



Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

Centro de Investigaciones Químicas

**Complejos catiónicos de Al(III): Catalizadores en la
polimerización por apertura de anillo (ROP) de ésteres
cíclicos**

T E S I S

Que para obtener el título de

Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica

Presenta:

Yeni Karely Sánchez Romero

Director de tesis

Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández

Cuernavaca, Morelos

Noviembre, 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Presidente del Consejo Directivo del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **YENI KARELY SANCHEZ ROMERO** con número de matrícula **20154012548** cuyo título es:

“Complejos catiónicos de Al(III): Catalizadores en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de ésteres cíclicos”.

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Diseño Molecular y Nanoquímica.**

Cuernavaca, Mor a 05 de octubre del 2020

ATENTAMENTE
POR UNA HUMANIDAD CULTA

SE ADICIONA PÁGINA CON LAS EFIRMAS DE LOS SIGUIENTES:

DR. ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO
DR. NAZARIO LÓPEZ CRUZ
DR. MIGUEL ANGEL MUÑOZ HERNANDEZ
DR. DR. IVAN OMAR ROMERO ESTUDILLO
DR. VICTOR BARBA LÓPEZ

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

NAZARIO LOPEZ CRUZ | Fecha:2020-10-12 17:03:38 | Firmante

RtFrlcFtiPSFGQhQDunl3g4i5lpWggaAiL6w6D3nTOWXxCqnwYx5dnYK7xbgVlFybaRylhJFO67lxfZ8Qm8TM/7am4sSXLpCBTilJyRsVMOZay1jmPLnQ8G6qyZZTcx++cuWwhYKYOC/QGzo6lqdeoL2iLfy7YsbF/6Pp89AjUlf0rpaycCZ0j0OqVgO3lZylj7uQKw6++gHN13CiaGEFCSShmGFucPNXs1Al+sg0j0INH ZoeHm02+Wkz01f+ZcZf3cxlkTVS0ee5J+3vRqJPLK8QPikMg8GbuuiuMM1+OoNEkR+yuBdkNnv37b60ECTtyQM4A1ny2PVuouUv/dKQ==

VICTOR BARBA LOPEZ | Fecha:2020-10-12 17:21:07 | Firmante

LWscQIYknjb2D/MnTZ2mkgUYa2cG0s9rTgQEGuvx2s6mAHcpqWcmEUozb/h/DV5vk3odWeXzMocaESFPjWaf3NvLgReQKQP5J4T0dli//9fKuh3A5yvQXZs2FQMrfjXCc/HMYMD/OrY71aJYU6HZ0Cy6BDnT248c7yurFijcYJwR047x5rjBAT0p+/ksMOWbpV0U8rFxrldm7Kt8yPAOlbkHs+HxMfZUXK5ef9vwNjAbpqNo9AV9qxTRwGpAb9QUuMIXMlpGvhODT WolqSWk6PothqzLg5Ylig8kIGzJZFGZhtOcP2UxG3zjM2dH3/gGKCFyCAxNSb0BEucBB1ZQ==

IVAN OMAR ROMERO ESTUDILLO | Fecha:2020-10-13 08:59:40 | Firmante

mkw6PE2zmcPY9N4D/I92b5aw/JjhYUZBjUyRuAIWXjH0t6hXb8m+kaaGXUp3XFbz8+CyLtdDKl/0Ch0dwlZLkOfdHMDpXcnGQOOvr/IhbQ/97XH+IIWnDsudUzPB9I4mSURQMTAtfd/18ObLFSzFvghN85y3Pjv2jXeODG8pbB1dQ5ZVDP8xwd0FZUBfsPGEWNRJla/7ftn8yt+KjJhVvk98+dDG3SxwICGmCUkkAVYtrqJcPwDkH23Bko1yuNixZ+6vM57TjnZT3azJ9rZWNFGA4Gpb5v7YHKitVoufG1xOc/FW2AmNuMqpinnwBCjPN8f9Q6H6Bn5ZB95SrX2Ew==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2020-10-13 20:14:32 | Firmante

G/bZ8hg9LZOyvc1wYhH8yxI3/HoMi2iuqG19tN8BnGuAwBJK9M/oQ+0l1nJsppXZKxLJWQyopkT/g5N4FlohScYe/a+nWCYz2Mnd8PGV8NvDi/oY5q8Q9nM01RxObzk6cT2FYgLiXl8L+HcaA0nllsDikSVdZPZxpYqc6xfuZYsXWvIL4Ma4LNkWM++6uQ2QZCaE/l/fvPxfzdzQxqjPMibz46kw08+asEppVlxS03z/8iF2E+gAKV/W/OtcAVJlpV9U0MY7TJR0bbUz uVbayT7AD1pcK4qi4GptP1fQ722jeA7sjOtpH4oPSzO1ChhsdUi47IM7GgmX/nVIVTg==

MIGUEL ANGEL MUNOZ HERNANDEZ | Fecha:2020-10-20 09:05:08 | Firmante

OtrUX+H28+/DudKpwzVuleSrOAgH3Ow9C2W290q0LGV3LleNzbMdzJiUrsigJB1hvPaRy32tsw2kSJHcWEKR2ONeqWtcDNzzXh6D5FxJq5ZhxLAITDZLI37EZGWLmfWdwc8XfcV+y41UIFxpP1CWwxQb8M+fpjVVTIfcH0Zia8f/OcFtlyPQ4GF9hzLcfdZxpOtg9SpQUb/jmuNagETw2JKLVA3p2UxSf4aeH59bEi4Cb4lQ9xhqN3H/CXqgJj37f6xl/1bA9aEnFjhcUSMQwx9IUTX61awJhRQm1CFT5tnNPwflP2Cg1+y1hJcKyC9OMHberVJvzmL83BfCZA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



5BKdva

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/4nF11NDRWepG5IYVbxx5ENjvWCV8S>



Agradecimientos

Al Dr. Miguel, por darme la oportunidad de crecer en su grupo de investigación, por su apoyo y todo el aprendizaje.

Al Dr. Nazario, por las enseñanzas y su apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

Al comité tutorial y al jurado revisor, por sus aportaciones a este trabajo.

A mis padres, por su incondicional apoyo, por su comprensión y por confiar en mí.

A mis hermanas, que han sido mi sustento y mis compañeras en tantos desvelos.

A mi sobrina Lucía, que creció con este trabajo.

.A mis abuelos, de quienes aprendí a nunca rendirme y que todo es posible si se trabaja con dedicación.

A mi novio, Humberto, por creer en mí, por su apoyo y compañía

A mis amigos, especialmente Ariel, Mariana, Clemente y León, que me han acompañado y siempre me alentaron.

A mi familia.

A mis amigos del laboratorio 8B (303), que han sido una segunda familia y me han brindado gran compañía, y que siempre hicieron el ambiente de trabajo muy ameno, incluso cuando ningún experimento resultaba bien; en especial a Jorge, por todo su apoyo y lo que me ha enseñado, este trabajo lo concluí de la mejor manera gracias a ti.

A mis profesores.

A mi casa de estudios.

Al Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas (CIQ-LANEM).

A CONACYT, por otorgar fondos para desarrollar este proyecto.

Resumen

En el presente trabajo se muestra la síntesis y caracterización de complejos iónicos de coordinación, además del monitoreo de la actividad que tienen como catalizadores. Los complejos iónicos de aluminio (III) están sostenidos por un ligante orgánico tridentado, del tipo cetoimino, derivado de bases de Schiff. Estos complejos fueron diseñados por su potencial actividad como catalizadores en la polimerización por apertura de anillo de diferentes ésteres cíclicos, los cuales se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas. El análisis de los compuestos obtenidos muestra que son complejos catiónicos mono metálicos; el estudio por difracción de rayos X de mono cristal reveló que el aluminio del catión tiene una estructura octaédrica, con una conformación *mer*, al cual están coordinadas tres moléculas de THF.

En el monitoreo de la polimerización evaluamos la actividad de los complejos como catalizadores en la ROP de la *rac*-LA y la ϵ -CL, dos ésteres cíclicos que son de gran interés por sus aplicaciones como materiales biodegradables y biocompatibles. Los catalizadores sintetizados resultan ser muy activos en la ROP de la ϵ -CL. Los polímeros obtenidos fueron analizados por RMN y cromatografía de permeación en gel.

Índice

Lista de abreviaturas y símbolos	1
Lista de figuras	3
Lista de tablas	4
Lista de esquemas	4
Introducción.....	5
Justificación.....	6
Objetivo general	6
Objetivos específicos	6
Antecedentes	7
Catalizadores para la polimerización apertura de anillo (ROP).....	7
Síntesis de complejos catiónicos de Al(III).....	9
Evaluación catalítica de la actividad de los catalizadores en la ROP de ésteres cíclicos	13
Polimerización por apertura de anillo catiónica.....	14
Polimerización por apertura de anillo aniónica	15
Polimerización por apertura de anillo por coordinación – inserción	15
Metodología.....	17
Síntesis del ligante 4-(3,5-di- <i>tert</i> -butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, (L_{ONO-H₂}).....	17
Síntesis de [L_{ONO} -Al(THF) ₃][GaCl ₄], (Complejo Catiónico 1).....	18
Síntesis de [L_{ONO} -Al(THF) ₃][AlCl ₄], (Complejo Catiónico 2)	19
Síntesis de [L_{ONO} -Al(THF) ₃][B(ArCF ₃) ₄], (Complejo catiónico 3)	19
Actividad catalítica	20
Resultados y discusión.....	22
Espectroscopía de infrarrojo	22
Análisis elemental.....	24
Espectroscopia de RMN	24
Cristalografía de rayos-X de monocristal de los complejos 1 y 2	32
Monitoreo de actividad catalítica.....	37
Conclusiones.....	48
Perspectivas.....	50
Parte experimental	51

Síntesis del ligante 4-(3,5-di- <i>tert</i> -butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, (L_{ONO-H₂}).....	51
Síntesis de [L _{ONO} -Al(THF) ₃][GaCl ₄], (Complejo Catiónico 1).....	51
Síntesis de [L _{ONO} -Al(THF) ₃][AlCl ₄], (Complejo Catiónico 2)	52
Síntesis de [L _{ONO} -Al(THF) ₃][B(ArCF ₃) ₄], (Complejo catiónico 3)	53
Bibliografía	54
Apéndice	58

Lista de abreviaturas y símbolos

°C	Grados Centígrados
δ	Desplazamiento químico
ν	Frecuencia de tensión de enlace en IR (cm^{-1})
δ -VL	δ -Valerolactona
ϵ -CL	ϵ -Caprolactona
μL	Microlitro
<i>a</i>	Ancha (IR)
<i>d</i>	Débil (IR)
<i>f</i>	Fuerte (IR)
<i>m</i>	Media (IR)
Ar	Arilo
BnOH	Alcohol Bencílico
C_6D_6	Benceno deuterado
CDCl_3	Cloroformo deuterado
Calc.	Calculado
C_{ipso}	Carbono cuaternario
equiv.	Equivalente
GL	Glicolida
GPC	Cromatografía por permeación en gel
h	Horas
H_{arom}	Hidrógeno aromático
HSQC	Coherencia heteronuclear cuántica simple
Hz	Hertzio
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento

LA	Lactida
mg	Miligramos
min.	Minutos
mL	Mililitro
mmol	Milimol
M_n	Peso molecular en número
M_w	Peso molecular en peso
PCL	Policaprolactona
PLA	Polilactida
P.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
<i>rac</i> -LA	Lactida racémica
Rend.	Rendimiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ROP	Polimerización por apertura de anillo
s	Singulete
d	Doblete
m	Multiplete
^t Bu	<i>Tert</i> -butilo
THF	Tetrahidrofurano
Tol.	Tolueno

Lista de figuras

Figura 1. Ligantes tetradentados: 1) <i>Salen</i> , 2) <i>Salen</i> derivado de pirrol, 3) Porfirina.	8
Figura 2. Ligantes quelantes <i>N,N</i> - y <i>N,O</i> -: 1) β -dicetiminato, 2) β -enaminocetona, 3) Base de Schiff.	8
Figura 3. Complejos metálicos. a) Complejo de carga neutral; b) Complejo catiónico (par iónico).	10
Figura 4. Aniones representativos de baja coordinación usados como contra ion con complejos catiónicos para mediar la ROP. 1) $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, 2) $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, 3) $[\text{B}(\text{ArCF}_3)_4]^-$	12
Figura 5. Esteroisómeros de la lactida (LA).	13
Figura 6. Comparación de IR en la formación de complejo $\text{L}_{\text{ONO}}\text{-H}_2$ (rojo) y 1 (azul).	23
Figura 7. Ligante 4-(3,5-di- <i>tert</i> -butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, ($\text{L}_{\text{ONO}}\text{-H}_2$).	25
Figura 8. RMN de ^1H del complejo catiónico 1 (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	26
Figura 9. RMN de ^1H de los complejos 2 y 2' (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	27
Figura 10. Complejo 2' . Figura 11. Complejo sintetizado por el grupo del Dr. Muñoz.	28
Figura 12. RMN de ^1H del complejo catiónico 3 (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	29
Figura 13. Espectro de RMN-HSQC para el complejo 1 , (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C).	30
Figura 14. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo catiónico 2 (rojo) y 2' (azul) (125.72 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	31
Figura 15. Estructura molecular del complejo catiónico 1 . Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	32
Figura 16. Estructura molecular del complejo catiónico 2 . Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.	34
Figura 17. Arreglo espacial del compuesto 2'	36
Figura 18. RMN de ^1H para reacción 1:1 de 1 con <i>rac</i> -LA, después de calentamiento a 70 °C por 20 h (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C).	37
Figura 19. RMN de ^1H para reacción 1:1 de 1 con <i>rac</i> -LA (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	38
Figura 20. RMN de ^1H para reacción 1:4 de 3 con <i>rac</i> -LA (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C).	39
Figura 21. RMN de ^1H para reacción 4:1:1 (Monómero:Catalizador:BnOH) con 3 de <i>rac</i> -LA (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	40
Figura 22. RMN de ^1H para reacción 1:4:1 (Catalizador:Monómero:BnOH) con 3 y <i>rac</i> -LA después de 45 h de calentamiento a 60 °C (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	41
Figura 23. RMN de ^1H , alícuota de ϵ -CL con 1 , 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	42
Figura 24. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con 2 , 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	43
Figura 25. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con 3 , 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	44
Figura 26. RMN de ^1H para PCL de 100, 200 y 300 equiv. con catalizador 1 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).	45

Lista de tablas

Tabla 1. Datos físicos del ligante L_{ONO-H_2} y los complejos 1-3	22
Tabla 2. Datos de infrarrojo del ligante L_{ONO-H_2} y los complejos 1 – 3	23
Tabla 3. Análisis elemental para los complejos iónicos sintetizados.....	24
Tabla 4. Desplazamientos químicos ($\delta = \text{ppm}$) de RMN de ^1H en CDCl_3 de L_{ONO-H_2}	25
Tabla 5. Desplazamientos químicos ($\delta = \text{ppm}$) de RMN de ^1H en CDCl_3 de complejos 1-3	26
Tabla 6. Desplazamientos químicos ($\delta = \text{ppm}$) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para complejos 1 – 3 en CDCl_3	30
Tabla 7. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de rayos X de 1	33
Tabla 8. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de rayos X de 2	34
Tabla 9. Análisis de la ROP de la ϵ -CL por complejos catiónicos de Al(III)	44

Lista de esquemas

Esquema 1. Eliminación de sal utilizando sales alcalinas.	11
Esquema 2. Abstracción de halógeno con haluros de metal.	12
Esquema 3. Polimerización catiónica por apertura de anillo de LA.	14
Esquema 4. Polimerización aniónica por apertura de anillo de LA.	15
Esquema 5. Polimerización por coordinación-inserción: a) Apertura del anillo.	16
Esquema 6. Síntesis del ligante L_{ONO-H_2}	18
Esquema 7. Síntesis del complejo catiónico 1	19
Esquema 8. Síntesis del complejo catiónico 2	19
Esquema 9. Síntesis del complejo catiónico 3	20
Esquema 10. Formación del complejo 2'	28
Esquema 11. Condiciones para la ROP de rac-LA con 1 y 3	41
Esquema 12. Condiciones para la ROP de ϵ -CL con cat. = 1, 2, 3	46

Introducción

El proceso de polimerización, como lo define Staudinger, sucede entre dos o más moléculas que se combinan para formar una macromolécula de subunidades repetitivas de composición similar pero de mayor peso molecular [1], formando una macromolécula de subunidades repetitivas. Las diversas propiedades de los polímeros juegan un papel importante en la vida cotidiana hoy en día. Por ejemplo, gran parte de los polímeros comerciales son obtenidos a partir del petróleo crudo o combustible fósil, el cual es un recurso no renovable, y por lo tanto, limitado; por otro lado, el destino de estos desechos plásticos es una de las principales causas de contaminación. Por los anteriores motivos, es de suma importancia e interés el desarrollo de nuevas rutas de síntesis que nos permitan el desarrollo de polímeros con precursores de fuentes renovables.

Una vía prometedora es implementar ésteres cíclicos como materias primas para la producción de polímeros alternativos ecológicos y con potenciales aplicaciones [2]. Entre dichos ésteres, los más investigados son la lactida (LA), la glicólida (GL), el metilglicol, la caprolactona (ϵ -CL) y la valerolactona (δ -VL). [3] Particularmente, la lactida (LA), ha llamado el interés debido a sus propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad, lo cual hacen adecuada en aplicaciones médicas, para la fabricación de soportes post operatorios, suturas absorbentes y como liberadores de fármacos. [4, 5]

En las últimas décadas, una gran cantidad de científicos se han dado a la tarea de desarrollar nuevos catalizadores para promover la polimerización de distintos monómeros, implementando diferentes ligantes que sostienen a un átomo metálico, el cual inicia la polimerización del monómero. La utilidad de un polímero depende, en gran parte, de las propiedades físicas y mecánicas que pueda tener, las cuales, a su vez, están definidas por su composición química, peso molecular y estereoquímica (arreglo en el espacio tridimensional). [6] Por lo anterior, resulta relevante encontrar metodologías y tener un control sobre las variables del proceso de polimerización, ya que de esto dependerán sus propiedades finales.

Justificación

La capacidad de coordinación del ligante tridentado hacia uno o más centros metálicos, harán de los complejos compuestos robustos. Se emplea aluminio por su bajo costo, además de la distinta nuclearidad que puede presentar en los complejos y su baja citotoxicidad.

El interés en los complejos catiónicos propuestos es que tienen sitios de coordinación potencialmente vacantes, ya que al estar el disolvente coordinado, este puede ser desplazado por el monómero en el primer paso de la polimerización.

Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de complejos catiónicos de Al(III) soportados con ligantes tridentados, con diferentes aniones y estudiar la actividad catalítica de dichos complejos en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de ésteres cíclicos.

Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología para sintetizar complejos catiónicos de Al(III).
- Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como IR, RMN multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{27}Al); en caso de obtener mono cristales, elucidar las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X.
- Examinar la actividad de los complejos en la ROP de *rac*-LA.
- Examinar la actividad de los complejos en la ROP de ϵ -CL.
- Analizar la influencia del anión en la actividad catalítica.
- Determinar mediante GPC los pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos.

Antecedentes

Catalizadores para la polimerización apertura de anillo (ROP)

En la ROP de diferentes ésteres cíclicos, se han utilizado complejos con centros metálicos que van del grupo 1 hasta el 14. Los complejos formados se clasifican por el número de átomos metálicos contenidos: mono, di, tri, tetra, penta, etc., nuclear(es). Otra manera de clasificarlos es por el número de coordinación del ligante: mono, di, tri, tetra, penta, etc., dentado.

Los complejos que han sido más relevantes en las últimas tres décadas, son los derivados de Mg(II), Sn(II), Zn(II) y Al(III). El estaño, a pesar de tener un alta actividad en catálisis, se trata de sustituir, ya que se ha detectado citotoxicidad en la preparación de polímeros para uso biomédico. [7, 8] Por lo mencionado, es importante buscar complejos con metales que tengan menor citotoxicidad, con los grupos 2, 12 y 13. Los compuestos de coordinación del grupo principal han sido útiles en transformaciones catalíticas.

Los complejos catiónicos de aluminio se han investigado por muchos años, ya que tales especies pueden ser vistas como ácidos de Lewis extremadamente fuertes y, por lo tanto, capaces de activar y catalizar reacciones, lo cual, no influiría en derivados neutros. Los derivados de coordinación superiores son especialmente atractivos porque son más robustos, lo cual implica que son menos sensibles al aire.[9] El diseño de dichos complejos ha sido fundamental para obtener los resultados deseados, entre los ligantes utilizados es importante destacar los tipo Salen, que por sus propiedades quelantes, dan estabilidad al centro metálico del complejo, por lo cual han sido estudiados a fondo y actualmente siguen siendo de gran interés.

La necesidad de estabilizar centros metálicos que actúan como ácidos de Lewis (muy reactivos) han permitido el desarrollo de una gran variedad de ligantes, entre ellos, y con gran éxito, las bases de Schiff y ligantes derivados de

tipo *Salen*.^[10] El término *Salen* se empleó principalmente para describir a la base de Schiff preparada a partir de salicilaldehído y la etilendiamina, obteniendo un ligante tetradentado. En la actualidad, el término *Salen* es utilizado para describir a todos los ligantes tetradentados con *di*-iminas (*O, N, N, O*) (**Figura 1**).^[11, 12] Estos pueden estabilizar varios metales en diferentes estados de oxidación, y también pueden coordinarse a uno, dos o más centros metálicos, obteniendo diferentes arquitecturas moleculares.

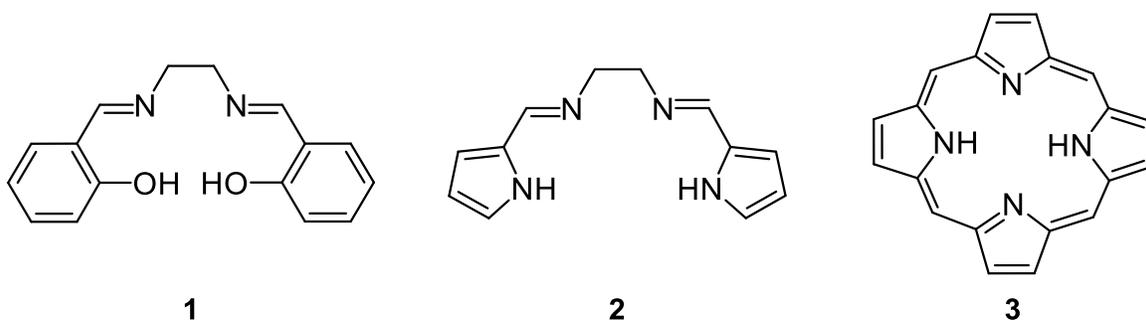


Figura 1. Ligantes tetradentados: **1)** *Salen*, **2)** *Salen* derivado de pirrol, **3)** Porfirina.

Estos complejos han sido muy utilizados por sus interesantes propiedades químicas, algunas de las áreas son catálisis, síntesis orgánica, y ciencia de materiales.^[13-15] Al igual que los ligantes tipo *Salen*, las bases de Schiff han sido ampliamente utilizadas en la síntesis de complejos con diferentes metales, por la estabilidad electrónica y estructural que le dan al complejo.

Más tarde se desarrollaron estudios con ligantes β -dicetiminato, que son relacionados estructuralmente con los *Salen*, la diferencia es que tienen una mayor deslocalización de los electrones π a través del enlace diaza con el metal (**Figura 2**).

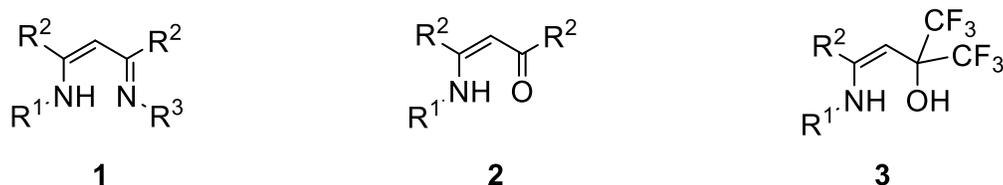


Figura 2. Ligantes quelantes *N,N*-y *N,O*-: **1)** β -dicetiminato, **2)** β -enaminocetona, **3)** Base de Schiff.

Al combinar estos sistemas en un ligante cetoimino, puede utilizarse para aplicaciones similares y así se compara la reactividad y actividad catalítica de estos complejos dependiendo de su estructura. [16]

Existen otros grupos que ayudan a crear un efecto quelato sobre el metal, tal como lo mostraron Kerton y colaboradores recientemente; [17] emplearon un grupo morfolino sobre la estructura del ligante, y así tener con complejos robustos, pero también hemilabilidad para poder soltar el brazo del grupo morfolino, y que se lleve a cabo la ROP sobre el átomo de aluminio. Resulta una dispersidad baja en los polímeros (1.01 – 1.46), aunque los tiempos de reacción resultan muy largos (hasta 168 h), ya que existe una competencia entre el grupo que actúa como quelante y el monómero.

Uno de los elementos más estudiados del grupo principal, con relación a estos ligantes, es el aluminio, con el cual se han preparado catalizadores para transformaciones en la química orgánica, y de una manera muy sencilla.[18]

Síntesis de complejos catiónicos de Al(III)

Es relevante el estudio de los complejos catiónicos ya que en diferentes investigaciones se ha demostrado una mayor actividad en catálisis que los complejos neutros.[19] Diferentes grupos de investigadores han estudiado a través de los años diversos catalizadores para el estudio en la ROP de diferentes ciclos que contengan un heteroátomo, entre ellos, la ϵ -CL, el óxido de propileno y la LA.[20, 21]

Los complejos metálicos han llevado la delantera en el desarrollo de nuevos catalizadores dirigidos hacia la ROP de ésteres cíclicos, a pesar del surgimiento de la organocatálisis como una alternativa. [22-26] Se comenzó con estudios para ROP homogénea, enfocándose en el diseño de complejos discretos con cargas neutrales, en el cual el complejo tenía una fórmula de tipo $\{L_n\}Met(Nu)_m$, donde $\{L_n\}$ es un ligante mono-, di- o tri- aniónico ($n = 1 - 3$); Met es un metal del grupo

principal o de transición, con un número de oxidación entre +2 y +4; y Nu es un nucleófilo, del tipo alquil, amido, alcóxido o haluro (típicamente $m = 1 - 3$), como se muestra en la **Figura 3 (a)**. [27] El desarrollo de estos sistemas catalíticos basados en metales ha sido estudiado en años recientes, ambos para polimerizaciones de epóxidos o ésteres cíclicos. [28-31] A menudo, la catálisis con estos complejos seguía un mecanismo de coordinación-inserción, aunque algunos mecanismos más recientes sugieren que es un mecanismo aniónico o catiónico. Es importante saber el mecanismo para lograr un estereocontrol en el crecimiento y orden de las cadenas.

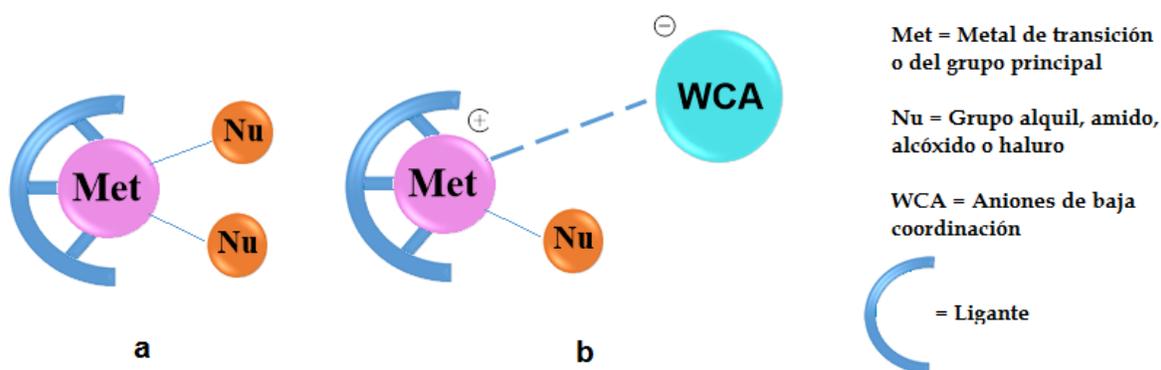


Figura 3. Complejos metálicos. **a)** Complejo de carga neutral; **b)** Complejo catiónico (par iónico).

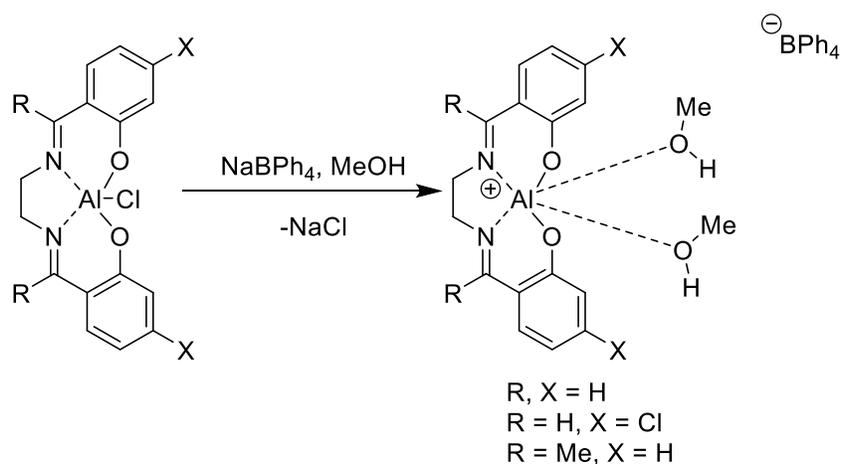
Los investigadores, después de un tiempo, observaron cómo incrementaba la actividad catalítica de sistemas para la ROP teniendo complejos de coordinación catiónicos discretos, asociados con aniones de baja coordinación (WCA, por sus siglas en inglés). Así, la fórmula para pares iónicos está dada por $[\{L_n\}Met^m(Nu)_{m-n-1}]^+ \cdot [WCA]^-$, tal como se muestra en **Figura 3 (b)**. La explicación que le dieron es por razonamiento común, ya que de la carga positiva resulta un incremento en la electrofilidad del centro metálico, por lo cual aumenta su afinidad por el heteroátomo que contiene el monómero, es decir, ahora tiene una mayor habilidad para activar el enlace con el monómero, como un ataque nucleofílico. A menudo actúa durante la ROP a lo que conocen como un ácido de Lewis mediado, por “activación del monómero”, pero en algunos casos no es más que el mecanismo de coordinación-inserción.

Algunos de los procedimientos que han sido investigados para la generación de pares iónicos son:

1. Eliminación de sal utilizando sales alcalinas.
2. Abstracción de halógeno con haluros de metal.
3. Disociación del enlace metal-halógeno por la adición de un ligante quelato.
4. Abstracción de alquilos con $B(C_6F_5)_3$.

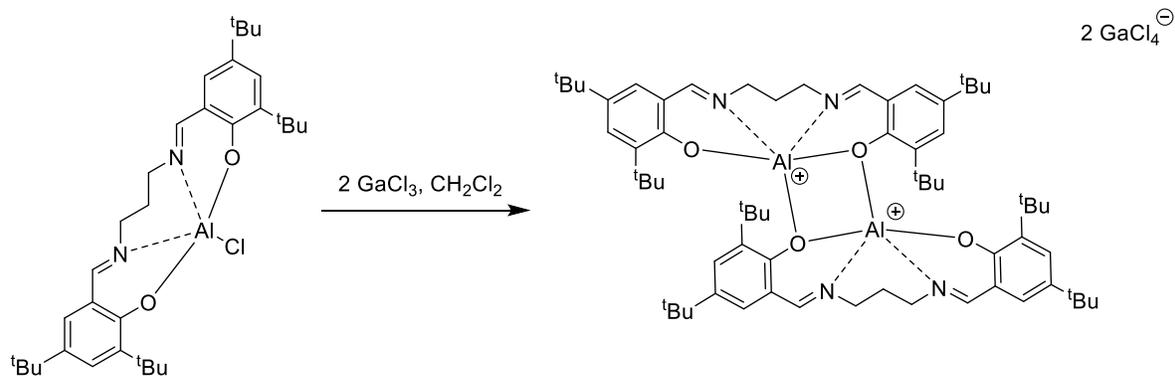
En la metodología 1, se realiza una reacción de un complejo de haluro de metal con carga neutral y una sal alcalina (usualmente sodio o litio), por ejemplo $LiBPh_4$, $NaBPh_4$ o $LiB(C_6F_5)_4$; generando así el catión diseñado y, como subproducto, el haluro de metal. Uno de los pioneros en este campo, que ha diseñado complejos discretos de aluminio para la ROP de óxido de propileno, es Atwood, un ejemplo se muestra en el **Esquema 1**. [32]

El procedimiento número 2 es más común en la preparación de estos complejos; se utiliza una base de Lewis como $AlCl_3$ o $GaCl_3$ para remover un cloro del complejo neutral con el que comenzamos la reacción, esto genera un complejo catiónico asociado con un contra ion de tipo $[AlCl_4]$ o $[GaCl_4]$.



Esquema 1. Eliminación de sal utilizando sales alcalinas.

Atwood y colaboradores prepararon complejos de aluminio penta-coordinados, libres de solvente con un ligante tipo salen (**Esquema 2**). [9]



Esquema 2. Abstracción de halógeno con haluros de metal.

La elección del contra ion es usualmente basada en un argumento: entre menos coordinante es, este produce un sistema catiónico mucho más reactivo, esto ya que la electrofilidad del ion metálico es mayor, o en su defecto, el par iónico puede ser inestable y afectar la catálisis y sus productos.

Los complejos catiónicos que recientemente se han utilizado en la ROP, tienen como par iónico un nucleófilo como haluro, tetrafenilborato o anión triflato; los complejos han sido más electrofílicos, dando como resultado una mejor polimerización cuando se trata de boratos, como los que se muestran en la **Figura 4**.

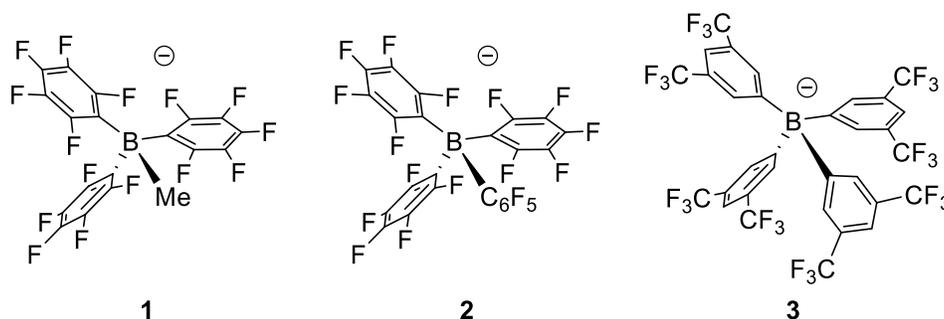


Figura 4. Aniones representativos de baja coordinación usados como contra ion con complejos catiónicos para mediar la ROP. **1**) [MeB(C₆F₅)₃]⁻, **2**) [B(C₆F₅)₄]⁻, **3**) [B(ArcF₃)₄]⁻.

Los boratos representativos de aniones de baja coordinación comparten propiedades químicas y una deslocalización de la carga negativa a través de su gran volumen y así reducir una posible coordinación hacia el catión metálico. Existen boratos muy interesantes, que forman cristales por su inerte interacción

con el catión, como lo es el borato de Bochmann $[\text{H}_2\text{N}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}_2]^-$, y que tener el tamaño más grande en este tipo de compuestos, presenta una gran estabilidad, lo que confiere robustez al complejo. Mantiene un momento dipolar al igual que $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, pero es costoso además de que el proceso de síntesis es difícil, lo que lo hace costoso.[33] En cambio de $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, que puede prepararse de una manera muy fácil, pero es difícil obtener cristales por su momento dipolar nulo.[34]

El $\text{Na}^+[\text{B}(\text{ArCF}_3)_4]^-$, es fácil de sintetizar y como un borato de baja coordinación es interesante compararlo por su volumen, aunque como $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, no se obtienen cristales, sólo un polvo. [35]

Evaluación catalítica de la actividad de los catalizadores en la ROP de ésteres cíclicos

Del dímero formado por la deshidratación del ácido láctico se produce la LA. La obtención del éster cíclico es mediante fuentes renovables, una de éstas es la fermentación de maíz, betabel y otros productos ricos en almidón, que a través de la fermentación producen el ácido láctico y por calentamiento, la lactida. Otra ruta es la síntesis química. El éster cíclico posee dos centros estereogénicos que generan tres diferentes diastereoisómeros (**Figura 5**): la *L* o (*S,S*)-lactida, la *D* o (*R,R*)-lactida y la meso o (*R,S*)-lactida. Además, podemos encontrar la mezcla 50:50 de los monómeros *L* y *D* la cual es conocida como la *rac*-LA.[36]

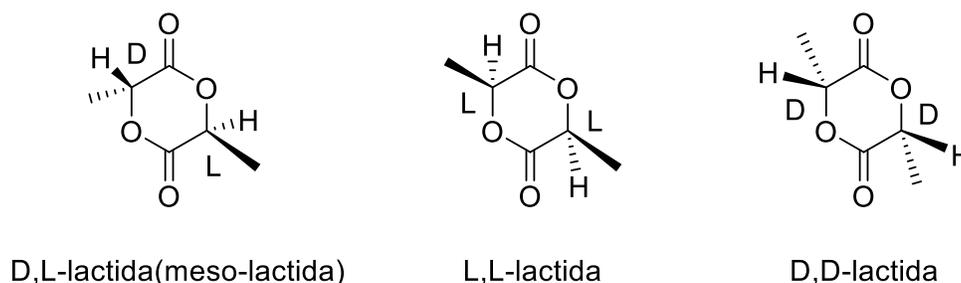


Figura 5. Estereoisómeros de la lactida (LA).

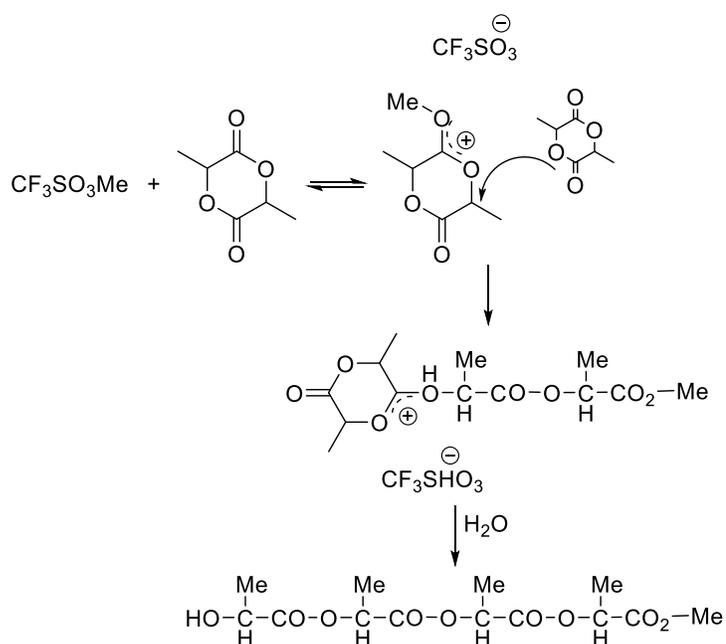
Los polímeros formados a partir de la meso-LA conducen principalmente a la formación de cadenas isotácticas, mientras que en el caso de la *rac*-LA se forman cadenas sindiotácticas, pero la mayor secuencia en la estructura es la de

naturaleza atáctica. La configuración del polímero tiene consecuencias importantes en su cristalinidad. La polilactida (PLA) atáctica es, en naturaleza, un polímero amorfo ($T_g \sim 53\text{ }^\circ\text{C}$); mientras que la PLA isotáctica es semicristalina ($\sim 37\%$ cristalino), su transición vítrea ocurre en $T_g = 57\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ y presenta un punto de fusión de $159\text{--}178\text{ }^\circ\text{C}$ dependiendo del peso molecular.[37]

La polimerización por apertura de anillo de lactida (ROP, por sus siglas en inglés) es una de las formas de obtener la polilactida (PLA). La ROP es el método más utilizado debido a que permite obtener polímeros de alto peso molecular; ya que dependiendo del iniciador, la ROP toma lugar de manera controlada y específica. La polimerización puede proceder por tres diferentes mecanismos: catiónico, aniónico y por coordinación-inserción.[38], [39]

Polimerización por apertura de anillo catiónica

El mecanismo consiste en la protonación o alquilación del grupo carbonilo con la activación electrofílica del enlace O–CH, el cual es iniciado por ácidos fuertes. El enlace se disocia por un ataque nucleofílico de otro monómero, y éste es repetido hasta que un nucleófilo monofuncional (agua o impurezas) causa la terminación del proceso.



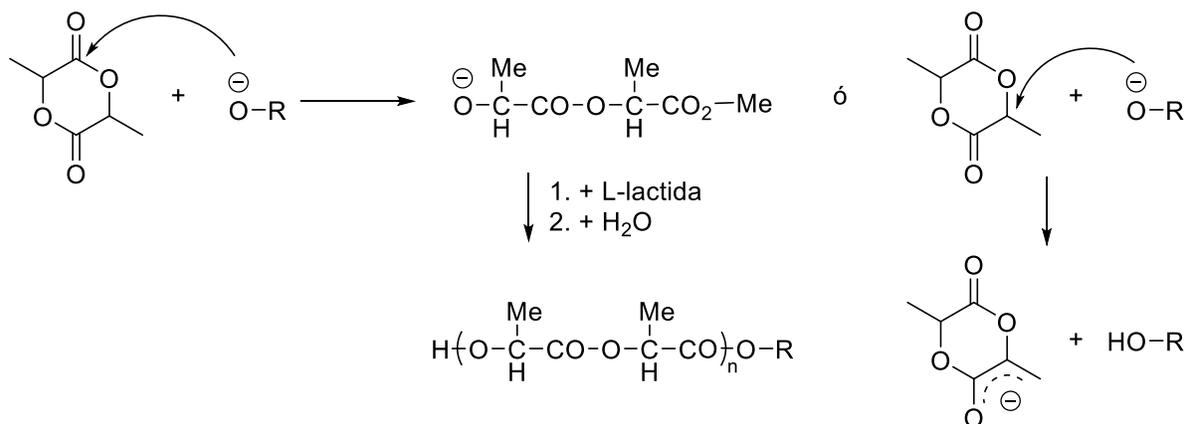
Esquema 3. Polimerización catiónica por apertura de anillo de LA.

Dicho mecanismo involucra una sustitución en el carbono quiral, encontrando que para la poli (L-lactida) ópticamente pura, sólo puede ser preparada a una temperatura menor de 50 °C, ya que a altas temperaturas causa racemización, con cambios indeseables en las propiedades físicas y mecánicas de la PLA. Este método (**Esquema 3**) es lento y produce especies de bajos pesos moleculares.[40]

Polimerización por apertura de anillo aniónica

La iniciación (debida a alcóxidos de metales alcalinos, y en altas temperaturas, por fenóxidos y carboxilatos) así como los pasos de propagación, consisten en el ataque nucleofílico de un anión hacia el grupo C=O de la lactida, seguido por la ruptura del enlace CO–O (**Esquema 4**). Se da un crecimiento en cadena a través de un alcóxido cuando éste es muy básico, y llega a desprotonar al monómero en la posición α .

La reacción involucra racemización, debido a la planaridad del anión deslocalizado; sin embargo, la lactida aniónica también es capaz de iniciar una nueva cadena e involucrar un proceso de transferencia de cadena. Este método produce polímeros de bajos pesos moleculares.[41]



Esquema 4. Polimerización aniónica por apertura de anillo de LA.

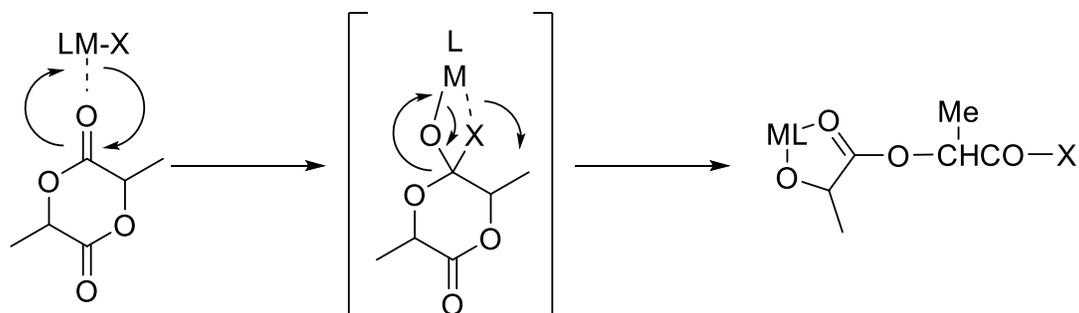
Polimerización por apertura de anillo por coordinación – inserción

Este proceso es iniciado por complejos que contienen alcóxidos, amiduros, alquilos o cloruros metálicos (L_nMX ; $\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2, \text{R}, \text{Cl}$). Los complejos contienen

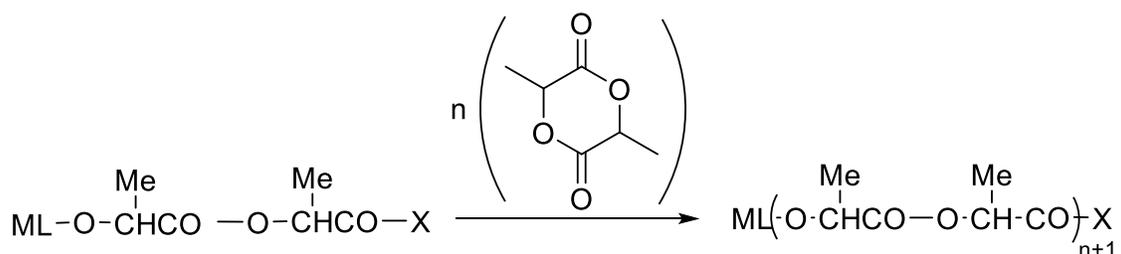
un centro metálico con carácter de ácido de Lewis fuerte o débil dependiendo del metal utilizado. En este mecanismo la lactida se coordina temporalmente al centro metálico a través del oxígeno del carbonilo (**Esquema 5**), lo cual mejora el carácter electrofílico del grupo CO y la nucleofilicidad del grupo $-X$. Posteriormente ocurre una inserción de la lactida al enlace M–X con una migración del grupo $-X$ al carbonilo, este proceso se repite consecutivamente.[7]

El interés y la ventaja de estos iniciadores es el control del peso molecular mediante la proporción monómero/iniciador, ya que se direcciona el sitio de reacción y hay un mayor control, comparado con los iniciadores iónicos. El enlace LM–OR en los complejos de aluminio (III) y estaño (II) tiene un alto carácter covalente, lo que permite reducir significativamente las reacciones laterales (riesgo de racemización), incluso a temperaturas tan altas como 190–200 °C.[38], [39]

a) Apertura de anillo.



b) Propagación.



Esquema 5. Polimerización por coordinación-inserción: a) Apertura del anillo.
b) Propagación.

Metodología

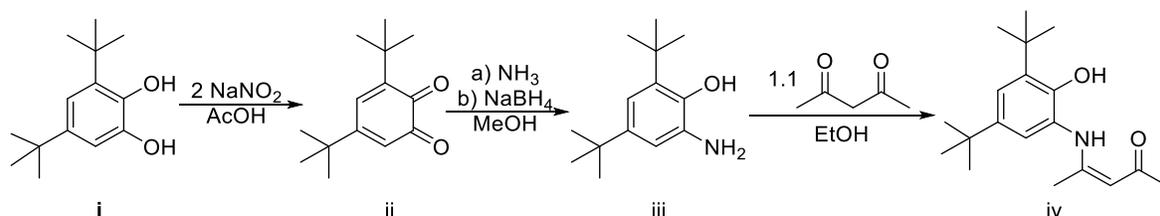
Debido a la reactividad de los precursores y complejos formados, se trabajó en condiciones anaerobias con técnicas de *Schlenk* y una caja seca o de guantes MBraun. Los reactivos fueron adquiridos comercialmente y se usaron tal como se recibieron. Los disolventes utilizados fueron tomados del sistema de purificación y secado MBraun-SPS.

Una vez realizada la síntesis de los complejos, se caracterizaron por distintas técnicas espectroscópicas. Los espectros de IR se obtuvieron mediante pastillas de KBr, con un espectrómetro FT-IR Bruker Nicolet 6700, los cuales se reportan en cm^{-1} . Se midieron los puntos de fusión en un aparato Mel Temp II, utilizando tubos capilares sellados. Los espectros de RMN multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{27}Al) fueron obtenidos en el espectrómetro Bruker AVANCE III HD de 500 MHz. Se utilizó CDCl_3 como disolvente; se referencia en los espectros con los desplazamientos residuales de CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm para ^1H y $\delta = 77.23$ ppm para ^{13}C). Se reportan en ppm los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento ($J_{\text{H-H}}$) en Hz. En caso de haber obtenido cristales adecuados, se elucidan las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X de mono cristal.

Síntesis del ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, ($\text{L}_{\text{ONO-H}_2}$)

Para la síntesis del ligante $\text{L}_{\text{ONO-H}_2}$ (**Esquema 6**), se reprodujo la síntesis reportada por Khomenco y colaboradores[42] de la cual se obtuvo la 3,5-di-*tert*-butil-1,2-fenolamina, como se describe a continuación. En una disolución de 3,5-di-*tert*-butilcatecol (**i**) en ácido acético, se añadió gota a gota dos equivalentes de NaNO_2 en H_2O ; la solución se tornó rojiza al principio hasta tomar un color rojo muy intenso y se observó la formación de un polvo café-verde en el fondo. Posteriormente se filtró y se agregó H_2O . Se dejó en vacío por una hora para quitar el exceso de agua y se cristalizó en hexano caliente; se dejó en el refrigerador a 3°C durante una noche, para obtener la 3,5-di-*tert*-butilquinona (**ii**). A continuación, bajo atmósfera de N_2 , la solución de 3,5-di-*tert*-butilquinona en metanol degasado a 0°C , es burbujeada con NH_3 durante 10 minutos. El color de

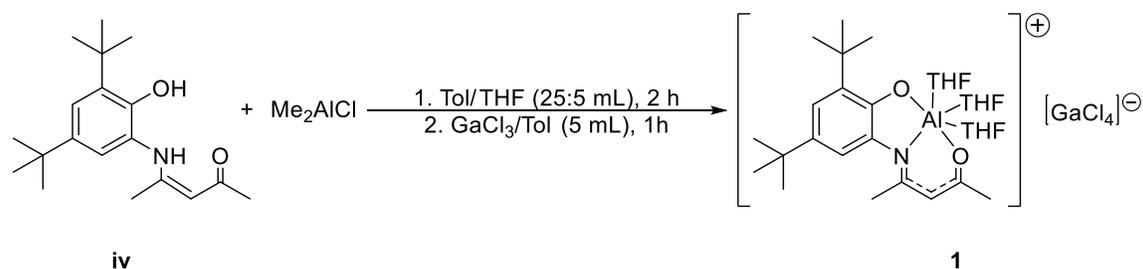
la disolución fue rojo al disolver la quinona en el metanol, luego de burbujear NH_3 se tornó a un color amarillo oscuro. En seguida se agregó NaBH_4 hasta que la mezcla de reacción dejó de despedir gases y se añadió H_2O para obtener la 3,5-di-*tert*-butil-1,2-fenolamina (iii), la cual precipitó como un polvo muy fino de color crema. El producto obtenido se filtró en un tubo frit, se lavó con agua degasada y se agregó hexano degasado caliente para cristalizar. Bajo atmósfera de N_2 , se añadió con una cánula 1.1 equivalente de acetil acetona a una disolución de 3,5-di-*tert*-butil-1,2-fenolamina en etanol; la mezcla se dejó en agitación y a reflujo durante 4 horas. Después del tiempo de reacción, se dejó llegar a temperatura ambiente y se concentró a 15 mL; se almacenó a 3 °C, para obtener el ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol)penta-3-en-2-ona (iv) como agujas color amarillo, las cuales se filtraron por vía cánula y se secaron por vacío dinámico por 12 h.



Esquema 6. Síntesis del ligante $\text{L}_{\text{ONO-H}_2}$.

Síntesis de $[\text{L}_{\text{ONO-Al}}(\text{THF})_3][\text{GaCl}_4]$, (Complejo Catiónico 1)

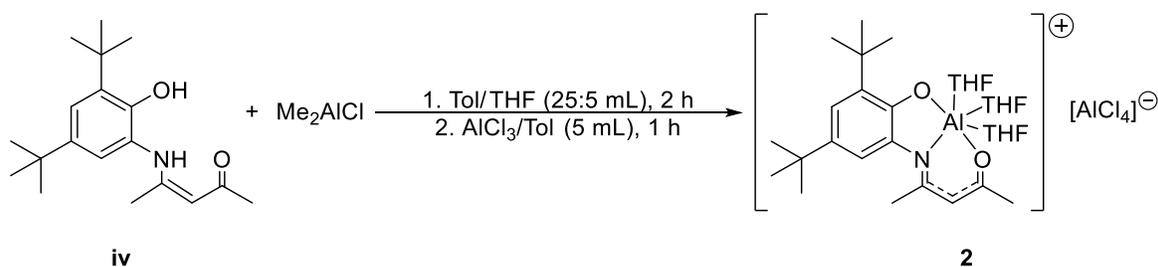
Bajo atmósfera de argón, en un Schlenk seco de 100 mL, se disolvió el ligante $\text{L}_{\text{ONO-H}_2}$ en tolueno; la disolución fue de color amarillo. Se agregó lentamente una disolución del Me_2AlCl en tolueno, la cual despidió gases y burbujeo, tomando un color naranja. A continuación se añadió THF y se dejó en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Se agregó a la mezcla de reacción el GaCl_3 disuelto en tolueno y se dejó en agitación por 1 hora a temperatura ambiente (**Esquema 7**). Se filtró la solución resultante, que fue color amarillo intenso, y se concentró a 15 mL. Se observó la formación de pequeños cristales a temperatura ambiente. La solución fue guardada a 3 °C por 12 h. Se aislaron los cristales por filtración con una cánula en una línea de vacío, bajo una atmósfera de N_2 y se secó con vacío dinámico durante 10 h.



Esquema 7. Síntesis del complejo catiónico 1.

Síntesis de [L_{ONO}-Al(THF)₃][AlCl₄], (Complejo Catiónico 2)

En una caja seca, en un Schlenk de 100 mL secado previamente en un horno a 100 °C, se añadió el ligante L_{ONO}-H₂ y se disolvió en tolueno, posteriormente se añadió gota a gota el organometal Me₂AlCl disuelto en tolueno. Se agregó el THF a la mezcla de reacción y se dejó en agitación durante dos horas a temperatura ambiente. Se agregó el AlCl₃ disuelto en tolueno y se agitó por una hora más. Al completar la reacción (**Esquema 8**), la solución era de color amarillo intenso, la cual fue concentrada a 15 mL y fue almacenada por una noche a 3 °C. Se obtuvieron cristales adecuados para su difracción. Los cristales, de color amarillo intenso, se aislaron mediante filtración con una cánula en una línea de vacío, bajo una atmósfera de N₂ y se secaron con vacío dinámico durante 10 h.

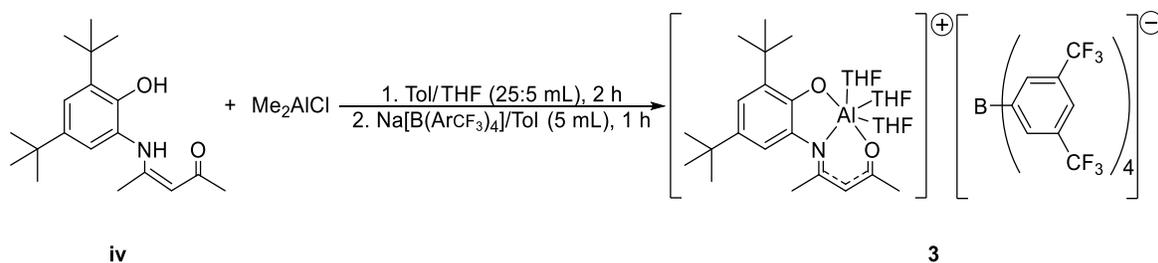


Esquema 8. Síntesis del complejo catiónico 2.

Síntesis de [L_{ONO}-Al(THF)₃][B(ArcF₃)₄], (Complejo catiónico 3)

En un Schlenk seco, se disolvió el ligante L_{ONO}-H₂ en tolueno, a la disolución se añadió lentamente el Me₂AlCl disuelto en tolueno. Posteriormente, se agregó el THF y se dejó en agitación durante 2 horas. Se agregó el

Na[B(ArcF₃)₄] disuelto en tolueno y se agitó vigorosamente por una hora más. Al completar la reacción (**Esquema 9**), la solución era de color amarillo, la cual fue filtrada. La solución se refrigeró durante una noche a 3 °C. Se concentró el volumen de la solución a 15 mL y se comenzó a formar un polvo en el fondo, el cual se aisló por filtración con una cánula, en una línea de vacío y bajo una atmósfera de N₂. El producto se secó con vacío dinámico durante 10 h.



Esquema 9. Síntesis del complejo catiónico **3**.

Una vez sintetizados los complejos catiónicos, se realizaron experimentos para comparar su actividad catalítica con la reportada en la literatura.

Actividad catalítica

Los espectros de RMN de ¹H, fueron obtenidos en el espectrómetro Bruker de 200 MHz. Se utilizó CDCl₃ y C₆D₆ como disolvente, los cuales son referenciados en los espectros con los desplazamientos residuales de CHCl₃ (δ = 7.26 ppm) y C₆H₆ (δ = 7.16 ppm). Se reportan en ppm los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento (*J*_{H-H}) en Hz.

En los estudios para analizar la actividad en la ROP de la *rac*-LA, se utilizaron como catalizadores los complejos **1** y **3** en diferentes condiciones. Las reacciones se llevaron a cabo *in situ* en un tubo de resonancia J. Young. Se monitoreó la reacción a través de RMN de ¹H en CDCl₃ y C₆D₆, de la señal cuádruple que corresponde al hidrógeno del metino de la *rac*-LA, que al desplazarse a campo más bajo y disminuir en su intensidad, podemos analizar si la polimerización toma lugar.

Por otra parte, se utilizaron los tres complejos sintetizados para analizar su actividad en la polimerización de la ϵ -CL; las condiciones de reacción fueron variadas en temperatura y disolvente con respecto a la literatura,[20, 43, 44] para así comparar la actividad de los catalizadores obtenidos con los ya reportados. Las reacciones se montaron dentro de una caja de guantes, dentro de un tubo Schlenk; se calentaron en un baño de aceite a 40 °C y 75 °C, con diclorometano y tolueno respectivamente. Se llevó a cabo también la reacción sin disolvente, la cual se realizó a temperatura ambiente.[45] El avance de las reacciones fue monitoreado a partir de alícuotas, que se siguieron por el análisis de RMN de ^1H , en CDCl_3 . La señal múltiple en el desplazamiento químico de 4.15 ppm, indica los hidrógenos del metileno alfa al oxígeno de la ϵ -CL, a diferencia de la PCL, al que corresponde una señal múltiple en 4.05 ppm. La integración de éstas dos señales se utilizan para determinar el porcentaje de conversión y el avance de la polimerización de la ϵ -CL.

Una vez terminada la reacción, el polímero obtenido se disolvió en la menor cantidad de diclorometano y se agregó en metanol frío para precipitarlo, posteriormente fue aislado por decantación y secado durante 12 horas con vacío dinámico. Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando THF como disolvente y calibrado con un estándar de poliestireno (PS), el promedio en peso (M_n) se determinó con el coeficiente de corrección M_n (0.58 ± 0.05).

Resultados y discusión

Los tres complejos preparados son pares iónicos, de color amarillo intenso, sensibles al O₂ y H₂O. Todos los complejos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos IR, RMN multinuclear (¹H, ¹³C{¹H}, ¹¹B, ¹⁹F, ²⁷Al, ⁷¹Ga); el complejo catiónico **1** fue analizado por difracción de rayos-X de monocristal, al igual que el complejo catiónico **2**. En la **Tabla 1** se muestran datos físicos de los complejos obtenidos **1 – 3**, así como del ligante **L_{ONO-H₂}**.

Tabla 1. Datos físicos del ligante **L_{ONO-H₂}** y los complejos **1-3**.

Complejo	P.f. (°C)	Rend. (%)	Color
L_{ONO-H₂}	155-156	75	Amarillo
1	158-160	52	Amarillo intenso
2	160-162	47	Amarillo intenso
3	156-158	78	Amarillo intenso

Espectroscopía de infrarrojo

En la **Tabla 2** se resumen los datos más relevantes en el infrarrojo para el ligante **L_{ONO-H₂}** y para los complejos **1 – 3**. En el espectro de IR del ligante libre, se observa una banda en 3160 cm⁻¹, debida a la vibración y estiramiento de los enlaces O–H y N–H; hay un traslape en ambas bandas, ya que salen en la misma región, por lo cual sólo se observa una señal para las dos. Se observa la banda de estiramiento del grupo C=O en 1617 cm⁻¹. Los espectros de IR de los compuestos catiónicos fueron muy similares, observándose la banda de vibración correspondiente al grupo C=O ligeramente desplazada a 1599 cm⁻¹, esto debido a que el átomo de oxígeno cede densidad electrónica al centro de aluminio. Una evidencia de la posible formación de los complejos catiónicos es la ausencia de las bandas pertenecientes al grupo N–H y O–H, en todos los espectros de **1 – 3**, por lo que podemos asumir la desprotonación.

Tabla 2. Datos de infrarrojo del ligante L_{ONO-H_2} y los complejos **1** – **3**.

Compuesto	O–H (cm^{-1})	N–H (cm^{-1})	C–H (cm^{-1})	C=O (cm^{-1})	C=C (cm^{-1})	C–N (cm^{-1})	C–O (cm^{-1})
L_{ONO-H_2}	3160(a)	3160(a)	2966(f), 1480(m)	1617(f)	3011(d) 1545(m)	1299(m)	1252(m)
1	--	--	2961(m), 1474(m)	1599(m)	1510(m)	1296(m)	1266(f)
2	--	--	2960(m), 1478(f)	1599(m)	1514(f)	1297(d)	1269(m)
3	--	--	2963(m), 1355(f)	1599(d)	1517(m)	1281(f)	1134(f)

Se observa en la **Figura 6** el resumen de algunas bandas asignadas y comparamos las bandas del ligante con las del complejo formado, en este caso tomamos al complejo **1**; encontramos en ambos casos las bandas en frecuencias muy similares, debido a que el ligante mantiene su estructura. Se evidencia la deprotonación por la ausencia de la banda en 3160 cm^{-1} , además de que el infrarrojo no es idéntico, aunque están presentes las bandas de los grupos funcionales correspondientes.

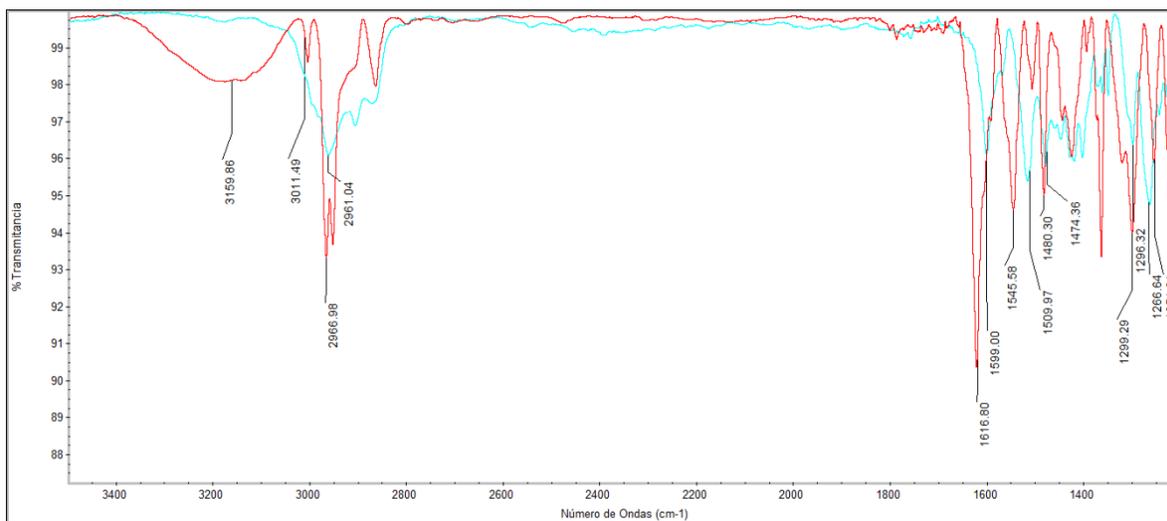


Figura 6. Comparación de IR en la formación de complejo L_{ONO-H_2} (rojo) y **1** (azul).

Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental de los complejos obtenidos, como se muestra en la **Tabla 3**; los datos son coincidentes con lo esperado, a excepción del carbono, ya que por la formación de carburos de aluminio, el análisis no corresponde al calculado.

Tabla 3. Análisis elemental para los complejos iónicos sintetizados.

Compuesto	% Calculado			% Experimental		
	C	N	H	C	N	H
1	49.23	1.85	6.80	47.62	1.80	6.43
2	52.28	1.96	7.28	53.26	1.86	7.12
3	53.74	0.99	4.51	49.32	0.69	4.06

Espectroscopia de RMN

El análisis de resonancia magnética nuclear del ligante, así como de los complejos sintetizados, se realizó a temperatura ambiente, en cloroformo deuterado. Para la determinación estructural, se comparó con la literatura, concordando con los datos obtenidos. [46]

Se confirmó la formación del ligante **L_{ONO}-H₂** (**Figura 7**) a través de RMN de ¹H, con una señal singulete en un desplazamiento de 11.61 ppm la cual integra para 1 y corresponde al hidrógeno unido al nitrógeno de una amina secundaria. Observamos una señal doble en 7.24 ppm que integra para un hidrógeno con una *J* = de 2.3 Hz, que corresponde al hidrógeno en el anillo aromático en una posición *orto* al nitrógeno, que por su valor de constante de acoplamiento nos indica que está acoplado con otro hidrógeno en una posición *meta*; también encontramos una señal doble en un desplazamiento de 6.90 ppm, con una integral para 1 hidrógeno con una constante de acoplamiento de 2.3 Hz, lo cual indica que es el otro hidrógeno en el anillo aromático. Se encuentra una señal ancha en 6.23 ppm, que corresponde al hidrógeno unido al oxígeno. En seguida encontramos una señal singulete, que integra para un hidrógeno, con un desplazamiento de 5.30

ppm que corresponde al hidrógeno del metino. A campo alto, vemos las dos señales singuletes que integran para los dos metilos de la β -enaminocetona, en 2.11 y 1.77 ppm. En 1.41 y 1.27 ppm, encontramos las señales para los dos grupos *tert*-butilos, cada una con una integral para 9 hidrógenos (**Tabla 4**).

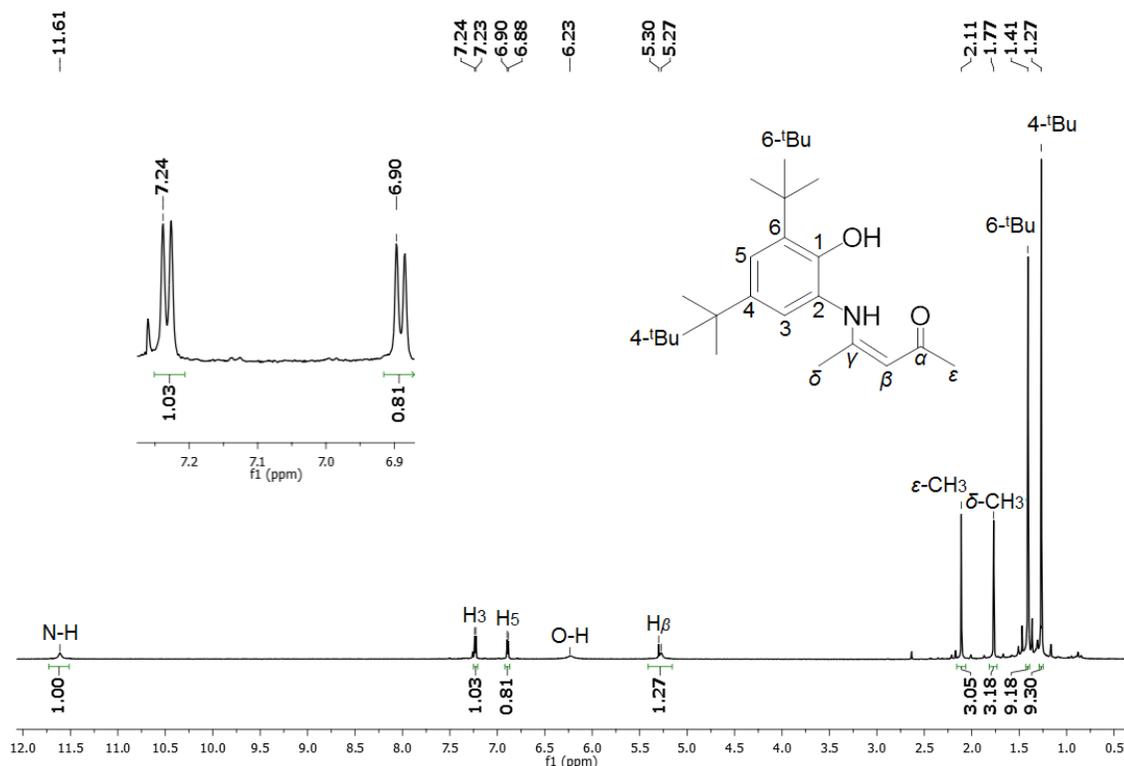


Figura 7. Ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, (L_{ONO}-H₂).

Tabla 4. Desplazamientos químicos (δ = ppm) de RMN de ¹H en CDCl₃ de L_{ONO}-H₂.

	N-H	H ₃	H ₅	O-H	H _β	ε-CH ₃	δ-CH ₃	6- ^t Bu	4- ^t Bu
L _{ONO} -H ₂	s, 11.61	d, 7.24	d, 6.90	s, 6.23	s, 5.30	s, 2.11	s, 1.77	s, 1.41	s, 1.27

En la **Tabla 5** se resumen los datos espectroscópicos de RMN de ¹H correspondientes a los complejos obtenidos, en los que podemos observar que los hidrógenos de la amina y del grupo hidroxilo no están presentes, por lo cual corroboramos que no hay ligante libre, así los átomos de oxígeno y nitrógeno se están enlazando al átomo de aluminio. Adicionalmente, encontramos dos señales en aproximadamente 3.9 y 1.9 ppm, correspondientes a THF; por su desplazamiento y forma de señal, indican que el disolvente está coordinado al

metal, para estas corresponde una integral de 12 hidrógenos en cada una, tal como se observa en la **Figura 8**, tomando la resonancia de hidrógeno del complejo **1**.

Podemos observar en la misma tabla que los desplazamientos para cada complejo son prácticamente los mismos, lo cual es indicativo de la formación del complejo catiónico propuesto con diferentes aniones.

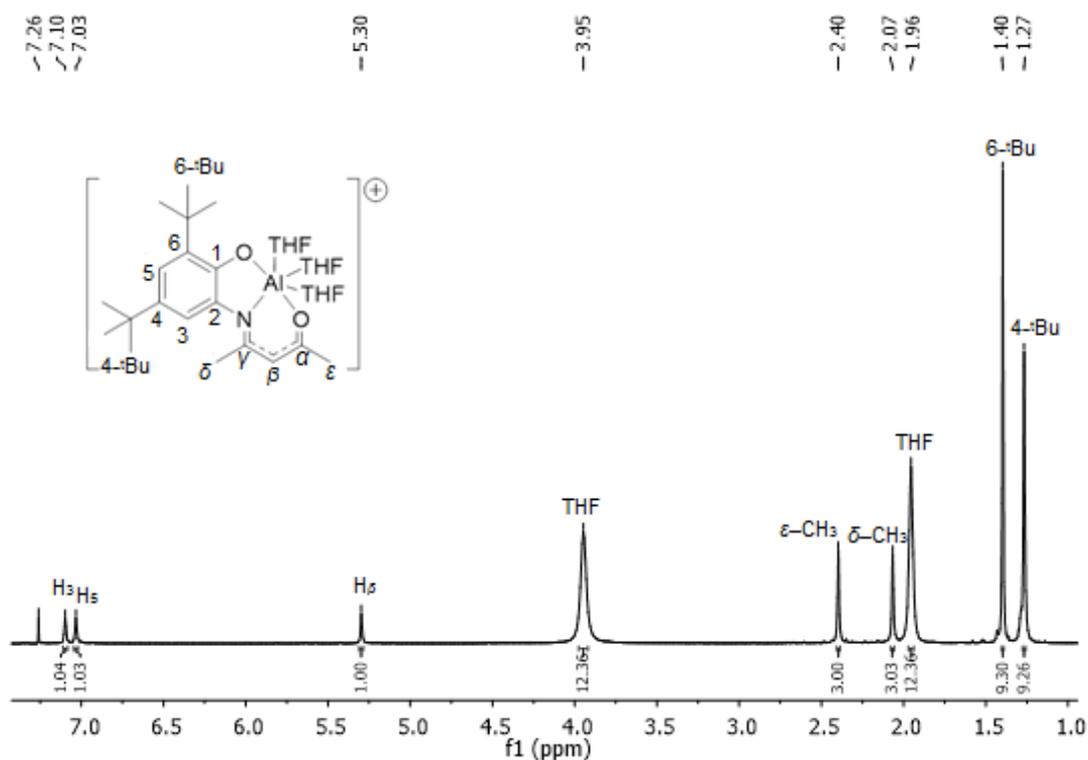


Figura 8. RMN de ^1H del complejo catiónico **1** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

Tabla 5. Desplazamientos químicos ($\delta = \text{ppm}$) de RMN de ^1H en CDCl_3 de complejos **1-3**.

Compuesto	H_3	H_5	H_β	THF	$\epsilon\text{-CH}_3$	$\delta\text{-CH}_3$	THF	6- $t\text{Bu}$	4- $t\text{Bu}$
LONO-H_2	7.24	6.90	5.30	-	2.11	1.77	-	1.41	1.27
1	7.10	7.03	5.30	3.95	2.40	2.07	1.96	1.40	1.27
2	7.10	7.03	5.29	4.00	2.39	2.06	1.98	1.40	1.27
2'	7.23	7.13	5.37	-	2.39	2.03	-	1.43	1.29
3	7.14	7.04	5.23	3.86	2.37	1.92	1.86	1.39	1.26

Al analizar el complejo **2** después de un par de días, se ve la formación de una segunda especie además de la esperada, como se muestra en la **Figura 9**, a la cual llamamos **2'**, y ésta se encuentra en una relación menor al 50 %. En la literatura se encontró que el conjunto de señales corresponde al complejo con tres centros metálicos, análogo al reportado (**Figura 10 y 11**) por el grupo del Dr. Muñoz Hernández.[26]

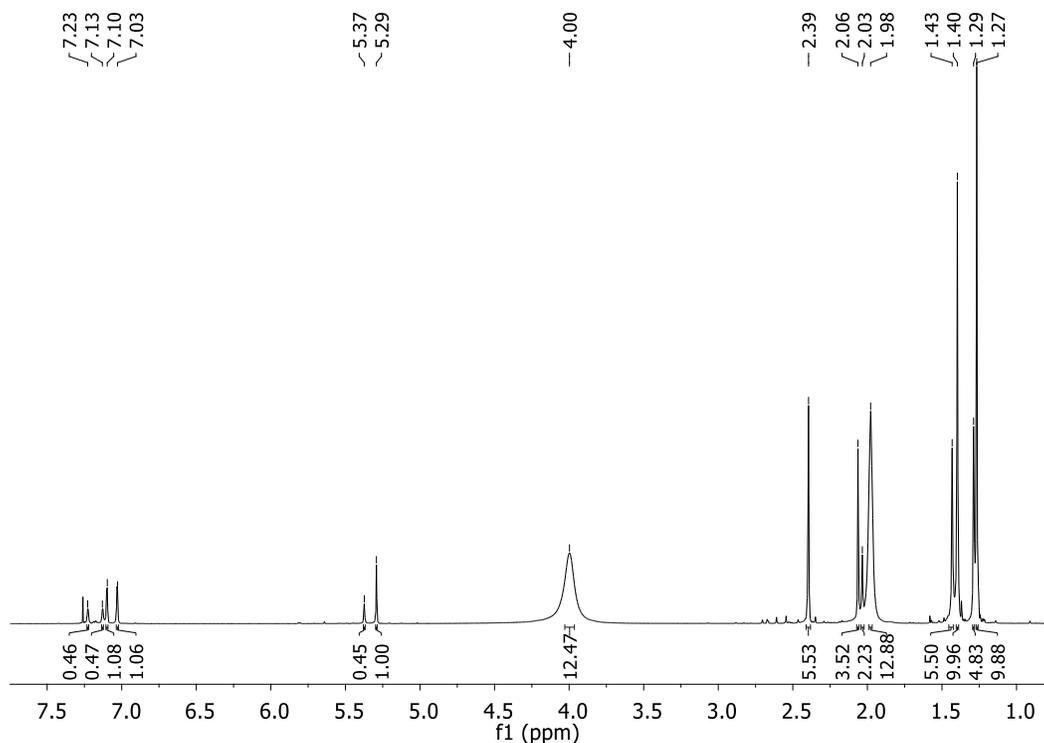


Figura 9. RMN de ¹H de los complejos **2** y **2'** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C).

La diferencia entre el complejo **2'** y el reportado, es el anión tetracloroaluminato, sugiriendo la formación de ésta especie, ya que en el espectro de RMN de ¹H no se observa la señal de los metilos sobre el centro de aluminio, así como en el espectro de ¹³C{¹H} los carbonos de estos metilos no están presentes. Por lo cual **2'** se encuentra como un subproducto de la reacción para la reacción de la síntesis del complejo **2**.

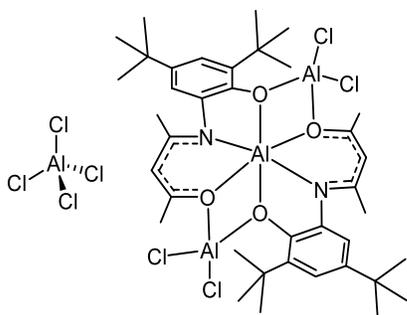


Figura 10. Complejo 2'.

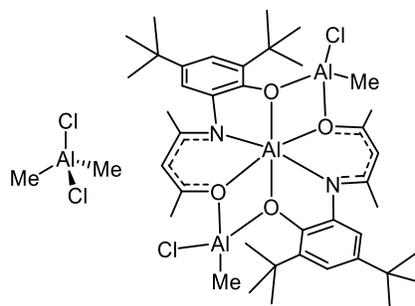
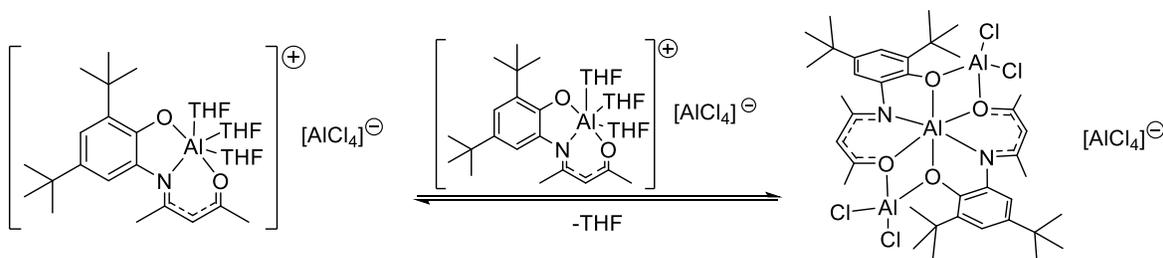


Figura 11. Complejo sintetizado por el grupo del Dr. Muñoz.

La explicación que se propone a la formación de este subproducto es que al interaccionar el catión con una segunda molécula del complejo, comienza a acomodarse de tal manera que existe un rearrreglo en el cual se agregan dos ligantes y estos a su vez están unidos a tres centros metálicos, como se observa en el **Esquema 10**; ambos cationes sueltan las tres moléculas de THF que están en la esfera de coordinación del aluminio, por lo cual, en la RMN de **2** y **2'** se observa la integral sólo para las tres moléculas que están sobre el complejo **2**.



Esquema 10. Formación del complejo 2'.

En el caso del compuesto **3**, en la resonancia de hidrógeno (**Figura 12**), observamos también las señales del contra ion borato, para el cual corresponden dos señales no tan finas, debido al acoplamiento de los hidrógenos en posición *meta*; una en 7.70 ppm, correspondiente a los hidrógenos *orto* al átomo de boro, y otra en 7.53 ppm que pertenece a los hidrógenos en posición *para* con respecto al boro, con una integral de 8 y 4 hidrógenos respectivamente.

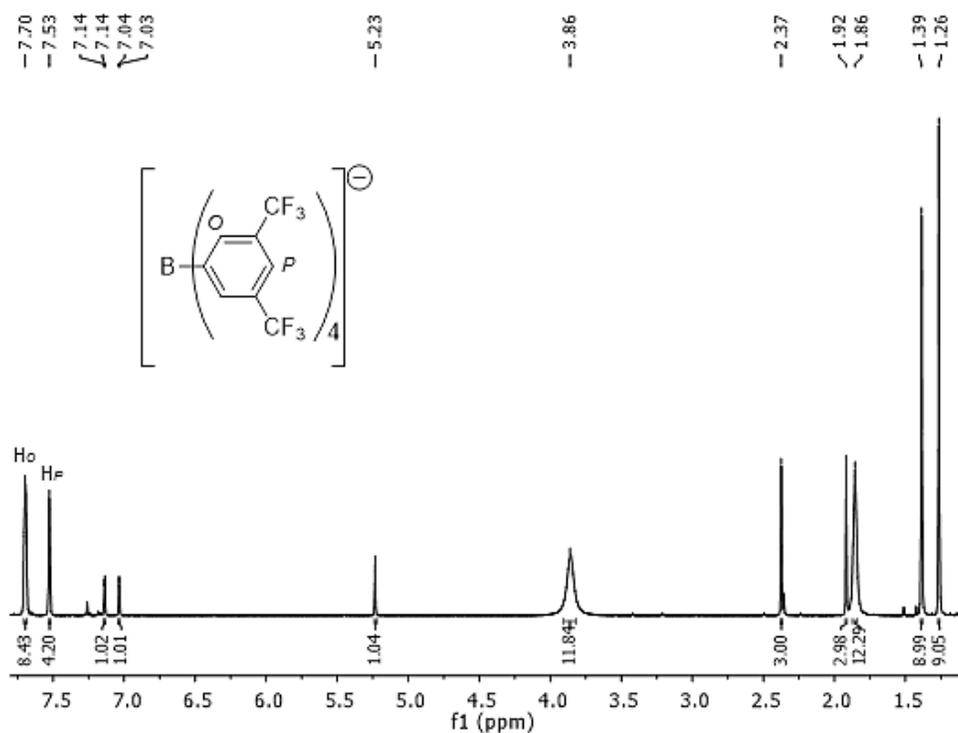


Figura 12. RMN de ^1H del complejo catiónico **3** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

Para la asignación de los carbonos, se realizó un experimento de RMN en 2D (HSCQ) del complejo **1**, en el cual encontramos la conectividad de cada hidrógeno con su respectivo carbono, como se muestra en la **Figura 13**; este experimento fue determinante para la asignación de los carbonos en los demás complejos catiónicos, los cuales se presentan en la **Tabla 6**.

Los desplazamientos químicos de los carbonos son realmente muy cercanos entre los tres complejos sintetizados, para el catión, pero al pasar del compuesto **1** al **2**, el número de carbonos ha incrementado al doble, confirmando la formación de una segunda especie (**Figura 14**).

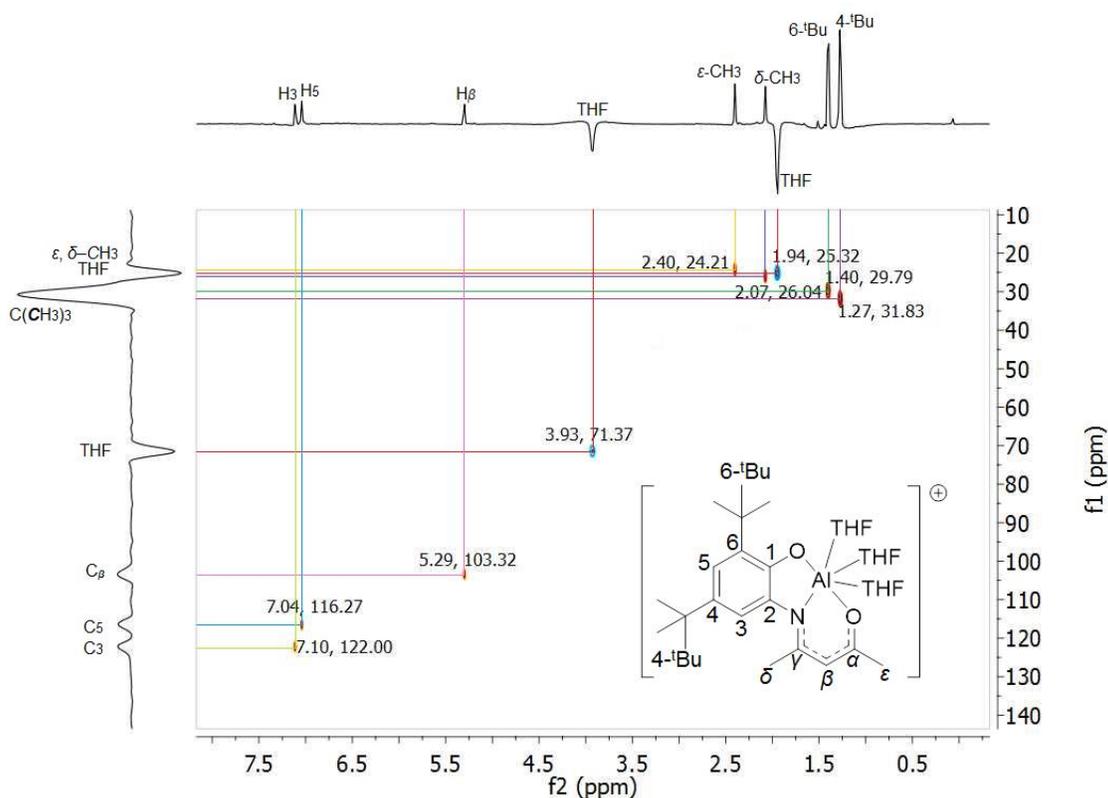


Figura 13. Espectro de RMN-HSQC para el complejo 1, (CDCl_3 , 500 MHz, 25 °C).

Tabla 6. Desplazamientos químicos ($\delta = \text{ppm}$) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para complejos 1 – 3 en CDCl_3 .

Compuesto	C=O	C _v	C ₂	C ₁	C ₆	C ₄	C ₅	C ₃	C _β	THF	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	ε, δ-CH ₃
L_{ONO}-H₂	196.4	163.8	148.9	141.9	136.8	125.1	123.2	122.7	97.6	--	35.4	31.8	29.0
1	177.0	168.8	152.7	138.4	136.0	133.3	116.3	122.0	103.3	71.4 25.3	35.0 34.5	31.8 29.7	26.0 24.2
2	177.0	168.8	152.7	138.4	136.0	133.3	116.3	122.0	103.3	71.6 25.3	35.0 34.5	31.8 29.7	26.0 24.2
2'	182.3	171.8	144.4	140.2	134.8	125.2	116.9	122.7	102.2	--	35.6	31.7	25.4
3	176.1	169.0	152.5	139.0	136.2	133.0	116.3	122.6	103.4	71.4 25.2	35.0 34.5	31.7 29.6	25.5 24.2

Para el compuesto **3**, observamos en el espectro de RMN de ^{13}C algunas señales adicionales, correspondientes al anión borato. En un desplazamiento de 161.8 ppm observamos una señal cuádruple con una constante $J_{\text{B-C}} = 50.2 \text{ Hz}$, a campo más alto encontramos una señal simple en 134.9 ppm, en seguida encontramos otra señal cuádruple en 129.1 ppm con una $J_{\text{C-F}} = 31.6 \text{ Hz}$. Después

encontramos una señal cuádruple en 124.7 ppm, a la que pertenece una constante de acoplamiento de $J_{C-F} = 272.8$ Hz, y por último, una señal simple en 117.6 ppm.

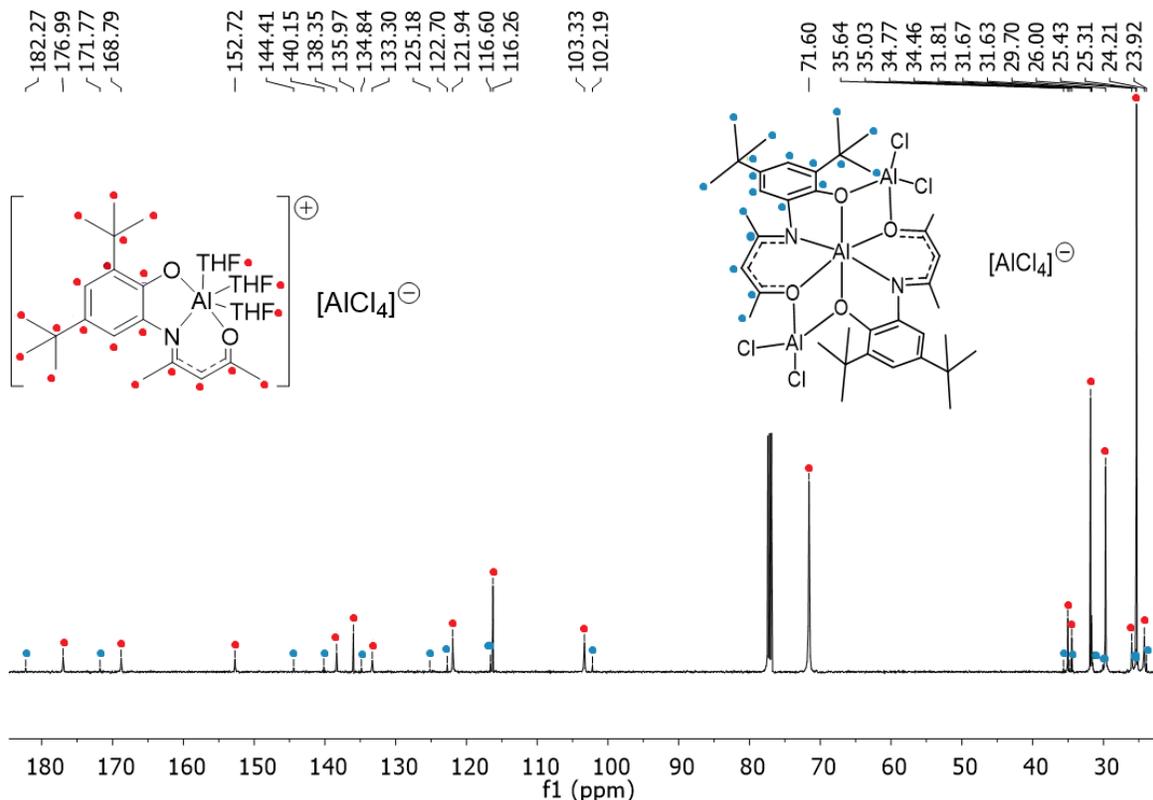


Figura 14. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ del complejo catiónico **2** (rojo) y **2'** (azul) (125.72 MHz, $CDCl_3$, 25 °C).

Se realizaron también RMN para los heteroátomos presentes, en el complejo **1** tenemos como contra ion al anión tetraclorogalato, y el desplazamiento químico de ^{71}Ga se observa en 249.1 ppm, con una señal fina por la alta simetría. En los tres complejos sintetizados se encuentra presente un aluminio hexacoordinado que debería presentar una señal no tan fina, debido a la baja simetría del catión y, debido al material del equipo, observamos una señal residual en ese rango de desplazamiento, por lo cual la señal esperada para el aluminio catiónico no la observamos, así que no son reportadas en este trabajo. En el caso de **2**, el anión es un aluminato tetraédrico, del cual pudimos observar la señal muy

finas perteneciente a ^{27}Al que, debido a su estructura con alta simetría la vemos desplazada a 103.8 ppm, como lo indica la literatura.[47]

La RMN de ^{11}B del compuesto **3**, muestra una señal en -6.8 ppm, y en el caso de ^{19}F , en -63.7 ppm, que coinciden con la referencia del reactivo utilizado.[48]

Cristalografía de rayos-X de monocristal de los complejos **1** y **2**

De la disolución concentrada para obtener el complejo **1**, en Tol/THF, almacenada a 3 °C, se obtuvieron cristales adecuados para la medición de rayos X de monocristal (**Figura 15**). El complejo catiónico **1** cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P 2_1/c$. Tres moléculas de THF se encuentran coordinadas al átomo de aluminio (III) en una geometría octaédrica, del cual obtenemos el isómero *mer*. En la **Tabla 7** se encuentran los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de rayos X de **1**.

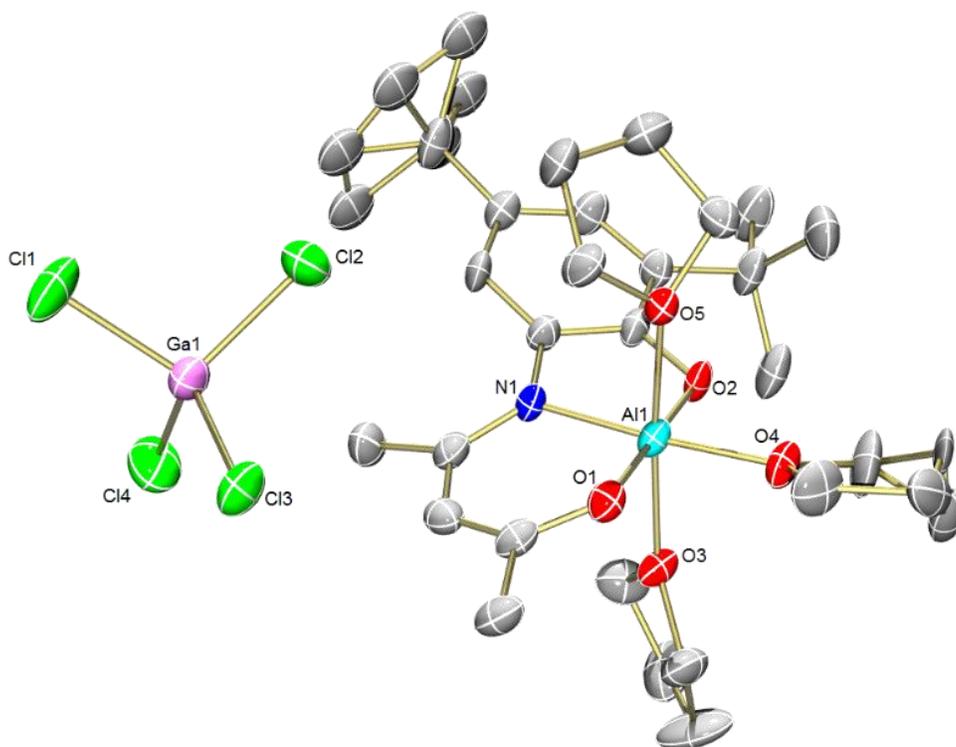


Figura 15. Estructura molecular del complejo catiónico **1**. Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Tabla 7. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de rayos X de **1**.

Fórmula empírica	C ₃₁ H ₅₁ AlCl ₄ GaNO ₅
Peso molecular (g/mol)	756.22
Tamaño del cristal (mm ³)	0.470 x 0.090 x 0.090
T (K)	130
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	12.7941(13)
b (Å)	10.6919(12)
c (Å)	27.403(4)
α (°)	90
β (°)	94.596(9)
γ (°)	90
V (Å ³)	3736.5(7)
Z	4
Densidad _{calc} (g/cm ³)	1.344
F (000)	1584
θ intervalo (°)	3.416 a 25.347.
Rango hkl	-14<=h<=15 -11<=k<=12 -33<=l<=27
Reflexiones colectadas	18414
Reflexiones independientes (R _{int} = 0.1183)	6829
% de θ = 25.242°	99.8
Datos/restricciones/parámetros	6829 / 0 / 407
GOF (F ²)	1.109
R ₁ final: wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0819, 0.2134
R ₁ : wR ₂ (todos los datos)	0.1431, 0.2513

$\Delta\rho_{\max,\min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0.626 y -1.182
---	----------------

En la reacción del complejo **2** almacenada en el refrigerador a 3 °C, en Tol/THF, se obtuvieron cristales para la medición de rayos X de mono cristal (**Figura 16**). El complejo catiónico **2** cristalizó en un sistema triclinico con grupo espacial $P 2_1/c$. Tres moléculas de THF se encuentran coordinadas al átomo de aluminio (III) en una geometría octaédrica, que al igual del complejo **1**, se obtiene el complejo *mer*. Los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura del complejo **2** se presentan en la **Tabla 8**.

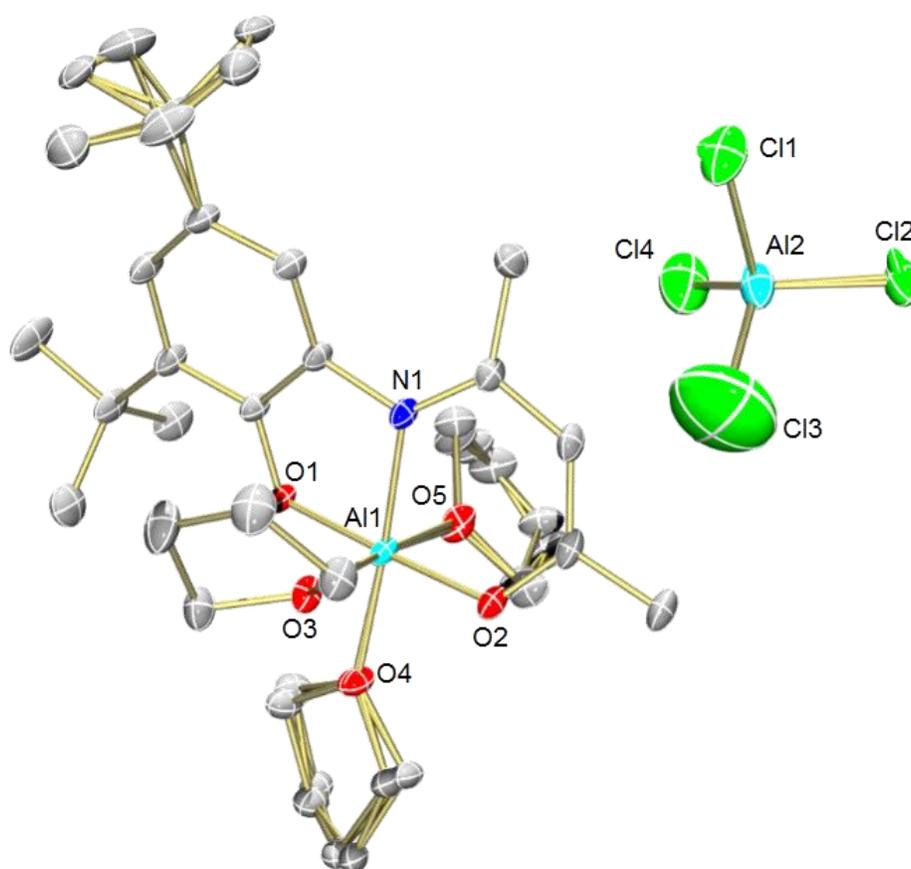


Figura 16. Estructura molecular del complejo catiónico **2**. Elipsoides al 50%, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

Tabla 8. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de rayos X de **2**.

Fórmula empírica	$C_{31}H_{51}AlCl_4GaNO_5$
Peso molecular (g/mol)	713.48

Tamaño del cristal (mm ³)	0.528 x 0.647 x 0.676
T (K)	100
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a (Å)	12.755(7)
b (Å)	10.757(6)
c (Å)	27.534(14)
α (°)	90
β (°)	95.642(15)
γ (°)	90
V (Å ³)	3760.(4)
Z	4
Densidad _{calc} (g/cm ³)	1.261
F (000)	1512
θ intervalo (°)	2.08 a 28.70
Rango hkl	-17<=h<=17 -14<=k<=14 -37<=l<=37
Reflexiones colectadas	76566
Reflexiones independientes (R _{int} = 0.0618)	9678
% de θ = 25.242°	99.5
Datos/restricciones/parámetros	9678 / 564 / 571
GOF (F ²)	1.057
R ₁ final: wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0537, 0.1475
R ₁ : wR ₂ (todos los datos)	0.0613, 0.1534
Δρ _{max,min} (eÅ ⁻³)	0.857 y -1.152

En este análisis, observamos que el complejo **2** es de geometría *mer*, desafortunadamente, al hacer el experimento sólo se determinó la geometría del

compuesto en mayor proporción, por lo cual no se observa cómo están ordenadas las dos moléculas del ligante en el complejo **2'**. Al separarse del THF y transformarse de **2** a **2'** también existe un arreglo diferente en el espacio por la conectividad que tienen los aluminios a los oxígenos que puentean entre las dos moléculas de ligante, ya que al estar conectados de ésta manera toman una configuración con un ángulo más cerrado en la mordida del oxígeno del carbonilo y el oxígeno que está unido al anillo (de 180 ° a 90 °) por lo cual la geometría que le corresponde a **2'** es *fac*, como se muestra en la **Figura 17**.

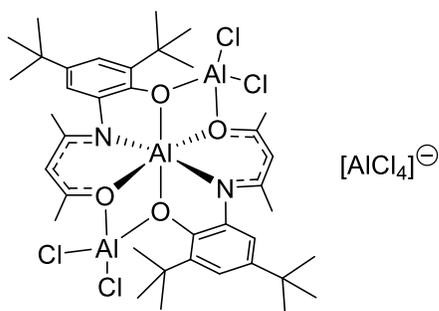


Figura 17. Arreglo espacial del compuesto **2'**.

Monitoreo de actividad catalítica

Se realizaron pruebas para la polimerización de la *rac*-LA con los complejos **1** y **3**, ya que al utilizar el complejo **2** y ser resonancia magnética nuclear nuestra guía para seguir el avance de reacción, el análisis resultaría más complicado por la mezcla de compuestos presentes, además que de tomar lugar la polimerización, es difícil determinar qué complejo está actuando como catalizador, o si ambos actúan como catalizadores.

Para empezar, se agregó la *rac*-LA con el complejo **1**, en una relación 1:1 con benceno deuterado y se monitoreó por resonancia magnética nuclear de ^1H , luego de 20 h en calentamiento a 70 °C.

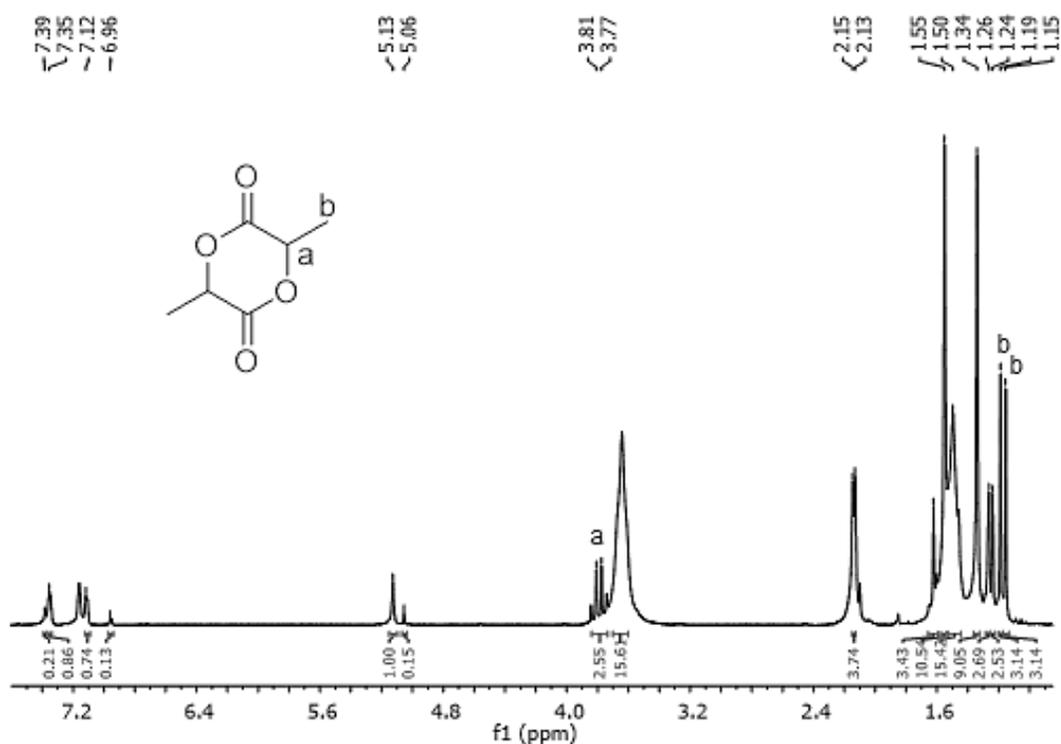


Figura 18. RMN de ^1H para reacción 1:1 de **1** con *rac*-LA, después de calentamiento a 70 °C por 20 h (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C).

Se puede observar en la **Figura 18** que se está formando una segunda especie del catalizador, ya que se observan señales adicionales de un compuesto que no corresponde a la *rac*-LA (a, b) ni al complejo **1**, estas son muy cercanas a las señales del complejo. Las señales del monómero no han cambiado en su desplazamiento, tampoco observamos señal de la PLA. Por lo cual no se está

coordinando el éster cíclico a ningún centro metálico, ni se está llevando a cabo la apertura del anillo. Posteriormente, se secó el disolvente de la muestra analizada y se agregó CDCl_3 ; se dejó reaccionar por 10 horas a temperatura ambiente.

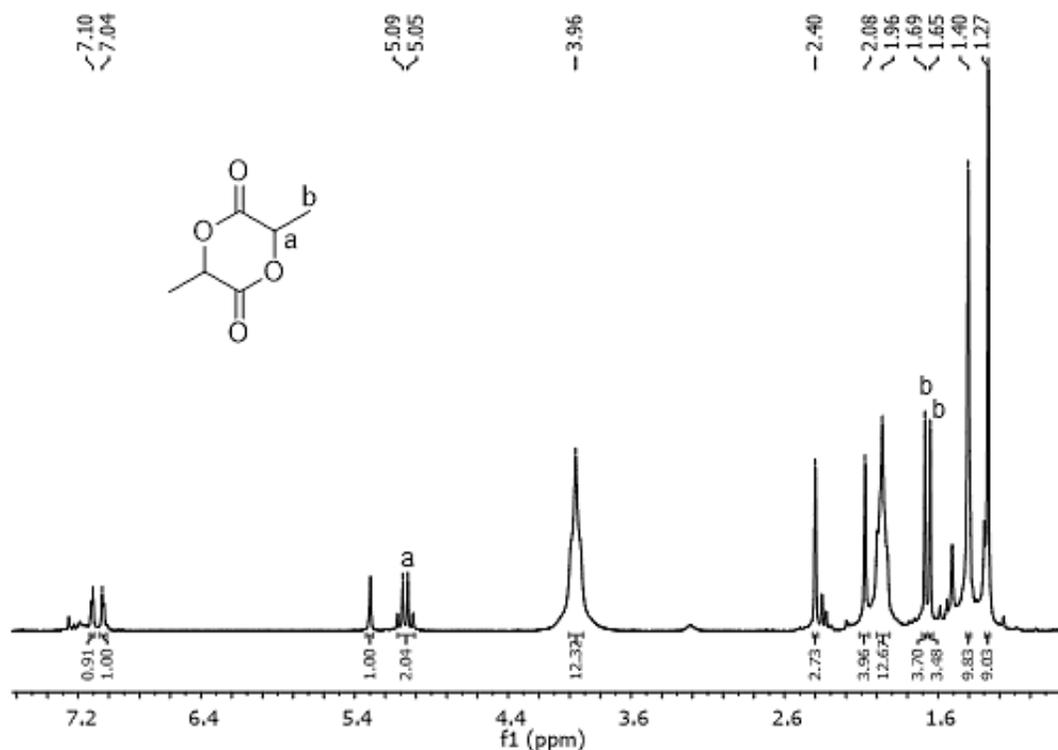


Figura 19. RMN de ^1H para reacción 1:1 de **1** con *rac*-LA (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

El análisis de los desplazamientos químicos de las señales para el complejo y la *rac*-LA, al igual que sus integrales, indican que no están reaccionando entre sí, por lo cual, no dio lugar la polimerización o coordinación del monómero al catalizador, como se observa en la **Figura 19**.

Podemos pensar que la *rac*-LA está compitiendo con el THF coordinado al metal, y por el impedimento estérico que rodea al mismo aluminio, no da paso a la coordinación, por lo tanto, no hay polimerización en las condiciones utilizadas.

Con el complejo **3**, se añadieron cuatro equivalentes de *rac*-LA con respecto a uno del complejo, a un tubo de resonancia J. Young, con C_6D_6 y se calentó durante 20 h a 70 °C. Se analizó la RMN de ^1H (**Figura 20**) y adicional a las señales esperadas, se encuentran algunas señales desconocidas en la zona

de los aromáticos que no se pudieron identificar; además que las integrales para THF resultan mayores a las del complejo.

Para las señales de la *rac*-LA, los desplazamientos están ligeramente desplazados a campo más alto con 0.20 ppm, por lo que puede estar interaccionando de alguna manera con el complejo, pero notamos que el ciclo sigue cerrado.

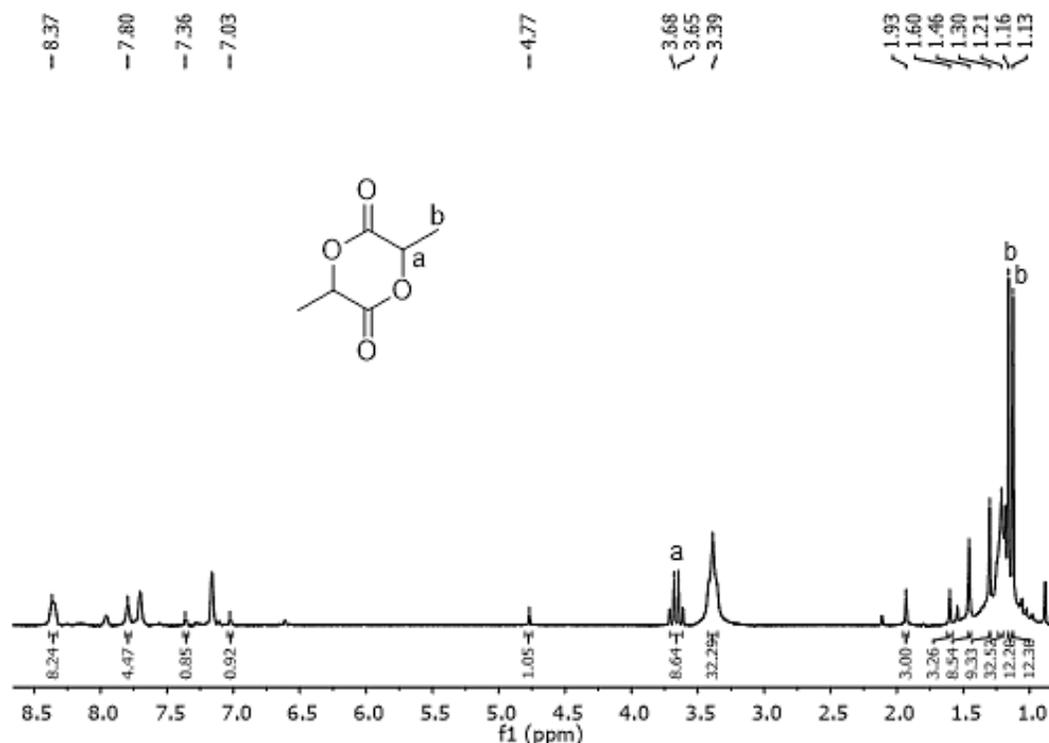


Figura 20. RMN de ¹H para reacción 1:4 de **3** con *rac*-LA (200 MHz, C₆D₆, 25 °C).

Posterior al análisis, se secó el disolvente con vacío dinámico y se agregó CDCl₃. También se añadió un equivalente, con respecto al complejo, de alcohol bencílico para el análisis con un co-catalizador que interactúe con el catalizador como primer paso, para después interaccionar con el monómero, como se estudia en la literatura.[49]

Se analizó la RMN de ¹H que se muestra en la **Figura 21**, en la cual observamos las señales esperadas para el complejo **3**, y notamos que las señales de THF sugieren que el disolvente está descoordinado por su desplazamiento a

campo más alto y observamos una tercer señal que no encontramos en los demás espectros de los complejos sintetizados, en 1.27 ppm, y que pertenece a THF. En la zona de los aromáticos también se encuentran los 5 hidrógenos del alcohol.

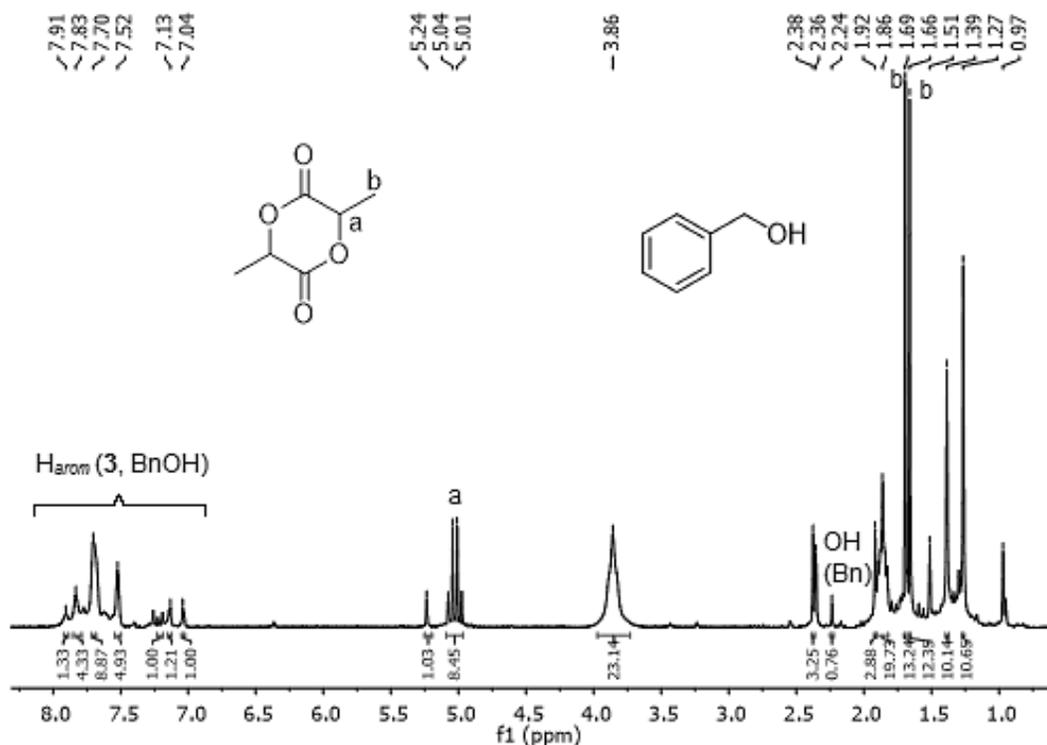


Figura 21. RMN de ^1H para reacción 4:1:1 (Monómero:Catalizador:BnOH) con **3** de *rac*-LA (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

El metileno del alcohol bencílico no se encuentra en el rango esperado (4.6 ppm) puede estar desplazado por alguna interacción con el monómero o el catalizador y, debido al ruido, no se pueden identificar. En 2.2 ppm encontramos el hidrógeno del grupo hidroxilo del BnOH, por lo que sugiere que el catalizador, tanto como el monómero y el co-catalizador se encuentran libres en la mezcla de reacción. Se observa una señal en 0.97 ppm que se desconoce a lo que pertenece.

Posterior a este análisis, se calentó la muestra a 60 °C y después de 45 h se observa en la RMN de ^1H (**Figura 22**) una señal en 5.18 ppm, que por las integrales y el desplazamiento, podemos decir que una molécula de la *rac*-LA está interaccionado con un entorno químico diferente. En 4.36 ppm ya observamos el metileno del alcohol bencílico, pero no resulta la integral correcta. La señal en 6.36

ppm posiblemente corresponde al metino del complejo catiónico, desplazado a >1 ppm. Por lo observado, es potencialmente proponer que el centro metálico del catión está interaccionando con el alcohol y el monómero, ya que como observamos, el THF está descoordinado, dando paso a un posible arreglo entre *rac*-LA – BnOH con el catalizador. A pesar del tiempo de reacción y el calentamiento no se logró abrir el éster para la ROP. Se muestra en el **Esquema 11** el resumen de las condiciones que se intentaron con los catalizadores **1** y **3** para la ROP de la *rac*-LA.

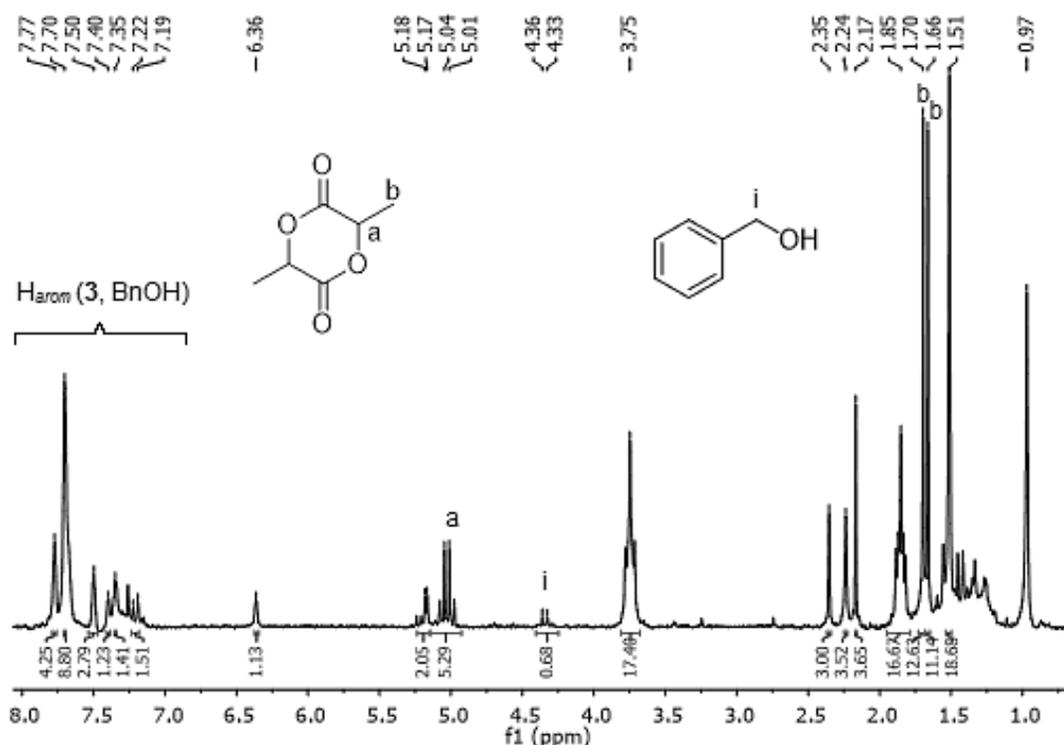
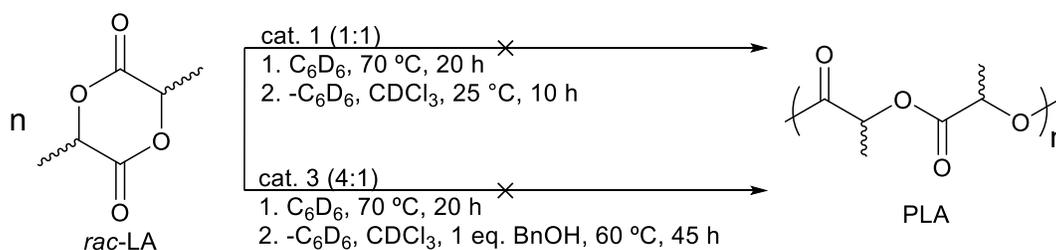


Figura 22. RMN de ^1H para reacción 1:4:1 (Catalizador:Monómero:BnOH) con **3** y *rac*-LA después de 45 h de calentamiento a 60 °C (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



Esquema 11. Condiciones para la ROP de *rac*-LA con **1** y **3**.

Para analizar la actividad de los catalizadores sintetizados con otros ciclos de tipo éster, fueron realizadas diferentes reacciones con ϵ -CL como monómero, ya que tiene menos impedimento estérico en el carbono al que están unidos ambos átomos de oxígeno del éster, a diferencia de la *rac*-LA, en la cual el carbono tiene un metilo; esto puede permitir el acceso a una mayor interacción y hasta la coordinación del catalizador con el monómero.

Se realizaron diferentes condiciones para la ROP de ϵ -CL. El primer experimento se hizo con una relación 1:100, catalizador y monómero, respectivamente. La reacción fue a temperatura ambiente y sin disolvente, así comparamos la reacción en un medio sustentable y menos costoso, tal como lo han reportado.[45]

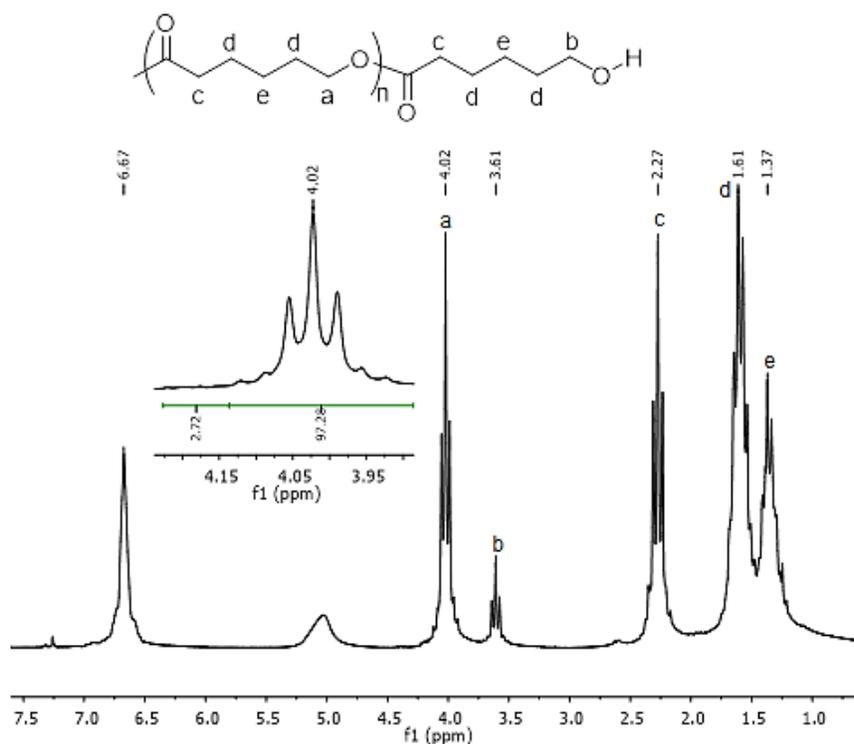


Figura 23. RMN de ^1H , alícuota de ϵ -CL con **1**, 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$).

Al tomar una alícuota del crudo de reacción y analizarla por RMN de ^1H , notamos que la reacción termina en 8 minutos, ya que la conversión es de 97% (**Figura 23**). Se realizaron de igual manera las catálisis con 200 y 300 equivalentes de monómero con respecto a **1** del catalizador **1**, en las cuales observamos que la catálisis ha terminado en el mismo tiempo de la reacción

1:100, con porcentajes de conversión del 99%, como se muestra en las Entradas 1 – 3 de la **Tabla 9**.

Posterior al análisis de la actividad de **1**, nos pareció interesante utilizar el catalizador **2**. Teniendo en la reacción una mayor proporción del monómero, no hay interferencias en las señales, sin embargo es difícil determinar cuál especie es la activa o si las dos cooperan en la reacción, ya que al igual que el catalizador **1**, el catalizador **2** resulta muy activo en la ROP de la ϵ -CL. Monitoreamos una alícuota del crudo de reacción 1:100, a los 8 minutos, observamos que la catálisis ha concluido con un porcentaje de conversión del 97% (**Figura 24**). De la misma manera, se llevaron a cabo las reacciones con 200 y 300 equivalentes del monómero con una conversión del 97 y 95%, respectivamente, como lo observamos en las Entradas 4 – 6.

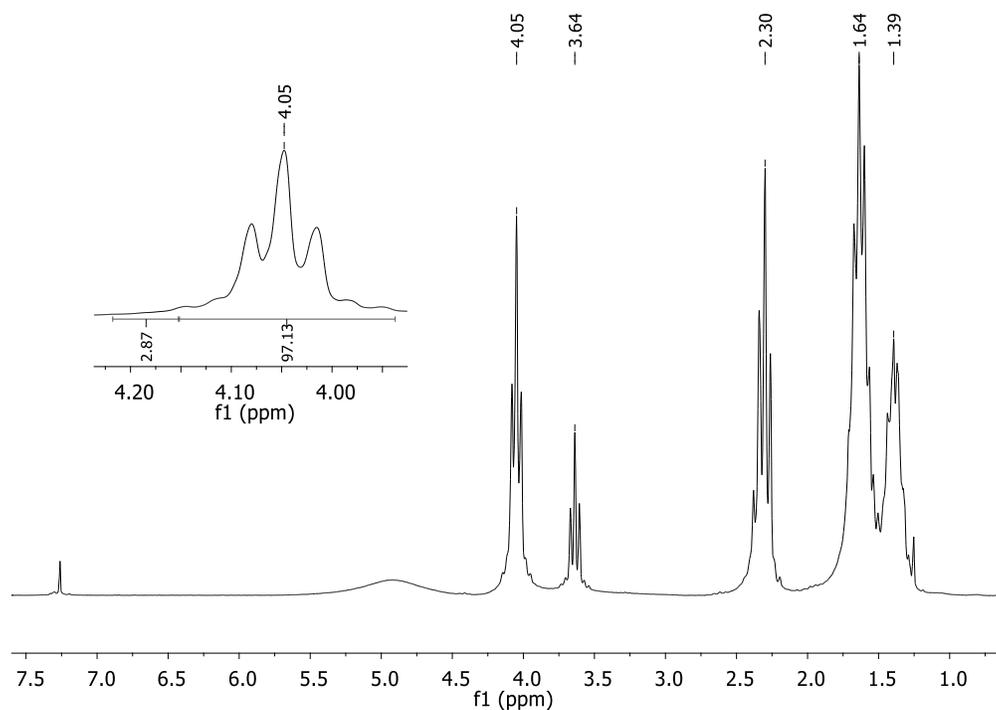


Figura 24. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con **2**, 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

Se realizaron pruebas con el catalizador **3**, comenzando con una relación monómero/iniciador de 1:100, en la cual, la muestra fue monitoreada por RMN de ^1H y observamos que la reacción termina a los 14 minutos, con una conversión de

98 %, como se observa en la **Figura 25**, Entrada 7. Se realizó la catálisis para 200 equivalentes del monómero, la cual concluyó igual que en el caso de 100 equivalentes, con una conversión del 95 % (Entrada 8). Así mismo, la polimerización con 300 equivalentes de la ϵ -CL, termina en 14 minutos con un porcentaje de conversión del 92 %, como se observa en la Entrada 9.

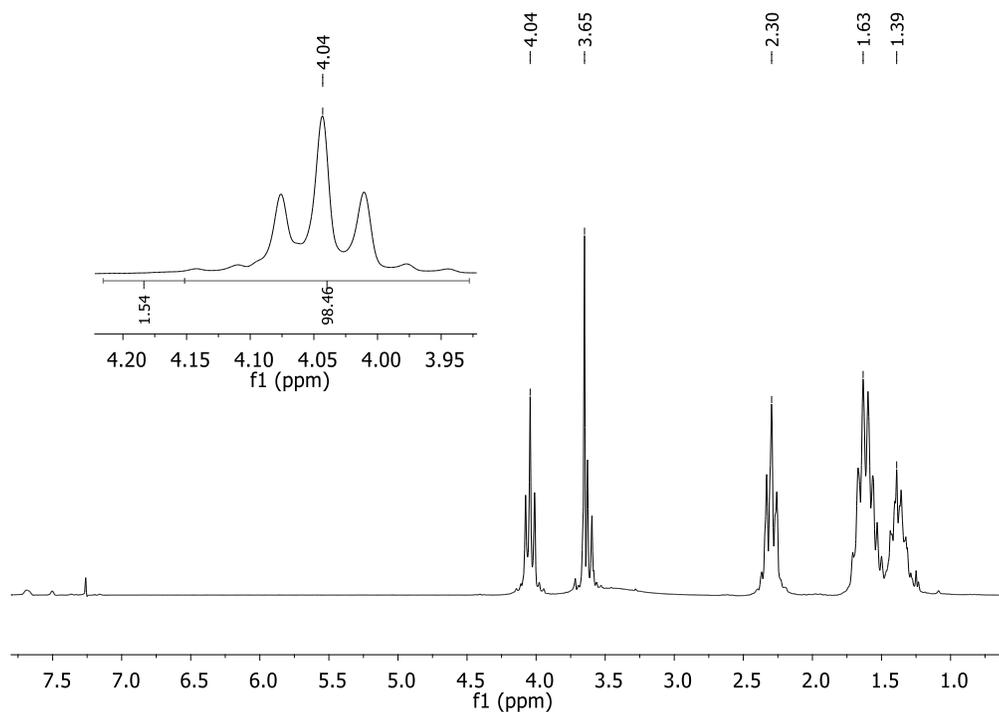


Figura 25. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con **3**, 1:100 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

Tabla 9. Análisis de la ROP de la ϵ -CL por complejos catiónicos de Al(III).

Entrada	Cat.	M/I	t (min)	Conv. (%) ^a	$M_{n,\text{calc.}} \times 10^3,^b$	$M_{n,\text{obs.}} \times 10^3,^c$	$M_w/M_{n,c}$
1	1	100	8	97	11.0	8.4	1.332
2	1	200	8	99	22.5	7.4	1.361
3	1	300	8	99	33.8	27.5	1.111
4	2	100	8	97	11.0	14.9	1.221
5	2	200	8	97	22.1	17.4	1.279
6	2	300	8	95	32.5	12.9	1.123
7	3	100	14	98	11.1	1.2	1.245
8	3	200	14	95	21.6	6.4	1.264
9	3	300	14	92	31.5	7.0	1.429

^aDeterminado a partir de la integración de la región de los metilenos α al oxígeno de la ϵ -CL y PCL. ^bCalculado a partir de la ecuación: $M_{n,\text{calc.}} = (M/I) \times \text{Conv.} \times 114.14$.

^cDeterminado por GPC.

Las reacciones realizadas presentan altos porcentajes de conversión en tiempos muy corto, los cuales van de 8 a 14 min, lo cual indica que los catalizadores sintetizados son muy activos en la ROP de la ϵ -CL. Los complejos **1** y **2** resultaron más activos en la polimerización, en comparación con el complejo **3**, dando tiempos de conversión más cortos. El análisis por GPC muestra que los pesos moleculares obtenidos son menores a los esperados, como se muestra en la **Tabla 9**; esto puede deberse a oligómeros formados en la catálisis, o bien, cadenas muy pequeñas del polímero esperado. La dispersidad presentada como M_w/M_n , resultó ser un valor entre 1.1 y 1.4, esto nos habla que hay un buen control en el arreglo de las cadenas, es decir, son cadenas similares en conectividad, además de que la mayoría de estas son del mismo tamaño.

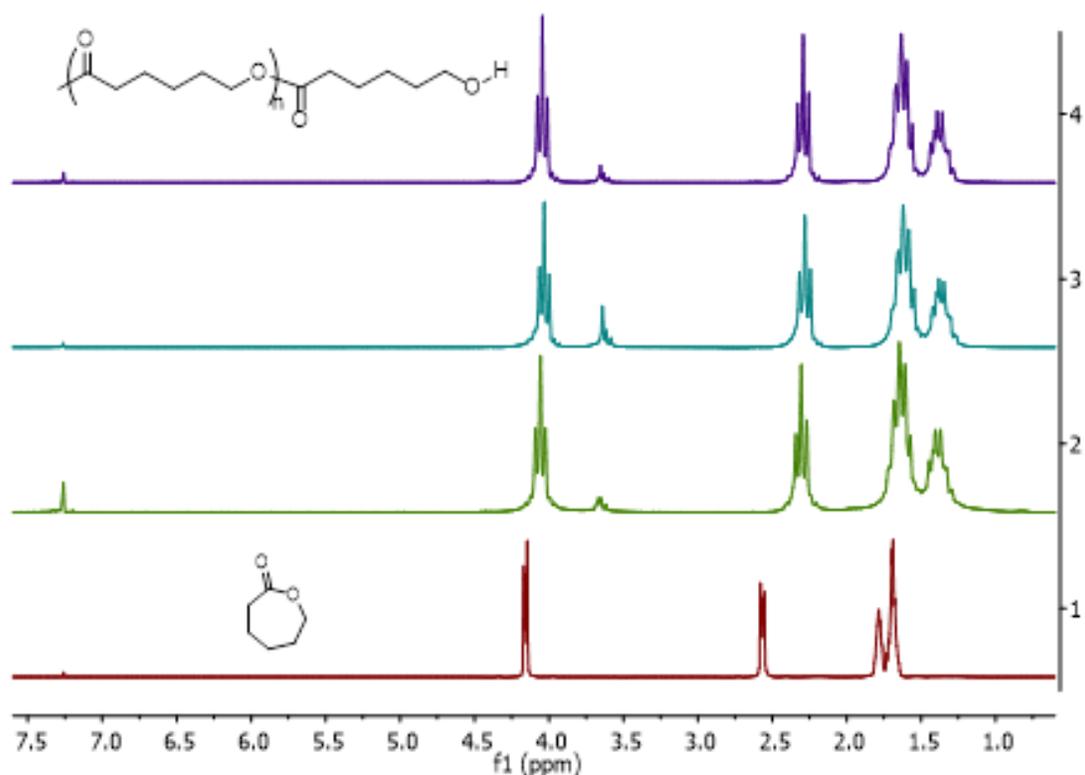


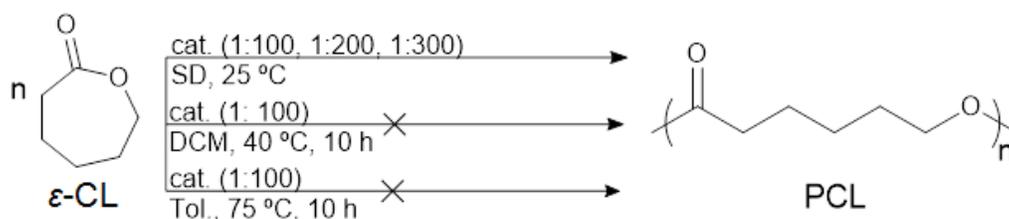
Figura 26. RMN de ^1H para PCL de 100, 200 y 300 equiv. con catalizador **1** (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

La **Figura 26** corresponde a los polímeros aislados y puros de las reacciones con el catalizador **1**; a modo de comparación, en el recuadro 1 se encuentra la ϵ -CL antes de la reacción, seguido del polímero aislado de la

reacción con 100 equivalentes en el recuadro 2. En el recuadro 3 observamos el polímero con 200 equivalentes de monómero, así mismo, en el recuadro 4 corresponde a la PCL obtenida de la reacción con 300 equivalentes de ϵ -CL.

Las siguientes condiciones para las reacciones de polimerización que se tomaron de la literatura, fueron con diclorometano como disolvente a 40 °C y con tolueno a 75 °C. Esto a modo de comparación, ya que en los artículos reportados muestran alta reactividad de complejos con aluminio, con una baja dispersidad y altos porcentajes de conversión en tiempos razonables (~2 h). [20, 43, 44]

Se monitoreó el avance de reacción en ambas condiciones después de 10 h de calentamiento, con los tres complejos como catalizadores y, en ambas condiciones, la polimerización fue nula. Esto posiblemente puede ser explicado por un mayor distanciamiento entre el catalizador y monómero; tomando en cuenta el efecto del disolvente sobre la reacción, este mantiene alejados a la ϵ -CL y al catalizador impidiendo la polimerización. A continuación se presenta el **Esquema 12**, en el cual se resumen las condiciones presentadas en este trabajo para la ROP de ϵ -CL con los catalizadores sintetizados.



Esquema 12. Condiciones para la ROP de ϵ -CL con cat. = 1, 2, 3.

De las tres condiciones empleadas para probar la actividad de los catalizadores sólo una fue favorable (25 °C, sin disolvente), por lo que sólo en ésta condición nos es posible observar la influencia que tiene el anión en la catálisis, al tener el mismo catión en los tres compuestos sintetizados.

Los tiempos de reacción en los que se concluye la polimerización son muy similares con los complejos **1** y **2**, a diferencia de que con el segundo complejo las conversiones son ligeramente menores, por lo que el catalizador más activo fue el **1**. Podemos compararlo en el sentido de electronegatividad, ya que el galio tiene mayor electronegatividad que el aluminio, por lo que podría haber una cooperación

entre catión-anión, en la cual el contra ion galato deja al catión ligeramente más electropositivo, y al final notamos que el anión modera de alguna manera la reacción.

Al comparar el complejo **3** con los dos anteriores, los tiempos de reacción son mayores, por lo cual podemos inferir que el anión tiene una influencia en la reacción, resultando en una interferencia; en este caso, el anión borato es más voluminoso, mientras que los aniones galato y aluminato son pequeñas moléculas.

Analizando el peso molecular de las cadenas obtenidas, el peso más cercano al calculado es en las reacciones con el complejo **2**, las cadenas son más largas, podemos decir que menos moléculas del catalizador actúan convirtiendo más monómero en polímero, por lo cual podría haber una influencia de **2'** en la reacción.

Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis del ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol)penta-3-en-2-ona (**L_{ONO-H₂}**), con el cual se sintetizaron los complejos iónicos **1** – **3** por vía eliminación de halógeno con la adición de GaCl₃, AlCl₃ o NaB(Ar_{CF₃})₄.
- Se realizó la caracterización de los compuestos obtenidos por diferentes técnicas espectroscópicas, con las cuales se confirma la estructura del catión mono metálico con tres moléculas de THF coordinado.
- En la reacción para obtener complejo **2**, se presenta la formación de una segunda especie (**2'**), la cual pudo ser elucidada por un estudio de RMN de ¹³C{¹H}, resultando un compuesto de tres centros metálicos, análogo al sintetizado previamente por el grupo del Dr. Muñoz el cual se tomó como referencia en la elucidación del complejo.
- El análisis de espectroscopia por difracción de rayos X de los complejos **1** y **2**, muestra que los átomos de aluminio del catión están hexa coordinados, con una geometría octaédrica. En el caso de **1**, el átomo de galio del contra ion está tetra coordinado, con una geometría tetraédrica; para el aluminio del anión en **2**, igualmente se encuentra tetra coordinado con una geometría tetraédrica.
- El catalizador **1** no es activo en la polimerización de la *rac*-LA a temperatura ambiente ni con calentamiento.
- El catalizador **3** no es activo en la catálisis de la *rac*-LA; al agregar como co-catalizador un equivalente de BnOH, se observa una interacción que puede ser del desplazamiento del THF del centro metálico, que sugiere un mecanismo de coordinación-inserción.
- Los complejos **1** – **3**, resultan ser muy activos en la ROP de la ϵ -CL en reacciones sin disolvente, ya que los tiempos de polimerización

son muy cortos y las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, con porcentajes de conversión >90 %.

- Los aniones de los compuestos **1** y **2** tienen una influencia de cooperación y moderan la reacción, resultando el catalizador **1** más activo, mientras que la polimerización con el catalizador **3** es más lenta, por lo que concluimos que el galato y aluminato favorecen la reacción, y el borato impide los lugares de coordinación por su volumen.
- El compuesto **2'** derivado de **2**, puede tener una influencia en la reacción, resultando polímeros de cadenas más largas.
- Los polímeros obtenidos son de pesos moleculares menores a los esperados, sugiriendo que se forman oligómeros o cadenas de pocas unidades.
- La dispersidad que se obtuvo fue menor de 1.5; al ser un valor cercano a 1 podemos concluir que las cadenas formadas son regulares, con un tamaño y conectividad muy similares entre sí.
- Los catalizadores sintetizados no son activos en la ROP de la ϵ -CL con diclorometano como disolvente.
- Los catalizadores **1 – 3** no son activos en la ROP de la ϵ -CL con tolueno como disolvente.

Perspectivas

El trabajo realizado demuestra la actividad de los complejos catiónicos de aluminio. Con el complejo **1** es necesario realizar más pruebas con la *rac*-LA y un co-catalizador, como en el caso de **3**, que se hizo una prueba con BnOH, para determinar si podría coordinarse de alguna manera el monómero al centro metálico.

Para el catalizador **3** sería interesante estudiar más a detalle la reacción con *rac*-LA, para concluir si el monómero y el BnOH se están coordinando al aluminio del catión. De la metodología realizada, se propone que al retirar el disolvente con vacío dinámico y analizar nuevamente la muestra, podría concluirse si el THF se des coordino y de ésta manera la molécula de *rac*-LA y el BnOH se están acercando al catión, o en su defecto, agregar más monómero y seguir la reacción.

En la ROP de la ϵ -CL es de gran interés estudiar cómo es el mecanismo de polimerización, ya que los tiempos de conversión son muy cortos y es necesario diseñar una metodología para realizar este estudio a detalle. De la misma manera, los resultados obtenidos podrían ser comparados en un futuro con la literatura y explicar la actividad en los diferentes catalizadores.

Parte experimental

Síntesis del ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona, ($L_{\text{ONO-H}_2}$)

A una disolución de 3,5-di-*tert*-butilcatecol (17.9 mmol, 4.0 g) en ácido acético (9.0 mL), se le añadieron dos equivalentes de NaNO_2 (35.9 mmol, 2.5 g) en H_2O (8.9 mL), se deja en agitación vigorosa durante 1 hora, se cristaliza en hexano caliente, para obtener la 3,5-di-*tert*-butilquinona (2.9 g, 72.5 %). En 50 mL de metanol se disuelve la 3,5-di-*tert*-butilquinona y se burbujea NH_3 durante 10 minutos; en seguida agregamos NaBH_4 y agregamos H_2O para obtener la 3,5-di-*tert*-butil-1,2-fenolamina (2.5 g, 85.9 %) y se agrega hexano caliente para cristalizar. Se agrega 1.1 equivalente de acetil acetona (12.3 mmol, 1.3 mL) a una disolución de 3,5-di-*tert*-butil-1,2-fenolamina (11.7 mmol, 2.5 g) en 30 mL de etanol; la mezcla se deja en agitación y se calienta a reflujo por 4 horas. Posteriormente la disolución se concentra a 15 mL y se almacena a 3 °C, obteniendo el ligante 4-(3,5-di-*tert*-butil-2-aminofenol) penta-3-en-2-ona (2.6 g, 75.0 %), se filtra por cánula y se seca por vacío dinámico durante 12 h. Punto de fusión: 154-156 °C. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): 11.61 (s, 1H, N-H), 7.23 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz, Ar-H), 6.88 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz, Ar-H), 6.23 (s, 1H, O-H), 5.30 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 2.11 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.77 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.41 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ATR (cm^{-1}): 3176(a), 3176(a), 2966(m), 1477(m), 1619(f), 3001(f), 1542(f), 1294(m), 1256(m).

Síntesis de $[L_{\text{ONO-Al}}(\text{THF})_3][\text{GaCl}_4]$, (Complejo Catiónico 1)

Bajo atmósfera de argón, en un Schlenk seco de 100 mL, se añaden 20 mL de tolueno al ligante $L_{\text{ONO-H}_2}$ (200 mg, 0.659 mmol), posteriormente se agrega una disolución de Me_2AlCl (62.7 mg, 0.659 mmol) en 5 mL de tolueno, a continuación se añaden 5 mL de THF; la mezcla de reacción se deja en agitación por 2 horas a temperatura ambiente. Se añade a la disolución el GaCl_3 (116 mg, 0.659 mmol) disuelto en 5 mL de tolueno y se deja en agitación por 1 hora a temperatura ambiente. Se filtra la solución resultante y se concentra a 15 mL. Se observa la formación de pequeños cristales a temperatura ambiente. La solución fue

guardada a 3 °C por 12 h. Se aislaron los cristales por filtración con una cánula en una línea de vacío, bajo una atmósfera de N₂ y se secó con vacío dinámico durante 10 h (255 mg, 52 %). Punto de fusión: 162 - 163 °C. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ7.10 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*), 7.03 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*), 5.30 (s, 1H, -CH=), 3.95 (m, 12H, THF), 2.40 (s, 3H, -CH₃), 2.07 (s, 3H, -CH₃), 1.96 (m, 12H, THF), 1.40 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, -C(CH₃)₃). RMN ¹³C{¹H} (125.72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ177.00 (C=O), 168.79 (C-N), 152.73 (C_{ipso}-N), 138.38 (C_{ipso}-O), 135.99 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃)), 133.26 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃)), 122.00 (CH Ar), 116.27 (CH Ar), 103.32 (CH), 71.37 (THF), 35.05 (C-(CH₃)₃), 34.47 (C-(CH₃)₃), 31.82 (C-(CH₃)₃), 29.73 (C-(CH₃)₃), 26.04 (C-CH₃), 25.32 (THF), 24.21 26.04 (C-CH₃). RMN ⁷¹Ga (152.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ249.09. IR (KBr, cm⁻¹): 2957(*m*), 1599(*m*), 1522 (*m*), 1477(*m*), 1265(*f*), 1022(*f*). Análisis elemental calculado para C₃₁H₅₁AlCl₄GaNO₅: C 49.23, H 6.80, N 1.85; encontrado: C 47.62, H 6.43, N 1.80.

Síntesis de [L_{ONO}-Al(THF)₃][AlCl₄], (Complejo Catiónico 2)

En una caja seca, en un Schlenk secado previamente en un horno a 100°C, se añadió el ligante L_{ONO}-H₂ (200 mg, 0.659 mmol) y se disolvió en 20 mL de tolueno en agitación, posteriormente se añadió el organometal Me₂AlCl (62.7 mg, 0.659 mmol) disuelto en 5 mL de tolueno. Se agregaron 5 mL de THF a la mezcla de reacción y se dejó en agitación durante 2 horas. Se agregó el AlCl₃ (87.87 mg, 0.659 mmol) disuelto en 5 mL de tolueno y se agitó por una hora más. Al completar la reacción, la solución fue filtrada y se refrigeró durante una noche a 3 °C. El sólido se aisló mediante filtración con una cánula y se secó con vacío dinámico durante 10 h (220 mg, 47 %). Punto de fusión: 160 - 162 °C. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ7.10 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*), 7.03 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz, Ar-*H*), 5.29 (s, 1H, -CH=), 4.00 (m, 12H, THF), 2.39 (s, 3H, -CH₃), 2.06 (s, 3H, -CH₃), 1.98 (m, 12H, THF), 1.40 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, -C(CH₃)₃). RMN ¹³C{¹H} (125.72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ182.27, 176.99 (C=O), 171.77, 168.79 (C-N), 152.72, 144.41 (C_{ipso}-N), 140.15, 138.35 (C_{ipso}-O), 135.97, 134.84 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃)), 133.30, 125.18 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃)), 122.70, 121.94 (CH Ar), 116.60, 116.26 (CH Ar), 103.32, 102.19 (CH Ar), 71.60 (THF), 35.64, 35.03 (C-(CH₃)₃), 34.77, 34.46 (C-(CH₃)₃), 31.81, 31.67 (C-(CH₃)₃), 31.63, 29.70 (C-(CH₃)₃), 26.00, 25.43

(C-CH₃), 25.32 (THF), 24.21, 23.92 (C-CH₃). RMN ²⁷Al (130.28 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ103.84. IR (KBr, cm⁻¹): 2961(*m*), 1599(*f*), 1514 (*f*), 1478(*m*), 1269(*m*), 1022(*f*). Análisis elemental calculado para C₃₁H₅₁Al₂Cl₄NO₅: C 52.28, H 7.28, N 1.96; encontrado: C 53.26, H 7.12, N 1.86.

Síntesis de [L_{ONO}-Al(THF)₃][B(ArCF₃)₄], (Complejo catiónico 3)

En un Schlenk seco, se añadió el ligante L_{ONO}-H₂ (26.2 mg, 0.0836 mmol) y se disolvió en 20 mL de tolueno en agitación, se añadió Me₂AlCl (7.97 mg, 0.0836 mmol) disuelto en 5 mL de tolueno. Posteriormente, se agregaron 5 mL de THF y se dejó en agitación durante 2 horas. Se agregó el Na[B(ArCF₃)₄] (100 mg, 0.1128 mmol) disuelto en 5 mL de tolueno y se agitó por una hora más. La solución se refrigeró durante una noche a 3 °C. Se concentró el volumen de la solución a 20 mL y se comenzó a formar un polvo en el fondo, el cual se secó con vacío dinámico durante 10 h (92 mg, 79 %). Punto de fusión: 156 - 158 °C. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, δ = ppm): δ7.70 (m, 8H, Ar-*H*), 7.53(m, 4H, Ar-*H*), 7.14 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz, Ar-*H*), 7.04 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz, Ar-*H*), 5.23 (s, 1H, -CH=), 3.86(m, 12H, THF), 2.37 (s, 3H, -CH₃), 1.92 (s, 3H, -CH₃), 1.86(m, 12H, THF), 1.39 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H, -C(CH₃)₃). RMN ¹³C{¹H} (125.72 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ176.09 (C=O), 168.95 (C-N), 161.81 (q, *J*_{B-C} = 50.2 Hz, Ar_B), 152.46 (C_{ipso}-N), 138.99 (C_{ipso}-O), 136.15 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃), 134.94 (Ar_B), 133.04 (C_{ipso}-(C-(CH₃)₃), 129.05 (q, *J*_{C-F} = 31.6 Hz, Ar_B), 124.69 (q, *J*_{C-F} = 272.6 Hz, Ar_B), 122.55 (CH Ar), 117.61 (Ar_B), 116.25 (CH Ar), 103.35 (CH), 71.37 (THF), 35.04 (C-(CH₃)₃), 34.50 (C-(CH₃)₃), 31.72 (C-(CH₃)₃), 29.61 (C-(CH₃)₃), 25.52 (-CH₃), 25.14 (THF), 24.16 (-CH₃). RMN ¹¹B (CDCl₃, 160.42 MHz, 25 °C): δ-6.80. RMN ¹⁹F (CDCl₃, 188.15 MHz, 25 °C): δ-63.74. IR (KBr, cm⁻¹): 2963(*m*), 1599(*m*), 1517 (*f*), 1355(*f*), 1281(*f*), 1134(*f*). Análisis elemental calculado para C₆₃H₆₃AlBF₂₄NO₅: C 53.74, H 4.51, N 0.99; encontrado: C 49.32, H 4.06, N 0.69.

Bibliografía

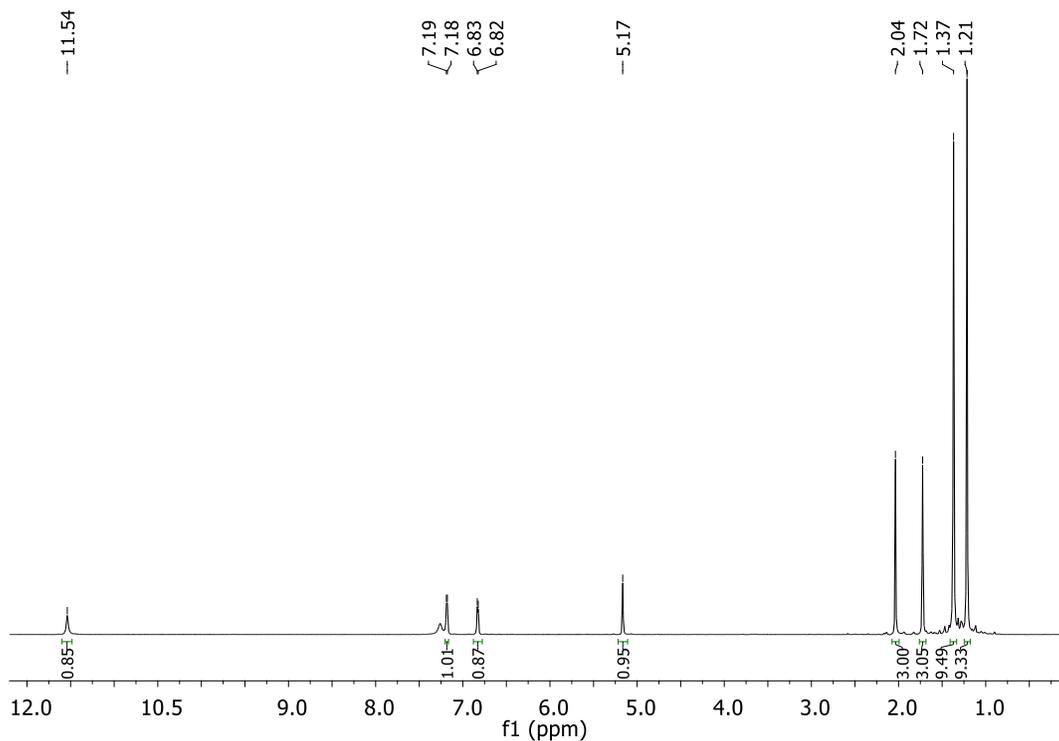
1. Staudinger, H., Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **1920**. 53(6): p. 1073-1085.
2. Hayashi, T., Biodegradable polymers for biomedical uses. *Progress in Polymer Science*, **1994**. 19(4): p. 663-702.
3. O'Keefe, B.J., M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2001**. (15): p. 2215-2224.
4. Langer, R., Biomaterials in Drug Delivery and Tissue Engineering: One Laboratory's Experience. *Accounts of Chemical Research*, **2000**. 33(2): p. 94-101.
5. Middleton, J. C., Tipton, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, **2001**. 21: p. 2335-46.
6. Coates, G.W., Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, **2000**. 100(4): p. 1223-1252.
7. Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chemical Reviews*, **2004**. 104(12): p. 6147-6176.
8. Degee, Ph., Dubois. Ph, Jacobsen, S., Fritz, H.-G., Jérôme, R., Beneficial effect of triphenylphosphine on the bulk polymerization of L,L-Lactide promoted by 2-ethylhexanoic acid tin (II) salt. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2000**. 37: p. 2413-2420.
9. Muñoz-Hernández, M.-Á., B. Sannigrahi, and D.A. Atwood, Five-Coordinate, Solvent-Free Aluminum Cations. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**. 121(28): p. 6747-6748.
10. P. Chen, M.H.C., J.C. Gallucci, X. Zhang, Z. Zhou, *Inorg. Chem.*, **2005**. 44: p. 2588.
11. Atwood, D.A., M.J. Harvey, Group 13 Compounds Incorporating Salen Ligands. *Chemical Reviews*, **2001**. 101(1): p. 37-52.
12. Layer, R.W., The Chemistry of Imines. *Chemical Reviews*, **1963**. 63(5): p. 489-510.
13. Cozzi, P.G., Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, **2004**. 33(7): p. 410-421.
14. Lenoble, G., Syntheses, Crystal Structures, and NLO Properties of New Chiral Inorganic Chromophores for Second-Harmonic Generation. *Inorganic Chemistry*, **1998**. 37(9): p. 2158-2165.
15. Munoz-Hernandez, M.-A., Reactivity and Derivatization of Five-Coordinate, Chelated Aluminum. *Inorganic Chemistry*, **2001**. 40(26): p. 6782-6787.
16. Roman Olejník, J.B., Zdeňka Růžičková, Jan Merna, Zdeněk Hošťálek, Aleš Růžička, Methoxyaryl substituted aluminum ketimate complexes and its activity in ring opening polymerization processes. *Inorganic Chemistry Communications*, **2015**. 55: p. 161-164.
17. Plommer, H., Murphy, J. N., Dawe, L. N., Kerton, F. M., Morpholine-Stabilized Cationic Aluminum Complexes and Their Reactivity in Ring-

- Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Inorg. Chem*, **2019**. 58: p. 5253–5264.
18. C. Cui, H.W.R., H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew., Chem. Int. Ed.*, **2000**. 39: p. 4274.
 19. Dagonne, S., D.A. Atwood, Synthesis, Characterization, and Applications of Group 13 Cationic Compounds. *Chemical Reviews*, **2008**. 108(10): p. 4037-4071.
 20. Lewiński, J., Simple Generation of Cationic Aluminum Alkyls and Alkoxides Based on the Pendant Arm Tridentate Schiff Base. *Inorganic Chemistry*, **2004**. 43(19): p. 5789-5791.
 21. Issenhuth, J.-T., Novel Neutral and Cationic Aluminium Alkyl Complexes Supported by Potentially Tridentate O,N,L-Type Aminophenolate Ligands and Their Use in Propylene Oxide Polymerization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**. 2009(31): p. 4701-4709.
 22. Matsumura, S., Enzymatic Synthesis of Polyesters via Ring-Opening Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, **2006**. 194: p. 95-132.
 23. Kamber, N.E.J., W., Waymouth, R. M., Pratt, R. C., Lohmeijer, B. G. G., Hedrick, J. L., Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem. Rev.*, **2007**. 107: p. 5813–5840.
 24. Bourissou, D.M.-S., S.; Martín-Vaca, B., Recent Advances in the Controlled Preparation of Poly(α -hydroxyacids): Metal-Free Catalysts and New Monomers. *C. R. Chim.*, **2007**. 10: p. 775–794.
 25. Dove, A.P., Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization. *ACS Macro Lett.*, **2012**. 1: p. 1409-1412.
 26. Kieseewetter, M.K.S., E. J.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M., Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis. *Macromolecules*, **2010**. 43: p. 2093-2107.
 27. Sarazin, Y., Carpentier, J.-F., Discrete Cationic Complexes for Ring-Opening Polymerization Catalysis of Cyclic Esters and Epoxides. *American Chemical Society*, **2015**. 115: p. 3564–3614.
 28. Wu, J.Y., T.-L., Chen, C.-T., Lin, C.-C., Recent Developments in Main Group Metal Complexes Catalyzed/Initiated Polymerization of Lactides and Related Cyclic Esters. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**. 250: p. 602–626.
 29. Wheaton, C.A.H., P. G., Ireland, B. J., Complexes of Mg, Ca and Zn as Homogeneous Catalysts for Lactide Polymerization. *Dalton Trans.*, **2009**: p. 4832–4846.
 30. Thomas, C.M., Stereocontrolled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: Synthesis of New Polyester Microstructures. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**. 39: p. 165–173.
 31. Carpentier, J.-F., *Discrete Metal Catalysts for Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Chiral Racemic β -Lactones*. *Macromol. Rapid Commun.*, 2010. **31**: p. 1696-1705.
 32. Atwood, D.A.J., J. A., Rutherford, D., Cationic Aluminum Compounds with Potential Relevance to Lewis Acid Catalysis. *J. Am. Chem. Soc. Rev.*, **1995**. 117: p. 6779–6780.
 33. Lancaster, S.J.R., A., Lara-Sanchez, A., Hannant, M. D., Walker, D. A., Hughes, D. H., Bochmann, M., [H₂N{B(C₆F₅)₃}₂]-:A New, Remarkably

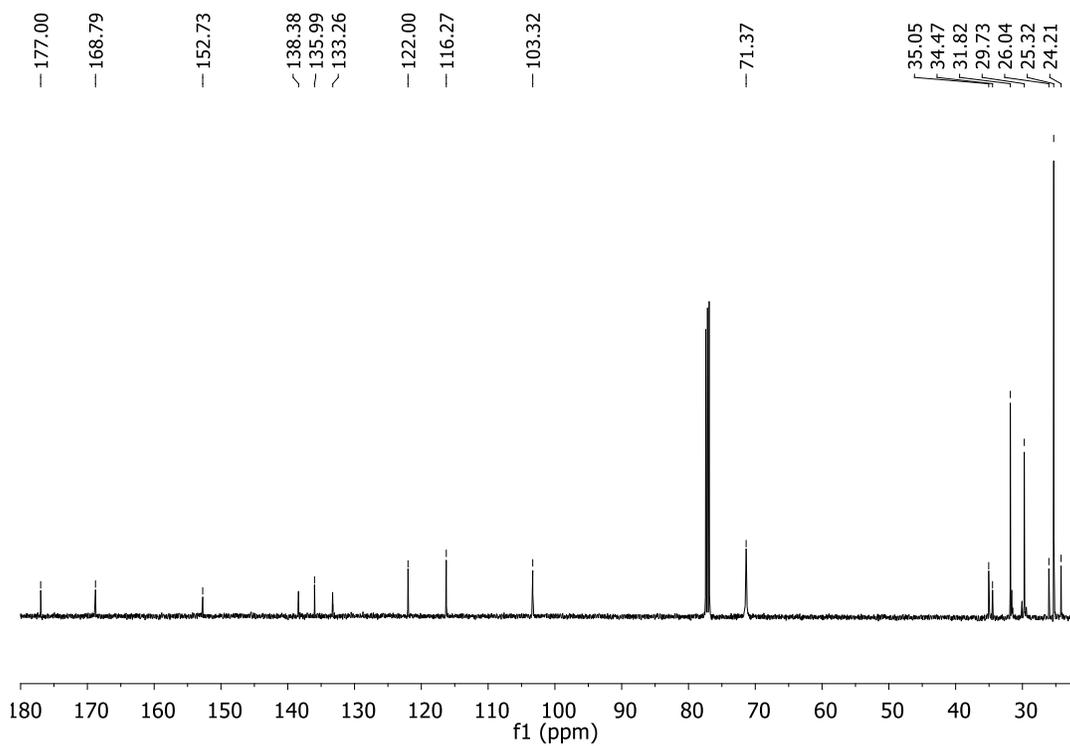
- Stable Diborate Anion for Metallocene Polymerization Catalysts. *Organometallics*, **2002**. 21: p. 451–453.
34. Jutzi, P.M.I., C., Stammler, A., Stammler, H. G., Synthesis, Crystal Structure, and Application of the Oxonium Acid $[H-(OEt_2)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. *Organometallics*, **2000**. 19: p. 1442-1444.
 35. Yakelis, N. A., Bergman, R.G., Safe Preparation and Purification of Sodium Tetrakis[(3,5-trifluoromethyl)phenyl]borate (NaBArF₂₄): Reliable and Sensitive Analysis of Water in Solutions of Fluorinated Tetraarylborates. *Organometallics*, **2005**. 24: p. 3579-3581.
 36. Darensbourg, D.J., Ring-Opening Polymerization of Cyclic Monomers by Complexes Derived from Biocompatible Metals. Production of Poly(lactide), Poly(trimethylene carbonate), and Their Copolymers. *Macromolecules*, **2008**. 41(10): p. 3493-3502.
 37. Kaihara, S., Synthesis of poly(L-lactide) and polyglycolide by ring-opening polymerization. *Nature Protocols*, **2007**. 2(11): p. 2767-2771.
 38. Kricheldorf, H.R., Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere*, **2001**. 43(1): p. 49-54.
 39. Stridsberg, K.M., Ryner, M., Albertsson, A.-C., Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture, in Degradable Aliphatic Polyesters. *Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg*. **2002**. p. 41-65.
 40. Chisholm, M.H., Z. Zhou, New generation polymers: the role of metal alkoxides as catalysts in the production of polyoxygenates. *Journal of Materials Chemistry*, **2004**. 14(21): p. 3081-3092.
 41. Platel, R.H., Hodgson, L.M., Williams, C.K., Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization. *Polymer Reviews*, **2008**. 48(1): p. 11-63.
 42. T. M. Khomenkoa, O.V.S., S. Yu. Kurbakova, I. V. Il'ina, K. P. Volchoa, N. I. Komarova, D. V. Korchagina, N. F. Salakhutdinova, A. G. Tolstikovb, New Chiral Ligands from Myrtenal and Caryophyllene for Asymmetric Oxidation of Sulfides Catalyzed by Metal Complexes. *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2006**. 42: p. 1653–1661.
 43. Dagonne, S., Well-Defined Cationic Alkyl– and Alkoxide–Aluminum Complexes and Their Reactivity with ϵ -Caprolactone and Lactides. *Chemistry – A European Journal*, **2007**. 13(11): p. 3202-3217.
 44. Haddad, M., Synthesis and Structure of Neutral and Cationic Aluminum Complexes Supported by Bidentate O,P-Phosphinophenolate Ligands and Their Reactivity with Propylene Oxide and ϵ -Caprolactone. *Organometallics*, **2009**. 28(15): p. 4584-4592.
 45. Ernesto Rufino-Felipe, Muñoz, M.-A., Montiel, V., Lithium Complexes Derived of Benzylphosphines: Synthesis, Characterization and Evaluation in the ROP of rac-Lactide and ϵ -Caprolactone. *Molecules*, **2018**. 23: p. 82.
 46. Rufino-Felipe, E., *Tesis doctoral*. **2013**, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
 47. Kidd, R.G., D.R. Truax, Occurrence of mixed tetrahaloaluminate ions shown by aluminum-27 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **1968**. 90(24): p. 6867-6869.

48. Yakelis, N.A., R.G. Bergman, Safe Preparation and Purification of Sodium Tetrakis[(3,5-trifluoromethyl)phenyl]borate (NaBArF₂₄): Reliable and Sensitive Analysis of Water in Solutions of Fluorinated Tetraarylborates. *Organometallics*, **2005**. 24(14): p. 3579-3581.
49. Dariusz Basiak, Ł.D., Paweł Socha, Patryk Rzepiński, Andrzej Plichta, Krzysztof Bujnowski, Ludwik Synoradzki, Natalia Orłowska, Wanda Ziemkowska, Aminophenolates of aluminium, gallium and zinc: Synthesis, characterization and polymerization activity. *Appl Organometal Chem.*, **2017**. 31: p. 3748.

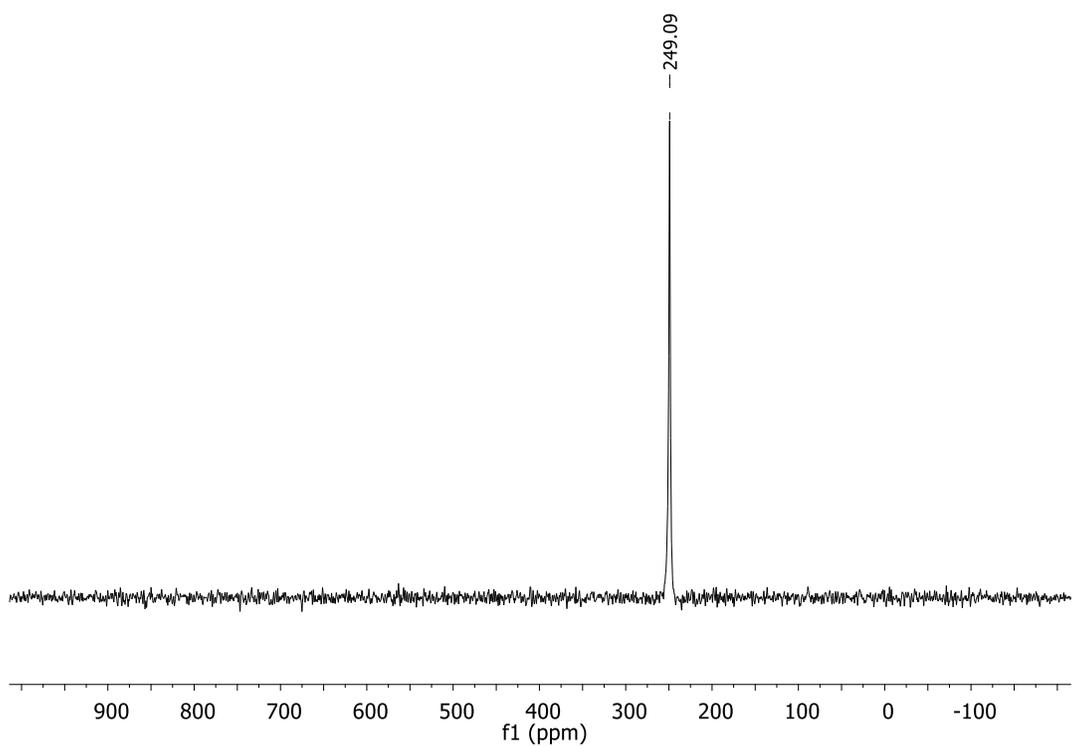
Apéndice



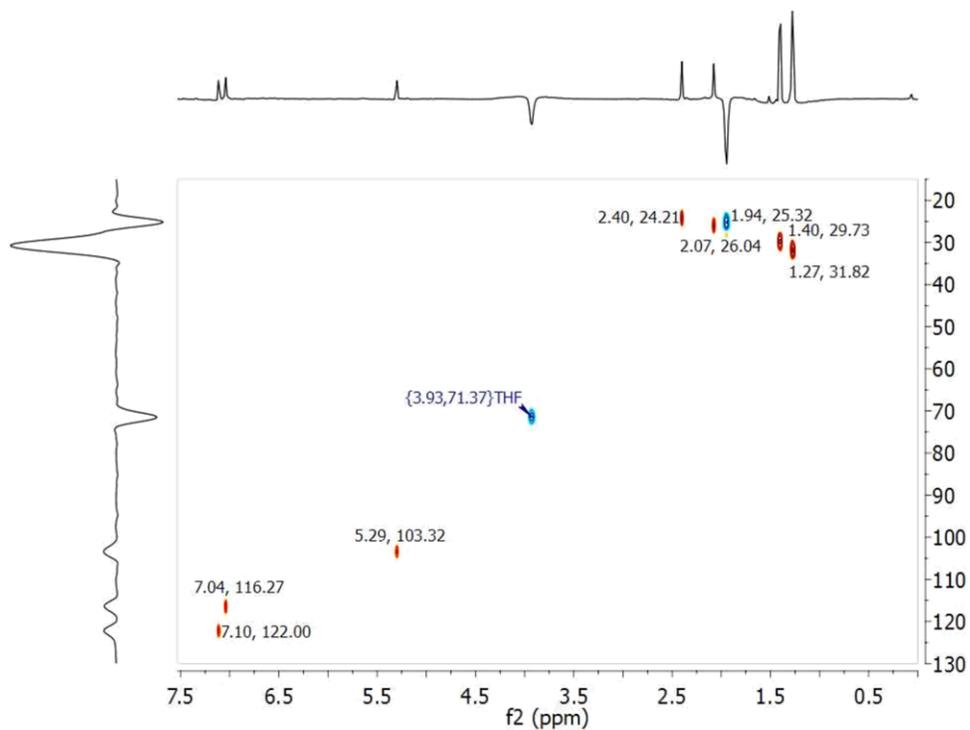
A 1. RMN de ^1H del ligante LONO-H_2 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



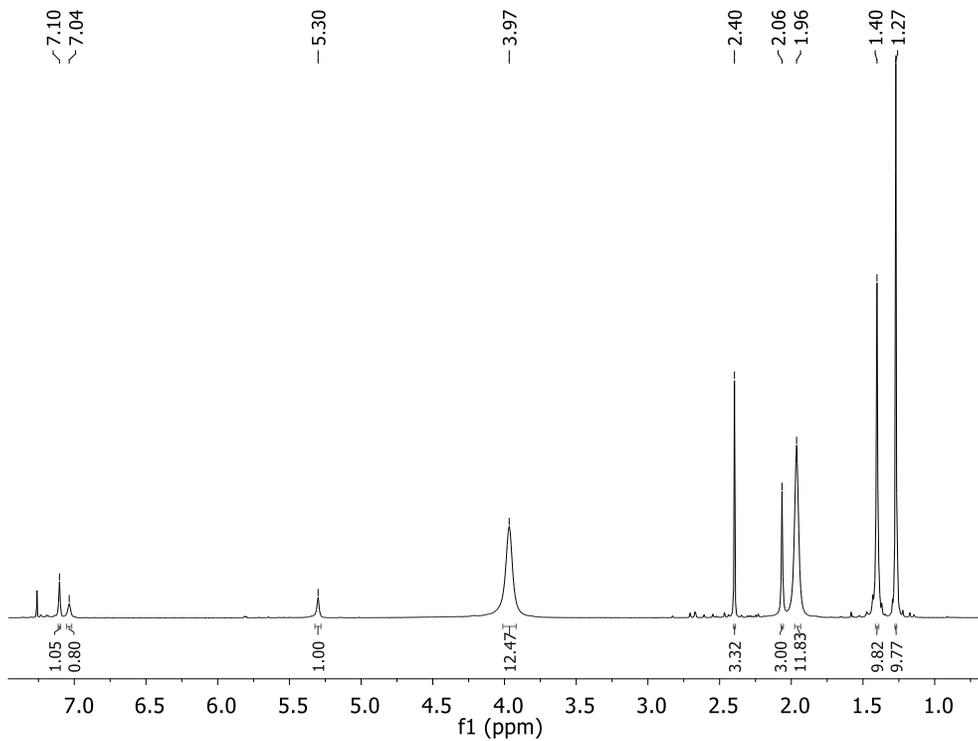
A 2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo catiónico **1** (125.72 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



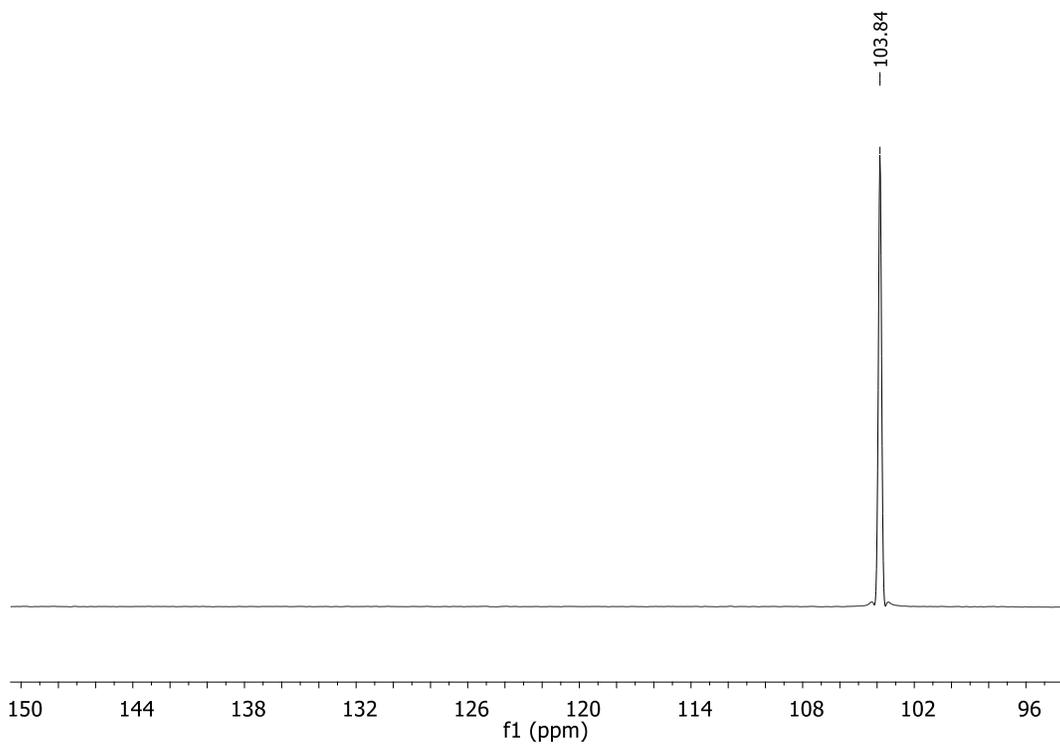
A 3. RMN de ^{71}Ga del complejo catiónico **1** (152.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



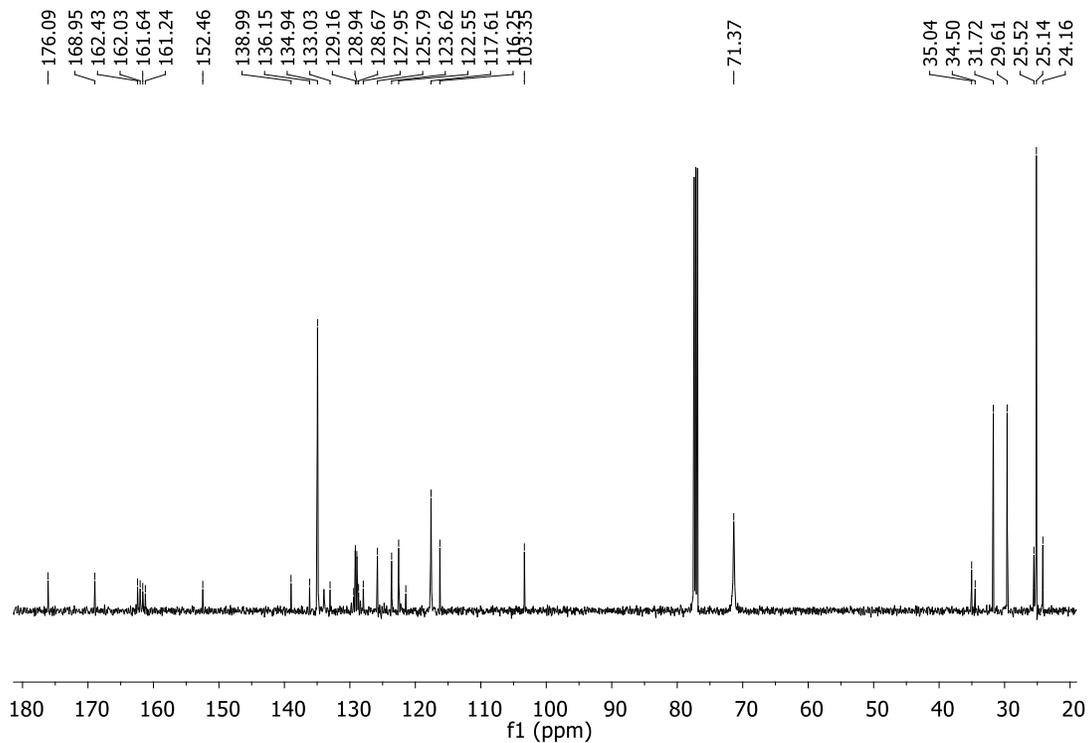
A 4. RMN 2D (HETCOR) del complejo catiónico **1** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



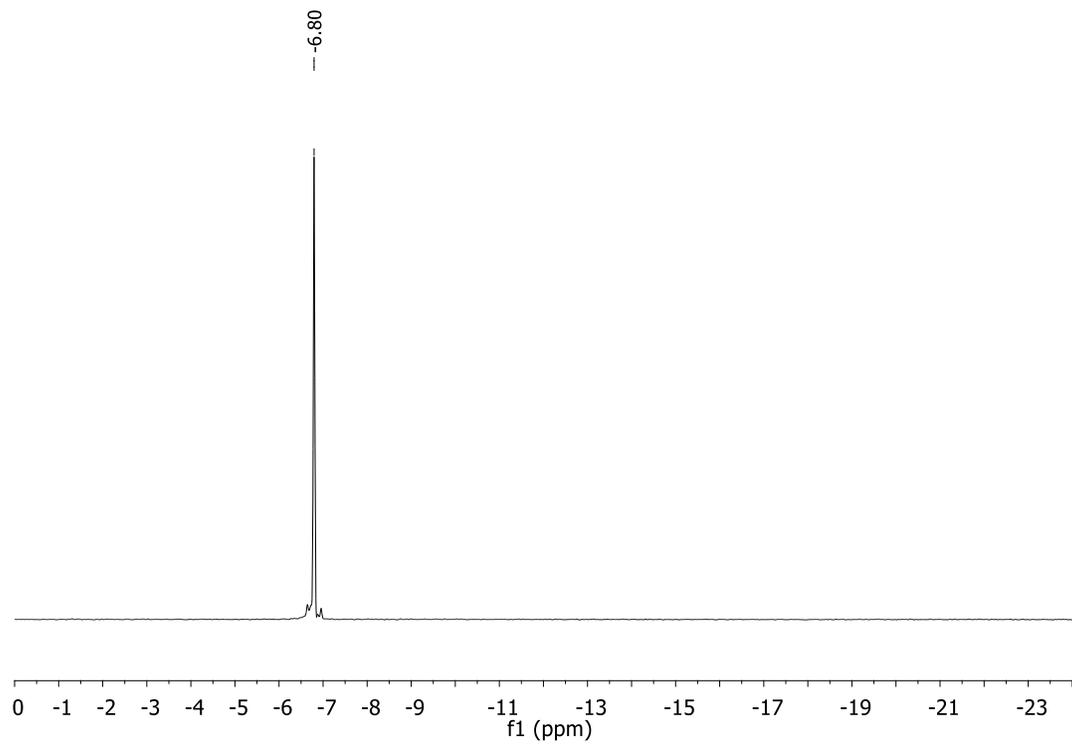
A 5. RMN de ^1H del complejo catiónico **2** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



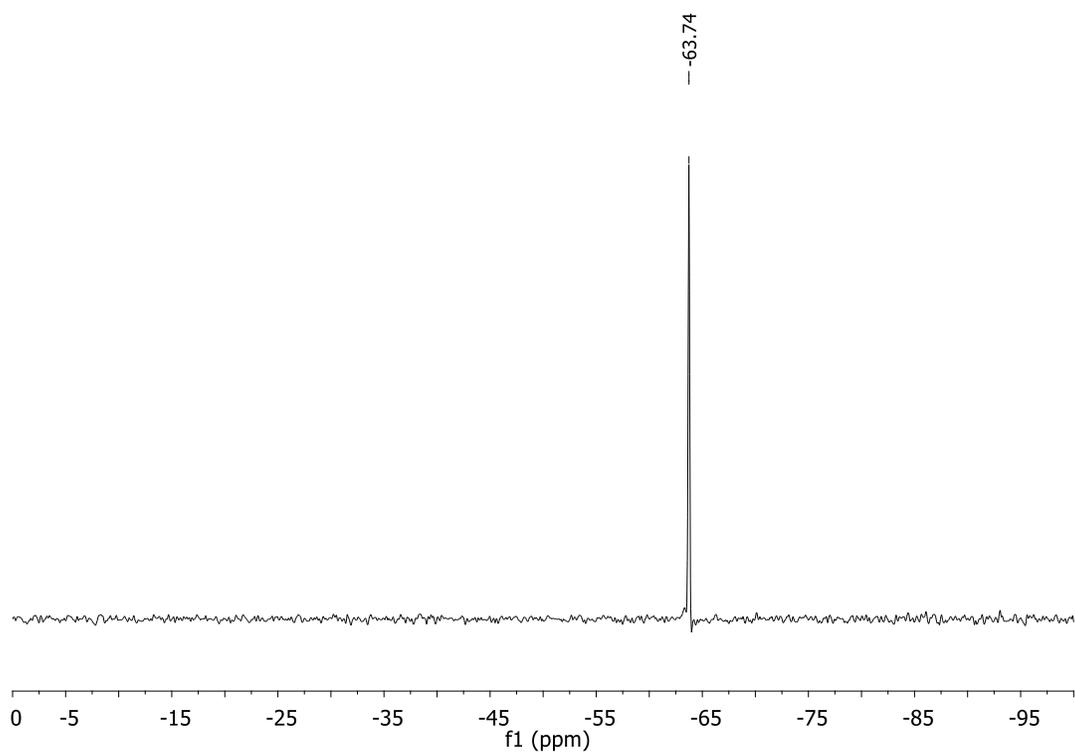
A 6. RMN de ^{27}Al del complejo catiónico **2** (130.28 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



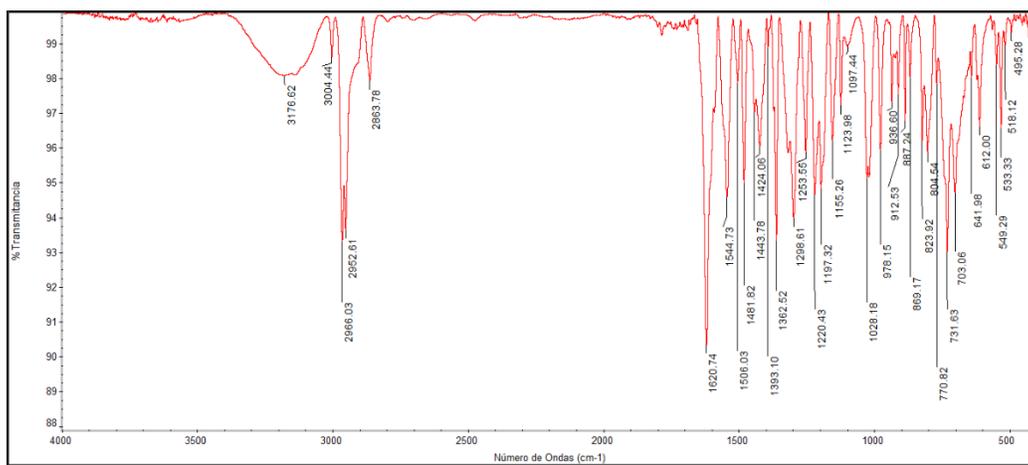
A 7. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo catiónico **3** (125.72 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



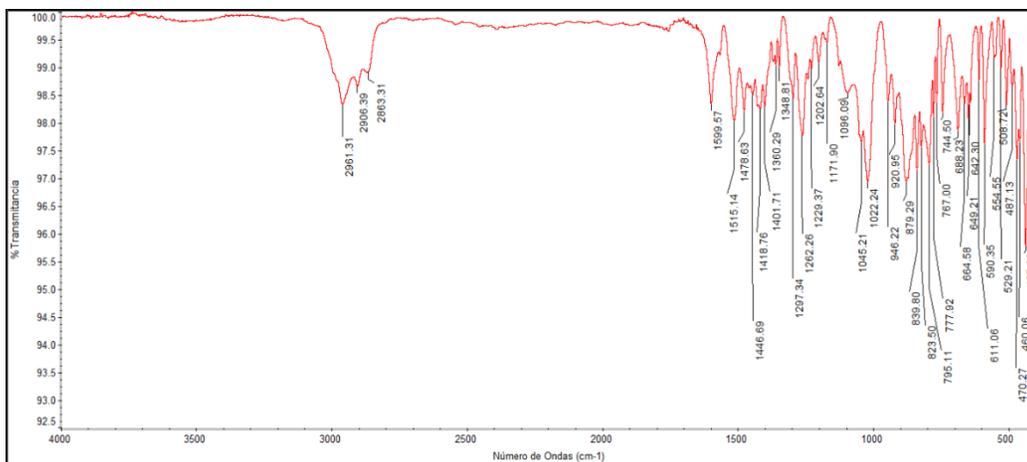
A 8. RMN de ^{11}B del complejo catiónico **3** (160.41 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



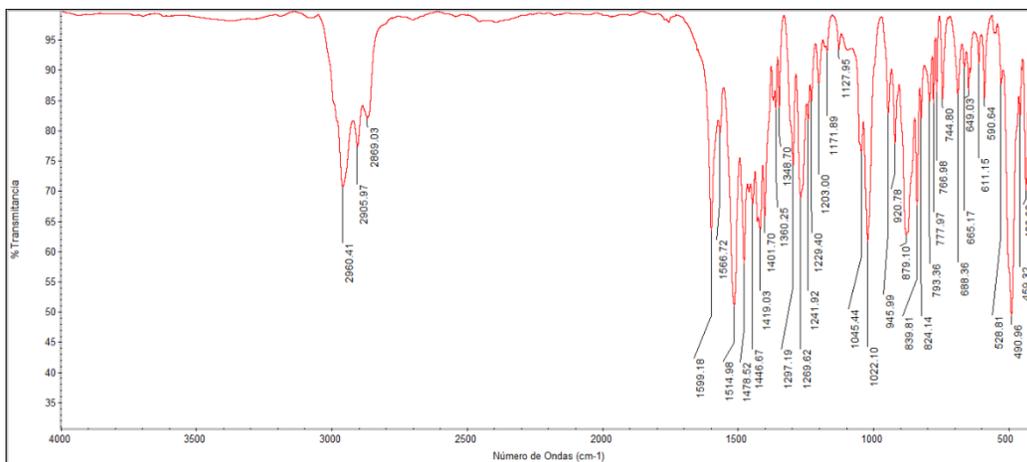
A 9. RMN de ^{19}F del complejo catiónico **3** (470.38 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



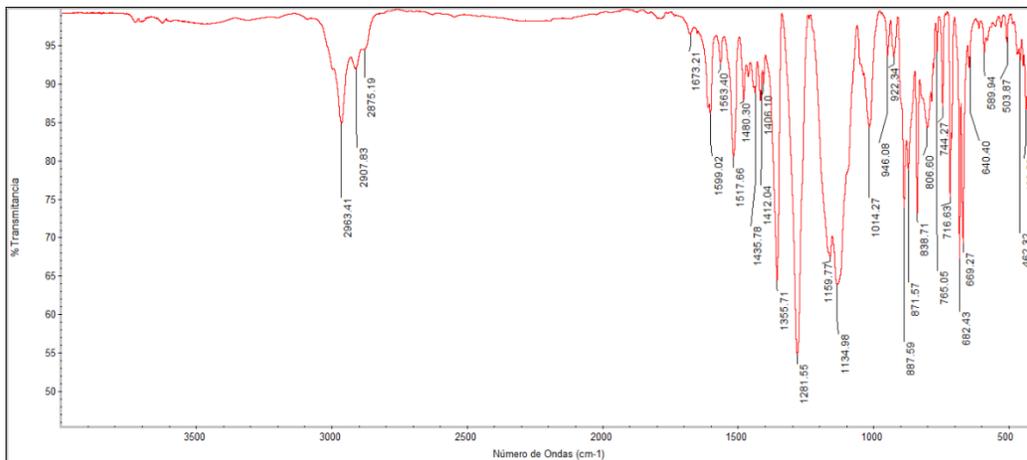
A 10. ATR de ligante $\text{L}_{\text{ONO}}\text{-H}_2$.



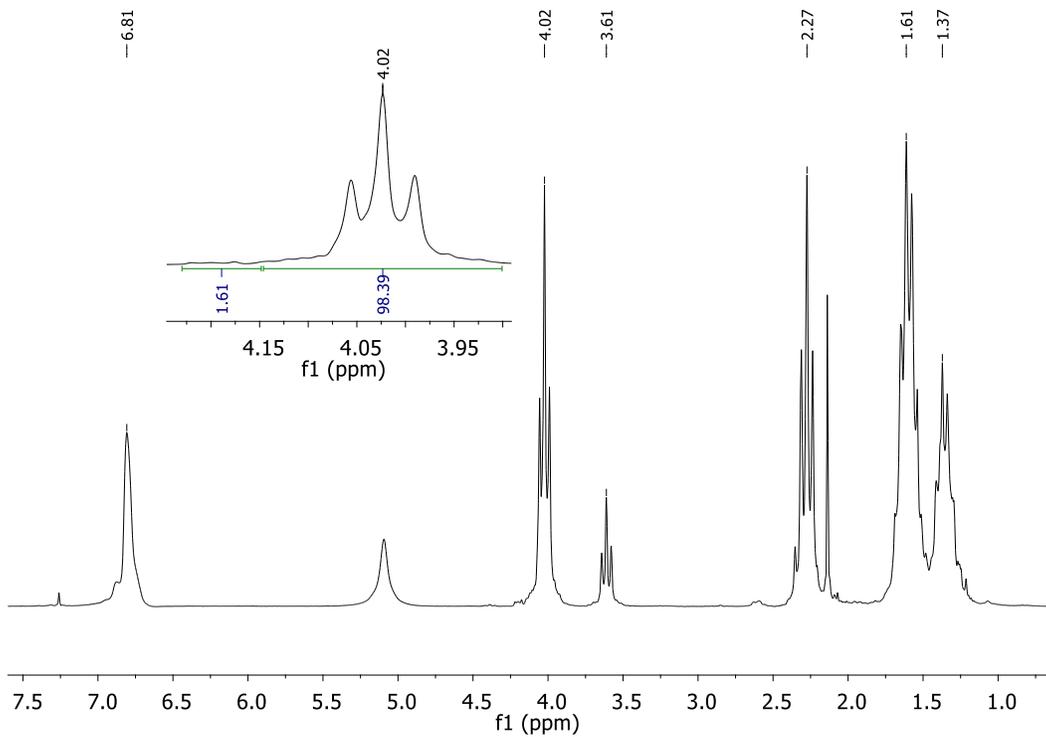
A 11. IR (KBr) del complejo catiónico 1.



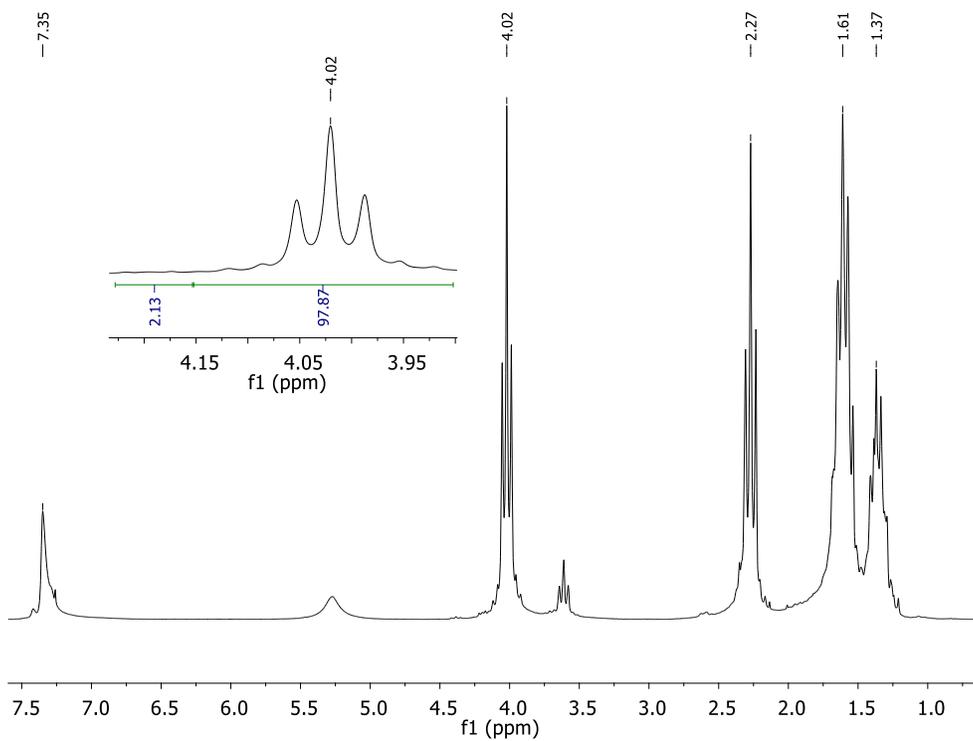
A 12. IR (KBr) del complejo catiónico 2.



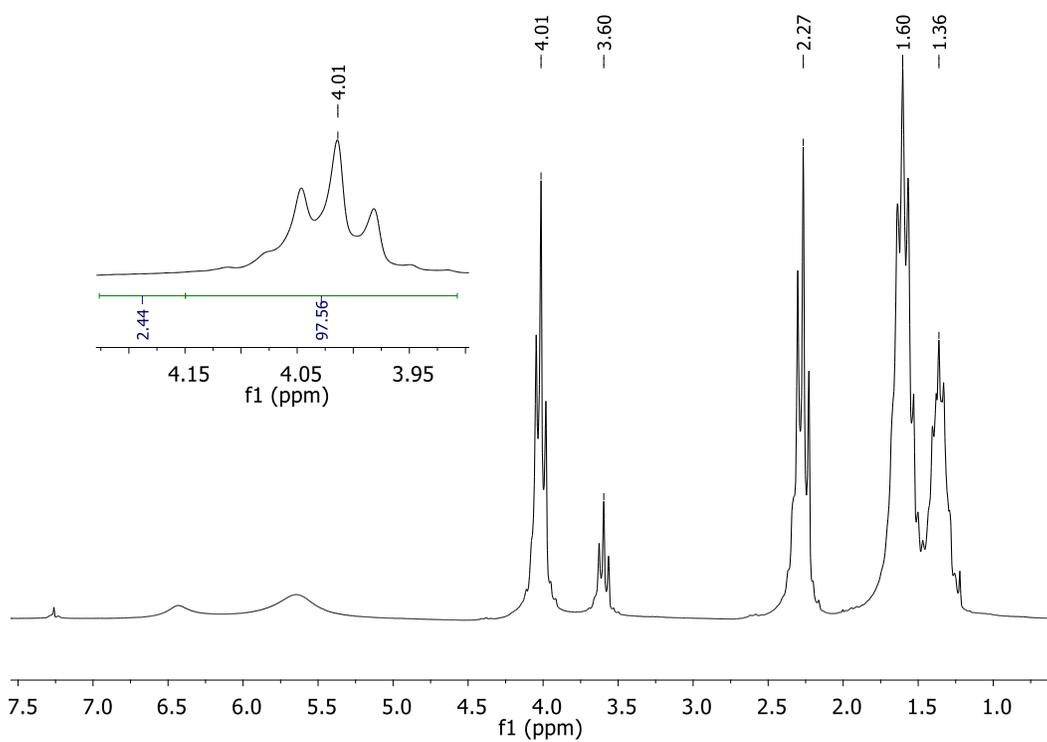
A 13. IR (KBr) del complejo catiónico 3.



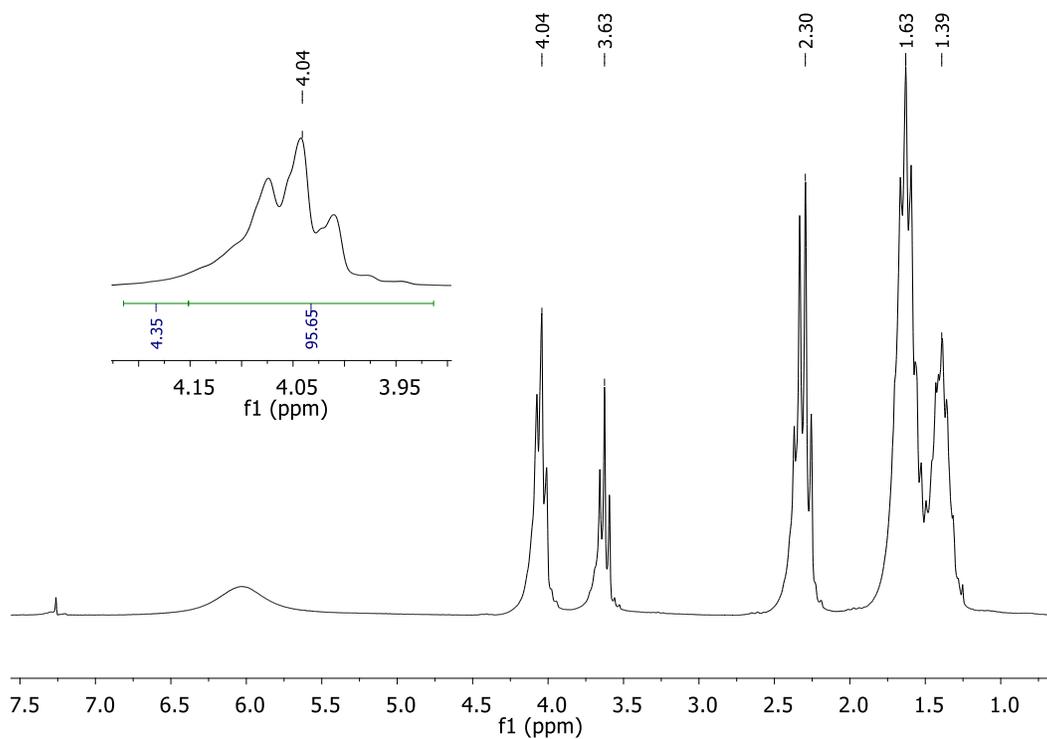
A 14. RMN de ^1H , catálisis de $\epsilon\text{-CL}$ con catalizador **1**, 1:200 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



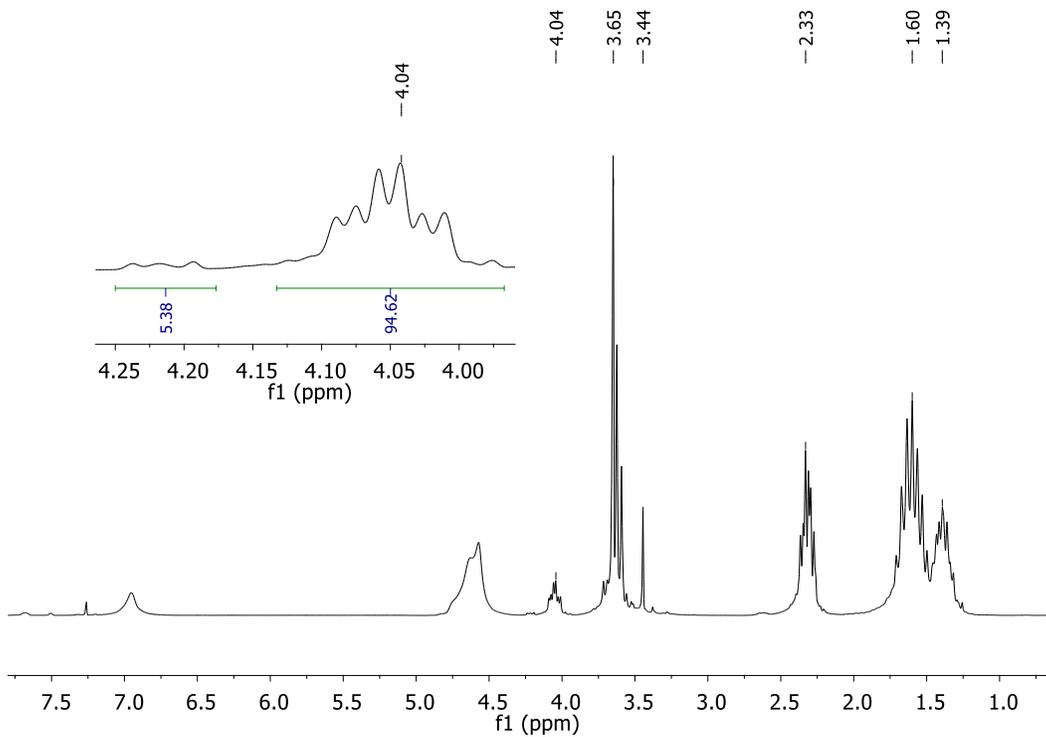
A 15. RMN de ^1H , catálisis de $\epsilon\text{-CL}$ con catalizador **1**, 1:300 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



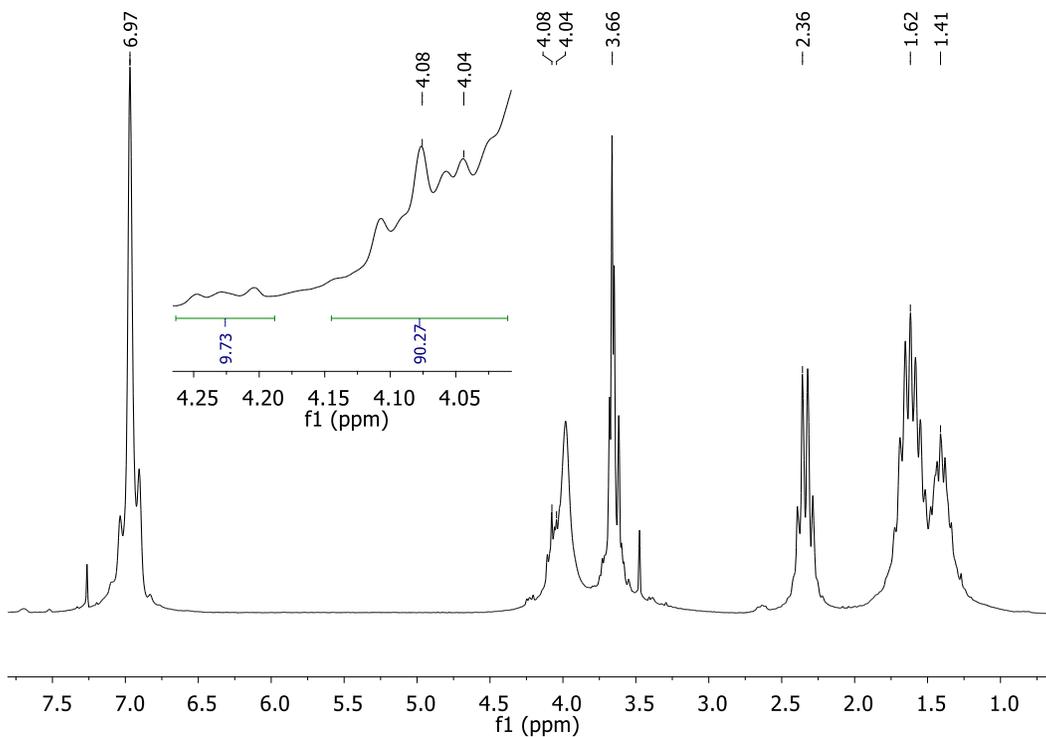
A 16. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con catalizador **2**, 1:200 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



A 17. RMN de ^1H , catálisis de ϵ -CL con catalizador **2**, 1:300 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

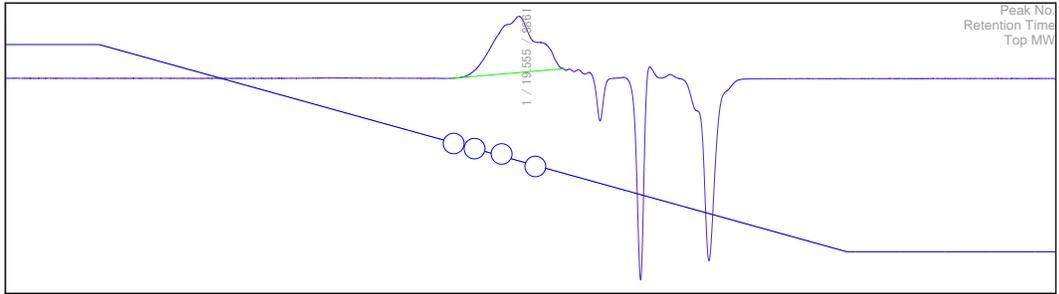


A 18. RMN de ^1H , catálisis de $\epsilon\text{-CL}$ con catalizador **3**, 1:200 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).



A 19. RMN de ^1H , catálisis de $\epsilon\text{-CL}$ con catalizador **3**, 1:300 (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C).

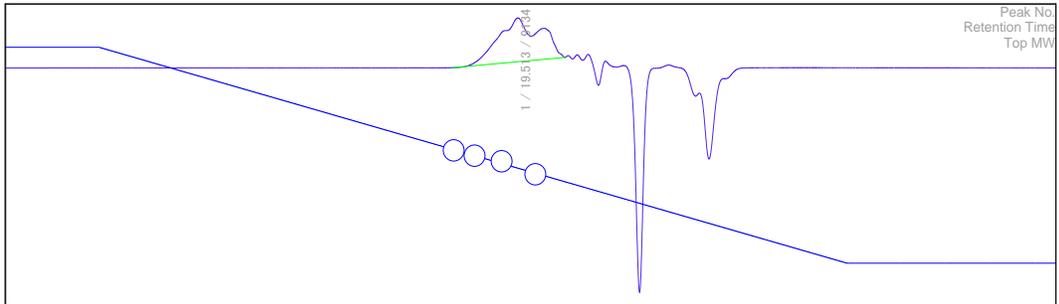
IL001



RSLT0018 : 2019-09-06.chd : Cat1/CL-1;100
: Chromatogram RI (-97.086 - 24.704 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.800 - 10.800 [LogM])
- RI - Mn: 8360 Mw: 11132 Mz: 14507 Mw/Mn: 1.332

A 20. Cromatograma Entrada 1.

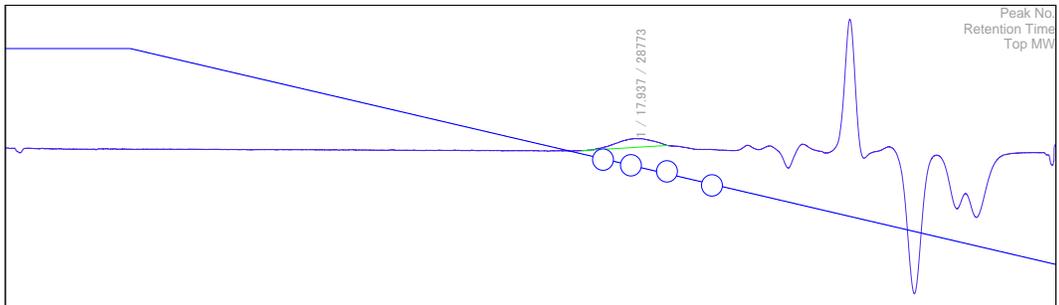
IL001



RSLT0005 : 2019-09-06.chd : cAT1/cl-1;200
: Chromatogram RI (-109.080 - 26.752 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.800 - 10.800 [LogM])
- RI - Mn: 7395 Mw: 10066 Mz: 13489 Mw/Mn: 1.361

A 21. Cromatograma Entrada 2.

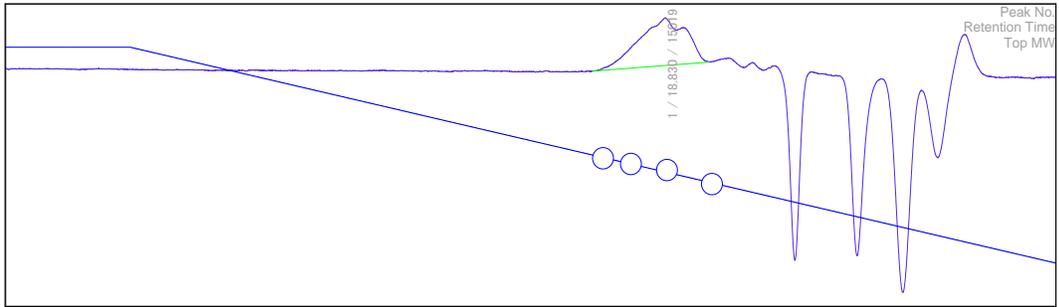
IL001



RSLT0011 : PLA.chd : PLA 5
: Chromatogram RI (-13.479 - 11.975 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
- RI - Mn: 27571 Mw: 30627 Mz: 34162 Mw/Mn: 1.111

A 22. Cromatograma Entrada 3.

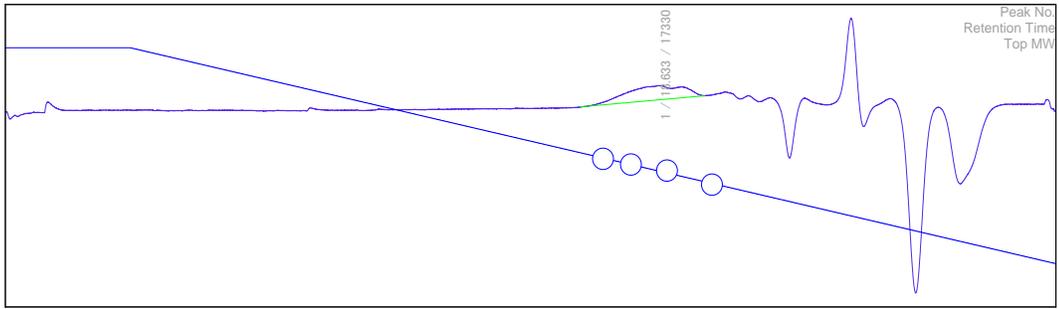
fLool



RSLT0002 : PLA.chd : PLA3-1:100
: Chromatogram RI (-12.430 - 3.352 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
- RI - Mn: 14955 Mw: 18256 Mz: 22521 Mw/Mn: 1.221

A 23. Cromatograma Entrada 4.

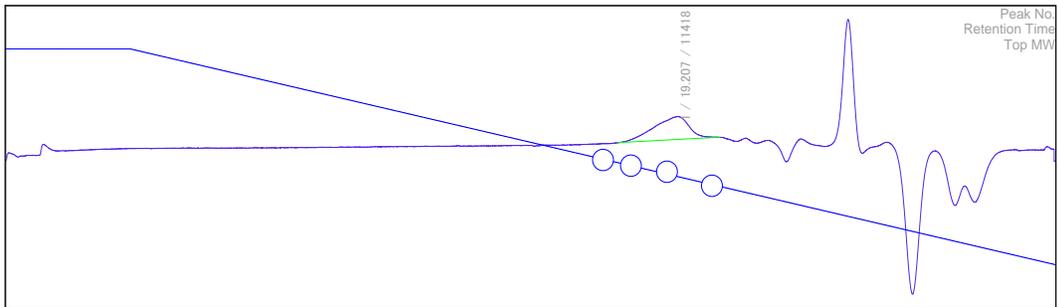
fLool



RSLT0007 : PLA.chd : PLA 1
: Chromatogram RI (-12.674 - 6.937 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
- RI - Mn: 17446 Mw: 22309 Mz: 28376 Mw/Mn: 1.279

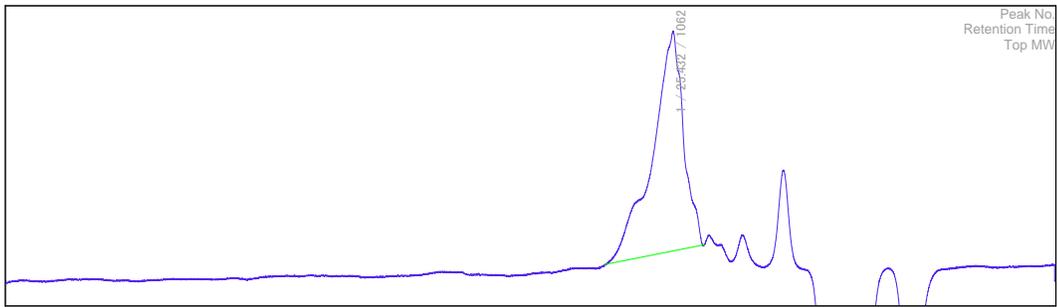
A 24. Cromatograma Entrada 5.

fLool



RSLT0010 : PLA.chd : PLA 4
: Chromatogram RI (-12.651 - 13.405 [mV])
: Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
- RI - Mn: 12962 Mw: 14562 Mz: 16462 Mw/Mn: 1.123

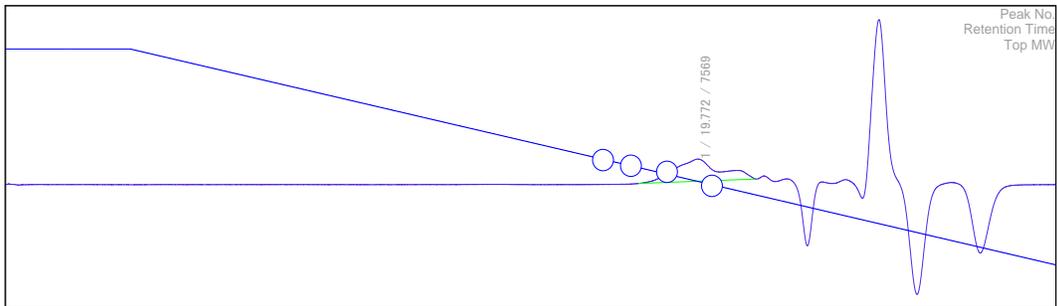
A 25. Cromatograma Entrada 6.



RSLT0020 : PLA.chd : PCL1
 Chromatogram RI (-0.573 - 6.366 [mV])
 - RI - Mn: 1215 Mw: 1513 Mz: 1972 Mw/Mn: 1.245

A 26. Cromatograma Entrada 7.

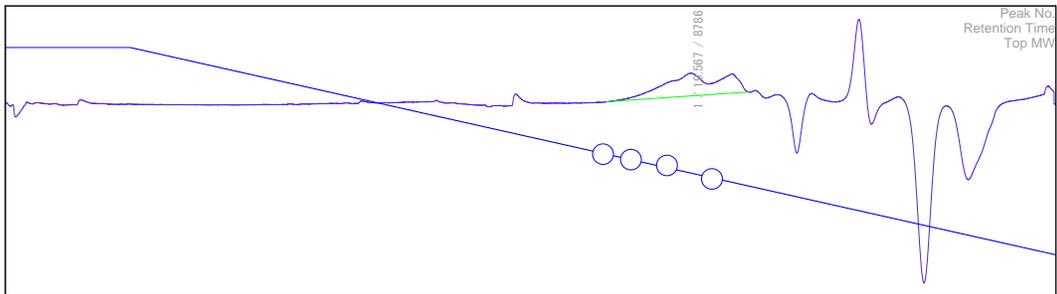
ILool



RSLT0018 : PLA.chd : PLA-3A
 Chromatogram RI (-16.442 - 23.750 [mV])
 Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
 - RI - Mn: 6395 Mw: 8084 Mz: 9863 Mw/Mn: 1.264

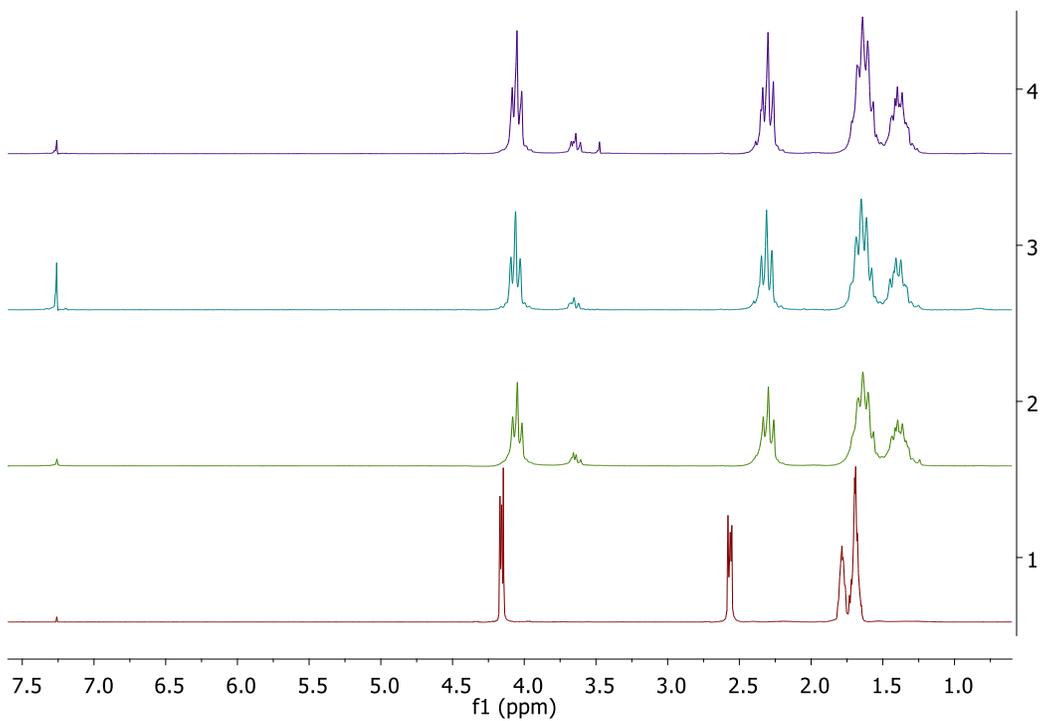
A 27. Cromatograma Entrada 8.

ILool

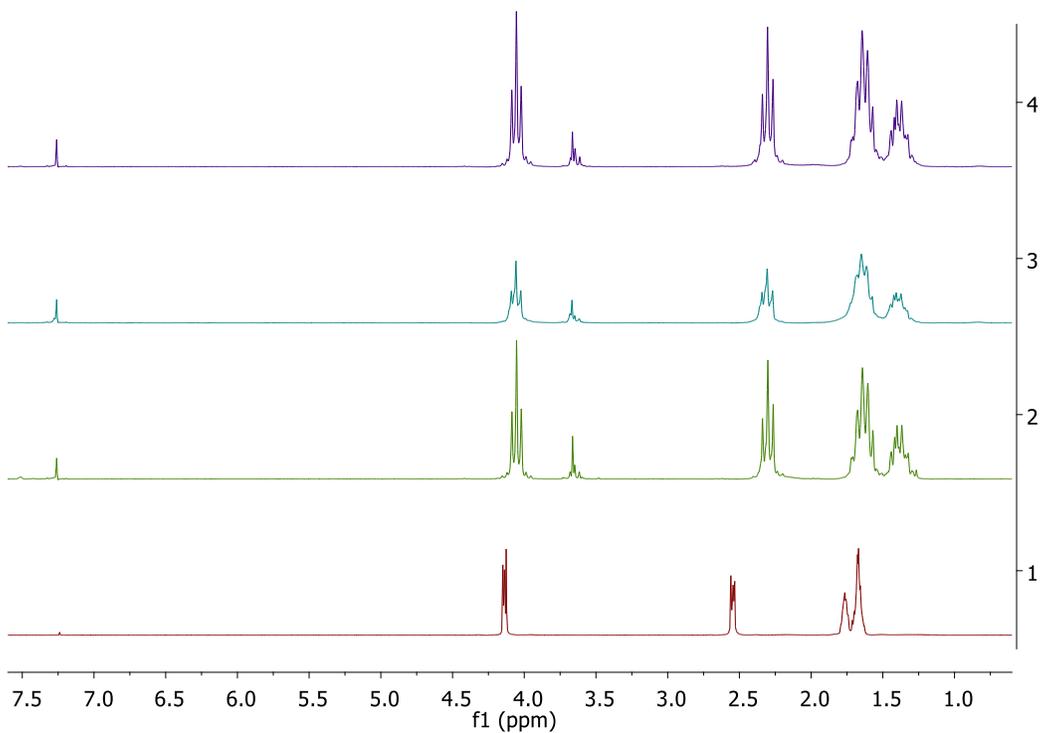


RSLT0008 : PLA.chd : PLA 2
 Chromatogram RI (-12.992 - 6.606 [mV])
 Calibration Curve RI (-1.024 - 10.671 [LogM])
 - RI - Mn: 7037 Mw: 10056 Mz: 14260 Mw/Mn: 1.429

A 28. Cromatograma Entrada 9.



A 29. RMN de ¹H para PCL, de 100, 200 y 300 equiv. con **2** (200 MHz, CDCl₃, 25 °C).



A 30. RMN de ¹H para PCL, de 100, 200 y 300 equiv. con **3** (200 MHz, CDCl₃, 25 °C).