále směs zahřivali s BaO a redestilovali přes P₄O₁₀, posledním krokem byla sublimace při 50°C

skladování:

- v zatavených evakuovaných ampulích nebo v inerní atmosféře dusíku



Hydrolyza:

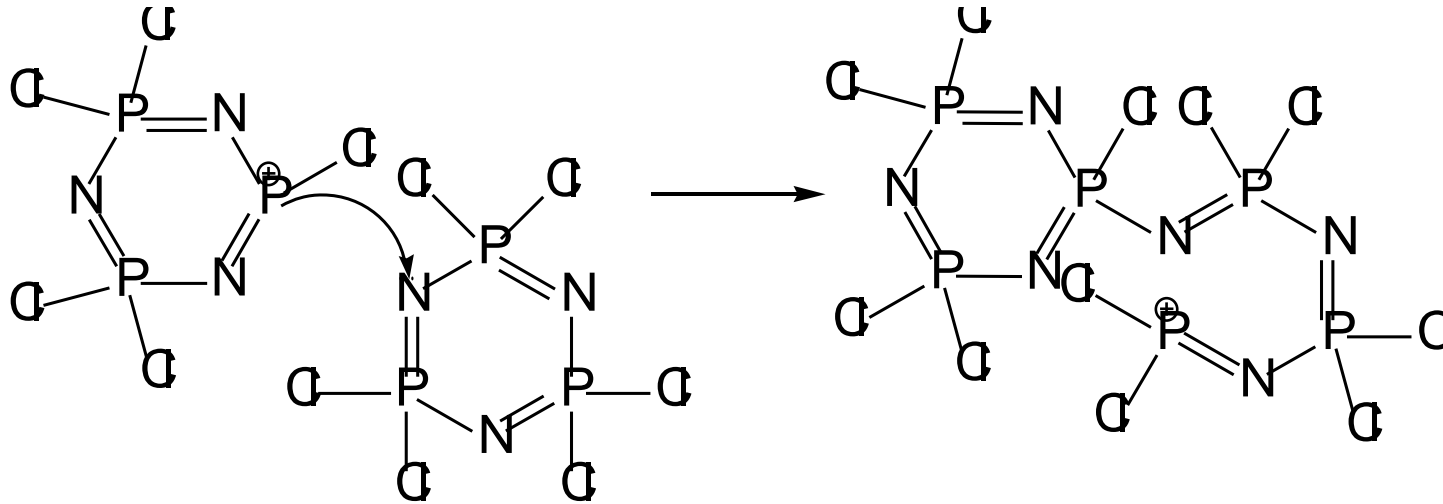
- štěpení vazeb P-Cl i skeletárních P-N
- rozsah ovlivňuje množství vody:
 - nadbytek H_2O – totální hydrolyza
 - řízené množství H_2O – štěpení P-Cl, vznik imidických můstků

Polymerizace fosfazenů

Fosfazený s polymerním řetězcem je možné připravit různými cestami. Nejpoužívanější je nukleofilní substituce atomů chloru řetězců vzniklých termickou polymerizací hexachloro-cyklo-trifosfazenu. *Přímá termická polymerizace* plně substituovaného cyklického fosfazenu není možná. Ostatní metody přípravy poly(organo)fosfazenů jsou založeny zejména na polykondenzačních reakcích látek se snadno odstupujícími skupinami.

Termická polymerizace $(\text{NPCl}_2)_3$

- Zahřívání čistého $(\text{NPCl}_2)_3$ v evakuované nádobě na teplotu 240 – 250 °C několik hodin za stálého míchání.
- Při teplotách nad 350 °C začíná směs depolymerizovat.
- Velké nároky jsou na čistotu výchozích látek i chemického skla.
- Iontový mechanismus
 - 1964 Allcock a Best - vodivost taveniny $(\text{NPCl}_2)_3$ od 203 °C prudce vzrůstá ~ polymerizační teplota
 - polymerizace je iniciována odštěpením Cl^- → vznik fosfazenového kationtu s kladným nábojem na fosforu, tento kation atakuje volný elektronový pár na dusíku další molekuly trimeru



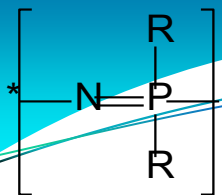
Termická polymerizace (Allcock):

- Radikálový mechanismus je díky rozdílu elektronegativit atomů fosforu a chloru nepravděpodobný.
- Nejpravděpodobnější je iniciace odštěpením atomu chloru z cyklofosfazenu - zvýšení vodivosti při teplotě polymerizace.
- Mezi polymerizací a depolymerizací na cyklofosfazeny je dynamická rovnováha.

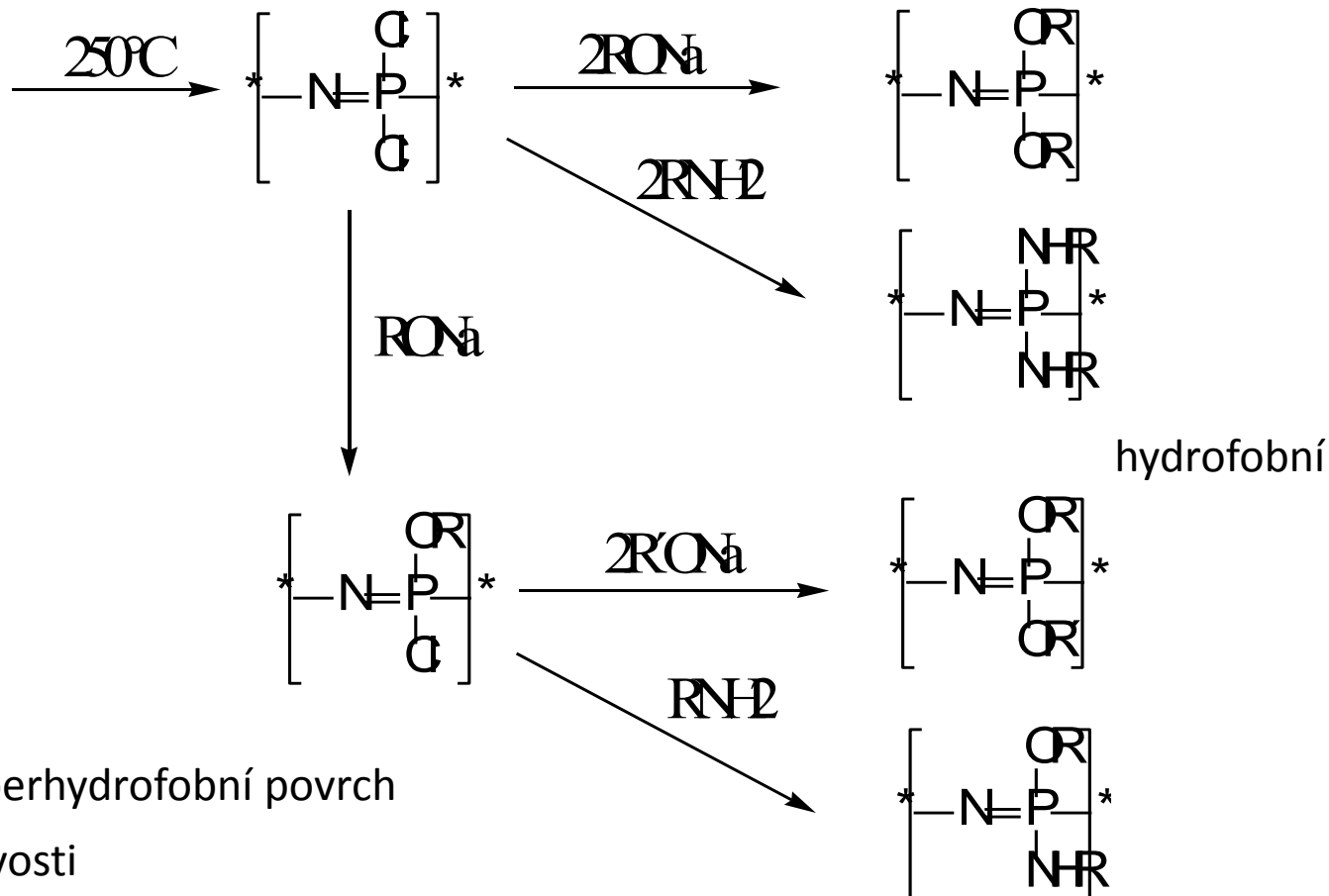
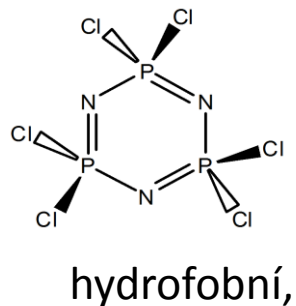
Plazmochemická polymerizace $(\text{NPCI}_2)_3$

- Vysoká energie dodávaná do systému umožňuje řadu reakcí – určení reakčních mechanismů není možné.
- Osada, Bell a Shen – 1. plazmochemická polymerace polymethylmethakrylát
- při *plazmové polymerizaci se látky vznikající účinky plazmatu v plynné fázi deponují*
- na substrátu umístěném ve výboji nebo v jeho blízkosti.
- 1980 Osada a kol. – 1. plazmochemická polymerace $(\text{NPCI}_2)_3$
- Užití - zvýšení hydrofobicity povrchu textilních materiálů

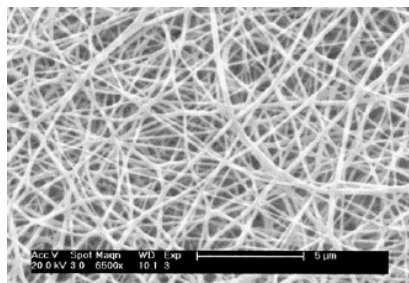
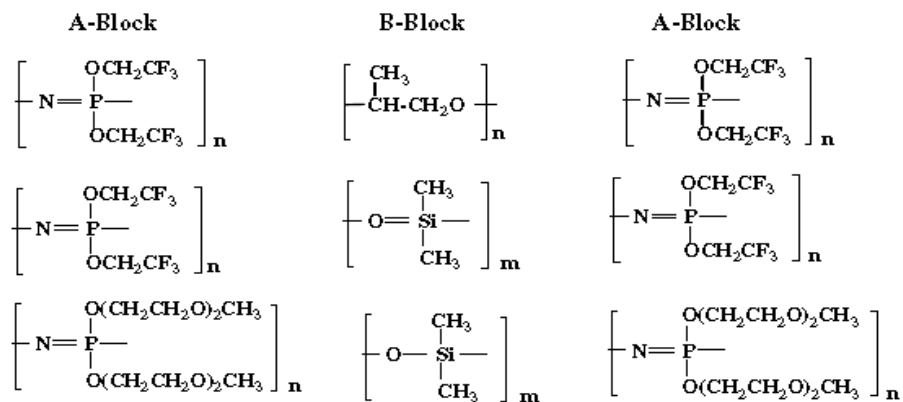
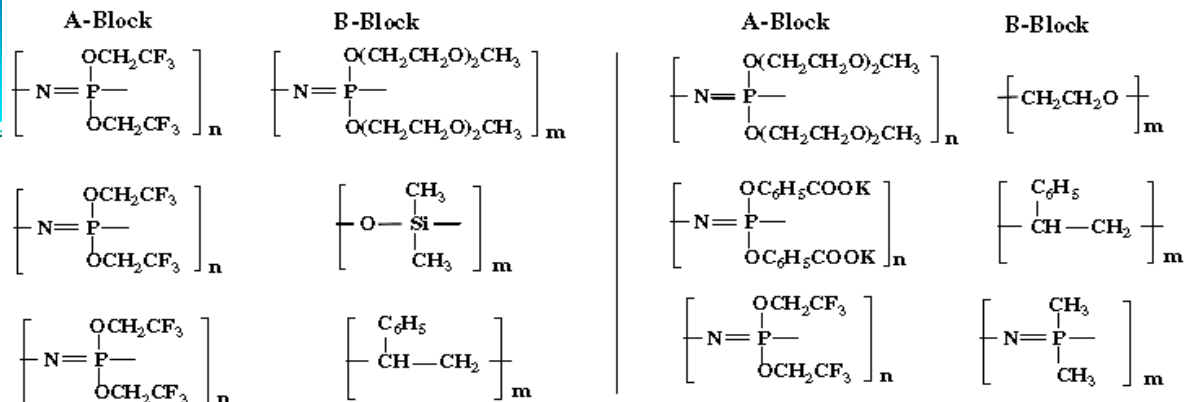
- Polymerizace v plazmatu probíhá ve srovnání s termickou odlišně.
- Kromě polymeru a cyklických oligomerů vzniká řada dalších látek, které se Klein a Fišnarová pokoušeli identifikovat pomocí IR a ^{31}P -NMR spektroskopie.
- Klein - směs tvořena především cyklickým trimerem a tetramerem, na něž jsou napojeny lineární fosfazenové řetězce, a rozvětvenými řetězci fosfazenů.



R – organokřemičité-, fluorované organo- skupinyhydrofobní materiály



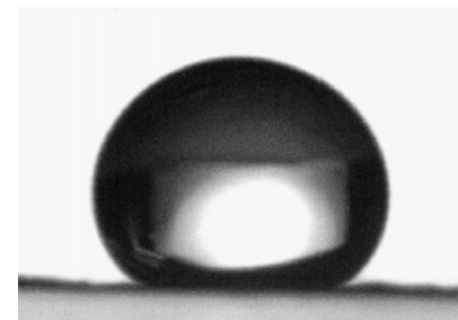
- elektrospinning – superhydrofobní povrch
- kontaktní úhel smáčivosti
- skupina trifluorethoxy-



Electrospun $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$ Fibers



Spun Cast Flat Film : WCA 104°



Electrospun Film : WCA 155°

hydrofobní makromolekuly HCCP s trifluorethoxy skupinou

Smáčení pevného povrchu

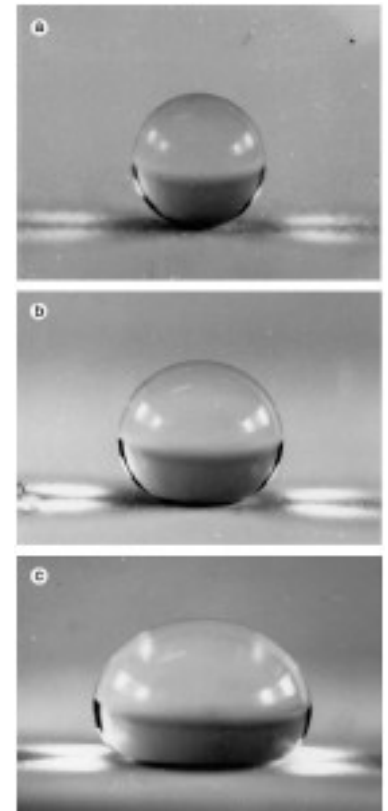
- kontaktní úhel



- čím větší kontaktní úhel, tím větší hydrofobicita povrchu

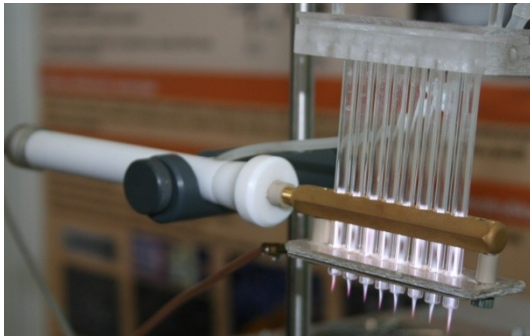
kontaktní úhel	typ povrchu
$< 90^\circ$	hydrofilní povrch
90° - 120°	hydrofobní povrch
120° - 150°	superhydrofobní povrch
150° - 180°	ultrahydrofobní povrch

- při 150° se voda přestává ‚zachytávat‘ na povrchu
- při 160° jsem 2-3% povrchu kapky v kontaktu s povrchem

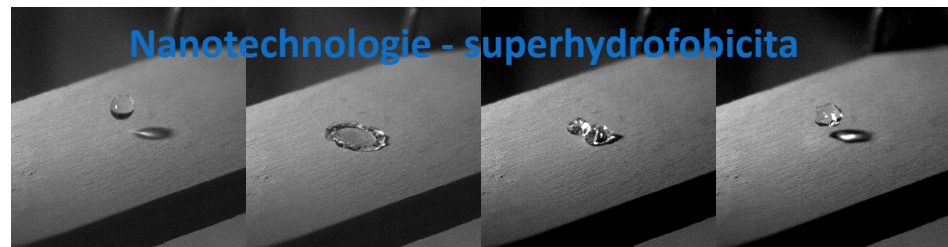


System univerzálních plazmových trysek – „plazmová tužka“

- Vysokotlaký stejnosměrný nízkofrekvenční nebo vysokofrekvenční výboj uvnitř dutiny elektrody, kudy teče pracovní médium.
- Na ústí je médium el. výbojem aktivováno a vzniklé plazma tryská z dutiny do vnějšího prostředí.
- Reakční systémy:
 - plazma–plyn–kapalina
 - plazma–plyn–kapalina–předmět



Plazmová tužka a multitryskový systém.



- syntézy nebo modifikace chemických látek (objemové nebo povrchové účinky, kapalina, sytké částice ...), iniciace a modifikace polyreakcí, změny povrchové energie (superhydrofobicitá, superhydrofilitá, zvyšování adheze spojů při lepení, laků k podkladu...), čištění povrchů, relaxace a zlepšování elasticity u tenkých vrstev ...

Nanospider (TUL, Elmarco)

- Výroba nanovláken z vodou rozpustných polymerů, z polymerů ředitelných rozpouštědly, z meltů (tavenin polymerů).
- Vhodné pro výrobu organických a anorganických vláken.
- Princip zvlákňování v silném el. poli
- Vlákno malého průměru, o vhodném povrchu a plošné hmotnosti
 - Extrémní filtrace
 - Tkáňové inženýrství
 - Léčení popálenin
 - Ochranné oděvy
 - Chemická katalýza



- Možné modifikace:
 - parametry roztoku (vodivost, teplota, povrchové napětí, atd.)
 - parametry okolního prostředí (teplota, vlhkost, atd.)
 - základní parametry materiálu (povrchový elektrický odpor, atd.)
 - parametry zařízení (napětí, vzdálenost elektrod, atd.)