

SECCION A : QUIMICA

COMPUESTOS TETRAFOSFORADOS MACROCICLICOS Y PROTECCION DE PUENTE

M. Vidal*, J. T. Grimaldo-Morón**

*LEDSS IV – Université Joseph Fourier
BP 53 X – 38041 Grenoble – Cedex – France

**Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento de Química orgánica
Av. Venezuela S/N Lima-1, Perú

Abstract : The synthesis of macrocyclic tetraphosphorus compounds, constitute the primary objective of this work. The reactivity of these compounds and the study of their complexing ability are also described. In this review is presented an overview of the state of the art of the research in this area.

Key Words : Tetraphosphorus macrocycles, tetraphosphonium salts, unsaturated phosphorus macrocycles, bridge protection .

Resumen : La síntesis del compuesto de tetrafosforados macrocíclicos, constituye el objetivo esencial de este trabajo. La reactividad de estos compuestos y los ensayos de su habilidad complejante son también descritos. En este artículo presentamos un panorama de la situación actual de las investigaciones en esta área.

Palabras Clave : Macrociclos tetrafosforados, sales de tetrafosfonio, macrociclos fosforados insaturados, protección de puente.

INTRODUCCION

La gran diversidad de la química del fósforo aparece en los campos los más variados: la química inorgánica, la química de compuestos organofosforados, la química organometálica, la bioquímica molecular. Al centro de estas investigaciones aparecen las aplicaciones industriales que confieren a su estudio un interés cada vez más grande. El estudio de los compuestos organofosforados presenta un número de investigaciones extremadamente importantes y muy diversificadas. Las múltiples coordinancias del átomo de fósforo, las propiedades químicas y estructurales que de esto resultan, contribuyen al desarrollo de los estudios fundamentales(1, 2).

En este artículo se presenta un panorama de la situación de los compuestos organofosforados cíclicos, principalmente de los compuestos tetrafosforados macrocíclicos. Pocos de los grandes ciclos fosforados son actualmente conocidos y también en pocas publicaciones aparecen estas moléculas. Se conoce desde hace aproximadamente 40 años a los macrociclos del fósforo. Sus estudios no han alcanzado el esplendor de las moléculas homólogas oxigenadas o nitrogenadas(3). Esto es ciertamente debido en parte a la química particular del fósforo que

presenta por lo tanto una gran diversidad. Solamente en estos 25 últimos años que la síntesis de compuestos fosforados macrocíclicos y su utilización como ligandos se están desarrollando.

COMPUESTOS MACROCICLICOS Y SUS APLICACIONES

La química de los compuestos macrocíclicos se ha desarrollado considerablemente desde hace varios años(4, 5). Existen un número importante de publicaciones relativas a una química muy diversificada por la naturaleza y las vías de acceso a los grandes ciclos. El aspecto estructural de este tipo de compuestos ha sido uno de los primeros problemas de estas moléculas(6, 7), pero han sido sobre todo sus propiedades particulares que han permitido el desarrollo de estos trabajos. Estos compuestos heterocíclicos presentan una variedad considerable de posibilidades haciendo variar la naturaleza y el número de los heteroátomos. La talla del ciclo y el agregado de grupos funcionales abren nuevas perspectivas.

Es en 1967 que C.J. PEDERSEN(8-10) pone en evidencia la capacidad de los poliéteres cíclicos que contienen cadenas $-OCH_2-CH_2O-$ (los éteres corona) de complejar ciertos

sustratos catiónicos(8). Desde entonces, la síntesis de estos compuestos se ha desarrollado(11-13) y también se han desarrollado varias categorías de compuestos en los cuales se ha buscado una cierta selectividad y eficacia en la formación de complejos bastante variados. Después de los éteres corona aparecieron los coronandos, éste término "coronands" fue propuesto por F. VOGTLE(14) para los compuestos macrocíclicos heteroatómicos que no tienen la estructura de éter corona. Los coronandos presentan estructuras muy variadas: diaminas, poliaminas macrocíclicas(15-17), polioxadiaminas(18), sulfuros de poliéteres(19-22), poliésteres macrocíclicos(23) y los criptandos que son compuestos macrobiccíclicos(y policíclicos) heteroatómicos(24-28). Es difícil dar las referencias de todos los trabajos que han sido hechos sobre compuestos macrocíclicos. Sin embargo es interesante hacer mención de la diversidad de aplicaciones de éstas moléculas.

La importancia de estos compuestos heterocíclicos está en su capacidad para formar considerablemente complejos con diferentes iones y su interés aparece en química preparativa, en química organometálica o en bioquímica. Mencionaremos los complejos de los metales alcalinos con los éteres-corona y los amino-poliéteres(29-36), los complejos de las sales de amonio(37-39), los complejos bimetálicos de polimacrociclos(40), y en fin los complejos moleculares ligados a los problemas del reconocimiento molecular y más particularmente de la selectividad frente a las antípodas ópticas(41-44). La analogía de algunos de estos compuestos con moléculas biológicas presentan un interés evidente en farmacología(41, 45). La interacción metal-molécula orgánica es ante todo el campo de la catálisis química. Un aspecto ha sido desarrollado en el dominio de la catálisis por transferencia de fase; los macrociclos "transportan" entidades activas de un medio orgánico a un medio acuoso por ejemplo (46, 47). Esta última propiedad tiene igualmente aplicaciones bioquímicas importantes en el estudio del transporte de iones a través de las membranas biológicas(17, 48). De un punto de vista más teórico los complejos macrocíclicos aparecen como modelos para el estudio de las interacciones soluto-solvente y de los mecanismos de reacción.

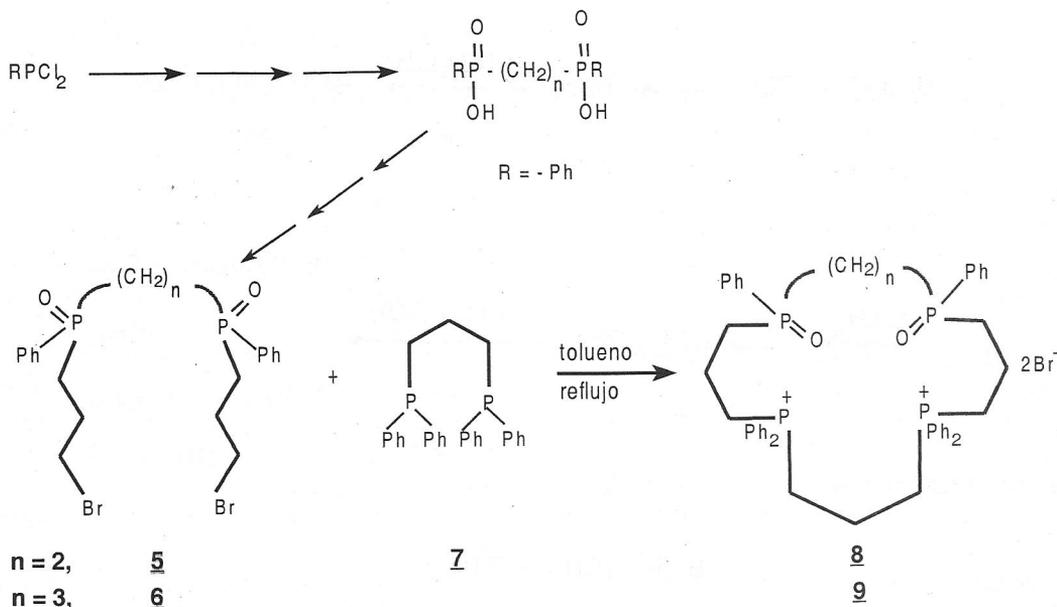
Como se puede observar, una de las aplicaciones de los compuestos macrocíclicos es su capacidad para formar complejos (3,5,26,49,50) que son de gran interés en diferentes campos: modelos de sistemas biológicos, extracción selectiva de iones, catálisis, síntesis orgánica, además de otras aplicaciones tanto industriales como médicas. Por tal razón la química de los ligandos macrocíclicos tuvo su premio en 1987 con la concesión del **PREMIO NOBEL DE QUÍMICA** a los investigadores DONALD J. CRAM, JEAN-MARIE LEHN Y C.J. PEDERSEN.

COMPUESTOS ORGANOFOSFORADOS MACROCICLICOS

En estos últimos 25 años se observa un número creciente de trabajos concernientes a los macrociclos fosforados. Gran parte de estos compuestos son macrociclos poliheteroatómicos que constituyen una clase muy interesante de ligandos. La mayoría contienen como átomos donadores a los átomos de oxígeno, de nitrógeno y de azufre. Los macrociclos fosforados, por otra parte han sido poco empleados a pesar que las moléculas fosforadas desempeñan un rol muy importante en química de coordinación(51, 52, 92).

La síntesis de macrociclos fosforados permite acceder a una clase de ligandos potenciales muy variados. Grandes ciclos polifosforados han sido sintetizados y los que tienen enlaces P-C son estables y han permitido obtener complejos de metales de transición(53-63), o también de los metales del grupo VI(64, 65), o complejar a los cationes alcalinos(66-70) y alcalino-térreos(67). Estos macrociclos deberán presentar propiedades nuevas en complejación y revelarse útiles como ligandos en catálisis homogénea. Los compuestos macrocíclicos fosforados mixtos con átomos de nitrógeno y oxígeno parecen también prometedores(71), lo mismo que los compuestos no simétricos para la catálisis asimétrica y los macrobicciclos fosforados como los criptandos(33).

Los macrociclos derivados de ácidos fosforados(85) con enlaces P-O-C o P-S-C han sido sintetizados también, sin embargo ellos han sido obtenidos bajo la forma de fosfonatos o de fosfotioatos(72-75) y no presentan por el momento interés específico susceptible de compensar su sensibilidad a la hidrólisis, pues los heteroátomos enlazados al fósforo no intervienen generalmente en la complejación.



Esquema 2

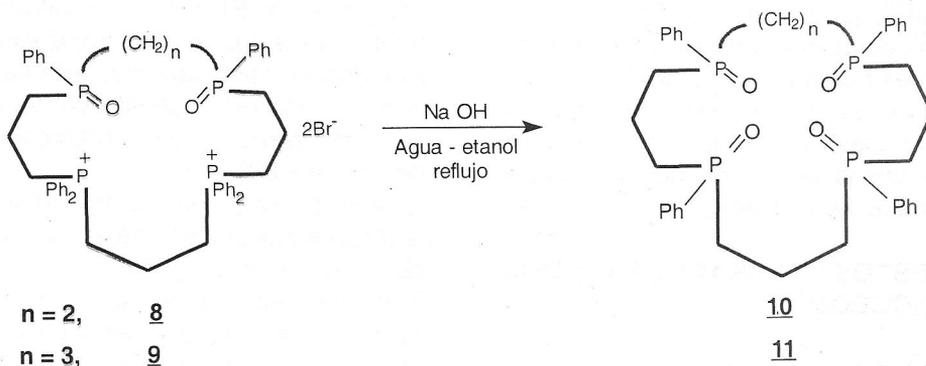
conduce a la fosfina macrocíclica, este método se utiliza para las sales de fosfonio que tiene unido al fósforo buenos grupos salientes(90, 97). Los macrociclos tetrafosforados son obtenidos por diferentes vías de síntesis que se pueden reagrupar según tres tipos de aproximación que son :

1. Síntesis por etapas

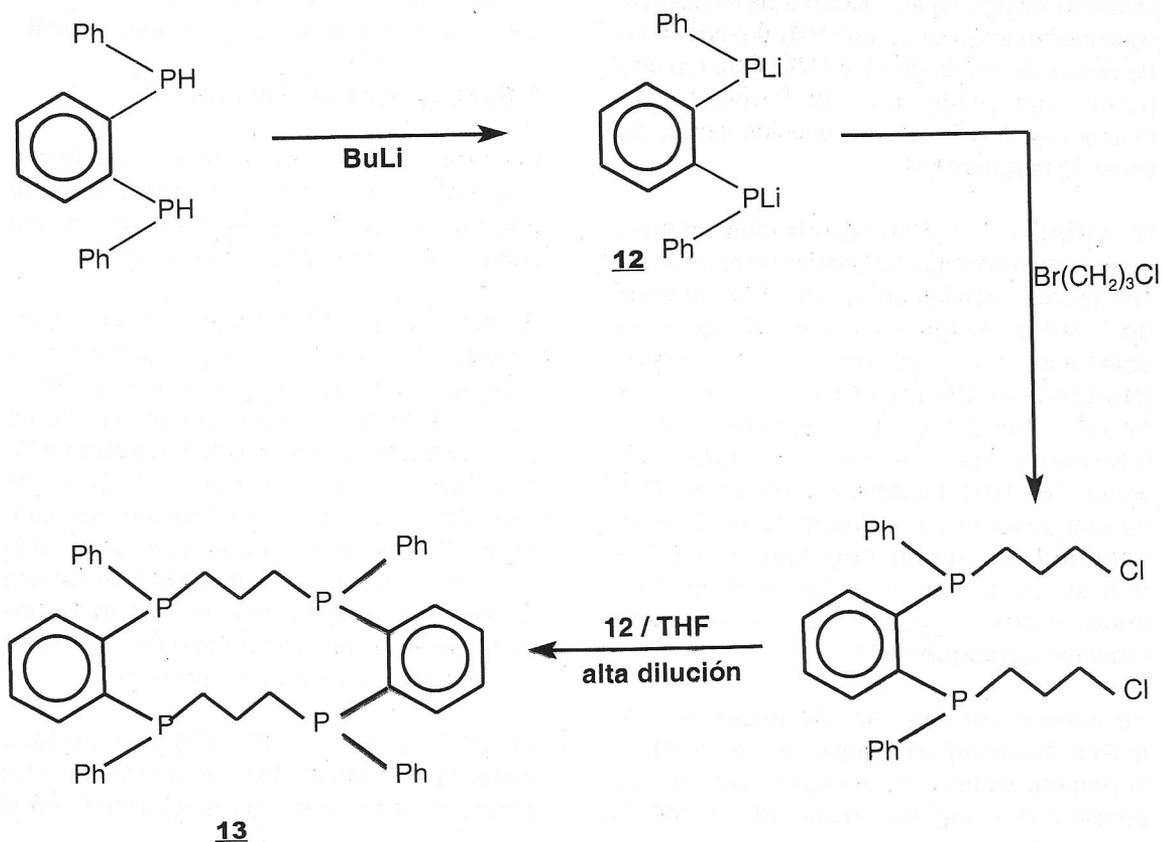
L. HORNER y Col.(90) han realizado la síntesis por etapas de varios macrociclos tetrafosforados. En este método la etapa ciclizante es realizada a dilución elevada(10^{-3} molar). La duración de la reacción varía de 5 a 11 días y el rendimiento depende de la talla del ciclo y de los sustituyentes(9 a 50%); el rendimiento global de la síntesis es de 3 a 12%(esquema 1). La reducción de sales de tetrafosfonio 4 conduce a las tetrafosfinas correspondientes cuando n y m son superiores a dos.

M. VIDAL y Col.(93) realizan las síntesis de sales de fosfonio macrocíclicas bifuncionales 8 y 9. La síntesis de los óxidos de fosfina 5 y 6 se realizan en varias etapas(98, 99). La reacción de ciclización se realiza en proporción equimolar a la concentración 7.3×10^{-3} mol/lit en tolueno seco y desgasificado a reflujo durante 4 días, las sales de fosfonio 8 y 9 se forman con un rendimiento de 50 y 60 % respectivamente en producto puro(esquema 2). La hidrólisis básica de las sales 8 y 9 conduce a los tetraóxidos de fosfinas macrocíclicos 10 y 11 correspondientes con un rendimiento de 75%. Los grupos fosforilos en 8 y 9 no intervienen en la reacción, protegen así los puentes, principalmente el de dos átomos de carbono(esquema 3).

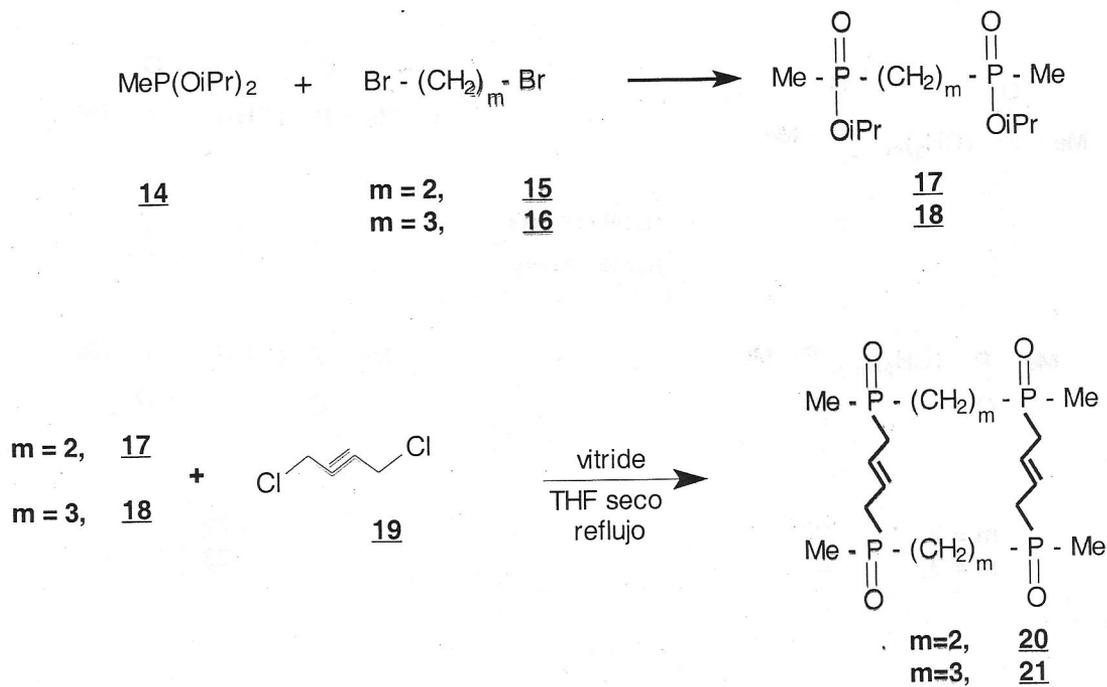
El método de síntesis de E. KYBA y Col.(101-103) utiliza otros reactivos: en la etapa ciclizante, el difosfiduro de litio reacciona sobre la difosfina



Esquema 3



Esquema 4



Esquema 5

dihalogenada. A alta dilución la ciclización intramolecular es favorecida en relación a las reacciones concurrentes intermoleculares(104); el rendimiento de ciclización es de de 11 a 25%. Este método parece apropiado, para la formación de macrociclos que tienen dos puentes fenilos, tal como 13 (esquema 4).

M. VIDAL y Col.(105) reporta una síntesis original de óxidos de tetrafosfina macrocíclica con grupos alquilo enlazados a los átomos de fósforo. Estos macrociclos han sido obtenidos por acción del vitride $[\text{Na}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2]$ sobre los difosfinatos 17 y 18 y obtienen como intermediarios los dioxifosfiduros de sodio(106, 107). La adición a reflujo de THF de una solución del dicloruro 19 en THF en cantidad equimolar con respecto a los fosfiduros conduce a los macrociclos insaturados 20 y 21 con buen rendimiento(esquema 5).

Se obtiene por este método tetraóxidos de fosfina macrocíclico alquilados y se trata de la primera síntesis de tales macrociclos que contiene dos puentes insaturados unidos a

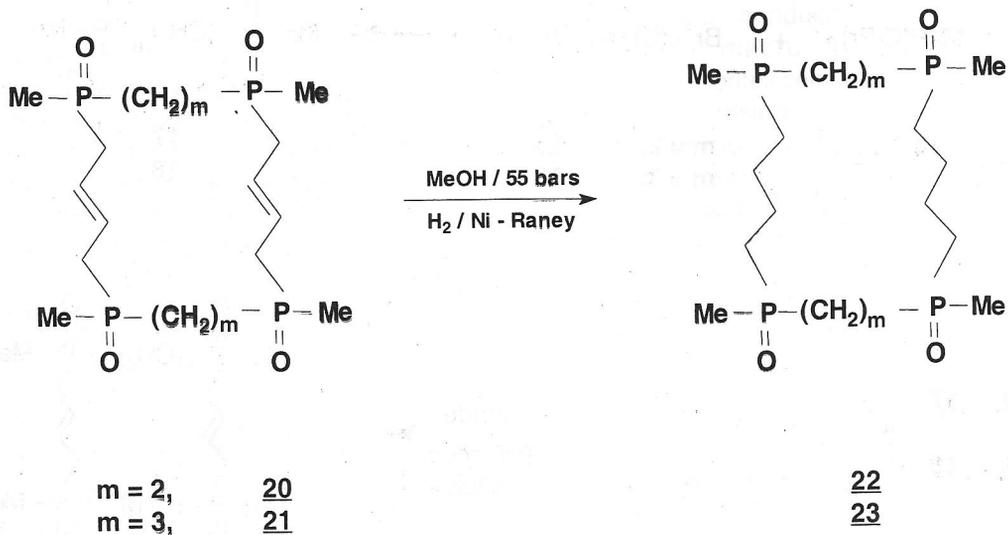
los fósforos por grupos alílicos. La hidrogenación de 20 y 21 permite acceder a los macrociclos saturados 22 y 23 (esquema 6).

2. Síntesis por efecto matriz.

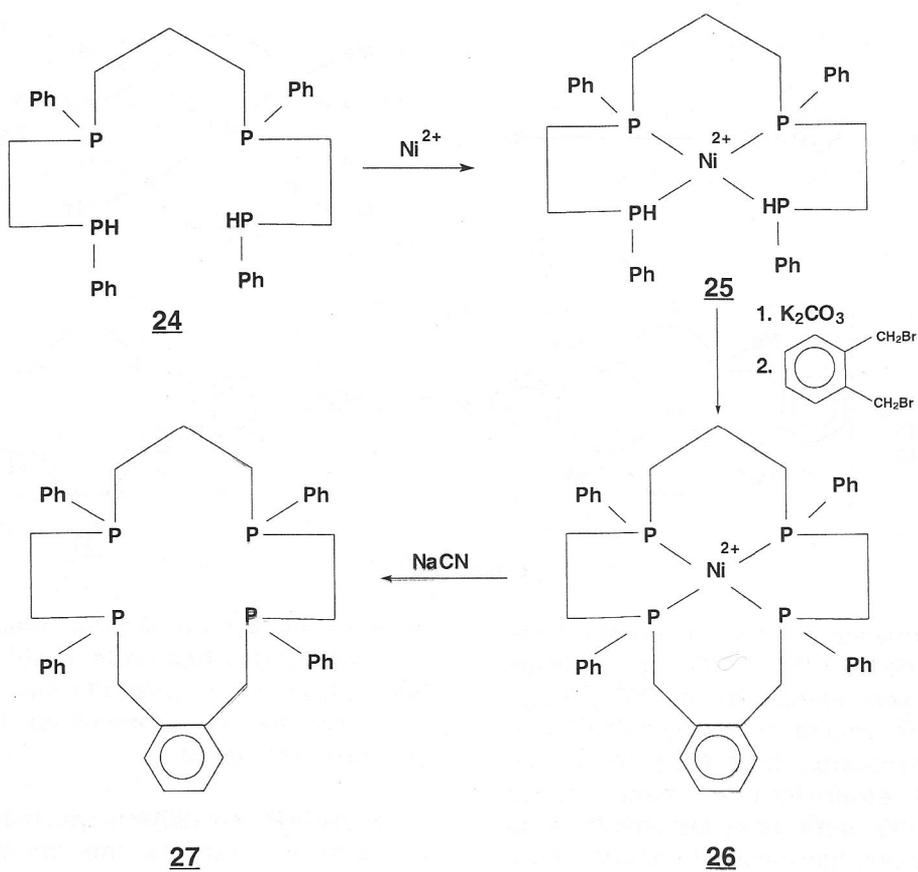
El interés de este método reside en el hecho que una vez formado el complejo, se posicionan las diferentes cadenas en una conformación favorable a la ciclización .

W. ROSEN y col.(55) forman un complejo entre el Ni^{2+} y la tetrafosfina 24, la ciclización es efectuada con el 1,2-bis(bromometil)benzeno. La decomplexación por el cianuro de sodio conduce al macrociclo 27(esquema 7). El rendimiento de la ciclización de 26 es de 35 a 40% y de la decomplexación que conduce a 27 es de 50%. Los autores señalan que la ciclización parecen limitada a dihalogenuros rígidos tal como los derivados de los ortoxilenos: la ciclización de 25 con el 1,3-dibromopropano no se produce.

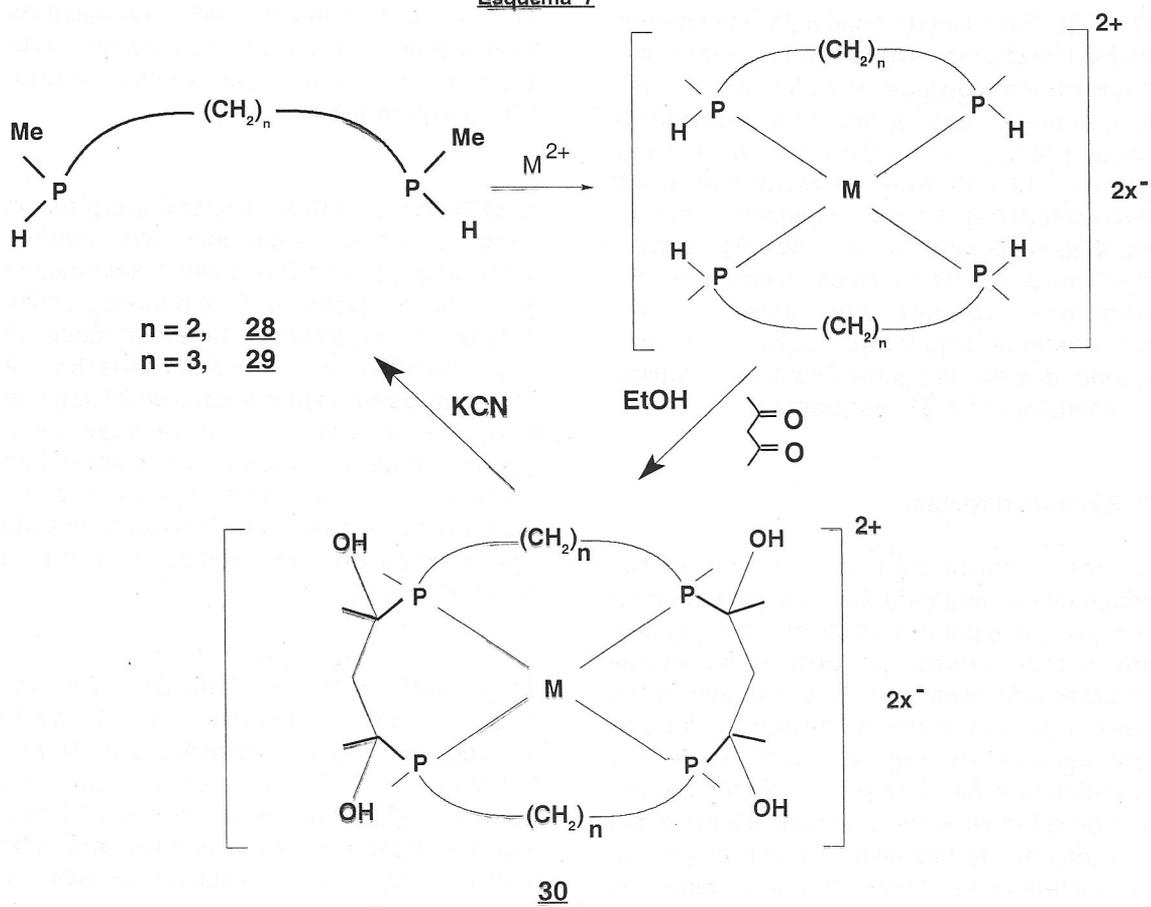
O. STELZER y col.(57-59) han tentado sintetizar por este método de ciclización a los macrociclos tetrafosforados alquilados en el



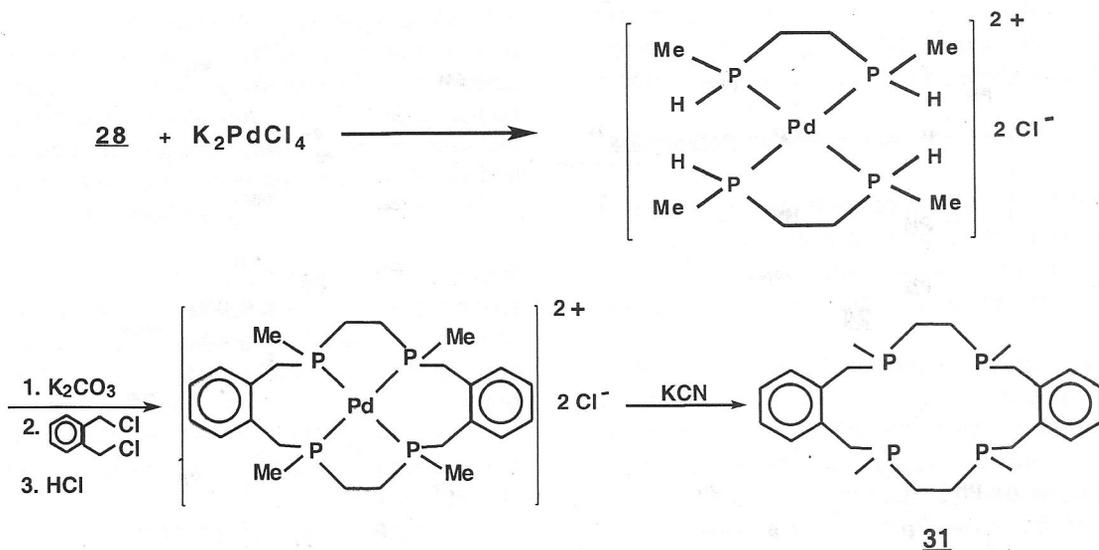
Esquema 6



Esquema 7



Esquema 8



Esquema 9

fósforo, formando en una primera etapa los complejos de Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} a partir de las difosfinas secundarias 28 o 29 y luego haciendo reaccionar estos complejos con compuestos dicarbonílicos. Ellos obtienen los complejos tetrafosforados macrocíclicos alquilados 30 pero todas las tentativas de de complejación han fracasado; sólo las difosfinas de partida son aisladas (**esquema 8**).

O. STELZER y Col.(60) han sido los primeros en realizar la síntesis de la primera tetrafosfina macrocíclica alquilada en el fósforo. El Pd^{2+} lo complejan con la difosfina secundaria alquilada 28 y ciclizan con el 1,2-bis (clorometil)benzeno. El rendimiento es excelente(87%). La de complejación con el KCN libera la tetrafosfina cíclica 31 con un rendimiento de 27 %. Recalcamos que sólo podemos obtener por este método tetrafosfinas alquiladas sobre el fósforo, donde dos de los puentes contienen anillos aromáticos como 31 (**esquema 9**).

3. Síntesis directas.

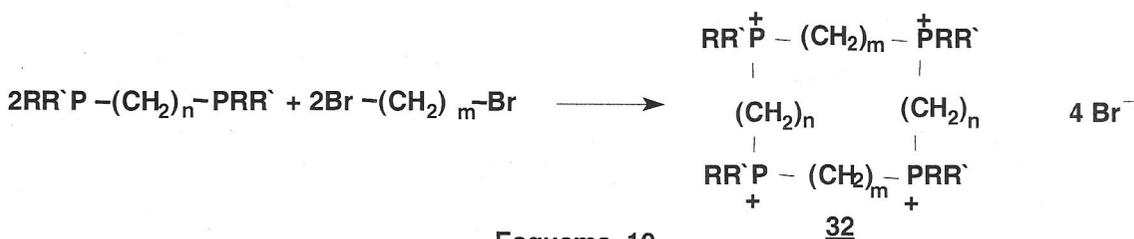
Varios autores han tentado sintetizar macrociclos tetrafosforados por una vía muy atrayente que pone en reacción las moléculas de los reactivos y permite sintetizar directamente el macrociclo. Los rendimientos son muy variables y depende de las estructuras de los reactivos y de las condiciones de la reacción. Este método donde la formación del macrociclo parece que aparentemente necesita una sola etapa, es muy interesante mismo en el caso donde los rendimientos son bajos.

La primera síntesis directa fue realizada por L. MAIER(108) haciendo reaccionar la bis(diethylaminometil)fenilfosfina con la fenilfosfina, se aísla la tetrafosfina cíclica con un rendimiento de 21%.

L. HORNER y col.(90) ensayaron un método de síntesis directa de compuestos tetrafosforados macrocíclicos 32 de tallas diversas. Los rendimientos son bajos de 3 a 11%; la formación competitiva de sales de bisfosfonio cíclica es observada y la separación de los dos ciclos parece difícil(**esquema 10**).

K. BERLIN y Col.(109) realizaron la ciclización directa de p-xilenos clorados diversamente sustituidos 33 con 1,2-bis(difenilfosfino)etano 34 a reflujo del tolueno. Este método permite obtener los macrociclos tetrafosforados 35 con excelentes rendimientos(85 a 98%)(**esquema 11**). En el caso de 33 cuando $x=-\text{Cl}$ o $x=-\text{CH}_3$, la sal de bisfosfonio tetrafosforada acíclica, que los autores han aislado, se forma como intermediario. La ciclización de esta sal con 33 conduce usando condiciones de alta dilución a la sal de tetrafosfonio 35.

M. CIAMPOLINI y Col.(61, 62,110-116)hicieron reaccionar un derivado dihalogenado 36 y un difosfuro de litio en solución de THF, y aislaron el macrociclo esperado 37, con un rendimiento de 12%. Hay que remarcar que estos autores realizaron estas ciclizaciones en solución concentrada (**esquema 12**).



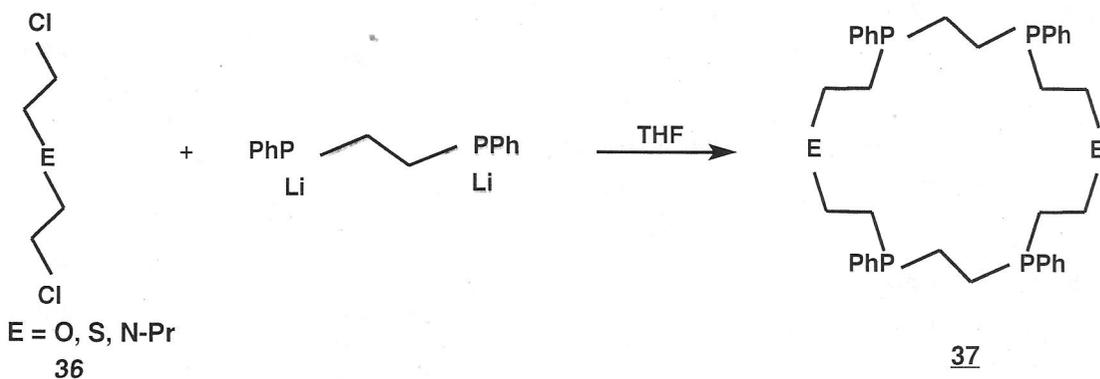
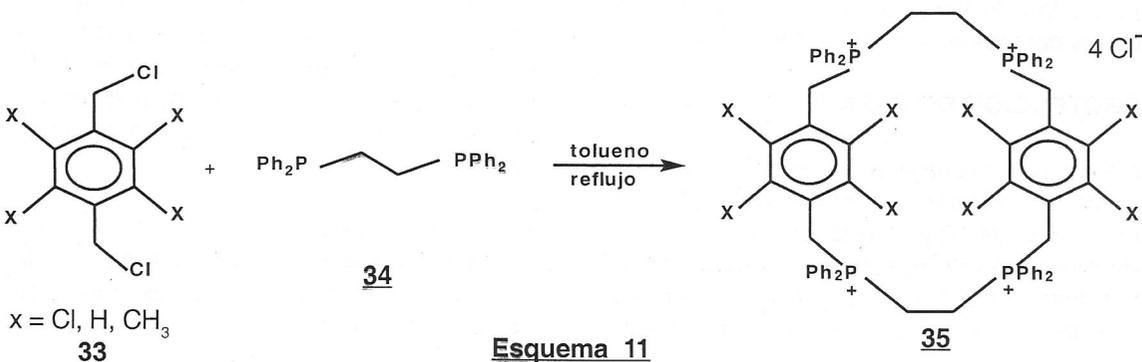
Esquema 10

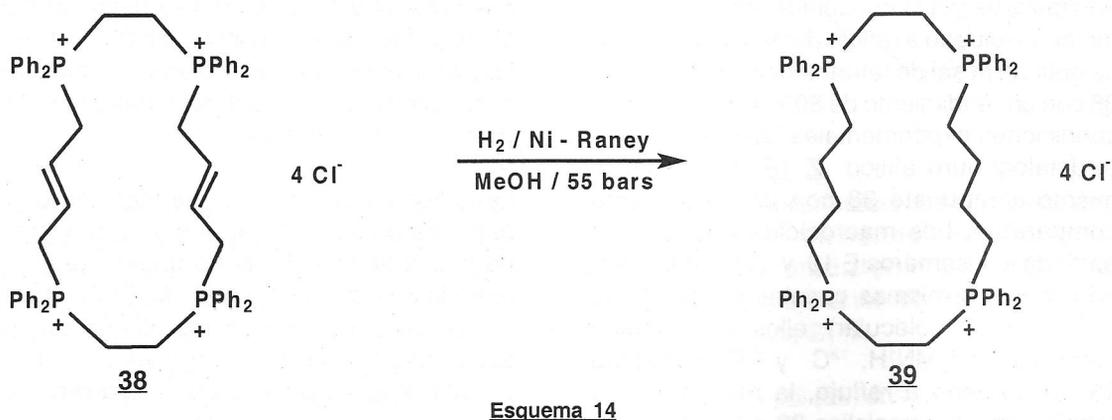
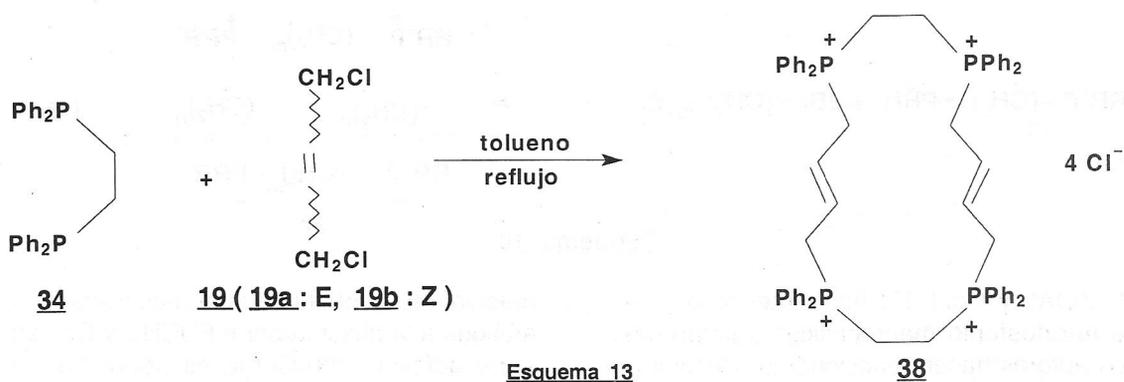
M. VIDAL y Col.(117) han sintetizado sales de tetrafosfonio macrocíclicas insaturadas. Los autores hacen reaccionar la difosfina 34 y el dihalogenuro alílico E 19 en proporciones equimolares y a la concentración de $9,6 \times 10^{-3}$ molar en tolueno a reflujo durante cuatro días, se obtiene la sal de tetrafosfonio macrocíclica 38 con un rendimiento de 80%. En las mismas condiciones experimentales, la difosfina 34 y el dihalogenuro alílico Z 19 conducen al mismo compuesto 38 con un rendimiento comparable. Los macrociclos obtenidos a partir de los isómeros E 19 y Z 19 presentan en efecto las mismas características físicas (P.F. y masa molecular); ellos son también idénticos en RMN¹H, ¹³C y ³¹P (**esquema 13**). En tolueno a reflujo, la misma sal de tetrafosfonio macrocíclica 38 es obtenida ya sea que el dihalogenuro alílico presente la configuración E 19 o Z 19; y se ha verificado que los isómeros alílicos 19 no se interconvierten en las condiciones de

reacción. Es probable que la reactividad sea análoga a la descrita por P.FUCHS y Col. en serie acíclica(118). Como es previsible, si aumentamos las concentraciones de los reactivos 34 y 19 como por ejemplo 7.2×10^{-2} M, bajo las mismas condiciones favorece a las reacciones intermoleculares y disminuye el rendimiento de la sal de tetrafosfonio 38 (5% al cabo de 85 horas).

La hidrogenación a 20°C del macrociclo 38, bajo una presión de 55 bars y en presencia de níquel de Raney neutro tratado según el método puesto a punto por J.M. BONNIER y Col.(119) es total en 2 horas 30 minutos. La sal de tetrafosfonio saturada 39 es aislada con un excelente rendimiento(95%)(**Esquema 14**).

De manera general se constata que los rendimientos de ciclización directa de reactivos son bajos. Las excepciones son reportadas por BERLIN y Col.(109) y VIDAL y





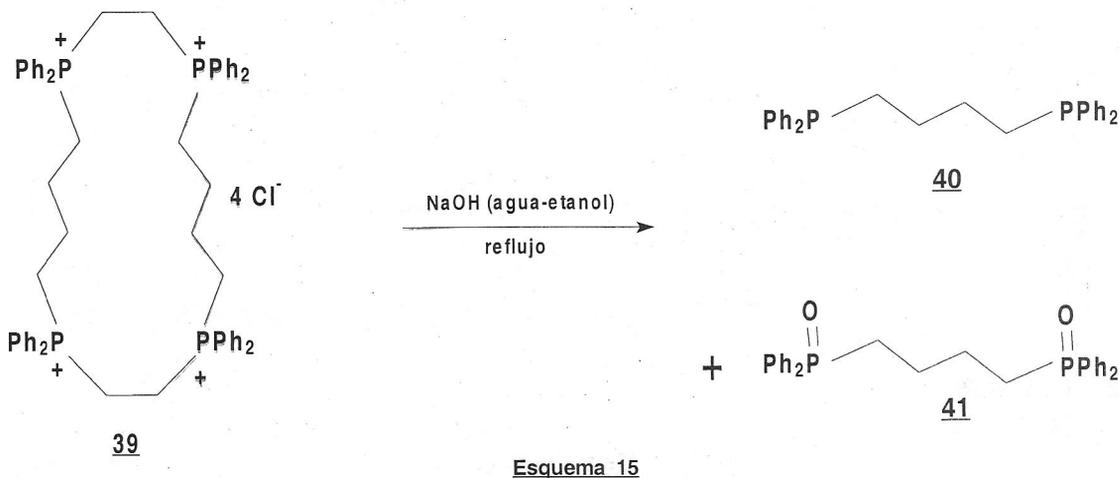
Col.(117). Por otra parte, parece que la reacción de ciclización se realiza con un rendimiento aceptable cuando la estructura de uno de los reactivos está bloqueada. Esta propiedad parece ser atribuida a la geometría de los compuestos dihalogenados 33 y 19.

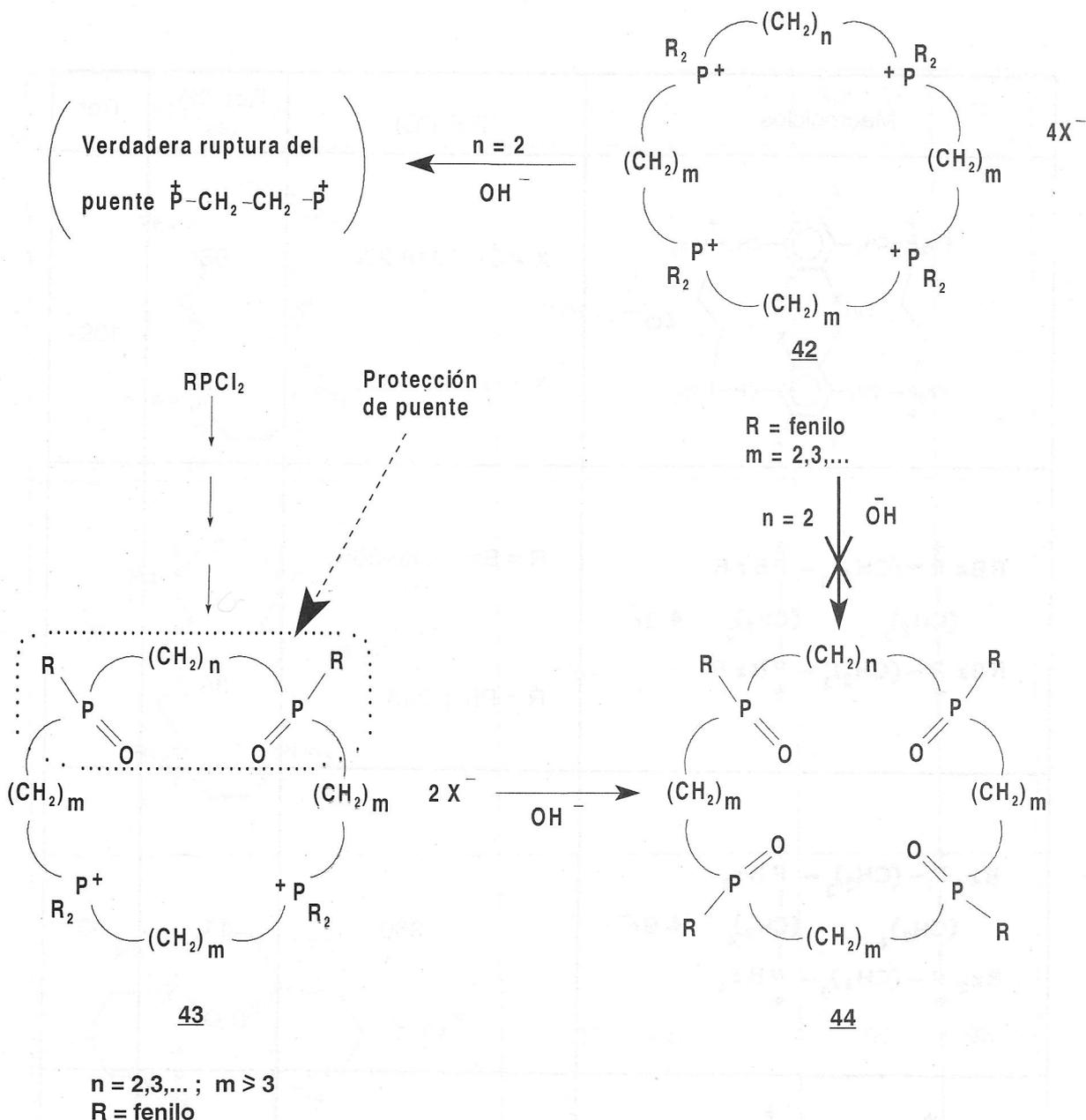
PROTECCION DE PUENTE

Según el **esquema 3**, M. Vidal y Col.(93) realizaron la síntesis de tetraóxidos de fosfina macrocíclicos 10 y 11 e introducen la noción de protección de puente en los macrociclos tatrafosforados. Los grupos fosforilos en 8 y 9 no interviene en la reacción de la hidrólisis

básica protegiendo así a los puentes, principalmente el de dos átomos de carbono del macrociclo 8. El puente entre los dos grupos fosforilo no sufre las reacciones de tipo E_{α} y E_{β} que son responsables de las rupturas de puente en las sales de fosfonio(100). Por consiguiente la síntesis del macrociclo 10 ha sido posible por este método, debido a la protección del puente de dos átomos de carbono.

Hay varios estudios de protección de puente en serie acíclica en química orgánica del fósforo usando reacciones de hidrólisis básica (77,97,100). H. J. Cristau y Col.(77) y





Esquema 16

M. Vidal y Col.(93,117) han realizado estudios de protección y ruptura de puente en serie macrocíclica difosforado y tetrafosforado respectivamente. Por ejemplo la hidrólisis básica de la sal de tetrafosfonio macrocíclico **39** que contiene puentes de dos átomos de carbono(+P-CH₂-CH₂-P+) y por no estar protegidos los puentes sufrieron ruptura, por lo tanto no han podido sintetizar el tetraóxido de fosfina macrocíclico correspondiente por este método(**esquema 15**),

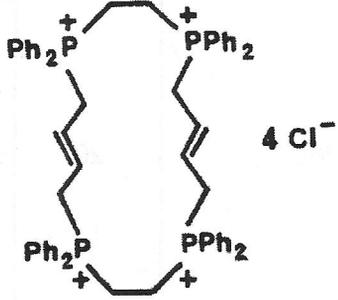
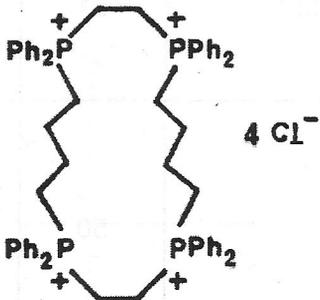
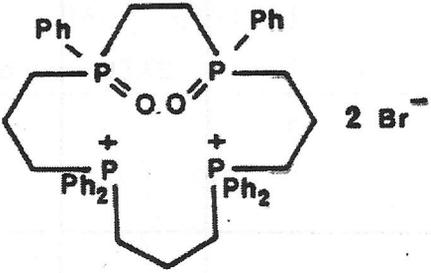
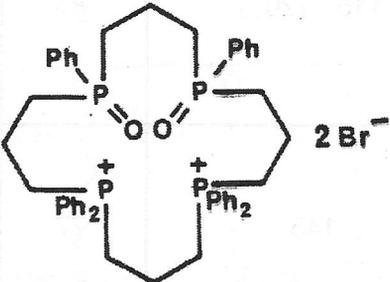
Como se puede esperar, la hidrólisis básica de macrociclos con puentes (+P-CH₂-CH₂-P+) no da acceso a los tetraóxidos de fosfina macrocíclicos, como es el caso de los compuestos **39** y **42** (**esquemas 15** y **16**). En el caso de los compuestos **8** y **43** la hidrólisis básica conduce a los respectivos macrociclos **10** y **44**, pues se dice que hay protección de puente(**esquemas 3** y **16**). Finalmente presentamos en las **tablas 1** y **2** los compuestos tetrafosforados macrocíclicos descritos en la literatura.

Tabla 1. Sales de tetrafosfonio macrocíclicas cuya síntesis ha sido descrita en la literatura.

Macrociclos	P.F. (°C)	Rdt (%) (a)	Ref.
	<p>X = Cl ; 218-220</p> <p>X = H ; 328-330</p>	<p>98</p> <p>85</p>	109
	<p>R = Bz ; 360-365</p> <p>R = Ph ; 348</p>	<p>9</p> <p>38</p>	90
	360	11	90
	300	20	90
	370	50	90

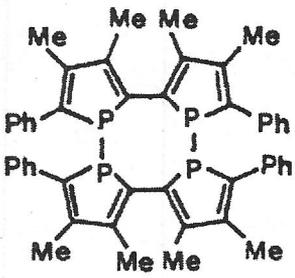
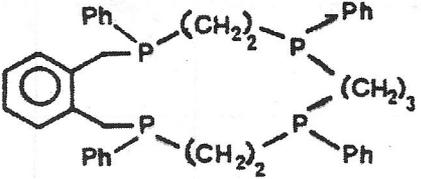
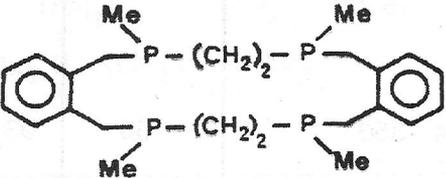
(a) Rendimiento de la última etapa de síntesis (ciclización).

Tabla 1. (continuación)

Macrociclos	P.F. (°C)	Rdt (%) (a)	Ref.
	278 - 280	80	117
	304 - 306	95	117
	354 - 356	50	93
	363 - 365	57	93

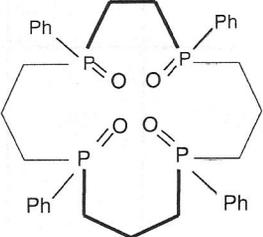
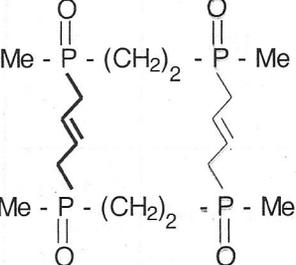
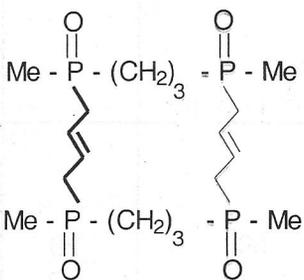
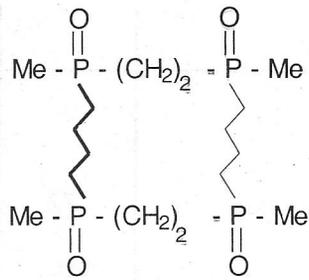
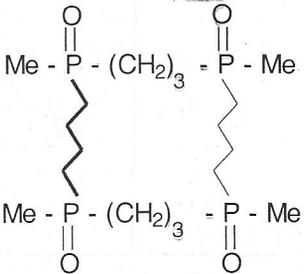
(a) Rendimiento de la última etapa de síntesis (ciclización).

Tabla 2. Tetrafosfinas macrocíclicas y sus derivados cuya síntesis ha sido descrita en la literatura.

Macrociclos	P.F. (°C)	Rdt (%) (b)	Ref.
	> 260	20	120,121
$\begin{array}{c} \text{Ph}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-\text{Ph} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Ph}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-\text{Ph} \end{array}$	125 - 127	21	108
	-	50	55
	-	27.50	60
$\begin{array}{c} \text{Bz}-\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}-\text{Bz} \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \qquad (\text{CH}_2)_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Bz}-\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}-\text{Bz} \end{array}$	115 - 120	85	90
$\begin{array}{c} \text{Bz}-\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{P}-\text{Bz} \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \qquad (\text{CH}_2)_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Bz}-\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{P}-\text{Bz} \end{array}$	145	77	90

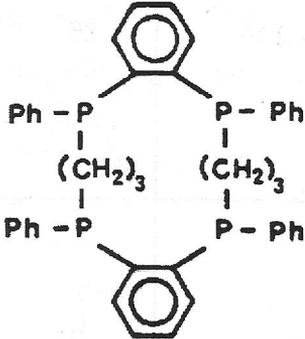
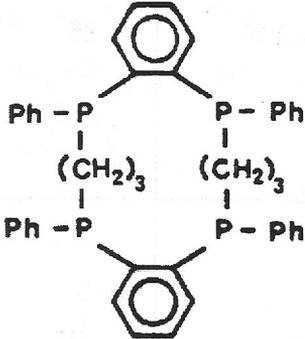
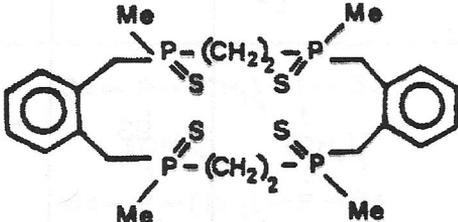
(b) Rendimiento de la última etapa de síntesis.

Tabla 2. (continuación)

Macrociclos	P.F. (°C)	Rdt (%) (b)	Ref.
	203 - 205	75	93
	-	31	105
	-	31	105
	-	97	105
	-	93	105

(b) Rendimiento de la última etapa de síntesis.

Tabla 2. (continuación)

Macrociclos	P.F. (°C)	Rdt (%) (b)	Ref.
$\begin{array}{c} \text{Bz} - \text{P} - (\text{CH}_2)_4 - \text{P} - \text{Bz} \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \qquad \qquad \\ \text{Bz} - \text{P} - (\text{CH}_2)_4 - \text{P} - \text{Bz} \end{array}$	100 - 110	89	90
	229 - 230	25	101
	160 - 165 isómero B	11	102
$\begin{array}{c} \text{Ph} - \text{P} - (\text{CH}_2)_n - \text{E} - (\text{CH}_2)_n - \text{P} - \text{Ph} \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_2 \quad (\text{CH}_2)_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Ph} - \text{P} - (\text{CH}_2)_n - \text{E} - (\text{CH}_2)_n - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	1.E = O; n = 2 153-155 (isómero α)	1.50	61, 62, 110, 111
	2.E = S; n=2 109-110	14	112, 113
	3.E = NPr; n=2 136-138(isómero β)	-	114, 115, 116
$\begin{array}{c} \text{Ph} - \text{P} - (\text{CH}_2)_3 - \text{P} - \text{Ph} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_3 \quad (\text{CH}_2)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Ph} - \text{P} - (\text{CH}_2)_3 - \text{P} - \text{Ph} \end{array}$	178 - 180 199 - 201	29 71	90 93
$\begin{array}{c} \text{Bz} - \text{P} - (\text{CH}_2)_4 - \text{P} - \text{Bz} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \quad (\text{CH}_2)_4 \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Bz} - \text{P} - (\text{CH}_2)_4 - \text{P} - \text{Bz} \end{array}$	245 - 250	77	90
	-	47	60

(b) Rendimiento de la última etapa de síntesis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. BERTRAND, *Chem. Rev.*, **94**, 1161(1994)
- (2) E. SOULIER, J.C. CLEMENT, J.J. YAOUANC, H. DES ABBAYES, *Tetrahedron Letters*, **39**, 4291(1998).
- (3) "SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY", JEAN-MARIE LEHN. VCH WEINHEIN, 1995.
- (4) J.S. BRADSHAW, P.E. STOTT, *Tetrahedron*, **36**, 461(1980).
- (5) "THE CHEMISTRY OF MACROCYCLIC LIGAND COMPLEXES", L.F. LINDOY, Cambridge University Press, (1989).
- (6) J.DALE, *J. Chem. Soc.*, 93(1963).
- (7) J.D. DUNITZ, H.M.M. SHEARER, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 18(1960).
- (8) C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495(1967).
- (9) C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017(1967).
- (10) C.J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 391(1970).
- (11) W.V. EICHINGER, H. MUSSO, *J. Prakt. Chem.*, **340**, 140(1998).
- (12) A. BOILA-GOCKEL, H. JUNEK, *J. Prakt. Chem.*, **341**, 20(1999).
- (13) A.P. HAWSSON, P. NORRBY, K. WARMARK, *Tetrahedron Letters*, **39**, 4565(1998).
- (14) F. VOGTLE, E. WEBER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 753(1979).
- (15) H.E. SIMMONS, C.H. PARK, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2428, 2429, 2431(1968).
- (16) M. MAILLET, C.S. KWORK, A.A. NOUJAIM, V. SNIIECKUS, *Tetrahedron Letters*, **39**, 2659(1998).
- (17) H. GRAUBAUM, B. COSTISELLA, R. DAMBOWSKY, *J. Prakt. Chem.*, **340**, 165(1998).
- (18) B. DIETRICH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1055(1970).
- (19) J.S. BRADSHAW, R.A. REEDER, M.D. THOMPSON, E.D. FLANDERS, R.L. CARRUTH, R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN, *J. Org. Chem.*, **41**, 134(1976).
- (20) J.C. PEDERSEN, *J. Org. Chem.*, **36**, 254(1971).
- (21) J.C. BARNES, J.D. PATON, *Acta Cryst.*, **C44**, 946(1988).
- (22) S. RUDERSHAUSEN, H.J. DREXLER, H.J. HOLDT, *J. Prakt. Chem.*, **340**, 450(1998).
- (23) J.C. BRADSHAW, G.E. MAAS, R.M. IZATT, J.J. CHRISTENSEN, *Chem. Rev.*, **79**, 37(1979).
- (24) B. DIETRICH, J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE, J. BLANZAT, *Tetrahedron*, **29**, 1629(1973).
- (25) E. GRAF, J.M. LEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5022(1975).
- (26) H. GRAUBAUM, F. TITTELBACH, G. LUTZE, K. GLOE, M. MACKRODT, *J. Prakt. Chem.*, **339**, 55(1997).
- (27) E. CRAF, M.W. HOSEINI, A. DE CIAN, J. FISCHER, *Tetrahedron Letters*, **39**, 3501(1998).
- (28) A.P. MARCHAND, S. ALIHODZIC, A.S. MCKIM, K. A. KUMAR, *Tetrahedron Letters*, **39**, 1861(1998).
- (29) J.M. LEHN "STRUCTURE AND BONDING", Vol.16, 1(1976), Ed. Springer-Verlag, 1973.
- (30) J.J. CHRISTENSEN, D.J. EATOUGH, R.M. IZATT, *Chem. Rev.*, **74**, 351(1974).
- (31) G. W. GOKEL, H.D. DURST, *Synthesis*, 168(1976).
- (32) C. KAPPENSTEIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 89(1974).
- (33) J.M. LEHN, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49(1978).
- (34) J.J. LEHN, F. MONTAVON, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 67(1978).
- (35) N.S. POONIA, A.V. BAJAJ, *Chem. Rev.*, **79**, 389(1979).
- (36) C. LODEIRO, R. BASTIDA, A. DE BLAS, D.E. FENTON, A. MACIAS, A. RODRIGUEZ, T. RODRIGUEZ-BLAS, *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 55(1998).
- (37) J.P. BEHR, J.M. LEHN, P. VIERLING, *J.C.S. Chem. Comm.*, 621(1976).
- (38) J.C. METCALFE, J.F. STODDART, F. JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8317(1977).
- (39) H.F. BECKFORD, R.M. KING, J.F. STODDART, *Tetrahedron Letters*, 171(1978).
- (40) J.M. LEHN, J. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 141(1977).
- (41) V. PRELOG, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 893(1978).
- (42) J.M. LEHN, J. SIMON, A. MORADPOUR, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2407(1978).
- (43) D. A. LAIDLER, J. F. STODDART, *Tetrahedron Letters*, 453(1979).
- (44) D.J. CRAM, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 8(1978).
- (45) R. IZATT, J.D. LAMB, G. MASS, R. ASAY, J.S. BRADSHAW, J.J. CHRISTENSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2365(1977).

- (46) M. CINQUINI, P. TUNDO, *Synthesis*, 516(1976).
- (47) P. TUNDO, *Tetrahedron Letters*, 4693(1978).
- (48) J.M. LEHN, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 979(1979).
- (49) L. VALECIA, R. BASTIDA, A. DE BLAS, D.E. FENTON, A. MACIAS, A. RODRIGUEZ, T. RODRIGUEZ-BLAS, A. CASTIÑEIRAS, *Inorg. Chim. Acta*, **282**, 42(1998).
- (50) "LANTHANIDE PROBES IN LIFE, Chemical and Earth SCIENCES", Theory and Practice, J.C. BUNZLI and R. CHOPPIN. ELSEVIER, 1989.
- (51) K.K CHOW, W. LEVAS ON, C.A. Mc. AULIFFE, "Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands", De. Mc. AULIFFE, Mc. MILLAN, Press, London, 1973.
- (52) C.A. Mc. AULIFFE, W. LEVASON, "Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements". Ed. ELSEVIER SCIENTIFIQUE PUBLISHING COMPANY, 1979.
- (53) J.E. PARKS, B.E. WAGNER, R.H. HOLM, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3500(1970).
- (54) J. RIKER-NAPPIER, D.W. MEEK, *J.C.S. Chem. Comm.*, 442 (1974).
- (55) T.A. DEL DONNO, W. ROSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8051(1977).
- (56) K.B. YATSIMIRSKII, E.I. SINIAVSKAIA, A.S. SHTEPANEK, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR*, **238**, 404(1978).
- (57) R. BARTS, S. HIETKAMP, S. MORTON, O. STELZER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 375(1982), *Angew. Chem. Suppl.* 807(1982).
- (58) R. BARTSCH, S. HEITKAMP, S. MORTON, H. PETERS, O. STELZER, *Inorg. Chem.*, **22**, 3624(1983).
- (59) R. BARTS, S. HIETKAMP, H. PETERS, O. STELZER, *Inorg. Chem.*, **23**, 3304(1984).
- (60) J. BRAUER, F. GOL, S. HIETKAMP, H. PETERS, H. SOMMER, O. STELZER, W.S. SHELDRIK, *Chem. Ber.*, **119**, 349(1986).
- (61) M. CIAMPOLINI, P. DAPPORTO, A. DEI, N. NARDI, F. ZANOBINI, *Inorg. Chem.*, **21**, 489(1982).
- (62) M. CIAMPOLINI, P. DAPPORTO, N. NARDI, F. ZANOBINI, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 177(1980).
- (63) R. BARTSCH, S. HIETKAMP, S. MORTON, O. STELZER, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 375(1982).
- (64) E.P. KYBA S.B. BROWN, *Inorg. Chem.*, **19**, 2159(1980).
- (65) M. BAACKE S.MORTON, O. STELZER, W.S. SHELDRIK, *Chem. Ver.*, **113**, 1343(1980).
- (66) J. GRNDJEAN, P. LASZLO. J.P. PICAVET H. SLIWA, *Tetrahedron Letters*, 1861(1978)
- (67) K.B. YATSIMIRSKII, L.I. BUDRRIN, A.S. SHTEPANEK, A.I. TELYATNIK, V.A. SMIRNOV, *Teor. Eksp. Khim.*, **12**, 421(1976).
- (68) K.B. YATSIMIRSKII, E.I. SINIAVSKAIA, T.N. KOUDRIA, *Dklad. Akad. Nauk. SSSR*, **240**, 100(1978)
- (69) L.J. KAPLAN, G.R. WEISMAN, D.J. CRAM, *J.org. Chem.*, **44**, 2226(1979)
- (70) M. VIDAL, M. VINCENS, J. T. GRIMALDO - MORON, *Rev. Per. Quim. Ing. Quim.*, **1**, 23(1998).
- (71) M.D. FRYZUK, P.A. MACNEIL, S.J. RETTIG, A.S. SECCO, J. TROTTER, *Organometallics*, **1**, 918(1982).
- (72) J. MARTIN, J.B. ROBERT, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 515(1980).
- (73) J. P. DUTASTA, J. MARTIN, J.B. ROBERT, *J.org. Chem.*, **42**, 1662(1977)
- (74) A.C. KIRSANOV, T.N. DUDRAYA, A. J. SHTEPANEK, *J. Gen. Chem. (URSS)*, **50**, 1981(1980).
- (75) J.P. MAJORAL, M. REVEL, J. NAVECH, *J. Chem. Res. (S)*, 515(1980).
- (76) J.W. VAM REIJENDAM, F. BAARDMAN, *Tetrahedron Letters*, 5181(1972)
- (77) H.J. CRISTAU, L. CHICCHE, F. FALLOUH, P. HULLOT, G. RENARD, H. CHRISTOL, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 191(1984)
- (78) T.H. CHAN, B.S. ONG, *J.org. Chem.*, **39**, 1748(1974)
- (79) M. DRAGER, *Chem. Ber.*, **107**, 3246(1974)
- (80) G.V. BODRIN, I.M. POLIKARPOV, T.I. MEDVED, M.I. KABATCHNIK, *Izvest. Akad. Nauk.*, **8**, 1930(1978)
- (81) H. CHRISTOL, H.J. CRISTAU, F. FALLOUH, P. HULLOT, *Tetrahedron Letters*, 2591(1979).
- (82) L. HORNER, H. KUNZ, P. WALACH, *phosphorus*, **6**, 63 (1975)
- (83) H. SLIWA, J.P. PICAVET, *Tetrahedron Letters*, 1583(1977).
- (84) J.P. ALBRRAND, J.P. DUTASTA, J.B. ROBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4584(1974)
- (85) A.F. TORNER, H.G. KHORANA, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4551(1959)

- (86) K.B. YATSIMIRSKII, V.A. BIDZILIA, L. N. G O L O V K O V A , A.S. SHTEPANEK, Doklad. Akad.Nauk. SSSR, **244**, 1142(1979)
- (87) J.M.J. TRONCHET J.R.NEESER,E. J.CHAROLLAIS, Helv. Chim.Acta,**60**, 243(1977)
- (88) P.HOFER,C.A.FRIEDMAN, W.E. LANGE, S.African, **7300**, 173 (1973) . , C . A . , **81** (2) , 13569(q),(1974).
- (89) W . C . M A R S H , N . L . PADDOCK.C.J.STEWART, J.TROTTER, J.C.S. Chem. Comm.,1190(1979)
- (90) a)L.HORNER, P.WALACH, H.KUNZ, Phosphorus and sulfur, **5**,171(1978). b)L.HORNER, H.KUNZ, P. WALACH, Phosphorus, **6**, 63(1975).
- (91) T.H. CHAN, B.S. ONG, J.Org.Chem. **39**,1748(1974)
- (92) R.B. KING, Acc.Chem. Res.,**5**, 177(1972).
- (93) M.VINCENS,J.T.GRIMALDO-MORON, M.VIDAL, Tetrahedron, **47**, 403(1991).
- (94) W.P. WEBER, Silicon Reagents for organic Synthesis, Spriger-Verlag, 1983, P.328.
- (95) K.L. MARSI, J.Org.Chem.,**39** 265(1964)
- (96) G. SON, K.E. DEBRUIN, K.NAUMAN, K. MISLOW, J.Am.Chem. Soc.,**91**,7023(1969).
- (97) J.J.BROPHY, M.J.GALLAGHER, Aust.J.Chem.,**22**, 1385(1969)
- (98) M. BAACKE, O. STELZER,V.WRAY, Chem.Ber.,**113**, 1356(1980).
- (99) M.VINCENS,J.T.GRIMALDO-MORON, M . V I D A L , B u l l . S o c . Chim.Fr.,703(1989).
- (100) H.CHRISTOL,H.J.CRISTAU M. SOLEIMAN, Tetrahedron Letters, 1381, 1385(1975).
- (101) E.P.KYBA, C.W. HUDSON, M.J. MC.PHAUL. A.M. JOHN. J.Am. Chem.soc. **99**, 8053(1977)
- (102) R.E. DAVIS, C.W. HUDSON, E.P.KYBA, J.Am.Chem.Soc., **100**, 3642(1978)
- (103) E . P . K Y B A , R . E . D A V I S , C.W.HUDSON, A.M.JOHN, S.B. BROWN, M.T. MC.PHAUL, L.K.LIU, A.C. GLOVER, J.Am.Chem.Soc.,**103**, 3868(1981)
- (104) E.P. KYBA, S.S.P.CHOU, J.Org.Chem.,**46**, 860(1981).
- (105) M.VINCENS, F.GONG-CHENG, C.TOULHOAT, J.T. GRIMALDO-MORON, M.VIDAL, Tetrahedron Letters, **29**, 6247 (1988).
- (106) R.B. WETZEL,G.L.KENYON, J. Org. Chem.,**39**, 1531(1974).
- (107) R.B. WETZEL,G.L.KENYON, J.Am.Chem.,Soc.,**94**, 1774(1972).
- (108) L.MAIER, Helv.Chem.Acta, **48**, 1034(1965).
- (109) S.D. VENKATAMARU, M.EL-DEEK, K.D.BERLIN, Tetrahedron Letters, 3365(1976).
- (110) P.DAPPORTO, M. CIAMPOLINI, N. NARDI,F.ZANOBINI,Inorg.Chim.Acta,**76**, L153(1983).
- (111) M.CIAMPOLINI, Phosphorus-31 MNR. Principles and Applications, Edited by D.G. Gorentein, p. 492, Academic Press, 1984.
- (112) M.CIAMPOLINI, N.NARDI, P.DAPPORTO, P.INNOCENTI, F.ZANOBINI, J. Chem.Soc.Dalton Trans., **575**, 995, 2265(1984).
- (113) M. CIAMPOLINI, N. NARDI, P.L. ORIOLI, S. MANGANI, F.ZANOBINI, J. Chem.Soc. Dalton Trans., **1179**, 1425(1985).
- (114) M.CIAMPOLINI, N. NARDI, F. ZANOBINI, R. CINI, P.L. ORIOLI, Inorg. Chim. Acta, **76**, L17 (1983)
- (115) S . M A N G A N I , P.L.ORIOLI,M.CIAMPOLINI, N.NARDI, F.ZANOBINI, Inorg. Chim.Acta., **85**, 65(1984).
- (116) C. MEALLI, M.SABAT, F. ZANOBINI, M. CIAMPOLINI, M. NARDI, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 479 (1985)
- (117) M. VINCENS,J.T.GRIMALDO-MORON, R. PASQUALINI, M.VIDAL, Tetrahedron Letters, **28**, 1259(1987).
- (118) R.J. PARIZA, P.L.FUCHS, J.Org. Chem., **50**, 4252(1985).
- (119) S.SANE, J.M. BONNER, J.P. DAMON, J. MASSON, Applied Catalysis, **9**, 69(1984).
- (120) F. MATHEY, F. MERCIER, F. NIEF, J. FISCHER, A. MITSCHLER, J. Am. Chem. Soc., **104**, 2077 (1982).
- (121) J. FISCHER, A. MITSCHLER F.MATHEY, F. MERCIER, J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans., 841 (1983).