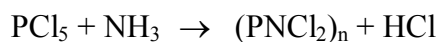
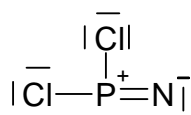


## 9. 9 Sloučeniny s vazbou P-N

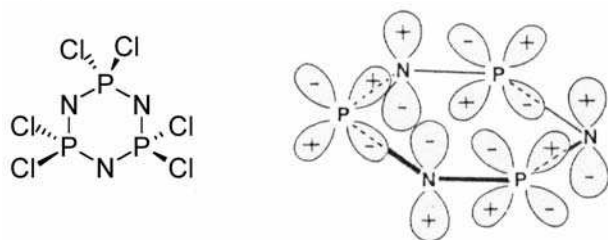
Podobným způsobem jako hydrolyza probíhá i amonolýza  $\text{PCl}_5$ , která vede k polymerním sloučeninám



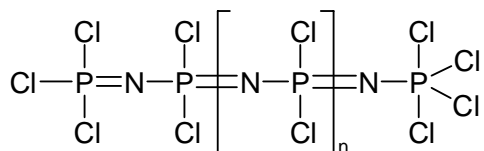
obsahujícím opakující se základní jednotku s nukleofilním ( $\text{N}^-$ ) a elektrofilním centrem ( $\text{P}^+$ ):



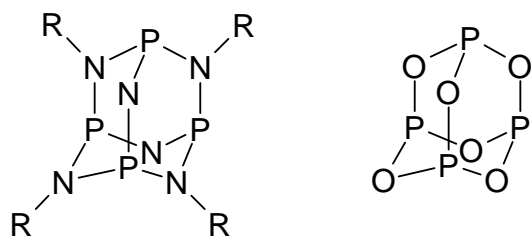
Spojováním těchto jednotek donor-akceptorovou interakcí vznikají cyklické **fosfazen** (halogenid-nitridy fosforečné) obecného vzorce  $(\text{PNCl}_2)_n$  kde  $n = 3 - 8$ . Jako příklad fosfazenů může sloužit trimerní *cyklo*-fosfazen, molekula strukturně blízká kyselině *cyklo*-trifosforečné, s šestičlennými přísně rovinnými kruhy, s následujícími strukturními daty:  $d(\text{P-N}) = 161 \text{ pm}$ ,  $d(\text{P-Cl}) = 197 \text{ pm}$ , úhly  $\text{N-P-N}$  a  $\text{P-N-P} = 120^\circ$ ,  $\text{Cl-P-Cl} = 102^\circ$ . Uvedená data naznačují, že se vazeb zúčastňují orbitály  $sp^2$  (N) a  $sp^3$  (P) a že tedy násobné vazby  $\text{P=N}$  mají charakter<sup>22</sup>  $p_\pi-d_\pi$ :



Dlouhodobým zahříváním cyklických fosfazenů dochází k otevření kruhů a ke vzniku vysokomolekulárních řetězců, připomínajících svými mechanickými vlastnostmi kaučuk:



Kromě fosfazenů existuje celá řada jiných sloučenin s vazbou P-N, ke kterým dojdeme myšlenou záměnou atomu kyslíku ve vazbě P-O za skupiny N-R (R je H nebo alkyl). Takto odvozené sloučeniny kupř. vzorce  $\text{P}_4(\text{NR})_6$  (*cyklo*-tetrafosfazan) jsou isostrukturní s jinými oxosloučeninami fosforu



<sup>22</sup> Výklad vazebných poměrů v molekulách  $(\text{PNCl}_2)_n$  není ve skutečnosti tak jednoduchý, zejména pokud jde o násobnou vazbu a aromatický charakter. K jejich popisu byly navrženy nejméně dva modely zahrnující jak různé pohledy na interakci  $p_\pi-d_\pi$ , tak i delokalizovanou třířadovou vazbu P-N-P.