

Krystyna Brandt, Katarzyna Placha, Iwona Porwolik, Teobald Kupka\*, Anna Olejnik

Centrum Chemii Polimerów PAN, 41-800 Zabrze, ul. Curie Skłodowskiej 34; \*- Centrum Chemii Polimerów PAN, 41-800 Zabrze, ul. Curie Skłodowskiej 34 oraz Inst. Chemii U. Śl., Katowice

## WSTĘP

Wprowadzenie ugrupowań heterocyklicznych do szkieletu eterów koronowych uchodzi za jedną z klasycznych modyfikacji tych makrocykli. Na szczególną uwagę zasługuje zastąpienie jednego lub kilku atomów tlenu w polieterowym makrocyklu atomami azotu, prowadzące do powstania tzw. aza-koronandów o interesujących właściwościach kompleksotwórczych.

Cyklofosfazeny  $N_3P_3X_6$  reprezentują klasę funkcyjnych heterocykli, których pierścieni zbudowany jest z występujących na przemian atomów fosforu i azotu. Podstawowy związek w tej klasie - heksachlorocyklotrifosfazen,  $N_3P_3Cl_6$ , (I) zawiera sześć reaktywnych atomów chloru związanych z atomami fosforu (3 grupy  $Pcl_2$ ), które mogą być wykorzystane do różnorodnych przekształceń chemicznych, m. in. do wprowadzenia ugrupowań fosfazenowych, zawierających koordynacyjnie aktywne atomy azotu, do polieterowego szkieletu eterów koronowych.

Na Rys. 1 i 2 pokazano przykładowe widma fosforowe uzyskanych produktów (odsprężone od protonów sekwencją impulsów WALTZ, oraz z uwidocznionymi sprzężeniami z protonami, ułatwiające analizę widm)

## PODSUMOWANIE

Zsyntezowany przez nas Mono-Ansa (oksytetraetylenoksy)- tetrachlorocyklotrifosfazen stanowi nowy reaktywny ligand makrocykliczny, typu PNP-koronandu, zdolny do kompleksowania kationów sodu, srebra oraz diamin alifatycznych, który łatwo może być przekształcony w całą gamę różnorodnych ligandów politopowych, typu bis-koronandów i kryptandów, w szczególności - zawierających chiralne ugrupowania bis- $\beta$ -naftylenowe. Niezwykłą regioselektywność geminalnej substytucji MA bis-arylanami sodowymi oraz alkilenodiaminami można wytłumaczyć jako efekt kontroli supramolekularnej procesu, związanej z tworzeniem się odpowiednich kompleksów przejściowych, których geometria determinuje kierunek reakcji podstawienia atomów chloru w pierścieniu fosfazenowym.

## LITERATURA

1. K. Brandt, J. Drozd, T. Kupka, J. C. van de Grampel, A. Meetsma, *Inorg. Chimica Acta*, in press.
2. K. Brandt, Z. Jedliński, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1672

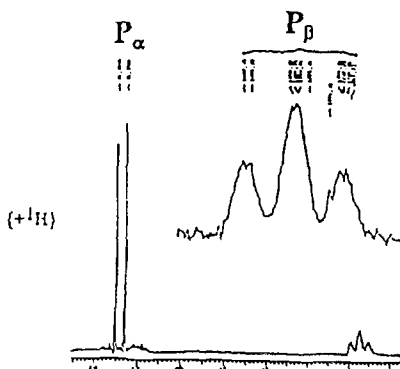
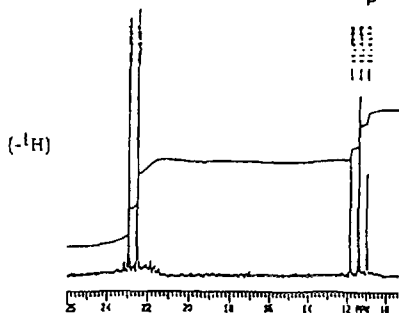
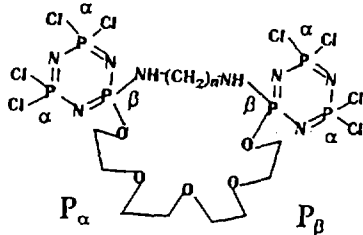


PL9801086

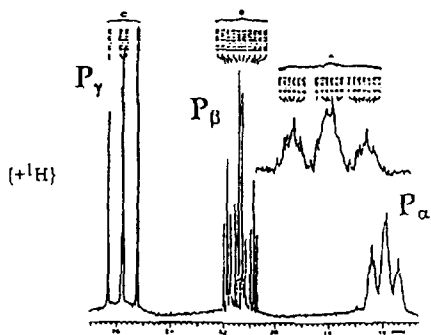
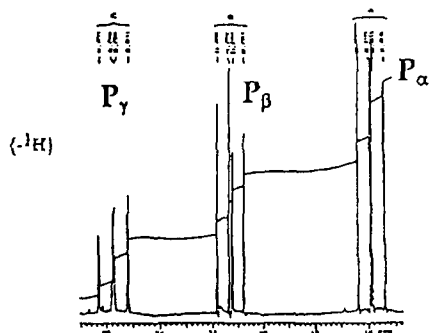
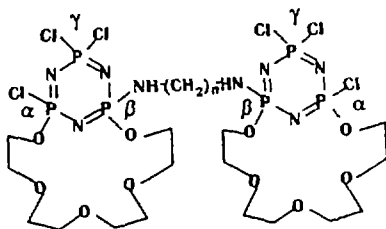
# 31P NMR SPECTRAL EVIDENCE

(via the comparison of the respective proton decoupled  
{-1H} and coupled {+1H} spectra)  
for the structure of CROWNS formed by the stepwise substitution  
of P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> with tetraethylene glycol and alkylenediamines  
(dependence on the order of the addition of dinucleophiles)

DIAMINE FIRST



GLYCOL FIRST



Rys. 1

# $^{31}\text{P}$ NMR SPECTRAL EVIDENCE

(via the comparison of the respective proton decoupled ( $-\text{H}^+$ )  
and coupled ( $+\text{H}^+$ )  $^{31}\text{P}$  NMR spectra)

for the structure of isomeric CHIRAL CROWNS formed by the stepwise  
substitution of  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  with tetraethylene glycol and bis- $\beta$ -naphthol  
(dependence on the order of the addition of dinucleophiles)

BIS- $\beta$ -NAPHTHOL FIRST

GLYCOL FIRST

