

SOUHRN

Výsledky mé práce sice nepodaly explicitní vysvětlení příčin anomálie pozorované Mazáčem a Kotoučovou^{ia-c} při štěpení PNPDP v micelárních roztocích 3-substituovaných pyridiniových ketoximů, poskytly však celou řadu nepřímých důkazů podporujících hypotézu, že za tuto anomálii jsou odpovědné pentavalentní sloučeniny fosforu přechodně existující v reakčních směsích jako intermediáty:

1. Pentavalentní sloučeniny fosforu vznikající jako intermediáty při transformacích fosfátů jsou natolik stabilní, že je lze zachytit pomocí ^{31}P NMR ve spektrech reakčních směsí. Tyto částice byly pozorovány při hydrolýze fosforylovaných oximů. Dále byl v případě hydrolýzy PNPDP účinkem 1-methyl-3-[1-(hydroxyimino)tridecyl]pyridinium-chloridu zachycen intermediát transformace PNPDP na fosforylovaný oxim. Lze tedy konstatovat, že životnost pentavalentních intermediátů v reakční směsi je dostatečně dlouhá na to, aby se jejich přítomnost mohla projevit v UV spektru, pokud budou mít dostatečně vysoký molární absorpční koeficient.
2. Z porovnání ^{31}P NMR spekter získaných při hydrolýze PNPDP v přítomnosti 4-substituovaných pyridiniových oximů a 3-substituovaných pyridiniových oximů vyplývá, že průběh všech studovaných reakcí je velmi podobný. Lze tedy předpokládat, že i v případě hydrolýzy PNPDP katalyzované 3-substituovanými ketoximy se budou v reakční směsi vyskytovat intermediáty analogické těm, které se mi podařilo syntetizovat a prokázat v případě hydrolýz účinkem 4-substituovaných pyridiniových ketoximů.
3. Je velmi pravděpodobné, že jediný rozdíl mezi hydrolýzou PNPDP katalyzovanou 3- a 4-substituovanými pyridiniovými ketoximy spočívá v hodnotách molárních absorpčních koeficientů pentavalentních intermediátů.

Na základě výsledků provedených kinetických experimentů s přihlédnutím k výše uvedeným předpokladům považuji za velmi pravděpodobné, že v případě hydrolýzy PNPDP účinkem 1-dodecyl-3-[1-(hydroxyimino)ethyl]pyridinium-chloridu je anomálie způsobena intermediátem vznikajícím při transformaci fosforylovaného oximu na difenyl-fosfát a v případě hydrolýzy PNPDP isomem 1-methyl-3-[1-(hydroxyimino)tridecyl]pyridinium-chloridem se jedná o důsledek přítomnosti intermediátu vznikajícího při transformaci PNPDP na fosforylovaný oxim. Uvedený předpoklad je v souladu s kinetickými křivkami získanými UV-VIS spektroskopii. V případě hydrolýzy PNPDP účinkem 1-methyl-3-[1-(hydroxyimino)tridecyl]pyridinium-bromidu lze anomálii pozorovat okamžitě po zahájení reakce, zatímco v případě hydrolýzy PNPDP účinkem 1-dodecyl-3-[1-(hydroxyimino)ethyl]pyridinium-bromidu má anomálie "zpoždění".

Název diplomové práce: Studium hydrolýzy PNPDP účinkem kvarterních pyridiniových ketoximů pomocí ^{31}P NMR
Studijní obor: Technologie organických látek
Diplomant: Robert Rodling
Vedoucí práce: Doc. Ing. F. Hampl, CSc.

Práce byla odevzdána dne 10. května 2002