



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**“COMPLEJOS DE K y Cs EN LA POLIMERIZACIÓN DE *rac-*
LA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

L. en C. Arbeli Muñoz García

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández

CUERNAVACA, MORELOS

ABSTRACT

Synthetic materials derived from polymers are currently very popular among the various mass industries, due they are used to pack a wide variety of products such as medicines, foodstuffs, electronics, clothing, footwear, cosmetics, etc. These are highly polluting materials and represent a serious environmental problem.

For this reason, the research on alternative materials is increasing. Polylactide (PLA) is a polymer that has gained considerable attention, since it is derived from renewable resources, biodegradable, biocompatible, and non-toxic compared to oil-based materials. The PLA has been used in a wide range of applications in fields such as medicine, food, packaging, and in agricultural fields. The ring opening polymerization (ROP) of lactide is one of the most efficient methods to synthesize PLA, due an efficient control of molecular weight and low dispersion rates (\bar{M}) are achieved.

The synthesis of some types of polymers involves the use of catalysts, since these are initiators of the polymerization process through several mechanisms, such as coordination-insertion. There are several catalysts such as $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$, which is the most efficient catalysis; however, metallic residues inside the polymer are difficult to remove, which is a big problem, since Sn is a cytotoxic and harmful to health metal. [3] In order to create catalysts with non-toxic and harmless metals, numerous initiators including aluminum, zinc, sodium, potassium, lanthanides, indium and magnesium complexes, have been synthesized and exhibit good selectivities.

Specifically, sodium (Na) and potassium (K) are harmless elements, abundant in the soil and in the human body and suitable for the catalytic production of polylactides with applications in medicine fields, besides they are accessible and low cost.

This research work involves the synthesis of four new metal complexes based on a phosphonamide ligand (PCC), metals from group 1 (K and Cs) and 18-crown-6 as co-ligand. The complexes were characterized by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR, IR, and monocystal X-ray diffraction. The NMR spectra show simultaneous formation of two coordination compounds. These compounds are obtained from a mixture and cannot be separated; however, their spatial structure was obtained by X-ray diffraction crystallography.

Compounds 2 and 3 consist of K^+ ions coordinated to diphenylphosphonamide (PCC **1**) ligand and to 18-crown-6 through a K-O bond, which is expected to be highly active in the ROP of rac-LA. In the case of compound 4, the formation of a Cs dinuclear compound induces the elimination of a CH_3 group from the PCC **1** ligand.

Finally, compound 5 was obtained as a co-crystal with 18-crown-6 where a methyl group from the methoxyl in the PCC **1** presents interaction with the cavity of 18-crown-6. The theoretical calculations were made to analysis of Hirshfeld surfaces and surfaces with electrostatic potential which confirm that the interactions and close contacts are between the hydrogens belonging to the CH_3 of the PCC **1** ligand and the oxygens of the 18-crown-6 cavity.

RESUMEN

Los materiales sintéticos derivados de polímeros son actualmente muy populares entre las diversas industrias masivas, porque son utilizados para empacar una gran variedad de productos, como lo son medicinas, comestibles, aparatos electrónicos, ropa, calzado, cosméticos, etc. Estos materiales son altamente contaminantes y representan un grave problema a nivel ambiental.

Es por esto, que la investigación acerca de materiales alternativos a los plásticos es cada vez más común. Un polímero que ha ganado considerable atención es la polilactida (PLA), ya que se deriva de recursos renovables, es biodegradable y biocompatible, además de que no es tóxico comparado con los plásticos obtenidos del petróleo. La PLA ha sido utilizada en una amplia gama de aplicaciones en campos tales como medicina, alimentación, embalaje, y en los campos agrícolas como un reemplazo para los materiales a base de aceite. La polimerización por apertura de anillo de lactida (ROP por sus siglas en inglés) es uno de los métodos más eficientes para sintetizar PLA con un control eficiente de su peso molecular y bajos índices de dispersión (\mathcal{D}).

La síntesis de polímeros de PLA implica el uso de catalizadores, ya que estos son iniciadores del proceso de polimerización mediante un mecanismo de coordinación-inserción. Existen diversos catalizadores como el $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ que realizan la catálisis de LA de manera eficiente, sin embargo los residuos del metal dentro del polímero son difíciles de eliminar, lo cual representa un gran problema, ya que el Sn es un metal citotóxico y perjudicial para la salud.[3] Con el fin de crear catalizadores con metales no tóxicos e inoos, se han sintetizado numerosos iniciadores, incluyendo complejos metálicos de aluminio, zinc, sodio, potasio, lantánidos, indio y magnesio, y se ha reportado que exhiben buenas selectividades.[7]

Específicamente, el sodio (Na) y potasio (K) son elementos inoos, abundantes en la tierra y en el cuerpo humano y adecuados para la obtención catalítica de polilactidas con aplicaciones en campos relacionados con la medicina, además de que son accesibles, y de bajo costo.

El trabajo de tesis involucró la síntesis de tres nuevos complejos metálicos (compuestos 2, 3, 4) basados en un ligante fosfonamida (PCC 1), metales del grupo 1 (K y Cs) y el éter corona 18-corona-6. Los complejos fueron caracterizados por ^1H , ^{13}C , RMN- ^{31}P , IR y difracción de rayos X de monocristal. Los espectros de RMN muestran la formación simultánea de dos compuestos de coordinación. Estos compuestos se obtienen de una mezcla donde no pueden ser separados; sin embargo, fue posible obtener su estructura espacial mediante cristalografía de difracción de rayos-X.

Los compuestos 2 y 3 están formados por iones K^+ coordinados al ligante difenilfosfonamida (PCC 1) y al 18-corona-6 a través de un enlace K-O, que se espera sea altamente activo en la ROP de *rac*-LA. En el caso del compuesto 4, se forma un compuesto dinuclear de Cs que induce la eliminación de un grupo CH_3 del ligante PCC 1.

Por último, se obtuvo un co-cristal (**5**) del ligante PCC **1** con el 18-corona-6 donde un metilo perteneciente a los metoxilos presenta interacción con la cavidad del 18-corona-6 por lo que se procedió a hacer cálculos teóricos para hacer el análisis de superficies de Hirshfeld y superficies de potencial electrostático los cuales confirman que las interacciones y contactos cercanos se dan entre los hidrógenos pertenecientes al CH₃ del ligante PCC **1** y los oxígenos de la cavidad del 18-corona-6.

ÍNDICE

RESUMEN	3
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	11
CAPÍTULO 1	12
INTRODUCCIÓN	12
1.1 Planteamiento del problema	12
1.2 Hipótesis.....	13
1.3 Justificación.....	14
1.4 Objetivo General	14
1.4.1 Objetivos Particulares	14
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 Antecedentes	15
2.2 Polimerización.....	18
2.2.1 Polimerización de rac-LA	19
2.3 Reacciones de polimerización.....	22
2.3.1 Rutas de síntesis de polímeros	22
2.3.2 Policondensación	23
2.3.2 Polimerización por apertura de anillo (ROP)	24
2.3.2.1 Polimerización por apertura de anillo aniónica	24
2.3.2.2 Polimerización por apertura de anillo catiónica	25
2.3.2.3 Polimerización por apertura de anillo por coordinación-inserción	26
2.4 Transesterificación.....	27
2.5 Catalizadores para la ROP de la LA.....	28
2.5.1 Catalizadores metálicos del grupo 1	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1 Síntesis y caracterización del ligante difenilfosfonamida tipo PCC 1.....	34
3.2 Síntesis y caracterización de los complejos	37
3.2.1 Complejos de K síntesis y caracterización	38
Superficies de Hirshfeld del cocrystal de ligante difenilfosfonamida y el 18-corona-6	52
Superficies de potencial electrostático del co-cristal	54
3.3 Síntesis y caracterización del complejo de Cs (5).....	56
3.4 Estructura molecular de los complejos de K y Cs por difracción de rayos X	58
3.5 Datos espectroscópicos de IR del ligante PCC 1 y los complejos de K y Cs.	65

4.1 Catálisis de los complejos de K y Cs en la polimerización de <i>rac</i> -LA.....	67
4.2 Catálisis de <i>rac</i> -LA con el complejo 2.....	68
4.3 Catálisis de <i>rac</i> -LA con el complejo 5.....	69
PARTE EXPERIMENTAL	71
Información general	71
APÉNDICES	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tiempo de degradación de algunos poliésteres.	20
Tabla 2. Monómeros cíclicos típicos y su mecanismo de acción.	22
Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , CD_3CN del ligante fosfonamida. .	36
Tabla 4. Desplazamiento químico de RMN de ^{31}P (81MHz) en CD_3CN del ligante PCC 1	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C , 400 MHz en CD_3CN del ligante PCC 1.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6. Bandas de vibración de IR del ligante PCC 1	65
Tabla 7. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , 400 MHz en CD_3CN del complejo 2 y 3 de K.....	41
Tabla 8. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C , 400 MHz en CD_3CN del complejo 2 y 3 de K.....	42
Tabla 9. Desplazamiento químico de RMN de ^{31}P en CD_3CN del complejo 2 y 3	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 10. Bandas de vibración de IR del complejo 2 y 3	66
Tabla 11. Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace ($^\circ$) del complejo 2	60
Tabla 12. Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace ($^\circ$) del complejo 3	61
Tabla 13. Datos cristalográficos de los complejos 2 y 3	64
Tabla 14. Porcentajes de contribución de las interacciones entre átomos	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ligantes (a) PNP, (b) PNC y (c) PCC.	13
Figura 2. Estructura general de los ligantes PCC	15
Figura 3. Estructura molecular del complejo oxi-di (p-ter-butilfenil)-N,N-di-(iso-butil) carbamoilmetilfosfina de uranio (VI).	16
Figura 4. Estructura molecular del complejo (oxi-di(p-ter-butilfenil)-N,N-di-(iso-butil) carbamoilmetilfosfina de di-clorodi-fenilestaño(IV).	16
Figura 5. Estructura de rayos X del complejo de Ga(III) con un ligante dicalcogenoimidodifosfinato (PNP).	17
Figura 6. Estructura molecular del complejo de Ga(III) tetracoordinado con ligantes calcógenoimidofosfinatos mixtos (PNP).	18
Figura 7. Polimerización del estireno a poliestireno.	18
Figura 8. Lactonas y lactidas que producen poliésteres alifáticos.	19
Figura 9. Ácido láctico y PLA.	19
Figura 10. Patrones de microestructuras de PLA obtenidos de rac-LA y meso-LA.	21
Figura 11. Rutas de polimerización de Polilactida	23
Figura 12. Estructura molecular del complejo de K con el ligante 2-(1,3,6,8-tetra-tert-butil-9-fenilxhanten-9-il)-4,6-di-tert-butilfenol y el 18-corona-6.	29
Figura 13. Estructura molecular del complejo de Na con 15-corona-5 y el ligante 2-(1,3,6,8-tetra-tert-butil-9-fenilxhanten-9-il)-4,6-di-tertbutilfenol.	29
Figura 14. Estructura de rayos-X del complejo de potasio con el ligante naftalenoxi de Jiao Xiong.	30
Figura 15. Estructura molecular de rayos-X del complejo de K con un ligante fenol reportado por Zhongran Dai.	31
Figura 16. Estructura molecular de rayos X del complejo de Na con el 15-corona-5.	32
Figura 17. Estructura Molecular de rayos X del complejo de Li con un ligante bencilfosfina [Ph ₂ P(o-tolyl)] (1-Li).	32
Figura 18 Estructura propuesta para el complejo de Li (2-Li₂) con el ligante [PhP(o-tolyl) ₂].	33
Figura 19. Espectro de ¹ H-RMN en CDCN ₃ del ligante PCC 1.	35
Figura 20. Espectro de ³¹ P-RMN del ligante PCC 1.	36
Figura 21. Complejos 2 y 3 obtenidos de la reacción con K.	38
Figura 22. Espectro de RMN de ¹ H y ¹³ C en dos dimensiones de la mezcla de complejos 2 y 3	39
Figura 23. Espectro de ¹ H-RMN, 400 MHz en CDCl ₃ de la mezcla de complejos 2 y 3	40
Figura 24. Espectro de ³¹ P-RMN de los complejos 2 y 3	43
Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H del complejo 3	44
Figura 26. Espectro de RMN de ³¹ P de la especie 3	45
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H-400 MHz del complejo 3	46
Figura 28. Espectro de RMN de ³¹ P de la especie 2	47
Figura 29. Espectro de ¹ H- NMR 400 MHz del co-cristal 4	50
Figura 30. Espectro de ³¹ P-RMN del cocrystal 4	50
Figura 31. Superficie de Hirshfeld de todo el complejo (izquierda) y huella dactilar del cocrystal 100%.	53
Figura 32. Superficies de potencial electrostático del cocrystal calculadas con Gaussian 09.	54
Figura 33. Superficies de potencial electrostático del cocrystal calculadas con Gaussian 09.	55

Figura 34. Espectro de ^1H -RMN de 400 MHz del complejo 5	57
Figura 35. Espectro de ^{31}P -RMN del complejo 5 de Cs.	57
Figura 36. Estructura molecular en OLEX del complejo 2 y 3 de K. Los elipsoides térmicos están al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mejorar la claridad de la estructura.	58
Figura 37. Estructura molecular en OLEX del complejo 5 de Cs.	59
Figura 38. Estructura molecular en OLEX del ligante PCC 1 con el 18-corona-6 (complejo 4) ..	59
Figura 39. RMN de ^1H de la catálisis hecha con el complejo 2	67
Figura 40. RMN de ^1H de la catálisis hecha con el complejo 2	68
Figura 41. RMN de ^1H de la catálisis hecha con el complejo 5	69

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de la policondensación.	23
Esquema 2. Propuesta de mecanismo para la ROP aniónica.	24
Esquema 3. Propuesta de mecanismo para la ROP catiónica.	25
Esquema 4. Mecanismo propuesto para la ROP por coordinación-inserción con [Sn (Oct) ₂]. ...	26
Esquema 5. Reacciones de transesterificación a) Intermolecular y b) Intramolecular.	27
Esquema 6. Síntesis del ligante difenilfosfonamida (1) PCC.	34
Esquema 7. Ruta de síntesis del complejo de K con el 18-corona-6.	37
Esquema 8. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo 3	44
Esquema 9. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo 2	46
Esquema 10. Mecanismo propuesto para el complejo 2	48
Esquema 11. Condiciones de reacción para la síntesis del co-cristal de PCC y 18-corona-6 ...	49
Esquema 12. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo 5	56
Esquema 13. Mecanismo propuesto para la polimerización de rac-LA con los complejos de K y Cs.	70

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

ROP	Polimerización por apertura de anillo
equiv.	Equivalente molar
δ	Desplazamiento químico en ppm
PCC	Calcógenocarbamoilcalcogenofosfinas
μ	Puente
Me	Metilo
LA	Lactida
Et	Etilo
<i>rac</i> -LA	Lactida racémica
^t Bu	Ter-butilo
Ar	Arilo
PNC	Calcógeno- <i>N</i> -ureascalcógenofosforiladas
Ph	Fenilo
R	Sustituyentes alquilo
PNP	Calcógenoimidodifosfinas
M	Metal
Calc.	Calculado
g	Gramos
Å	Angstrom
mmol	Milimol
ⁱ Pr	Isopropilo
mL	Mililitro
m/z	Relación masa/carga
EM	Espectrometría de masas
ppm	Partes por millón
EI ⁺	Impacto electrónico en modo positivo
δ -VL	δ -Valerolactona
CI ⁺	Ionización química en modo positivo
\bar{D}	Dispersión (M_w/M_n)
M ⁺	Ion molecular catiónico
°C	Grados Celsius
p.f	Punto de fusión
min.	Minutos
h	Horas
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Hz	Hertz
°	Grados
K	Grados Kelvin
ϵ -CL	ϵ -Caprolactona
PLA	Polilactida
GL	Glicolida
IR	Infrarrojo
P _m	Porcentaje <i>meso</i> o <i>isotáctico</i>
GPC	Cromatografía de permeación en gel

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Durante los últimos 50 años los materiales sintéticos derivados de polímeros han producido una revolución haciéndose muy populares entre las diversas industrias masivas, ya que se utilizan para empacar una gran variedad de productos, como medicinas, comestibles, aparatos electrónicos, ropa, calzado, cosméticos, etc. Haciéndose de este modo parte de muchos aspectos de nuestra vida cotidiana. Estos materiales son altamente contaminantes y representan un grave problema a nivel ambiental.

Se ha buscado una alternativa al uso de los polímeros ya que los avances recientes en la ciencia y tecnología de materiales permiten contar con una variedad de métodos de síntesis de polímeros biodegradables. En el año de 1997, empresas dedicadas a negocios en el ámbito agropecuario desarrollaron un poliéster biodegradable que se sintetiza a partir de dextrosa (glucosa) obtenida de maíz. Básicamente estas empresas lograron transformar los polisacáridos en un plástico denominado ácido poliláctico (PLA), este es el primer polímero sintético biodegradable obtenido a partir de recursos naturales renovables, con la enorme ventaja de presentar características similares al PET, el cual es ampliamente utilizado en envases de bebidas carbonatadas y fibras textiles.[8]

Los polímeros generados a partir de la lactida (LA) han resultado ser materiales alternativos de gran interés, ya que poseen una capacidad muy alta de biodegradabilidad y biocompatibilidad cuando se encuentran en contacto con tejidos vivos o factores medioambientales. Por esto mismo se ha favorecido su aplicación en áreas como la biomedicina y la industria. Se han producido suturas quirúrgicas, implantes de tejidos, y utensilios. [9, 10]

Debido a la relevancia de estas aplicaciones varios grupos de investigación se han dedicado a desarrollar catalizadores útiles para la polimerización de la LA como los obtenidos de aluminio con ligantes Salen, porfirinas y tiolatos, alcóxidos de dialquilgalio, también se encuentran los complejos hechos con metales tales como litio, magnesio, calcio, zinc, estaño, cobre, hierro, indio, plomo, itrio, y de la serie de los lantánidos. Sin embargo, la presencia de residuos metálicos en el polímero es un problema cuando estos se utilizan como biomateriales para la reparación y regeneración de tejidos.[11]

En investigaciones recientes se han incluido catalizadores que contienen metales del grupo 1. Desde el 2014 los grupos de Xiong y Dai han reportado varios complejos fenolato de Na y K en la polimerización de *rac*-LA.

Uno de los principales objetivos en catálisis es el coordinar el ligante de manera quelante para obtener un complejo robusto con estereoquímica definida y que sea estéricamente menos flexible que los complejos formados con ligantes monodentados. Además, de que

esto también permite que los sitios de coordinación estén bloqueados de manera más eficiente con los ligantes quelantes. Lo que hace posible un mayor control en la regio- y estéreo-selectividad de las reacciones en fase homogénea.[12]

Los ligantes juegan un papel crucial dentro del diseño del catalizador ya que pueden mejorar la actividad de éstos en la polimerización y evitan la transesterificación.

Existen ligantes que al coordinarse de manera bidentada al centro metálico forman anillos de seis miembros, entre ellos se encuentran los ligantes tipo calcógenoimidodifosfinas (PNP), las calcógeno-*N*-ureas calcógenofosforiladas (PNC), y las calcógenocarbamoilcalcógenofosfinas (PCC).[13] Los complejos han tenido aplicaciones como materiales para la formación de películas por deposición química y como agentes quelantes para la extracción de residuos nucleares.[14]

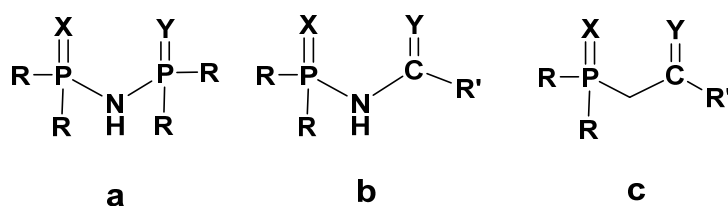


Figura 1. Ligantes (a) PNP, (b) PNC y (c) PCC.

Este proyecto de investigación se enfoca principalmente en sintetizar y desarrollar complejos con el ligante difenilfosfonamida tipo PCC para posteriormente evaluar su actividad en la polimerización de *rac*-LA.

1.2 Hipótesis

El ligante difenilfosfonamida (PCC 1) reaccionará con los metales K o Cs mediante una reacción de metalación formando complejos, la posterior coordinación de un ligante éter corona permitirá aislar complejos con estructura robusta que pueden servir para tener un mayor estereocontrol y centros O-M que podrían estar abiertos para la inserción de *rac*-LA y así poder coordinarse al centro metálico para posteriormente con un co-catalizador (BnOH) hacer el ataque del grupo carbonilo e iniciar la polimerización por apertura de anillo vía un mecanismo de coordinación inserción.

1.3 Justificación

Uno de los desafíos más grandes que enfrenta la química es el remplazar los materiales de origen fósil por aquellos que puedan ser renovables y biodegradables. Dado el consumo excesivo de plásticos en la época actual se ha empezado a explorar el uso de polímeros derivados de fuentes renovables y biodegradables.[15] Entre ellos, de los más promisorios son los polímeros derivados de las lactidas.[16] Por esto, es necesaria la investigación enfocada en el desarrollo de nuevos catalizadores que realicen eficientemente la polimerización de la lactida.

Por otra parte, es de gran interés el desarrollo de nuevos catalizadores basados en complejos de metales abundantes y baratos. El potasio (K) y Cesio (Cs) son elementos inocuos, para el caso de K se encuentra de modo abundante en el cuerpo humano y adecuado para la síntesis catalítica de polilactidas, para el uso en campos relacionados con la medicina, además de que son accesibles, y de bajo costo en comparación con metales nobles, por esto fueron elegidos en nuestra propuesta.

1.4 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación obtenidos a través de la reacción entre un ligante PCC con los metales K o Cs y ligantes éteres corona para evaluarlos en la polimerización de *rac*-LA.

1.4.1 Objetivos Particulares

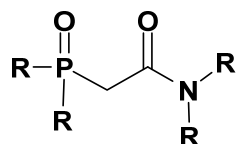
- 1.- Optimizar una ruta de síntesis para preparar nuevos compuestos de coordinación utilizando el ligante PCC, los metales K, Cs y éteres corona.
- 2.- Proponer las estructuras químicas de los nuevos complejos a partir de los datos encontrados por las técnicas espectroscópicas accesibles (IR, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P) así como punto de fusión, espectrometría de masas (IE, FAB, electrospray), y en casos donde se obtengan cristales adecuados, caracterizar los compuestos por difracción de rayos-X de monocristal.
- 3.- Evaluar los catalizadores obtenidos en la polimerización *rac*-LA.
- 4.- Caracterizar los polímeros obtenidos por resonancia magnética nuclear de ^1H {H} y GPC.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Una de las primeras investigaciones realizadas con ligantes tipo PCC tuvo lugar en 1963 en el grupo de Siddall. Este grupo sintetizó y caracterizó aductos con sales de uranio.[17] Posteriormente en 1966 se realizó la síntesis de complejos de estos mismos ligantes con metales de transición (Co, Ni y Cu). Tiempo después a finales de los 80's Gastrone, Kaplan y Horwitz sintetizaron un compuesto con una afinidad de extracción alta hacia metales de la serie de los actínidos y lantánidos, perteneciente a la familia de ligantes PCC, el cual nombraron óxido de alquil(fenil)-N,Ndialquilcarbamoilmetilfosfina ó CMPO[18] (ligante PCC). Estos ligantes nombrados CMPO también se utilizaron por primera vez como extractores de ciertos actínidos y lantánidos, y son de gran interés debido a la alta selectividad que tienen para formar complejos metálicos.[14]

Se ha encontrado que el oxígeno enlazado al fósforo **Figura 2** es el átomo de coordinación predominante debido a su alta capacidad para donar electrones, mientras que el oxígeno del carbonilo coordina débilmente con el metal, pero a su vez funciona como un buffer interno y coordina con un protón.[19]



R= Me, Et, ⁱPr, Ph ó OR.

Figura 2. Estructura general de los ligantes PCC [19]

Aunque existen varias estructuras de los ligantes PCC coordinados a cationes actínidos y lantánidos, hasta el momento se conoce un número escaso de estructuras de complejos PCC con los cationes derivados de otros metales transicionales o representativos.

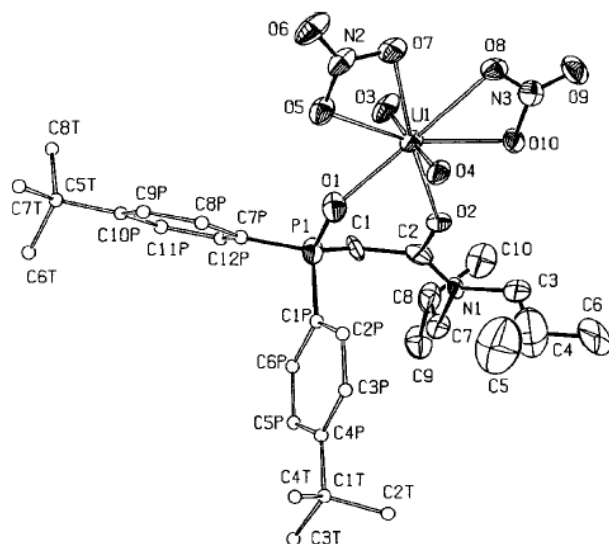


Figura 3. Estructura molecular del complejo oxi-di (*p*-ter-butilfenil)-*N,N*-di-(iso-butil) carbamoilmetilfosfina de uranio (VI). [1]

Uno de los pocos ejemplos de compuestos obtenidos con ligantes PCC y elementos representativos es el obtenido por el grupo de investigación de Pannell, quienes han estudiado y analizado una serie de complejos órgano-estaño como el mostrado en la **Figura 4**.

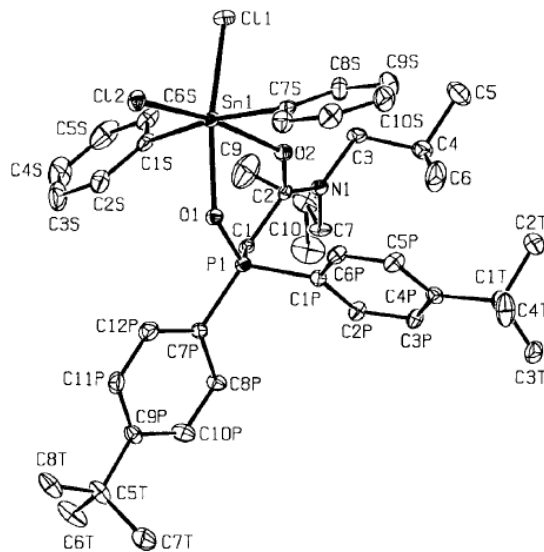


Figura 4. Estructura molecular del complejo (oxi-di(*p*-ter-butilfenil)-*N,N*-di-(iso-butil) carbamoilmetilfosfina -de di-clorodi-fenilestaño(IV).[1]

Los ligantes PNC y PCC han sido mucho menos estudiados que los PNP de acuerdo con lo reportado en la literatura. [7, 8] García-Montalvo y colaboradores (2014), reportaron complejos de zinc y cadmio soportados por ligantes PNC.[20] Se estudió la pirólisis de $[\text{Zn}(\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S,O})_2]$ dando como resultado ZnO, mientras que la pirólisis hecha con $[\text{Cd}(\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S,O})_2]$ forma películas que contienen cristales de CdS incrustados en cristales de CdO.

Por otro lado también se investigó la deposición química de vapor asistida por aerosol (AA-CVD) de los complejos $\text{Cd}[(\text{Pr}_2\text{P}(\text{S})\text{NC}(\text{O})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-S,O})_2]$ y $[\text{Cd}(\text{Pr}_2\text{P}(\text{O})\text{NC}(\text{S})\text{NC}_4\text{H}_8\text{-}\eta^2\text{-O,S})_2]$, en este caso se formaron películas de CdS, sin embargo, el complejo con el fragmento P(O) forma una película con alto contenido de carbono.

Muñoz-Hernández y colaboradores (2004) reportaron la síntesis, caracterización y reactividad de las primeras especies de complejos de dicloro y clorometilgalio (III) espirocíclicos derivadas de ligantes PNP. **Figura 5**. [21]

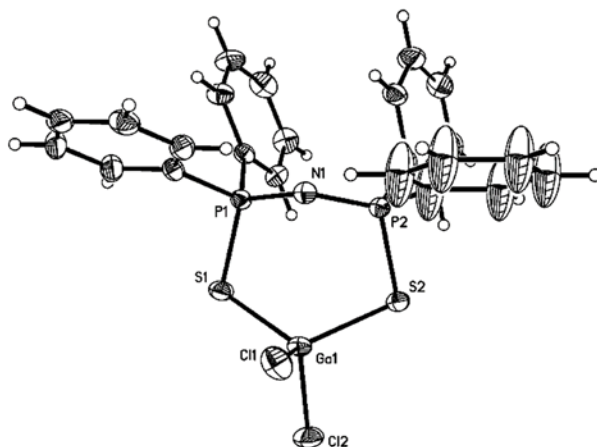


Figura 5. Estructura de rayos X del complejo de Ga(III) con un ligante dicalcogenoimidodifosfinato (PNP). [21]

La formación de complejos tipo donador-aceptor de GaCl_3 se limita en gran medida a la formación de aductos con ligantes que contienen átomos donadores duros tales como O ó N (éter corona, DMSO, HMPA, piridina, etc.). No obstante, se conocen ejemplos de complejos tris-quelato de galio que contienen calcogenoimidofosfinatos simétricos y asimétricos. [20]

Teniendo en cuenta estos hechos, el grupo de Moya-Cabrera (2005)[6] hizo una serie de experimentos con el fin de estudiar la capacidad de coordinación de los cloruros de indio y galio con ligantes imidocalcogenodifosfinatos (PNP) que comprenden átomos donadores de calcógenos mixtos. Se presentó un compuesto de Ga (III) catiónico tetracoordinado (**Figura 6**) soportado por átomos de calcógenos mixtos.

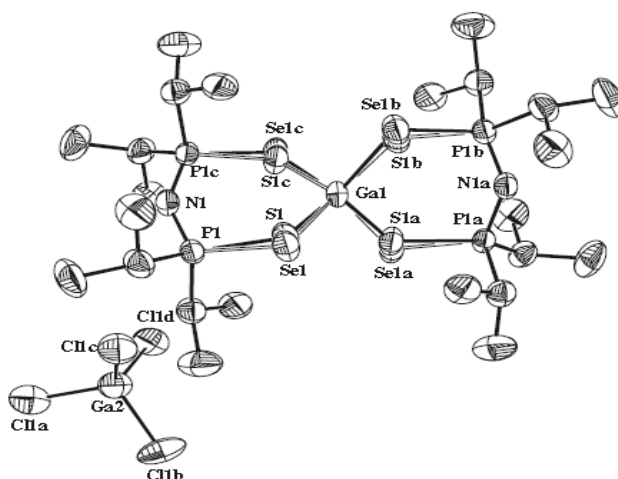


Figura 6. Estructura molecular del complejo de Ga-(III) tetracoordinado con ligandos calcógenoimidofosfinatos mixtos (PNP).[6]

2.2 Polimerización

La polimerización es un proceso químico por el que los reactivos ó monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se agrupan químicamente entre sí, dando lugar a una molécula de gran peso, llamada polímero, o bien una cadena lineal o macromolécula tridimensional. Un ejemplo de la polimerización se muestra en la **Figura 7** en la cual se lleva a cabo la conversión del estireno al poliestireno mediada por un catalizador.

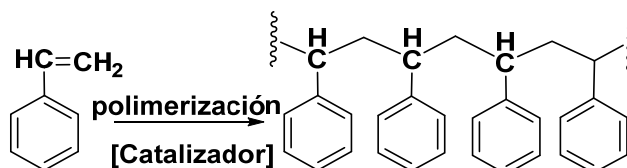


Figura 7. Polimerización del estireno a poliestireno.

Los polímeros biodegradables generalmente son clasificados en dos grupos y cuatro familias diferentes. Los grupos principales son los agro-polímeros que son extraídos de la biomasa (p.e. polisacáridos, proteínas, etc.) y los biopoliésteres o poliésteres biodegradables tales como el ácido poliláctico (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), copoliésteres aromáticos y alifáticos.[15, 22]

Los poliésteres alifáticos de la variedad de los polímeros biodegradables más conocidos son los derivados de las lactonas: ϵ -caprolactona (ϵ -CL), valerolactona (δ -VL), y las lactidas: Lactida (LA) y glicolida (GL) (**Figura 8**). [15, 23] Actualmente, uno de los diversos estudios de los poliésteres se han enfocado en los derivados del ácido láctico tales como la polilactida (PLA) y sus copolímeros como la polilactida-co-poliglicolida (PLA-PGL) [24, 25], siendo estos de los más prometedores. Son polímeros biodegradables porque su esqueleto poliéster alifático es sensible a la hidrólisis y el calor, además son una alternativa no contaminante ya que el ácido láctico es un intermediario del metabolismo

de los carbohidratos y puede ser eliminado vía el ciclo de Krebs como agua y dióxido de carbono sin generar algún tipo de riesgo toxicológico.[25]

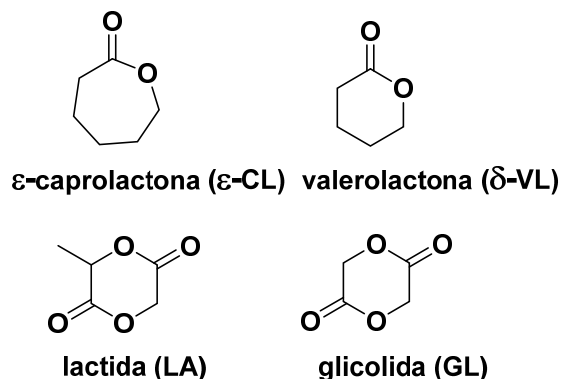


Figura 8. Lactonas y lactidas que producen poliésteres alifáticos. [15, 23]

2.2.1 Polimerización de *rac*-LA

La polimerización de la LA es de gran interés ya que el monómero es un recurso renovable que proviene del ácido láctico (**Figura 9**), el cual se puede obtener de vegetales ricos en azúcares como el maíz, la caña de azúcar y el betabel. Además la PLA es un polímero biodegradable con propiedades similares a los plásticos convencionales a base de monómeros provenientes del petróleo y por lo tanto, la PLA representa un atractivo sustituto para éstos.[15] La forma más eficiente de obtener la PLA es a través de la apertura del anillo de la LA, la cual se abrevia como ROP (Ring Opening Polymerization) mediada por complejos metálicos, ya que de esta forma se reduce la racemización y se adquiere control del peso molecular de los polímeros, y en consecuencia el producto obtenido es homogéneo y sus propiedades físicas pueden interpretarse con facilidad. La biblioteca de complejos metálicos incluye una gran cantidad de ejemplos que están basados en aluminio,[16] puesto que se considera que este es un metal conveniente por ser abundante y de bajo costo.

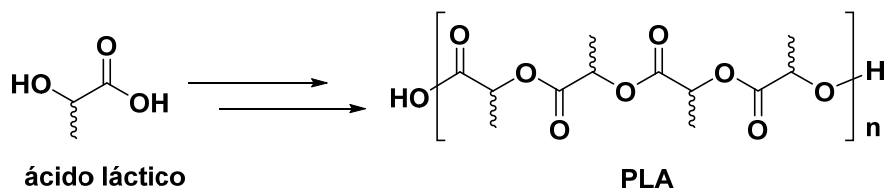


Figura 9. Ácido láctico y PLA.[15]

La PLA ha sido tema de estudio desde el siglo XVI cuando se reportó el aislamiento de ácido láctico de la leche, así también se describió la auto-condensación del ácido láctico para producir materiales sólidos. Sin embargo, el polímero no fue reconocido hasta que Carothers y colaboradores (1932) sintetizaron un producto de poco peso molecular calentando ácido láctico al vacío [8]. En 1954, después de otras mejoras, este proceso fue patentado por la compañía Dupont. Sin embargo, debido a que era muy baja su

estabilidad en condiciones medioambientales, la PLA no fue considerada útil para su uso industrial pues además presenta bajo peso específico comparado con otras fibras naturales, lo que implica productos más ligeros, pero si para la producción a menor escala para sintetizar ciertos productos (implantes, suturas quirúrgicas, embalajes, etc) que no requieren resistencia hacia temperaturas muy altas.

Las polilactidas son solubles en solventes clorados como el cloroformo y el diclorometano, y son insolubles en alcoholes tales como el etanol. Las PLA's han sido copolimerizadas con diferentes monómeros para mejorar las propiedades de biodegradabilidad, incluyendo otras lactonas tales como la GL y ϵ -CL.

La **Tabla 1** muestra los tiempos de degradación comparativos de diferentes polímeros.

Tabla 1. Tiempo de degradación de algunos poliésteres. [19]

Polímero	Tiempo de degradación (meses)
Poli(L-Lactida)	18-24
Poli(rac-Lactida)	12-16
Poliglicolida	2-4
Poli(Caprolactona)	>24
Poli(L-Lactida-co-glicolida) 50:50	2
Poli(rac-Lactida-co-glicolida) 85:15	5
Poli(rac-Lactida-co-Caprolactona) 85:15	2

La PLA comercialmente disponible generalmente es la poli(L-lactida) homoquiral (PLLA) debido a que en la actualidad el ácido L-láctico con alta pureza óptica puede obtenerse a granel por fermentación de hidratos de carbono. La PLLA se sintetiza principalmente por la polimerización de apertura de anillo (ROP) de L-lactida (L-LA) homoquiral, la cual es un dímero cíclico de ácido L-láctico.

Debido al carbono asimétrico del metino, existen tres posibles estereoisómeros de la LA; L-LA, D-LA y meso-LA (**Figura 10**). La estereoquímica de las PLA's y el control de los centros quirales en las PLA's tienen un papel fundamental en la síntesis de este tipo de compuestos. Dependiendo de la estereoquímica de sus centros quirales, las polilactidas pueden tener distintas propiedades físicas, un ejemplo de esto es que dependiendo de la composición estereoquímica tendrán distintos valores de punto de fusión, temperatura

de transición vítrea y cristalinidad y se debe en gran parte a las distintas formas de empaquetamiento de los grupos metilos unidos a la cadena polimérica. Estas formas de empaquetamiento o arreglo se conocen como tacticidad, que proviene del griego *taktikos* y que significa orden o arreglos. Los polímeros de la PLA pueden ser isotácticos, sindiotácticos, heterotácticos y atácticos dependiendo del arreglo estereoquímico de los centros quirales. (**Figura 10**)[26]

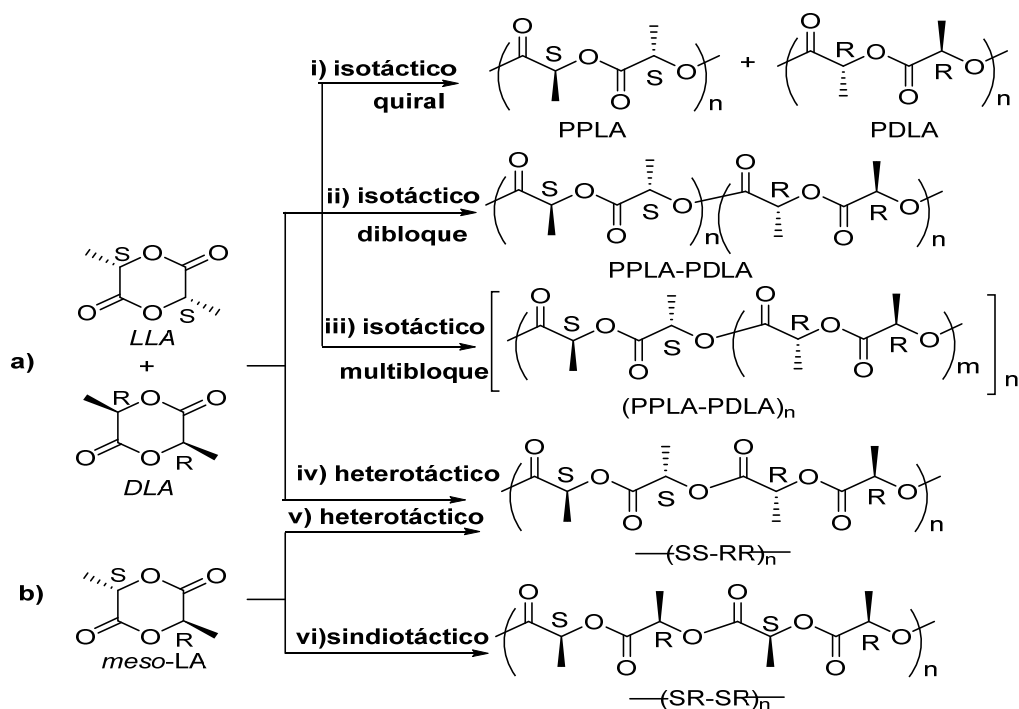


Figura 10. Patrones de microestructuras de PLA obtenidos de *rac*-LA y *meso*-LA.[26]

Un aspecto importante para tomar en cuenta al inicio de la síntesis de polímeros es la pureza de la LA ya que esto determina las propiedades físicas y mecánicas del producto, pues si existiera contaminación por *D*-LA y/o *meso*-LA daría como resultado una PLA amorfa debido a la estereoirregularidad.

Las PLA's isotácticas tienen los centros quirales en la misma configuración relativa, mientras que en las PLA's sindiotácticas los centros quirales se encuentran con la configuración relativa de forma alternante, a este tipo de polímeros se les llama *poli(meso-LA)*; las PLA heterotácticas están constituidas por la repetición continua de *L*-LA y *D*-LA. Las PLA que no presentan ningún tipo de orden de los sustituyentes se les conoce como PLA atácticas.

2.3 Reacciones de polimerización














En 1929, Carothers separó las polimerizaciones en dos grupos, de acuerdo con la composición o la estructura de los polímeros. De acuerdo con esta clasificación, se dividen las reacciones de polimerización en poliadiciones (por adición) y policondensaciones (por condensación). Años más tarde, en 1953, Flory generalizó y perfeccionó esta clasificación utilizando como criterio el “mecanismo de reacción”, dividiendo las reacciones en polimerizaciones en cadena y en etapas, que corresponden, respectivamente, a las poliadiciones y policondensaciones. Las polimerizaciones en cadena y en etapas poseen características diferentes. La poliadición puede darse en monómeros que contengan al menos un doble enlace, y la cadena polimérica se forma por la apertura de este, adicionando un monómero seguido de otro. En la policondensación la reacción se pasa entre monómeros que porten dos o más grupos funcionales, formando también casi siempre moléculas de bajo peso molecular como agua o amoníaco.

2.3.1 Rutas de síntesis de polímeros

La ROP y la polimerización por condensación, son algunas de las rutas de acceso a los polímeros más relevantes del siglo 21.[27] Muchos polímeros de importancia industrial se producen a través de la ROP, por ejemplo, los policiclooctenos, polinorbornenos, óxidos de polietileno, polisiloxanos y polifosfacenos.

La tabla 2 muestra los principales grupos de estructuras de anillo y el mecanismo por el que se polimerizan.

Tabla 2. Monómeros cíclicos típicos y su mecanismo de acción. [27]

Nombre	Estructura	Tamaño del anillo	Mecanismo
Olefina		4,5,8	Metátesis
Éter		3-5,7	Catiónica, Aniónica
Tioéter		3,4	Catiónica, Aniónica
Amina		3,4,7	Catiónica
Lactona		4,6-8	Aniónica, Catiónica
Tiolactona		4-8	Aniónica, Catiónica
Lactama		≥4	Aniónica, Catiónica
Disulfuro		≥8	Radical
Anhídrido		5 y ≥7	Aniónica
Carbonato		6-8 y ≥20	Aniónica
Silicona		6,8 y ≥10	Aniónica, Catiónica
Fosfazeno		6	Catiónica
Fosfonita		3,5-7	Aniónica

En el caso de la polilactida (PLA), existen dos estrategias para llevarla a cabo (**Figura 11**). La primera de ellas es la policondensación paso a paso de los α -hidroxiácidos. La segunda es la ROP de las lactidas correspondientes.

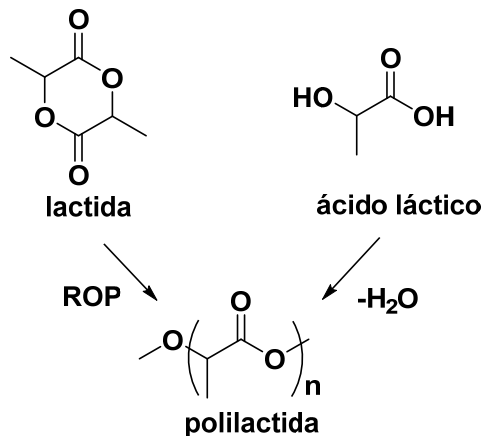
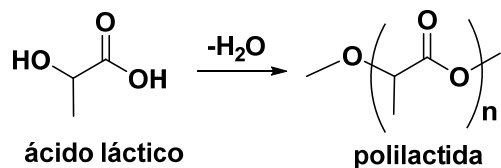


Figura 11. Rutas de polimerización de Polilactida

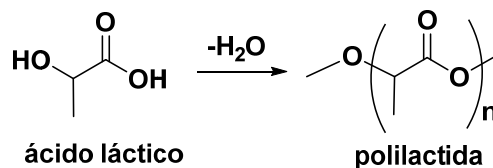
2.3.2 Policondensación

La policondensación es uno de los procesos más simples, pero poco eficientes para la polimerización de PLA, este proceso consiste en la reacción de equilibrio entre ácidos carboxílicos y dioles, para dar lugar a una macromolécula de polímero y agua (



Esquema 1).

El mayor inconveniente que presenta la policondensación de los α -hidroxiácidos es la obtención de polímeros de bajo peso molecular ($M_n \ll 10000$) debido a la gran dificultad para remover completamente el agua formada como un subproducto de la polimerización.



Esquema 1. Mecanismo de la policondensación.

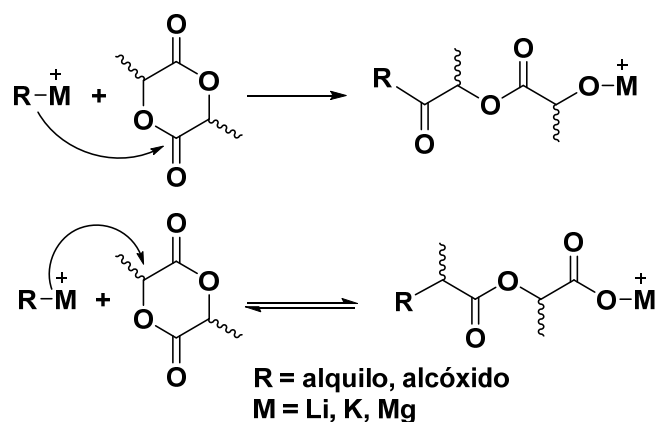
2.3.2 Polimerización por apertura de anillo (ROP)

La polimerización de lactonas y lactidas vía ROP permite obtener polímeros de alto peso molecular ($M_n > 10000$) procede según varios mecanismos: aniónico, catiónico, por radicales, coordinación-inserción, mecanismo activado por monómero y enzimático; dependiendo del tipo de monómero de partida, así como de los iniciadores empleados (sistema catalítico).

2.3.2.1 Polimerización por apertura de anillo aniónica

La polimerización por apertura de anillo aniónica para casi todas las lactidas y lactonas procede por división del enlace acilo-oxígeno, obteniéndose la formación de un alcóxido como especie en crecimiento (**Esquema 2**). Las especies que se propagan están cargadas negativamente y mantiene un balance con un ion positivo. La evidencia experimental del mecanismo de la división acilo-oxígeno proviene del análisis de grupos terminales del polímero. Cuando el iniciador es muy básico puede desprotonar al monómero en la posición alfa de éste.

La reacción involucra racemización debido a la planaridad del anión deslocalizado. El complejo va a variar completamente de iónico a covalente dependiendo de la naturaleza de las cadenas terminales iónicas que se propagan y el solvente. Sin embargo, la lactida aniónica también puede ser capaz de iniciar una nueva cadena y puede involucrar un proceso de transferencia de cadena. Como principal desventaja de este método en la polimerización de LA es que produce polímeros de bajos pesos moleculares [28].

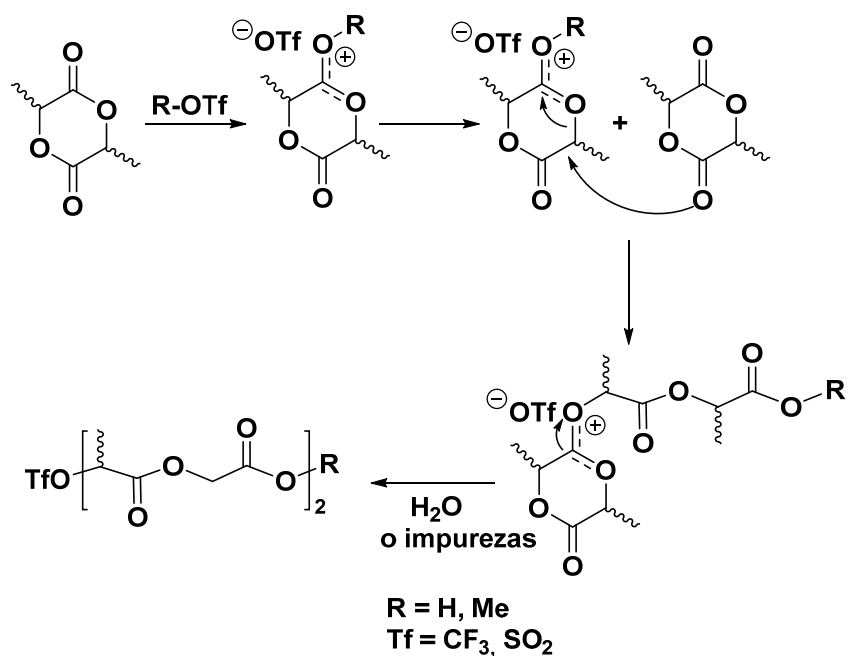


Esquema 2. Propuesta de mecanismo para la ROP aniónica. [28]

2.3.2.2 Polimerización por apertura de anillo catiónica

Los ésteres cíclicos de 6 miembros forman poliésteres en presencia de catalizadores catiónicos, agentes alquilantes (triflatos de alquilo, sulfatos de alquilo, halogenuros de alquilo) y sales inorgánicas ($ZnCl_2$ o los octanoatos de Sn o Bi). Nuevos estudios sobre grupos terminales indican que el mecanismo de reacción en la iniciación incluye un ataque al centro positivo del oxígeno exocíclico (el oxígeno más básico) para formar un dioxocarboanión, esta ruptura da como resultado la apertura del anillo de la especie cargada positivamente a través de una sustitución nucleofílica (SN_2).

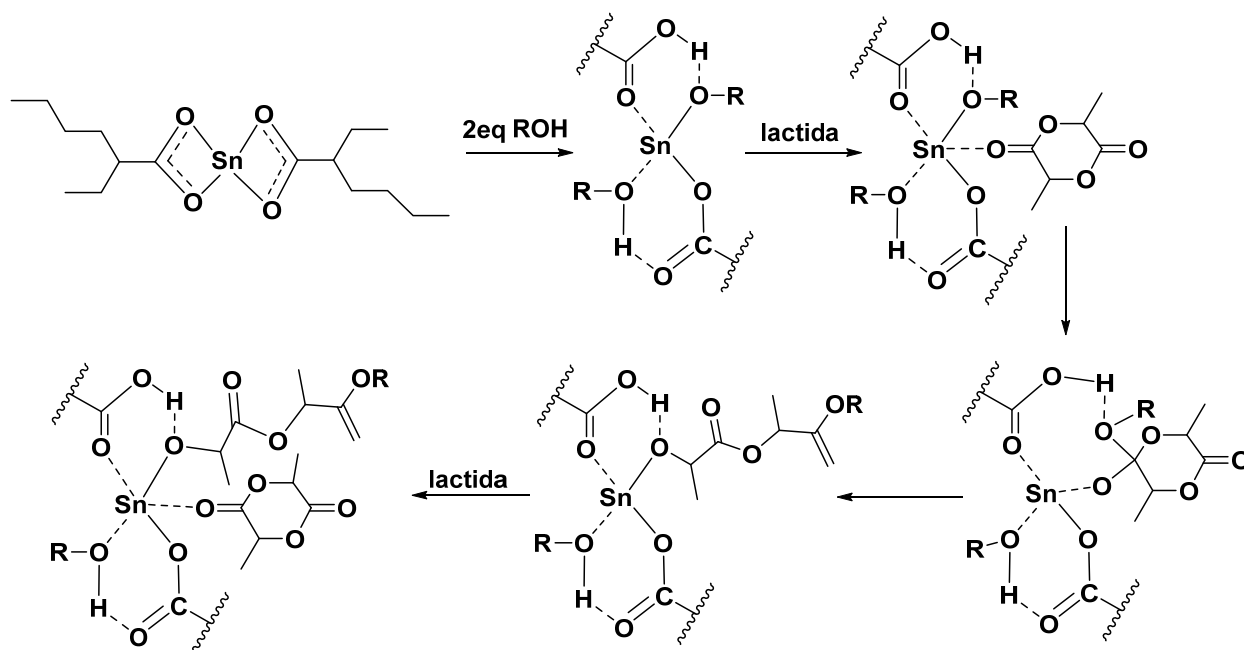
La polimerización catiónica no es tan útil como la aniónica para sintetizar poliésteres de alto peso molecular (**Esquema 3**) y este mecanismo está limitado por la transesterificación intramolecular, así como por otras reacciones de transferencia de cadena.[29]



Esquema 3. Propuesta de mecanismo para la ROP catiónica. [29]

2.3.2.3 Polimerización por apertura de anillo por coordinación-inserción

La ROP por coordinación-inserción o ROP pseudoaniónica es llamada así debido a que la propagación se realiza por la coordinación del monómero a las especies activas y continúa con la inserción del monómero al enlace M-O (**Esquema 4**). Este tipo de mecanismo puede ser iniciado por complejos que contienen alcóxidos, amiduros, alquilos o cloruros metálicos (L_nMX ; X= OR, NR_2 , R, Cl), el centro metálico posee carácter de ácido de Lewis fuerte o débil dependiendo del metal utilizado; los alcóxidos muestran la mayor actividad catalítica. [26, 30].



Esquema 4. Mecanismo propuesto para la ROP por coordinación-inserción con $[Sn(Oct)_2]$.

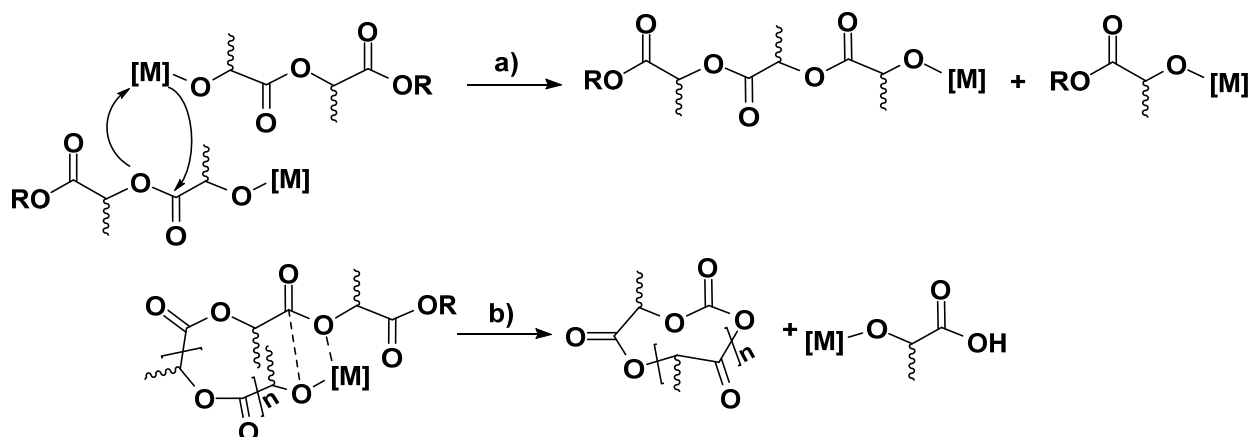
El 2-etilhexanoato de estaño(II) $[Sn(Oct)_2]$ es uno de los catalizadores más utilizados en la ROP de lactonas y lactidas [34-36]. Los polímeros obtenidos con este complejo tienen un bajo grado de racemización a altas temperaturas (140-180 °C), se obtienen rápidamente con altas conversiones y con un peso molecular de hasta 10^6 Da.

Las desventajas del $[Sn(Oct)_2]$ se deben a que es un potente transesterificador, debe evitarse su uso si no se desea obtener copolímeros, además los polímeros obtenidos con este iniciador generalmente presentan una microestructura al azar [37] y finalmente los métodos de purificación de los polímeros catalizados por complejos de Sn son casi siempre por dilución y precipitación del polímero en frío. Este catalizador se aprobó por la Administración Americana de Fármacos y Alimentos de EU (FDA) como un aditivo alimenticio y para su uso en el área biomédica, fijándose como límite una concentración de 20-50 ppm de residuo de estaño para estas aplicaciones [38, 39]. No obstante, el $[Sn(Oct)_2]$ presenta citotoxicidad, ya que las trazas del catalizador no pueden ser removidas en el polímero producido [38]; por lo cual se han buscado catalizadores

alternativos para la ROP de lactonas y lactidas. Dentro de los complejos que han sido explorados como opciones alternativas, al complejo de estaño encontramos al etilhexanoato de potasio [K(Oct)], de bario [Ba(Oct)₂], de sodio [Na(Oct)], de estroncio [Sr(Oct)₂], de litio [Li(Oct)], de calcio [Ca(Oct)₂], de itrio [Y(Oct)₃], de zinc [Zn(Oct)₂], de cobalto [Co(Oct)₂], de cobre [Cu(Oct)₂] y de níquel [Ni(Oct)₂]. De estos iniciadores el que ha presentado polimerización de la *rac*-LA dando reacciones secundarias de transesterificación ha sido el [Zn(Oct)₂], y a altas temperaturas presenta una reducción de M_w (peso molecular promedio en masa) y altos IPD.[40-42]

2.4 Transesterificación

La transesterificación es una reacción de transferencia de cadena, que ocurre cuando se lleva a cabo una ROP a altas temperaturas o con tiempos de reacción largos. Estas reacciones pueden ocurrir tanto intramolecularmente (backbiting, resultando en estructuras macrocíclicas y cadenas más cortas) como intermoleculares (redistribuciones de cadena) (**Esquema 5**). A partir de estos dos tipos de reacciones de transesterificación se obtienen polímeros con distribuciones anchas de pesos moleculares [31].



Esquema 5. Reacciones de transesterificación a) Intermolecular y b) Intramolecular. [31]

2.5 Catalizadores para la ROP de la LA

Se han evaluado diversos catalizadores para la polimerización de la LA, dentro de estos están incluidos compuestos de metales de transición como hierro y zinc, y elementos representativos como aluminio, plomo, bismuto, e itrio, entre otros [32].

Por otra parte, los compuestos de estaño, especialmente el *2-etilhexanoato de estaño (II)*, son ampliamente usados para la polimerización de la LA debido a su alta solubilidad en LA fundida, alta actividad catalítica y bajo índice de ramificación del polímero. Los polímeros obtenidos con estos complejos presentan conversiones mayores al 90% y menos de 1% de ramificación proporcionando polímeros de elevado peso molecular.

En las siguientes secciones se presenta un resumen de los principales catalizadores que se han explorado como iniciadores de polimerización de la *rac*-LA, dando las características de los polímeros obtenidos estos complejos.

2.5.1 Catalizadores metálicos del grupo 1

De acuerdo con lo reportado en la literatura las desventajas de usar iniciadores basados en Sn para la polimerización de LA han llevado a explorar catalizadores alternativos. Dentro de los complejos que han resultado ser más exitosos se encuentran los sintetizados con el grupo 1 como el *ter*-butóxido de litio, que puede iniciar la ROP de *rac*-LA dando como resultado una PLA enriquecida heterotácticamente ($Pr = 0.76$). [43]

En 2014, el grupo de Zhang reportó dos complejos de éteres corona basados en Na y K con un ligante xantenyl fenolato. [5] En el caso del complejo de Na se obtuvieron dos isómeros estructurales los cuales fueron evaluados en la ROP pero el mejor dio un porcentaje de conversión del 69% y $Pm = 0.72$ en 5 min a -30°C . El complejo de K con el ligante fenolato y el 18-corona-6 (KL) también se evaluó como catalizador para la polimerización de *rac*-LA junto con BnOH como co-catalizador. Con este complejo se lograron isoselectividades de $Pm = 0.81, 0.87$ y 0.82 variando las relaciones $[rac/LA]: [cat]: [BnOH]$ en THF a -60° .

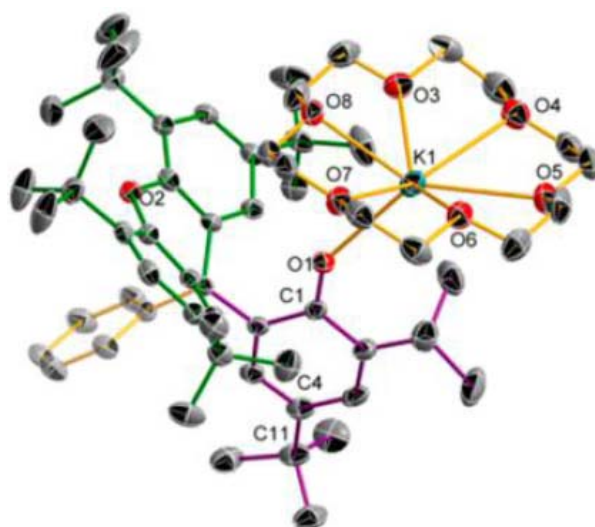


Figura 12. Estructura molecular del complejo de K con el ligante 2-(1,3,6,8-tetra-tert-butil-9-fenilxanten-9-il)-4,6-di-tert-butilfenol y el 18-corona-6. [5]

El BnOH juega un papel importante a la hora de hacer la catálisis con estos complejos pues el mecanismo asumido para la mayoría de fenóxidos de metales alcalinos es el de activación de monómero. Como primer paso se propone que la lactida se activa después de la coordinación con el átomo de Na o K, en consecuencia, el BnOH ataca al grupo carbonilo para iniciar la ROP. El análisis de RMN de ^1H del polímero confirma este mecanismo propuesto, ya que la cadena del polímero finaliza con un éster bencílico y un grupo hidroxilo en un extremo.[5]

Para el caso del complejo de sodio con el 15-corona-5 en un tiempo de 5 min se obtuvo un porcentaje de conversión del 99% con un IPD= 1.03 y $P_m = 0.8$, siguiendo el mismo método de variar los valores de la relación estequiométrica $[\text{LA}]_0/[\text{Cat}]_0/[\text{BnOH}]_0$. **Figura 13.**

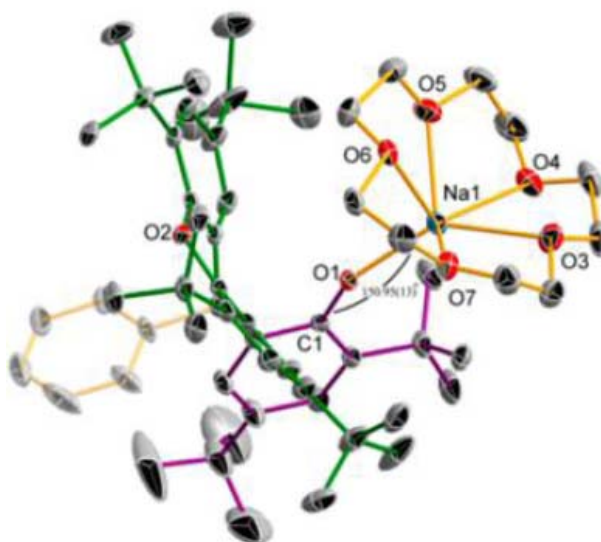


Figura 13. Estructura molecular del complejo de Na con 15-corona-5 y el ligante 2-(1,3,6,8-tetra-tert-butil-9-fenilxanten-9-il)-4,6-di-tertbutilfenol. [5]

Tomando en cuenta la tendencia que siguen los catalizadores del grupo 1 con ligantes con grupos hidroxilos, Jiao Xiong [4] en 2015 reportó dos complejos basados en K y Na con 18-corona-6/15-corona-5 respectivamente, y un ligante naftalenol los cuales presentaron mejores conversiones y mejores IPD's en la ROP de la *rac*-LA que los reportados por Zhang et al. Para el caso de los complejos de K con 18-corona-6 y el ligante naftalenol, el porcentaje de conversión fue del 97% en un tiempo de 3 min que llevó a polímeros con un $\bar{D} = 1.04$ y $P_m = 0.71$. (**Figura 14**).

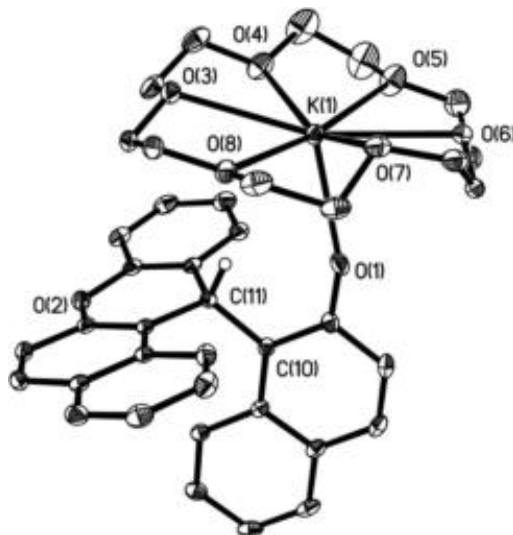


Figura 14. Estructura de rayos-X del complejo de potasio con el ligante naftalenoxi de Jiao Xiong. [4]

Por otra parte, Zhongran Dai [3] con el fin de obtener catalizadores de sodio y potasio altamente iso-selectivos bajo condiciones suaves, utilizó una estrategia intercalando un centro activo de fenóxido de sodio/potasio en dos planos, y un espacio confinado para aumentar la interacción entre la LA entrante y el extremo activo de la cadena de PLA. La estructura de rayos X del complejo de Na y K son similares., En la Figura 15 se muestra el complejo de K y al evaluarlo como catalizador para la *rac*-LA se obtuvieron porcentajes de conversión del 94% en un tiempo de 10 min con polímeros que tienen un IPD= 1.04 y $P_m = 0.73$. Estos resultados fueron mejores que los obtenidos con los complejos de Na, ya que con estos se obtuvo un porcentaje de conversión del 98% en un tiempo de 10 min, con polímeros con un $\bar{D} = 1.21$ y un $P_m = 0.72$. (**Figura 15**)

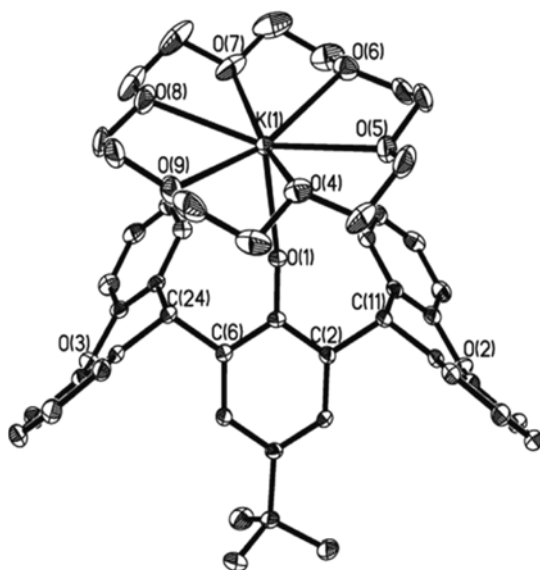


Figura 15. Estructura molecular de rayos-X del complejo de K con un ligante fenol reportado por Zhongran Dai. [3]

Recientemente en 2016 siguiendo esta línea de investigación Zhongran Dai [2] reportó complejos basados en Na o K con ligantes fenoles tratándolos con diferentes éteres corona. Estos complejos son muy activos como catalizadores, y esto se evidencia por el corto periodo en el que concluye la polimerización ya que es de 1 min en tolueno a temperatura ambiente en una proporción de 100:1:1 para $[LA]_0/[M]_0/[BnOH]_0$. El porcentaje de conversión para el complejo de Na fue del 92% obteniendo polímeros con un IPD=1.16 y un $P_m=0.68$, mientras que para el complejo de potasio los porcentajes de conversión estuvieron en un rango de 90% a 95% con polímeros teniendo un rango de IPD de 1.16-1.22 y P_m de 0.62 a 0.77 al variar el éter corona. En la **Figura 16**. Se muestra el complejo de Na con el 15-corona-5.

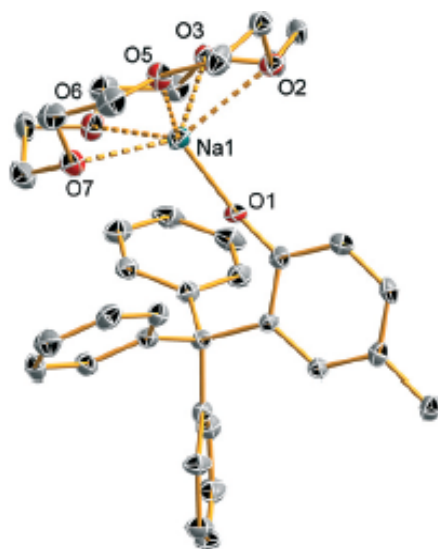


Figura 16. Estructura molecular de rayos X del complejo de Na con el 15-corona-5. [2]

Aún se buscan catalizadores que tengan metales del grupo 1, que puedan funcionar sin el uso de un co-catalizador, como los reportados en 2018 por el grupo de Muñoz Hernández quienes sintetizaron 4 complejos basados en litio y ligantes bencilfosfina con TMEDA y demostraron ser altamente activos en la polimerización de ϵ -CL teniendo porcentajes de conversión muy altos (94-99%) y tiempos de conversión de 1-6 min con una relación estequiométrica o $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{Cat}]_0 = 100$ a temperatura ambiente. El complejo nombrado **1-Li** (**Figura 17**) dio como resultado el 99% de porcentaje de conversión en 2 min y un $M_w/M_n = 1.70$ [44]

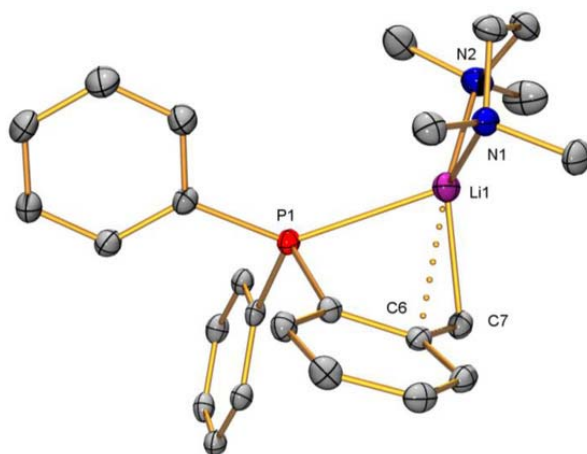


Figura 17. Estructura Molecular de rayos X del complejo de Li con un ligante bencilfosfina $[\text{Ph}_2\text{P}(o\text{-tolyl})]$ (**1-Li**) [44]

La actividad catalítica es bastante similar para los cuatro complejos. Sin embargo, los pesos moleculares determinados $M_{n,obsd}$ de los polímeros sintetizados son muy diferentes y, en general, bastante bajos ($7400 < M_{n,obsd} < 32,700$). Además, los valores calculados ($M_{n,calcd.}$) Y experimentales ($M_{n,obsd}$) para el peso molecular promedio numérico fueron muy diferentes, lo que sugiere la falta de control de la reacción de polimerización. Como resultado, los valores de dispersidad también fueron generalizados (entre 1,70 y 2,97), lo que sugiere que pueden tener lugar reacciones secundarias de polimerización tales como transesterificaciones intra e intermoleculares.

Estos mismos complejos fueron probados en la ROP de *rac*-LA y los polímeros aislados tuvieron pesos moleculares $3400 < M_{n,obsd} < 12,100$. Los valores calculados ($M_{n,calcd.}$) Y experimentales ($M_{n,obsd}$) para el peso molecular medio de los polímeros sintetizados fueron bastante similares en el caso de **1-Li** (**Figura 17**), lo que sugiere cierto control en la reacción de polimerización para ese iniciador, aunque la distribución del peso molecular del polímero es amplia ($M_w/M_n = 1.83$) ([45],[4]). Bajo las condiciones investigadas, los catalizadores muestran un bajo estereocontrol que proporciona polímeros predominantemente atácticos con algún enriquecimiento heterotáctico para **1-Li** y **2-Li₂** (**Figura 18**) ($P_r \sim 0.6$).

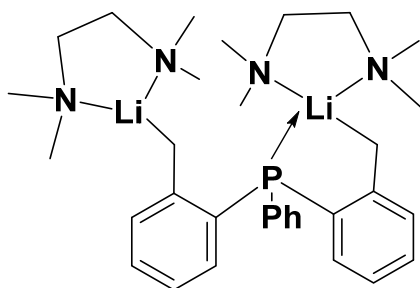


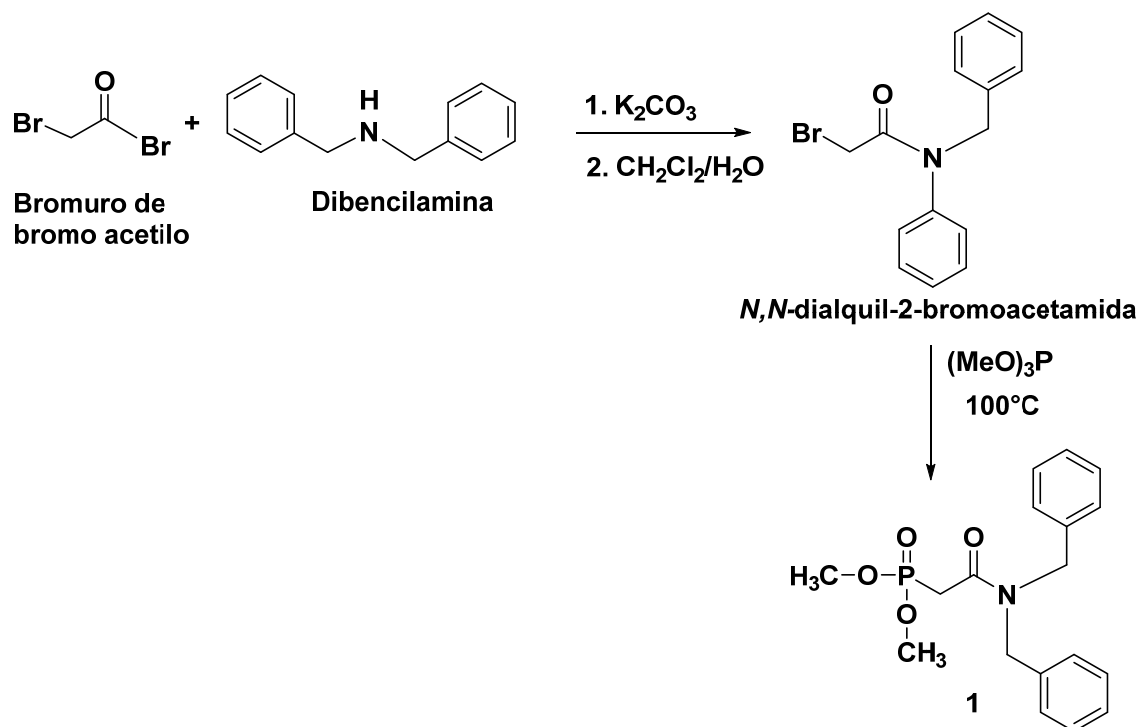
Figura 18 Estructura propuesta para el complejo de Li (**2-Li₂**) con el ligante [PhP(o-tolyl)₂]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización del ligante difenilfosfonamida tipo PCC 1

La preparación del ligante difenilfosfonamida se llevó a cabo con las técnicas ya reportadas en la literatura por Ordoñez-Palacios[50] donde se describe la ruta de síntesis de un ligante análogo.

En el primer paso se sintetizó la *N,N*-dialquil-2-bromoacetamida, a través de la reacción entre la dibencilamina y el bromuro de bromoacetilo, usando un sistema de extracción líquido-líquido de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ para purificar el producto obtenido. El segundo paso fue hacer reaccionar la *N,N*-dialquil-2-bromoacetamida con trimetilfosfita mediante una reacción tipo Michaelis-Arbuzov [56] a una temperatura aproximada de entre 100°C y 110°C durante 12 h y así finalmente obtener el ligante difenilfosfonamida (PCC 1). Se utilizó un sistema de alto vacío para eliminar la trimetilfosfita sin reaccionar y se hicieron purificaciones del ligante mediante una extracción líquido-líquido con una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ para obtener el producto mayoritario libre de impurezas. El rendimiento de la reacción fue del 80%.



Esquema 6. Síntesis del ligante difenilfosfonamida (1) PCC.

Para elucidar la estructura del ligante difenilfosfonamida (PCC **1**) se hizo el análisis de espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de 20 mg de difenilfosfonamida disuelto en CD_3CN a temperatura ambiente. La comparación de los desplazamientos químicos obtenidos para una estructura análoga permitió la asignación de las señales en los espectros.[50]. El producto obtenido tiene apariencia de un aceite viscoso color amarillo.

De acuerdo con el espectro de RMN (**Figura 19**) en la señal correspondiente al CH_2 (**1**) se observa un doblete con una constante de acoplamiento $^2J_{(\text{P-H})} = 24$ Hz, para la señal (**2**) se observa un doblete con una constante de acoplamiento $^3J_{(\text{P-H})} = 12$ Hz, para la señal (**3**) observamos un singulete y para **3'** observamos otro el cual se desplaza a campo más bajo debido a que presenta una interacción de tipo electrostática con la densidad electrónica de oxígeno del carbonilo

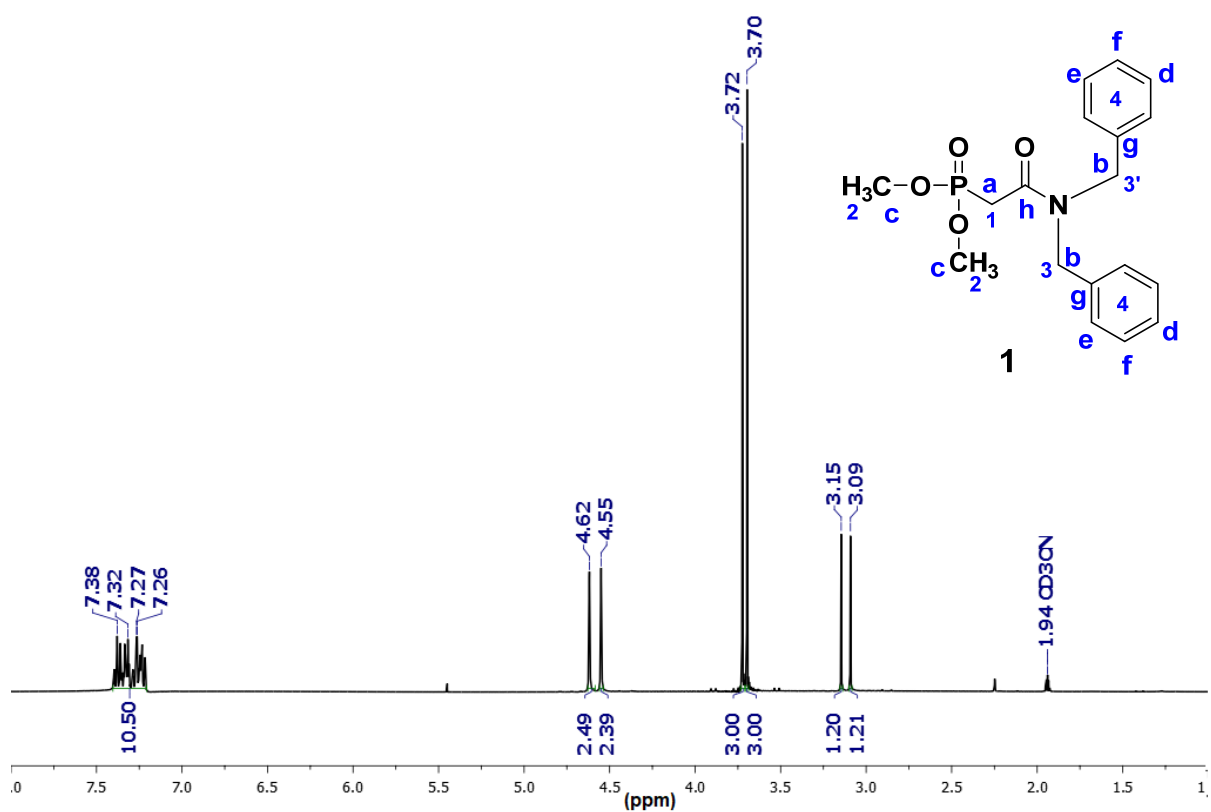


Figura 19. Espectro de ^1H -RMN en CD_3CN del ligante PCC **1**

En el caso de la señal correspondiente a ^{31}P , (**Figura 20**) solo se observa un pico en 21.69 ppm debido a que la molécula solo cuenta con un átomo de fósforo.

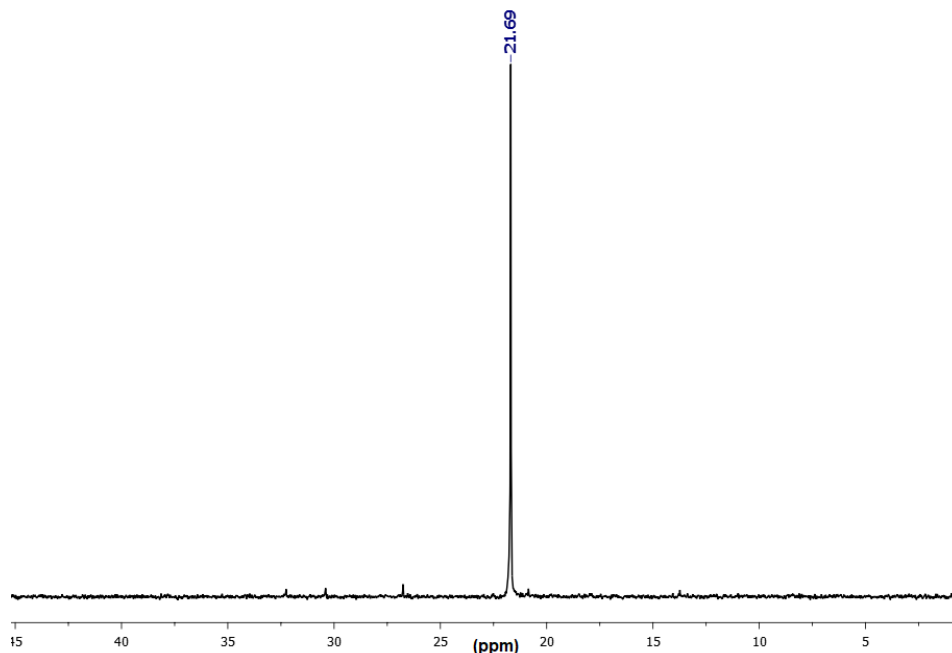


Figura 20. Espectro de ^{31}P -RMN del ligante PCC 1

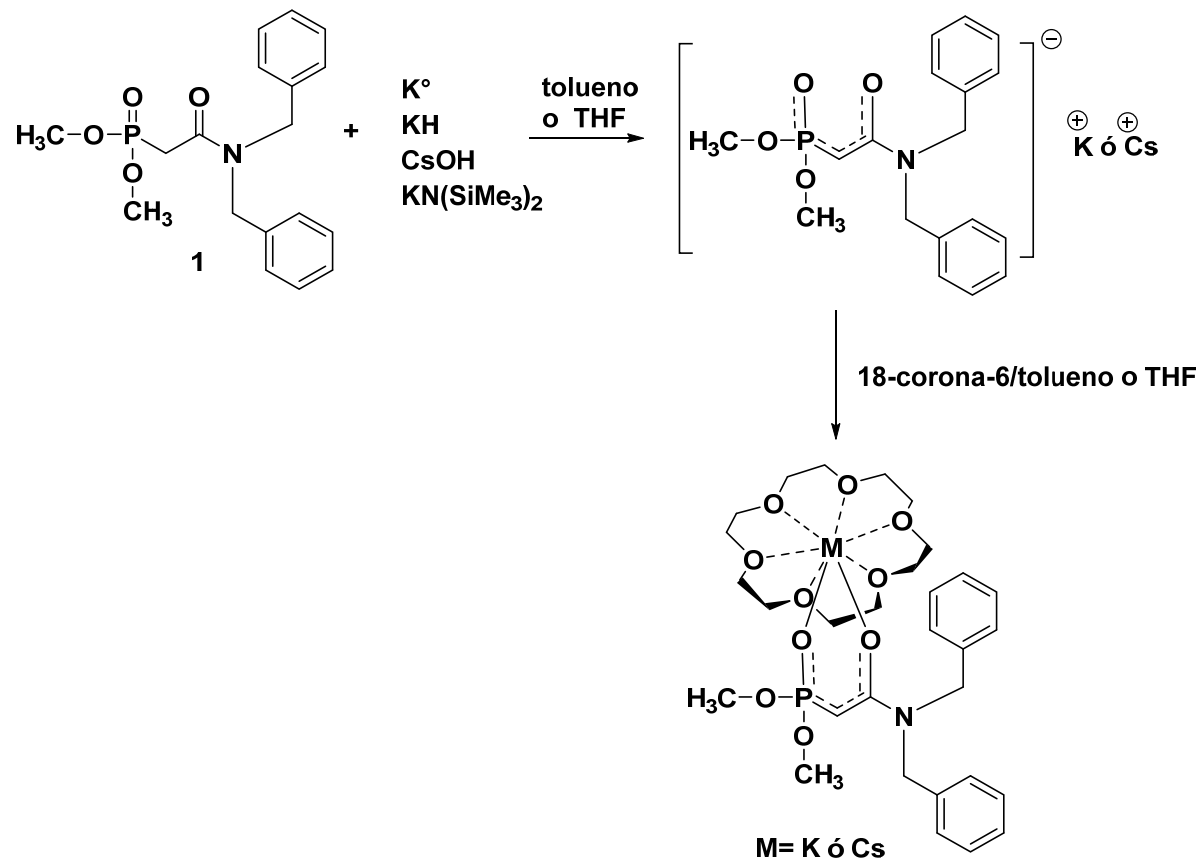
En la Tabla 3 se muestran los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P obtenidos experimentalmente y la asignación de las señales para los átomos de carbono, hidrógeno y fósforo. Las señales de ^{13}C se encuentran referenciadas con respecto a la señal de CD_3CN encontrada en 1.39 ppm y 118.69 ppm.

Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H (1-4), ^{13}C (a-h), ^{31}P , 400 MHz en CD_3CN del ligante PCC 1.

Señal Correspondiente	δ (ppm) CD_3CN	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Señal Correspondiente	δ - (ppm) CD_3CN
^{31}P	21.69	-	a	32.42-33.76
1	3.09-3.15 (d)	24	b	49.47-52.25
2	3.70-3.72 (d)	8	c	53.64-53.70
3	4.55 (s)	-	d	127.82-128.21
3'	4.62 (s)	-	e	128.58-128.66.
4	7.38 (m)	-	f	129.53-129.86
			g	137.92-138.57
			h	166.59-166.65

3.2 Síntesis y caracterización de los complejos

La síntesis de los complejos se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk con disolventes anhidros y anaerobios. El proceso siguió la ruta descrita en el **Esquema 7**. Los éteres coronan fueron utilizados de acuerdo con el tamaño del ión metálico.

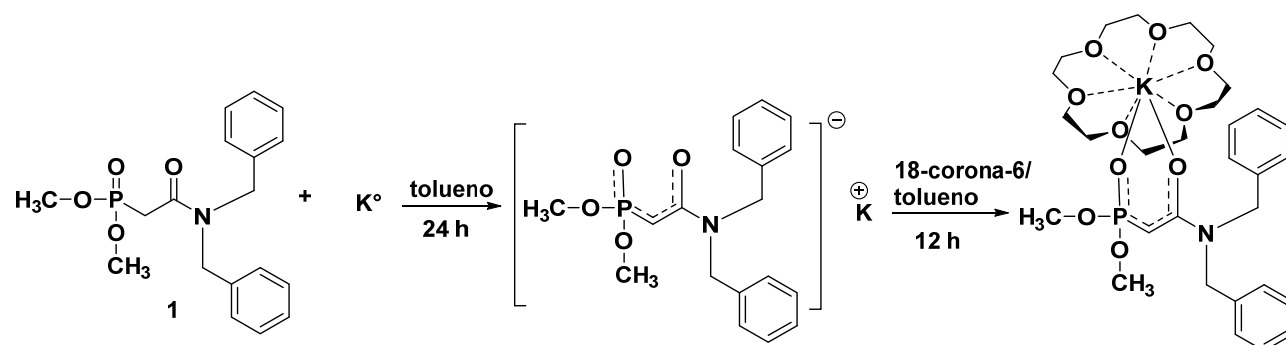


Esquema 7. Ruta de síntesis del complejo de K con el 18-corona-6.

La predicción de las estructuras de los productos de la reacción se hizo tomando en cuenta múltiples factores tales como la acidez del centro metálico, el modo de coordinación del ligante por tener átomos donadores duros, los tipos de sustituyentes orgánicos, etc. Otro factor importante que fue considerado es la geometría de coordinación del ión metálico, ya que se ha visto en estudios anteriores que esta impacta en la distribución espacial de los ligantes coordinados.

3.2.1 Complejos de K síntesis y caracterización

El objetivo de esta reacción fue obtener un complejo de potasio usando una base fuerte (K) para desprotonar el puente metileno ubicado entre el grupo carbonilo y el grupo fosforilo, de este modo se obtuvo la posterior coordinación del K a los oxígenos (O=P, O=C) y al éter corona, pero al término de esta reacción el producto resultante fueron dos especies las cuales no se lograron separar.



A los productos se les denominó complejo 2 y 3. Para el caso del complejo 2 uno de los metilos correspondiente a los grupos metoxilo (2a) migra hacia el puente metileno (1a) y para en el caso del complejo 3, uno de los metilos (2b) se elimina del complejo. El producto total (2 y 3) se obtuvo con un rendimiento químico del 80%, la especie 2 se encuentra con un porcentaje del 26.6 % y la 3 con un 53.4%.

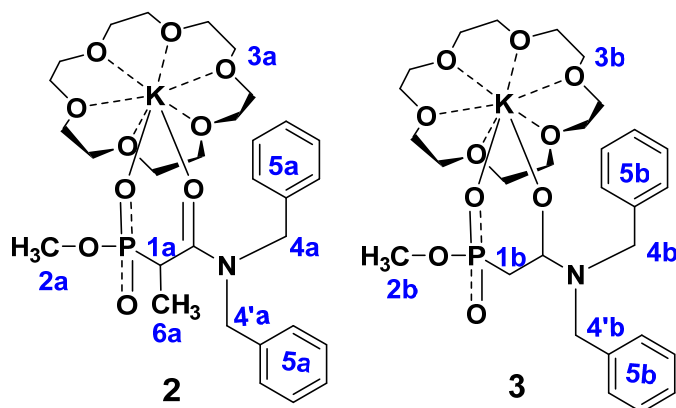


Figura 21. Complejos 2 y 3 obtenidos de la reacción con K.

La evidencia de que existen estas dos especies la pudimos corroborar a través de RMN de ^1H y ^{31}P , y por difracción de rayos X de monocristal y los datos se obtuvieron a partir de la integración de las señales de RMN de 400 MHz de ^1H de cristales disueltos en CD_3CN .

El punto de fusión medido para la mezcla de complejos fue de 128.5°C , dado que no pudieron ser separados no se pudo determinar con certeza el punto de fusión para cada complejo de modo individual bajo estas condiciones de reacción.

La asignación de las señales se hizo con base en una resonancia de 2 dimensiones (HETCOR), estableciendo la correlación de espectros de ^{13}C y ^1H (**Figura 22**)

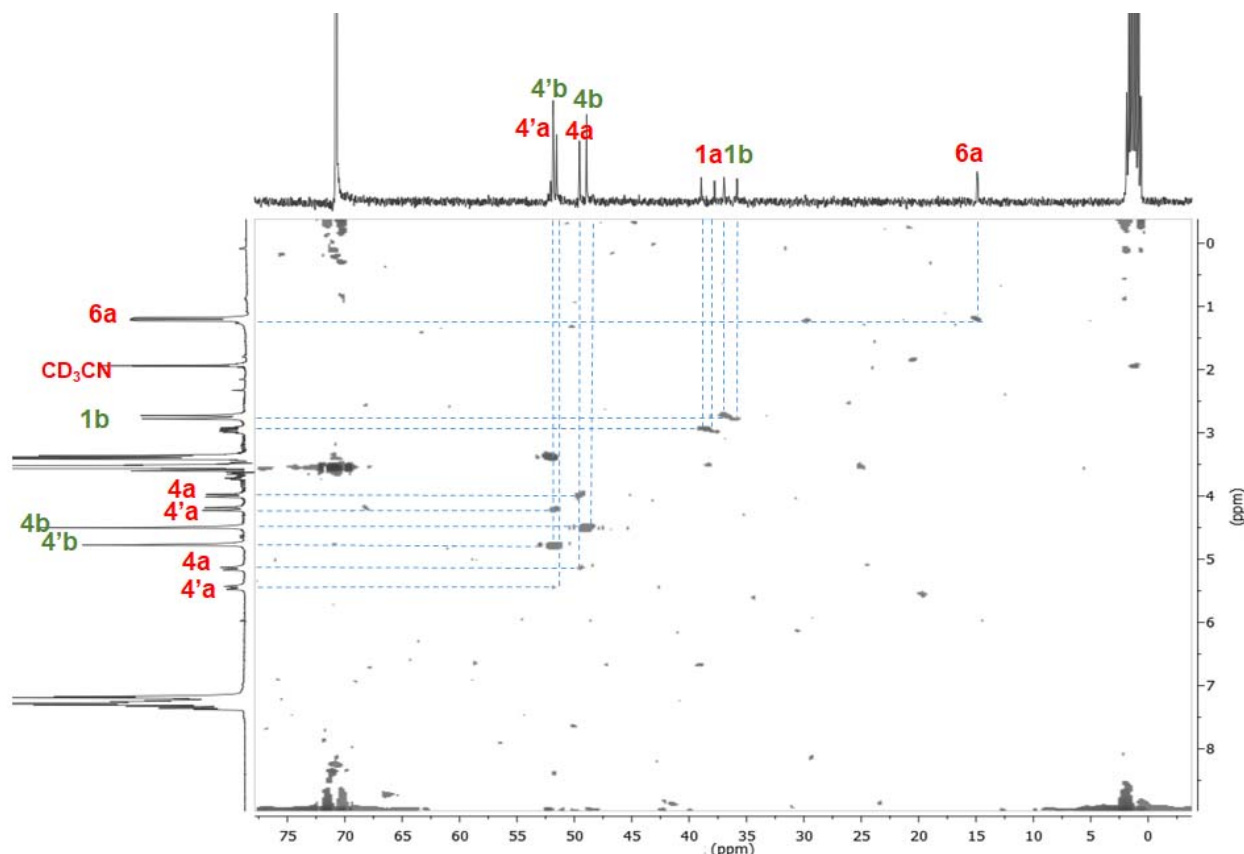


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C en dos dimensiones de la mezcla de complejos **2** y **3**.

De acuerdo con los datos obtenidos por resonancia magnética nuclear, para la especie **2**, la primera señal se observa como un doble de dobles y se encuentra en la región de 1.18 ppm a 1.23 ppm (ver **tabla 7**) esta se asignó a los hidrógenos del metilo **6a** que integra para 3H, la siguiente señal también es un doble de dobles y está en la región de 2.91 ppm a 3.01 ppm, el valor de la integral corresponde a 1H y se asignó al hidrógeno **1a**, la siguiente señal de 3.41 ppm a 3.42 ppm corresponde a los hidrógenos del metilo **2a** se asignó con base en la multiplicidad y el valor de la integral. El desplazamiento químico correspondiente a 3.55 ppm es consistente con el desplazamiento químico correspondiente al 18-corona-6 (**3a**, **3b**) según lo reportado en la literatura.

Para los hidrógenos de **4a** se observan dos conjuntos de señales en 3.98 ppm y en 5.13 ppm integrando cada una para un H. Se propone que se diferencian debido a que cada hidrógeno tiene una interacción diferente con la densidad electrónica de los oxígenos del éter corona. Para el caso de **4'a** también se observan dos conjuntos de señales una en 4.19 ppm y otra en 5.43 ppm correspondientes a cada hidrógeno.

La asignación de cada señal para la especie **3** se hizo de acuerdo con el valor de las integrales y del desplazamiento químico, la primera señal es un sistema AB (**1b**) por el acoplamiento que existe con fósforo (P) y se encuentra de 2.73 ppm a 2.78 ppm. La segunda señal etiquetada como **2b** se encuentra en 3.39 ppm y se logra ver como un doblete debido al acoplamiento con fósforo ($S=1/2$), para el caso de la señal **4b** aparece un singulete a 4.50 ppm y para **4b'** en 4.79 ppm, estas señales parecieran tener el mismo ambiente químico, pero se propone que se diferencian debido a que **4b** tiene una interacción de tipo electrostática con los oxígenos del éter corona. El desplazamiento químico de los anillos aromáticos (**5b**) está dentro de la misma región que los anillos aromáticos de la especie **2** (**5a**).

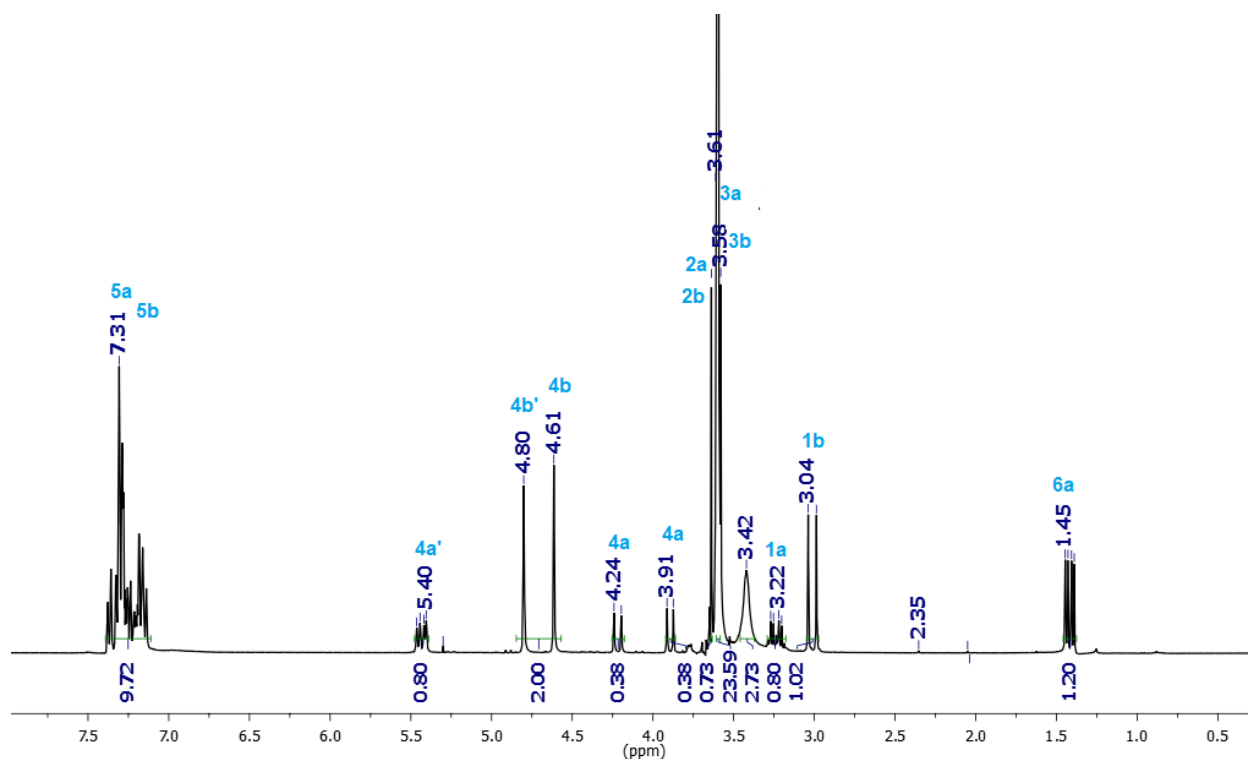


Figura 23. Espectro de ^1H -RMN, 400 MHz en CDCl_3 de la mezcla de complejos **2** y **3**.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , y ^{31}P 400 MHz en CDCl_3 del complejo **2** y **3** de K.

Señal		(2) ^1H δ - (ppm)	(3) ^1H δ - (ppm)
Correspondiente		CDCl_3	CDCl_3
^{31}P	^{31}P	16.16	11.49
1a	1b	2.91-3.01 (dd)	2.73-2.78 (a,b)
2a	2b	3.41-3.42 (d)	3.39 (d)
3a	3b	3.55 (s)	3.55 (s)
4a	4b	3.98-4.02 (d), 5.13-5.17 (d)	4.50 (s)
4'a	4'b	4.19-4.23(d), 5.43-5.48 (d)	4.79 (s)
5a	5b	7.17-7.37 (m)	7.17-7.37 (m)
6a	-	1.18-1.23 (dd)	-

Los desplazamientos correspondientes al ^{13}C se resumen en la **Tabla 5**.

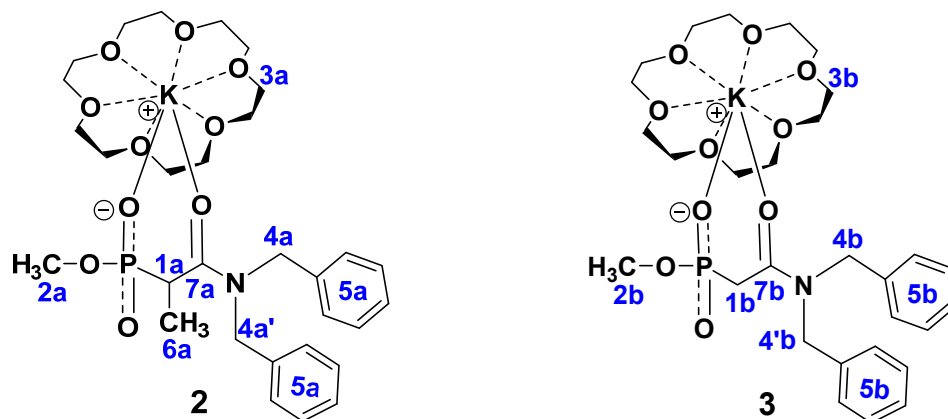


Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C , 400 MHz en CD_3CN del complejo **2** y **3** de K.

Señal Correspondiente	2 (1a-7a) ^1H δ - (ppm)		3 (1b-7b) ^1H δ - (ppm)	
		CD_3CN		CD_3CN
6a	-	15.04		
1a	1b	37.93-39.09		35.97-37.09
2a	2b	52.24		52.18
3a	3b	70.89		70.89
4a	4b	49.69		49.07
4a'	4b'	51.97		51.67
5a	5b	127.77-129.36, 139.20-139.67		127.77-129.36, 139.20-139.67
7a	7b	171.85		171.85

A través del análisis del espectro de ^{31}P -RMN podemos corroborar la coordinación del metal al ligante y la existencia de la mezcla de los complejos **2** y **3**. En el espectro del complejo se aprecian dos señales con desplazamientos químicos en 16.16 ppm y 11.49 ppm, mientras que en el espectro del ligante sin coordinar la señal observada para ^{31}P se encuentra en 21.69 ppm, el desplazamiento hacia campo bajo indica el cambio en el fósforo que se atribuye a la coordinación del K. La primera señal en 16.16 ppm se asigna al complejo **2** de acuerdo a la intensidad de la señal y al porcentaje (26.6%) que se encuentra respecto a la segunda en 11.49 ppm la cual se observa con mayor intensidad con una proporción del 53.4% y por lo tanto se le asigna al complejo **3**.

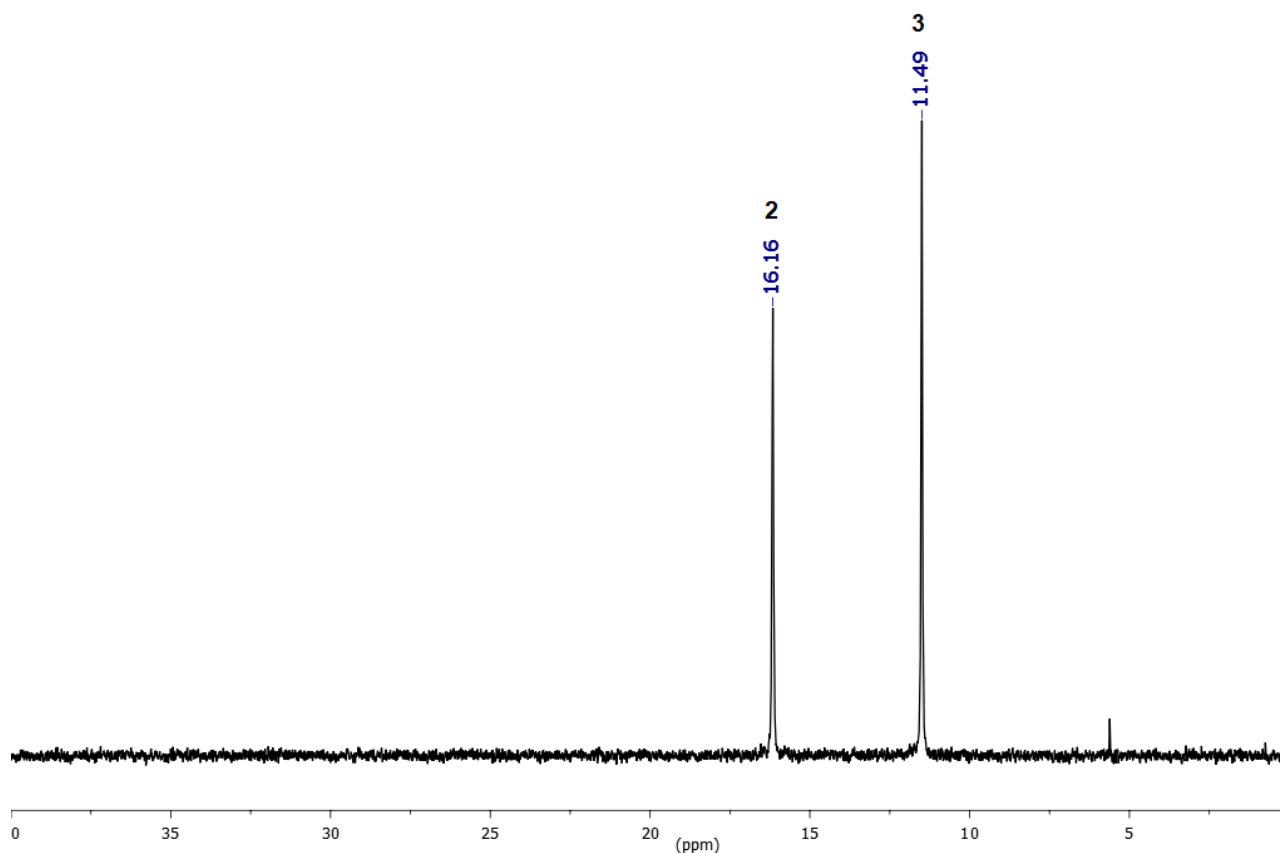
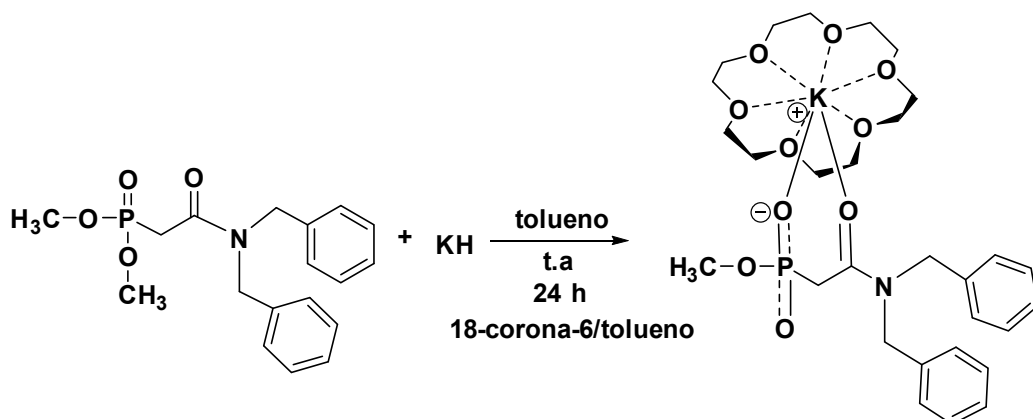


Figura 24. Espectro de ^{31}P -RMN de los complejos **2** y **3**

Con el fin de obtener solo una especie se llevó a cabo una nueva síntesis utilizando KH para llevar a cabo una reacción de tipo óxido-reducción y así favorecer solo una especie del complejo de K, utilizando las condiciones de reacción descritas en el **Esquema 8**.



Esquema 8. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo **3**

El producto que se obtuvo de esta reacción (complejo **3**) se recrystalizó y se analizó la muestra por resonancia de ^1H (**Figura 25**), donde el espectro muestra las señales e integrales correspondientes al complejo **3**.

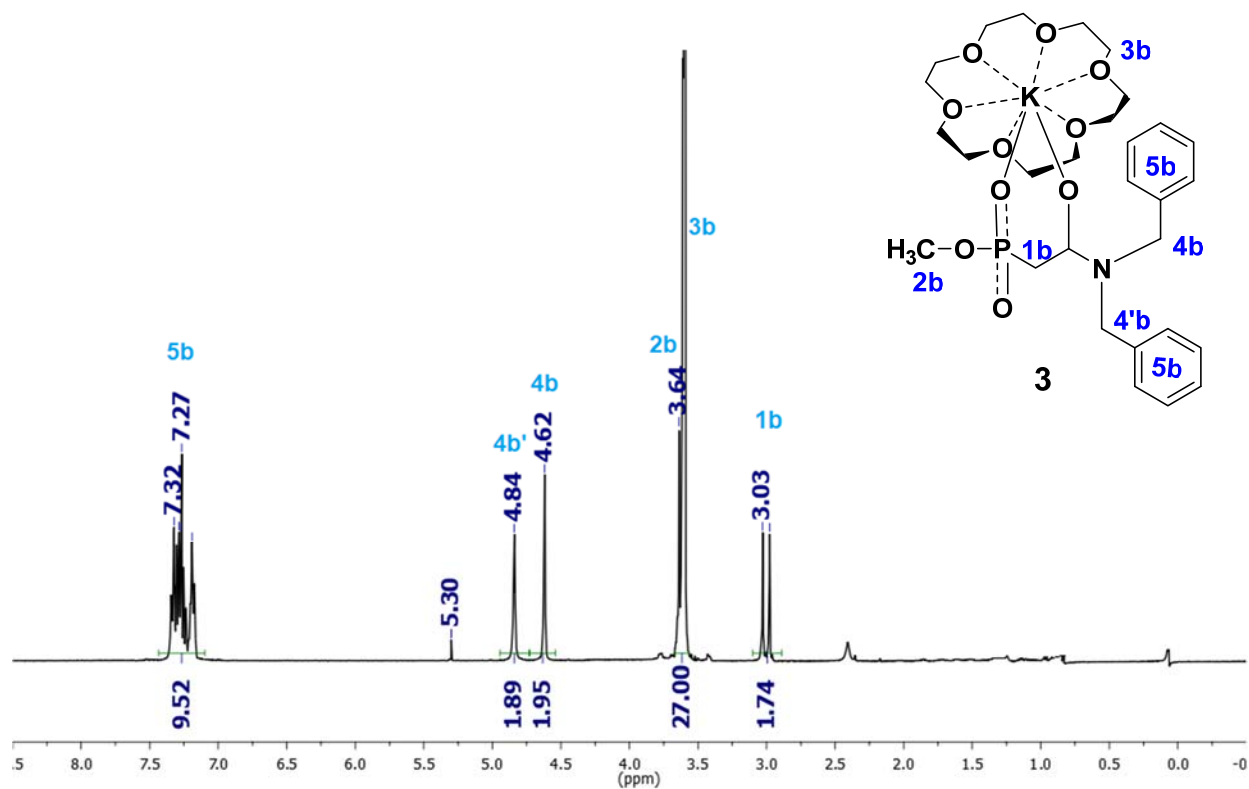


Figura 25. Espectro de RMN- ^1H del complejo **3**

En el espectro de ^{31}P (**Figura 26**) se observa solo una señal en 12.98 ppm la cual al comparar su desplazamiento con la del espectro de ^{31}P de la mezcla de complejos, coincide con la señal perteneciente al complejo **3**.

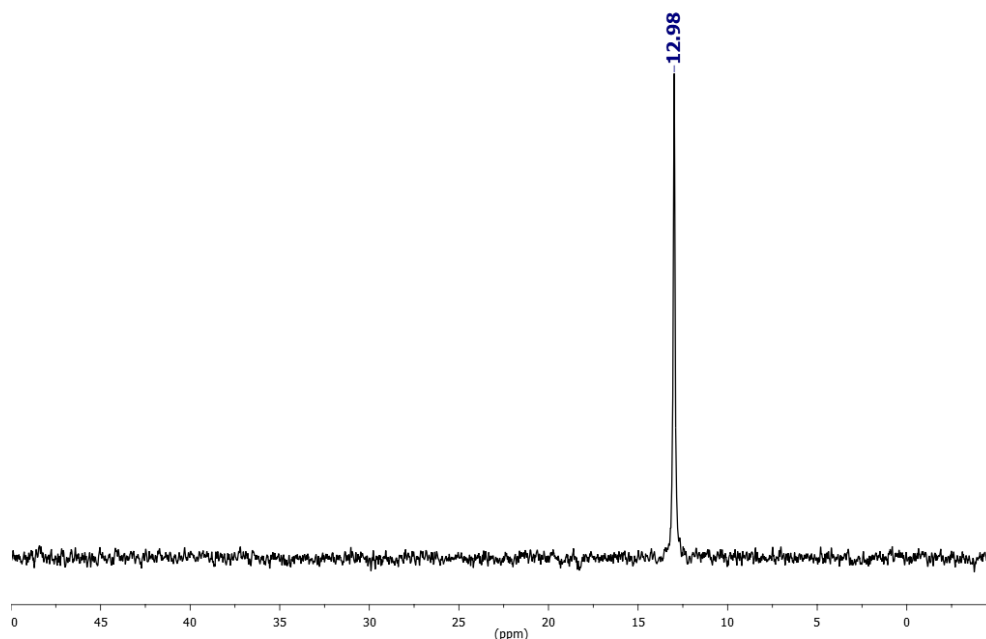
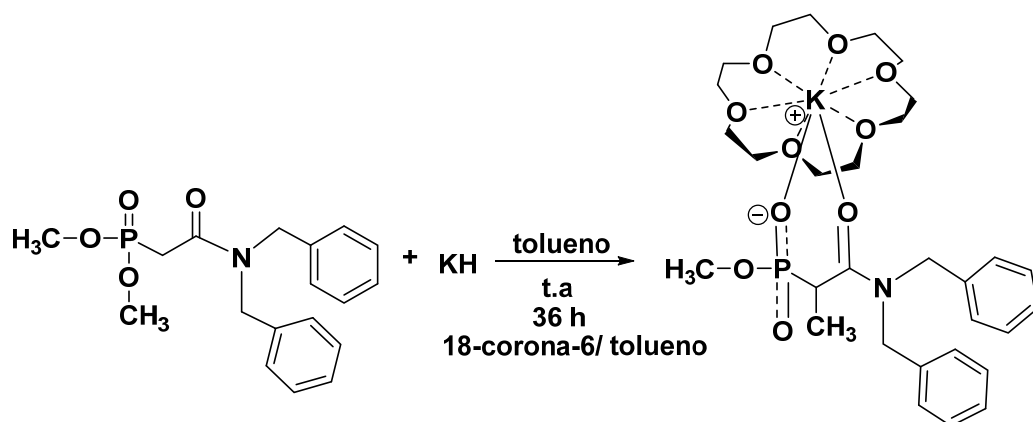


Figura 26. Espectro de RMN de ^{31}P de la especie **3**.

Se intentó un nuevo lote de reacción bajo las mismas condiciones variando el tiempo y el volumen de los disolventes en los que cristaliza ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$) ya que en la anterior se dejaba en agitación durante 24 h mientras que en este nuevo lote de reacción se dejó durante 36 h aproximadamente y una cantidad diferente de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ lo cual de manera inesperada condujo hacia la especie **2**, donde ocurre la migración del grupo metilo, corroboramos que era esta especie a través de rayos X y resonancia magnética de ^1H y ^{31}P donde claramente se pueden ver las señales correspondientes únicamente a la estructura de la especie **2**. La reacción se siguió probando bajo diferentes condiciones poniendo como variantes la temperatura y tiempo de reacción con el fin de comprobar si el tiempo de reacción entre el ligante y el KH es determinante para obtener la especie **2** o **3**.



Esquema 9. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo **2**

En el espectro de ^1H del producto obtenido de este lote de reacción se aprecian las señales correspondientes a la especie **2**, la evidencia es la aparición de una señal a campo alto (1.09 ppm) característica de esta especie pues corresponde al grupo metileno que migra hacia el puente metileno (**1a**), señal que no observamos en el espectro del complejo **3**.

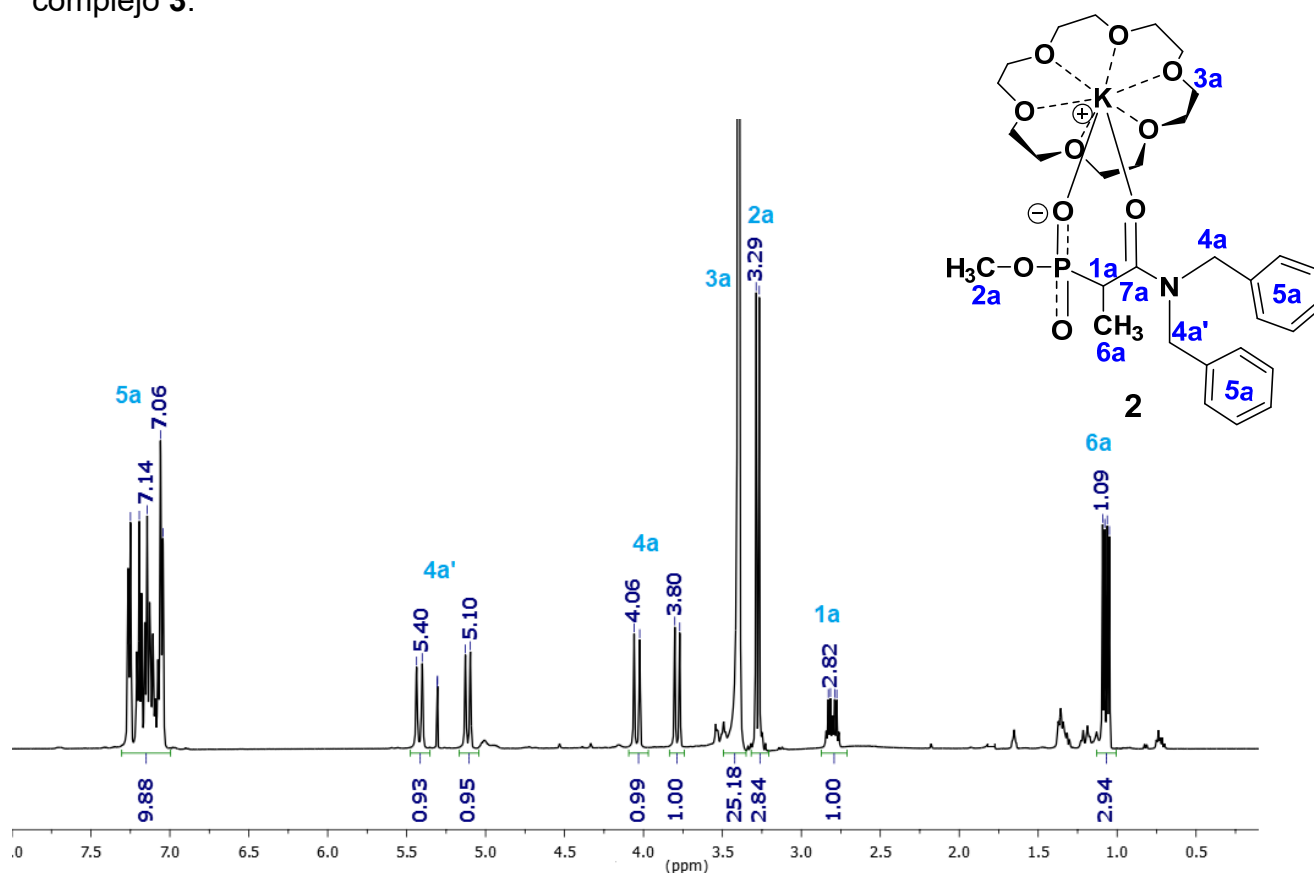


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H -400 MHz del complejo **3**

El espectro de RMN de ^{31}P (**Figura 28**) también nos da evidencia de que el complejo obtenido es el **2** ya que solo se observa una señal a campo más bajo que la del complejo **3**. El desplazamiento químico de esta señal es 14.71 ppm mientras que el observado en la mezcla de especies aparece en 16.16 ppm, esto podría deberse a que en el caso de la mezcla de compuestos hay interacción entre ellos, y en este caso el complejo se encuentra puro.

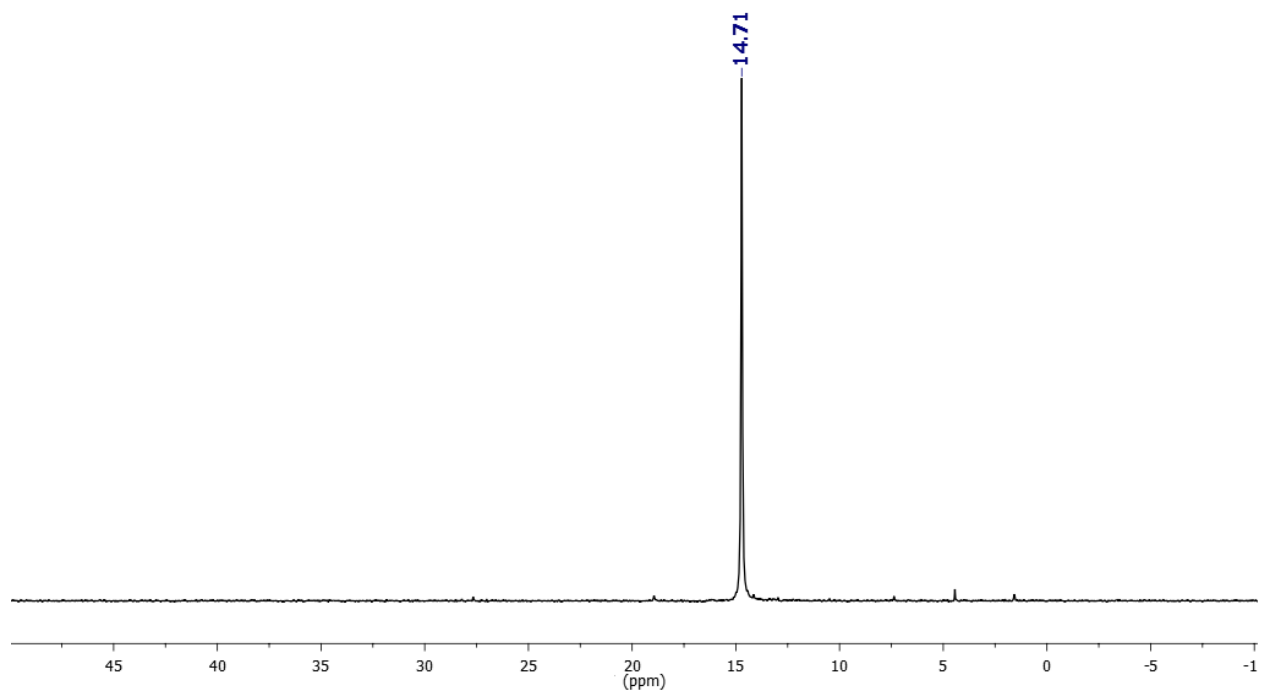
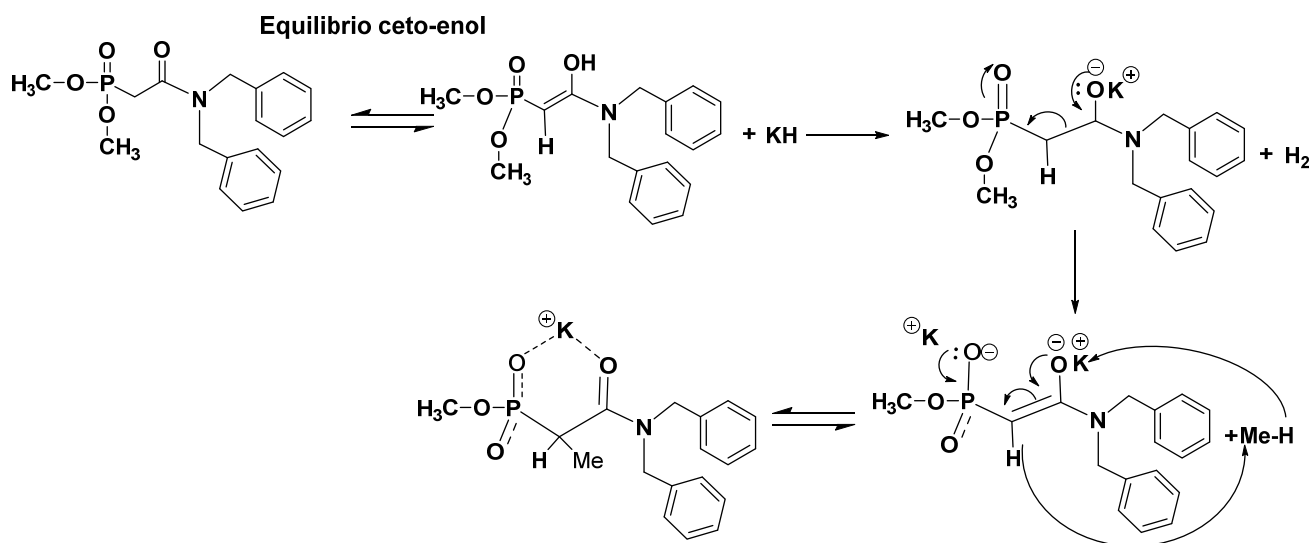


Figura 28. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo **2**.

3.2.1.1 Mecanismo propuesto para el complejo 2

No se pudo determinar con exactitud la causa por la que al hacer reaccionar el ligante PCC **1** con KH y el 18-corona-6 da como resultado el complejo **2** o el complejo **3**, lo que se observó es que esto sucedía si se variaba el tiempo o la concentración de los disolventes en los que se cristalizaba el producto, tomando en cuenta la naturaleza química del ligante se propone el siguiente mecanismo (**Esquema 10**) que podría seguir la reacción y así dar como resultado el complejo **2** donde se lleva a cabo la migración de uno de los metilos hacia el puente metileno.



Esquema 10. Mecanismo propuesto para el complejo **2**

Los compuestos que en su estructura tienen grupos aldehídos o cetonas pueden llegar a tener hidrógenos α que presentan tautomería cetoenólica (**Esquema 10**). Este es un equilibrio entre dos compuestos diferentes por intercambio de la posición de un H y un doble enlace. El equilibrio está desplazado normalmente hacia la forma ceto, y es posible gracias a la acidez del H en α del carbonilo.

En este caso el puente metileno que se encuentra entre el grupo fosforilo y el grupo carbonilo contiene H ácidos en la posición α por lo que se propone que el ataque nucleofílico se da a partir de ahí y al agregar el KH, el hidrógeno actúa como un nucleófilo que ataca al grupo hidroxilo para dar como subproducto H₂, posteriormente un segundo equivalente de KH se va con el metilo fragmento del grupo metoxilo (CH₃-O-P) para dar CH₄ quedando el K⁺ ligado al O correspondiente al carbonilo, una nueva reacción se da cuando el H⁻ ataca al K⁺ y en el movimiento de electrones queda un par en el puente metileno susceptible a atacar al CH₃⁺ quedando un metilo y un H en el puente metileno y el segundo K⁺ coordinado al fosforilo y carbonilo.

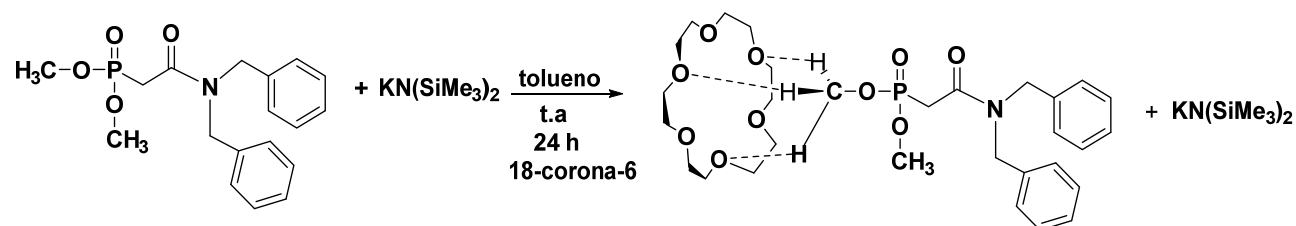
Para la especie **3** ocurre la eliminación de un metilo y dimerización de la estructura. Aún no se ha encontrado la manera de elucidar el mecanismo.

3.2.2 Co-cristal del ligante PCC (1) y el éter corona

Se intentó conocer más acerca de la reactividad del ligante PCC **1** y con el propósito de buscar una nueva ruta de reacción para obtener solo uno de los dos complejos (**2** o **3**) se probó otro reactivo de potasio, el $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, basándonos en que podría darse una reacción tipo ácido-base dada la naturaleza de la especie de K.

La síntesis siguió las condiciones descritas en el **Esquema 11**, se esperaba que el producto fuera un complejo con K coordinado al éter corona y los oxígenos del ligante PCC **1**, pero lo que se obtuvo fue una interacción intramolecular del éter corona con el ligante PCC a través de uno de los grupos metilo, sin que el K se coordinara.

El producto cristalizó en un sistema de CH_2Cl_2 /hexano a baja temperatura ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) puesto que a temperatura ambiente los cristales no eran estables.



Esquema 11. Condiciones de reacción para la síntesis del co-cristal de PCC y 18-corona-6

La estructura se elucidó a través de resonancia de ^1H , ^{31}P y ^{13}C y se corroboró a través de difracción de rayos X. Se hizo un nuevo lote de reacción sin $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, solo entre el ligante PCC **1** y el 18-corona-6 en tolueno a temperatura ambiente en agitación durante 24 h y se obtuvo el mismo resultado que en el **Esquema 11**. Basándonos en este resultado podemos conocer más acerca de la reactividad del ligante ya que demuestra que los protones correspondientes al puente metileno que se encuentra entre el carbonilo y el fosforilo no son tan ácidos, por el contrario, el ligante reacciona a través de los grupos metilo ya que la evidencia espectroscópica demuestra que estos grupos son los primeros en eliminarse o migrar.

En el espectro de ^1H podemos observar las mismas señales que vemos en el espectro del ligante libre con la diferencia de que las señales correspondientes al co-cristal **4** se encuentran desplazadas ligeramente hacia campo alto. En la señal correspondiente al 18-corona-6 (3.68 ppm) podemos ver que la integral es para 12H tan solo la mitad de lo que corresponde al éter corona el cual integra para 24H, el cambio en la integral se podría deber a la interacción que presenta con el metilo del ligante.

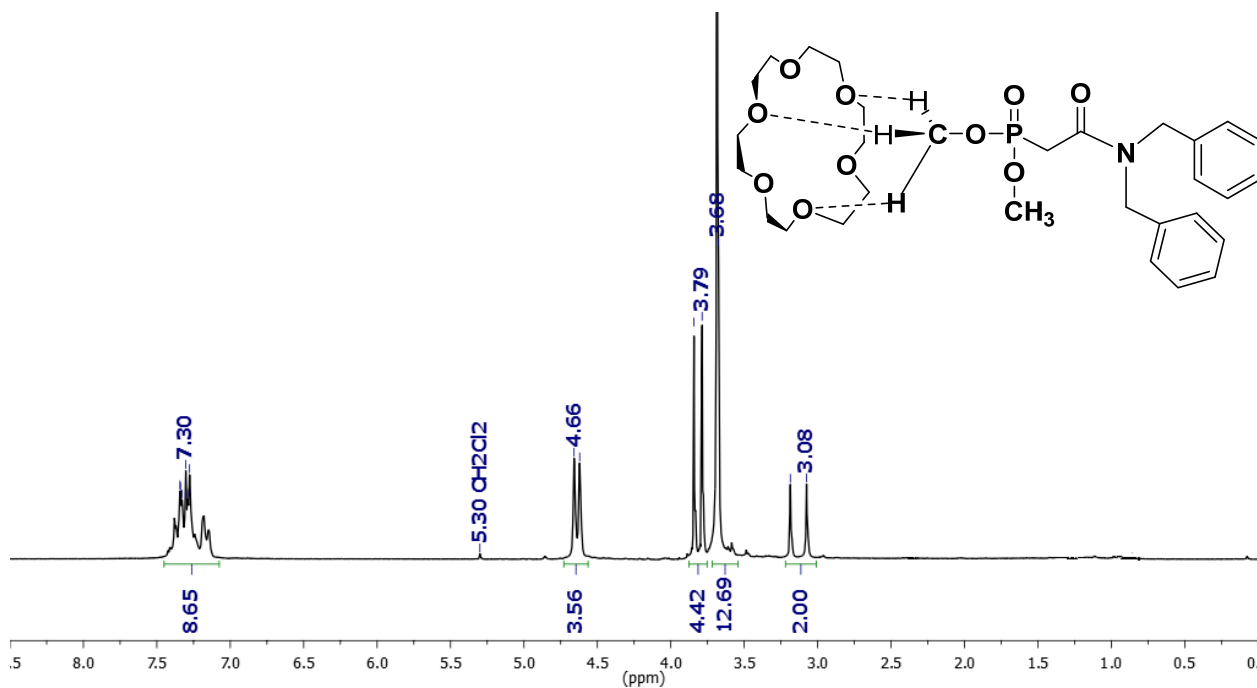


Figura 29. Espectro de ^1H - NMR 400 MHz del co-cristal **4**

El espectro de ^{31}P del cocristal muestra una pequeña diferencia entre el desplazamiento químico del ligante libre (21.69 ppm) y el co-cristal el cuál se encuentra desplazado hacia campo más bajo (23.97 ppm) y se debe a la interacción del CH_3 con la cavidad del éter corona.

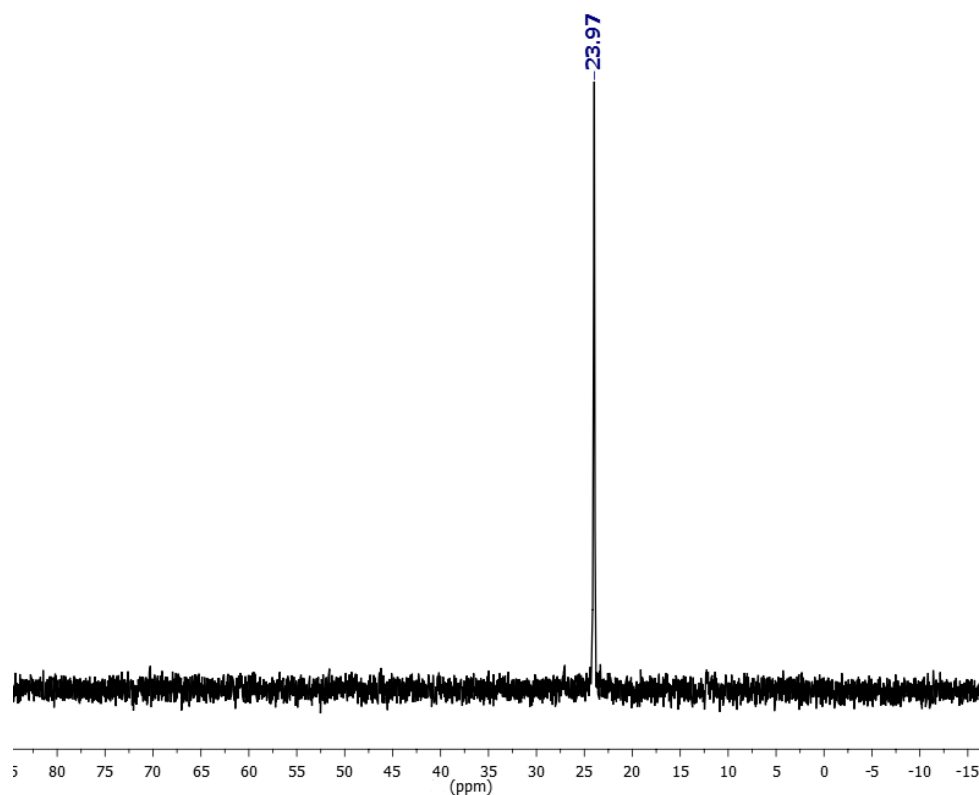


Figura 30. Espectro de ^{31}P -RMN del cocristal **4**

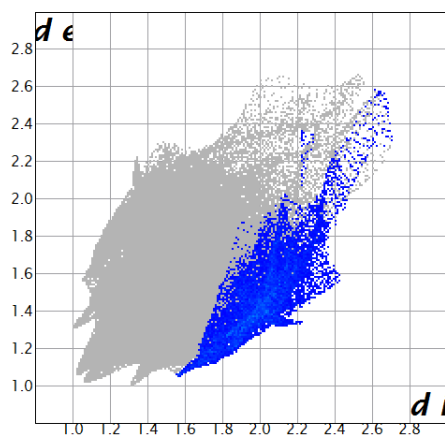
Tabla 6. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , 400 MHz en CD_3CN del co-cristal **4**

Señal Correspondiente	(4)^1H δ- (ppm) CD_3CN
^{31}P	23.97
1a	3.08-3.19 (dd)
2a	3.79-3.84 (d)
3a	3.68 (s)
4a	4.62 (d)
4'a	4.66 (d)
5a	7.28-7.34 (m)

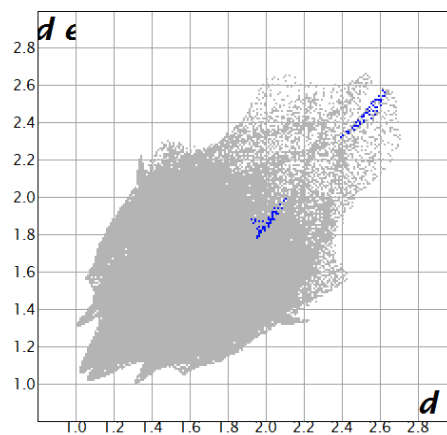
3.2.2.1 Superficies de Hirshfeld del cocrystal de ligante difenilfosfonamida y el 18-corona-6

Con el fin de conocer los contactos cercanos o interacciones intermoleculares que existen entre los átomos de H del metilo y los O del éter corona en el cristal se muestran las superficies de Hirshfeld las cuales definen el espacio ocupado por una molécula en un cristal con el propósito de dividir la densidad electrónica del cristal en fragmentos moleculares.

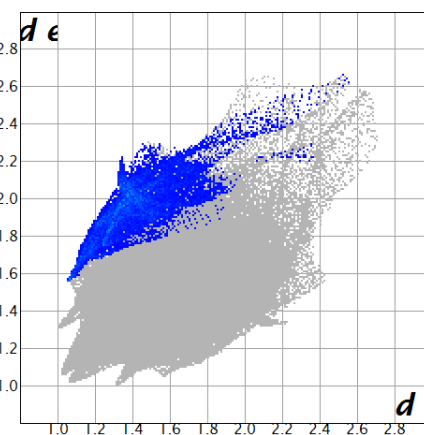
En las siguientes figuras podemos observar las huellas dactilares que corresponden a la interacción de los H con los O y el porcentaje de interacción entre cada átomo. En la interacción H—H es donde se aprecia un mayor porcentaje de interacción (67.1%) lo que podría dar indicio que es a través de esta interacción que la molécula se estabiliza y también que es a través de esta que se forma el co-cristal entre el ligante PCC **1** y el 18-corona-6.



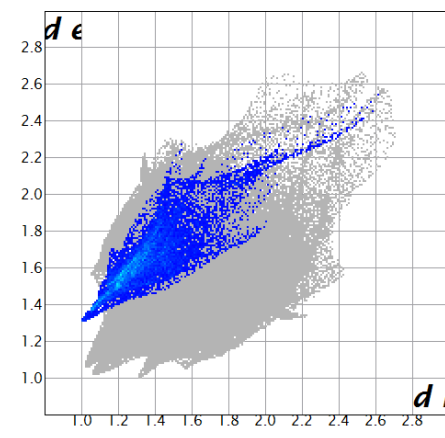
C---H 7%



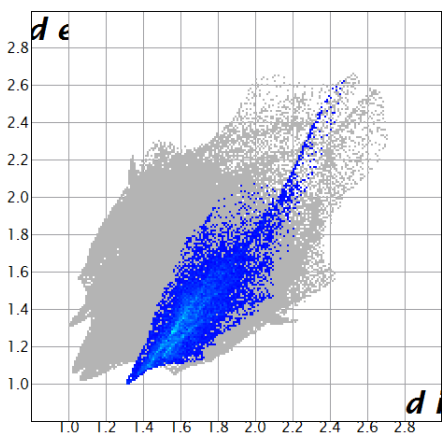
C---O 0.1%



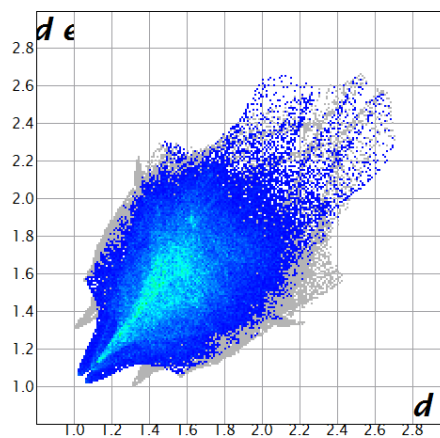
H---C 7.1%



H---O 8.6%



O---H 10%



H---H 67.1%

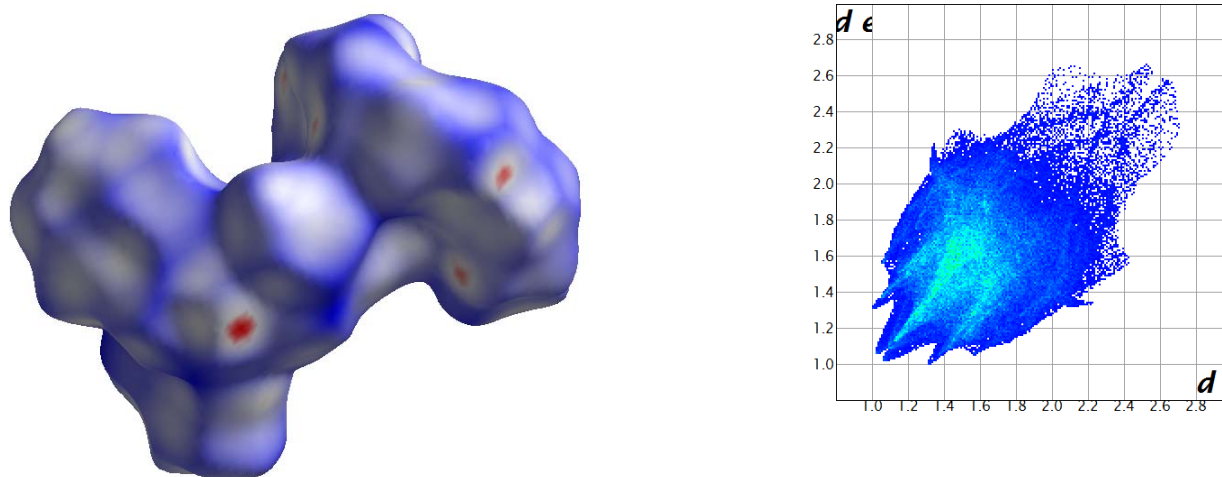
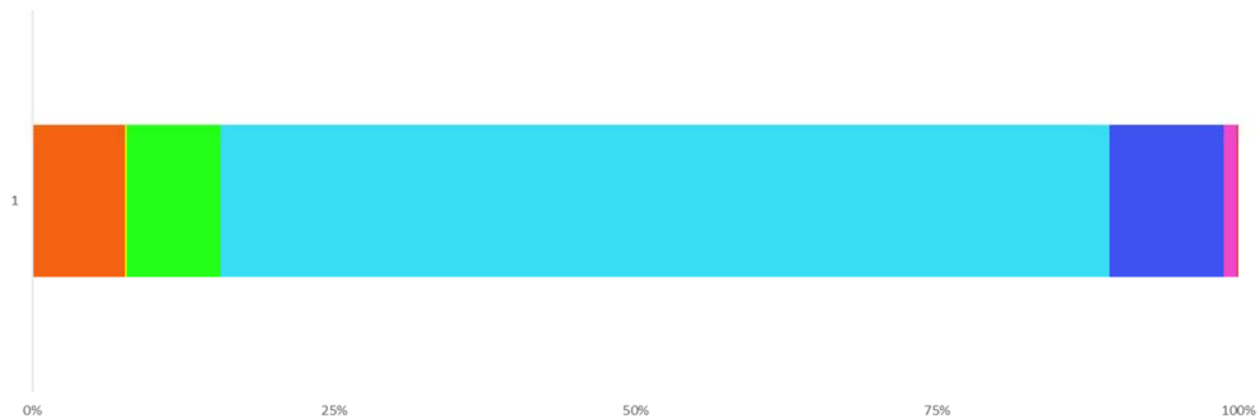
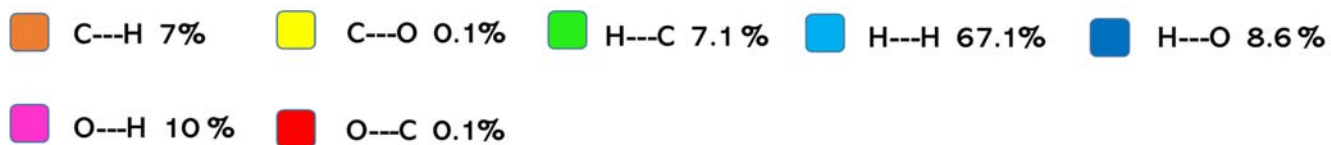


Figura 31. Superficie de Hirshfeld de todo el complejo (izquierda) y huella dactilar del cocrystal 100%.

En la **Tabla 7** se muestra los porcentajes correspondientes a las interacciones intermoleculares entre H, C y O.

Tabla 7. Porcentajes de contribución de las interacciones entre átomos



3.2.2.3 Superficies de potencial electrostático del co-cristal

Un mapa de potencial electrostático permite visualizar la manera en la que se distribuyen los electrones en una molécula utilizando los colores del arco iris. El color rojo indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor, mientras que las regiones en azul indican una menor población electrónica. Los estados intermedios siguen el orden de los colores del arco iris hacia un lado u otro, según una mayor o menos presencia de electrones, y así el color amarillo o verde en ciertas zonas de las estructuras indicarán un balance electrónico homogéneo como el que se espera esté presente en un enlace covalente.

En las siguientes figuras (**Figura 33**) correspondientes a la estructura molecular del co-cristal de PCC **1** y 18-corona-6 se representa la variación poblacional electrónica en donde pueden apreciarse a las regiones de mayor y menor circulación electrónica en rojo y azul respectivamente. El oxígeno polarizará hacia él la mayor parte de la densidad electrónica y esto es consistente con el hecho de que el oxígeno es más electronegativo que los demás átomos.

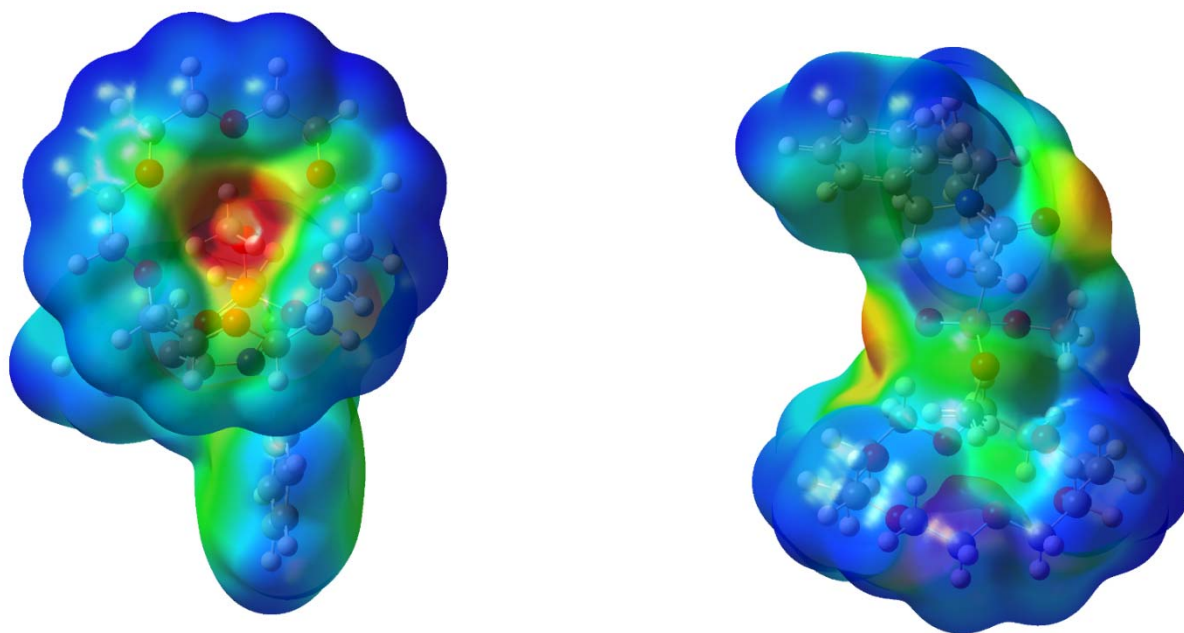


Figura 32. Superficies de potencial electrostático del cocrystal calculadas con Gaussian 09.

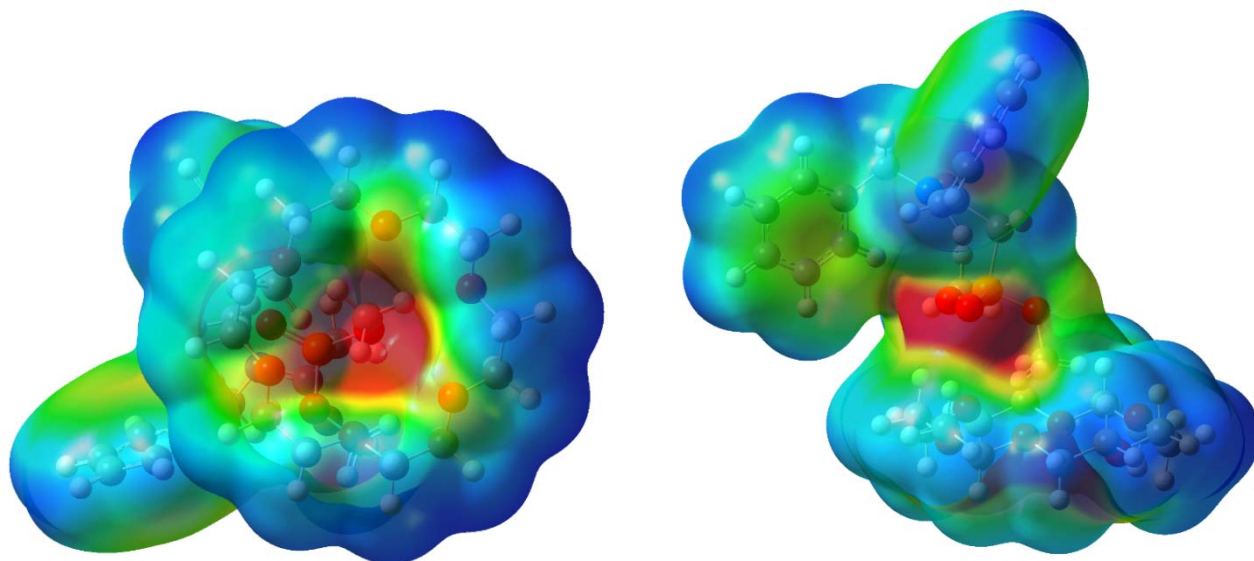


Figura 33. Superficies de potencial electrostático del cocrystal calculadas con Gaussian 09.

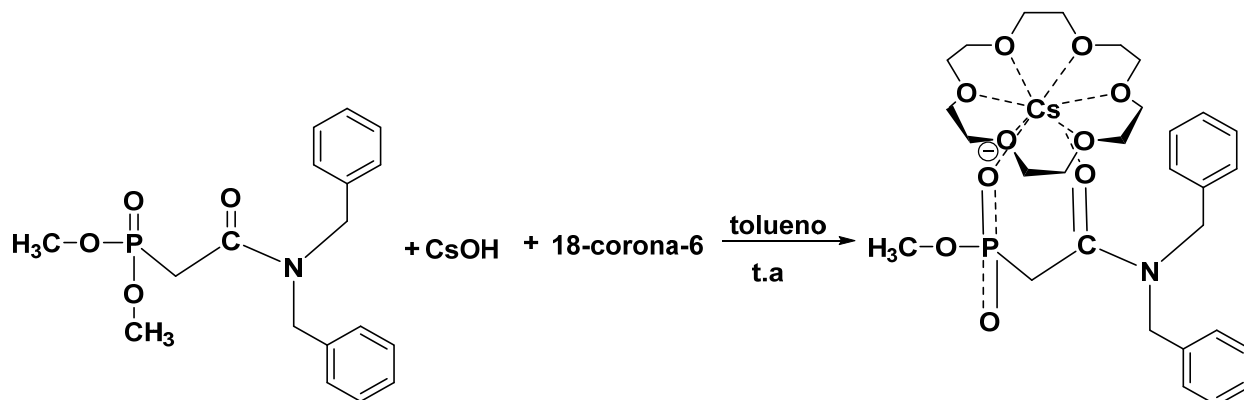
Los mapas de potencial electrostático permiten entender entre otras cosas, porque razón las moléculas prefieren unirse entre sí de una manera específica.

En el caso del cocrystal el metilo al ser un grupo con menor polarización electrónica puede unirse al 18-corona-6 ya que dentro de la cavidad de este se encuentra el oxígeno el cual al ser más electronegativo polariza hacia él la densidad electrónica y de este modo se establece una serie de interacciones enlazantes que son de primordial importancia para que se forme el cocrystal.

Esto no implica que se unan a través de un enlace covalente o iónico, más bien interaccionan a base de fuerzas eléctricas existentes entre el metilo del ligante PCC 1 y el 18-corona-6. De esta manera las uniones serán más fuertes conforme los colores rojos y azules sean más intensos.

3.3 Síntesis y caracterización del complejo de Cs (5)

Siguiendo con la síntesis de los complejos, se llevó a cabo la reacción descrita en el **Esquema 12** con el fin de obtener un complejo de Cs, para esto se tomó en cuenta la reactividad del ligante el cuál muestra una buena actividad hacia las bases fuertes por lo que se utilizó CsOH. El resultado de esta reacción fue un complejo de Cs dimérico que presenta la eliminación de un grupo metilo correspondiente a los grupos metoxilo, este complejo obtenido es igual al complejo **3** de K diferenciándose únicamente en el metal.



Esquema 12. Condiciones de reacción para la síntesis del complejo **5**

La estructura del producto de la reacción se elucidó haciendo el análisis mediante RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C y difracción de rayos X de monocristal.

En el espectro de ^1H (**Figura 34**) se observan la señal del complejo **5** de modo muy similar a las señales obtenidas para el complejo **3**, puesto que son complejos similares y cambian en cifras ínfimas el desplazamiento de la señales, por ejemplo, la señal en 2.87 ppm corresponde al puente metileno, en 3.46 ppm se encuentra el CH_3 del metoxilo y en 4.48 ppm y 4.69 los CH_2 puentes de los grupos bencilo.

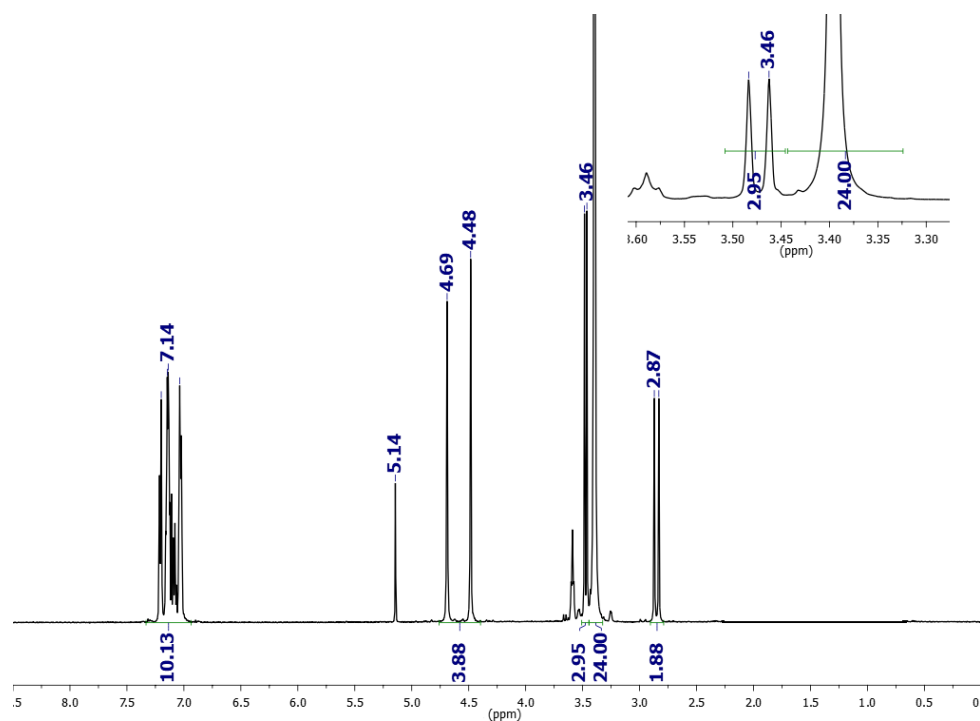


Figura 34. Espectro de ^1H -RMN de 400 MHz del complejo **5**.

El espectro de ^{31}P (**Figura 35**) también nos da información acerca de que no hay diferencias notables entre el complejo **3** y **5**, pues para el complejo **3** observamos la señal de fósforo en 12.98 ppm y para el complejo **5** en 12.48 ppm.

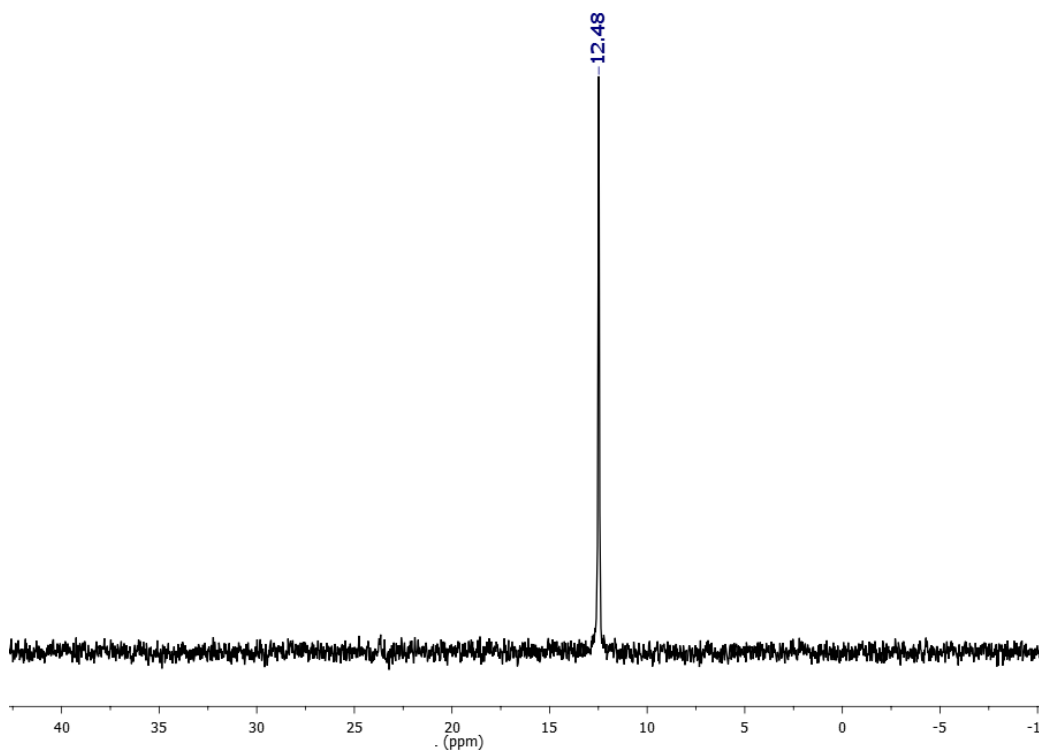


Figura 35. Espectro de ^{31}P -RMN del complejo **5** de Cs.

3.4 Estructura molecular de los complejos de K y Cs por difracción de rayos X

Las estructuras de los complejos **2**, **3**, **4** y **5** se obtuvieron por cristalografía de difracción de rayos-X usando una fuente de Cu y midiéndose a 100 K. Los cristales de ambas especies fueron obtenidos a partir de soluciones saturadas de una mezcla de CH₂Cl₂ y hexano.

Mediante las estructuras de rayos X corroboramos el análisis hecho en RMN de ¹H, ³¹P y ¹³C para los complejos obtenidos.

Para el caso del complejo **2**, la estructura molecular obtenida a través de difracción de rayos X muestra una especie monomérica donde el ión K⁺ se coordina a través del oxígeno del 18-corona-6 y por medio de los dos oxígenos del ligante fosfonamida PCC **1**. En esta estructura puede observarse la migración de un grupo metilo que se encontraba formando parte de un grupo metóxilo en el ligante PCC **1** y que al momento de coordinarse con el K⁺ migra hacia el puente metileno etiquetado como C14.

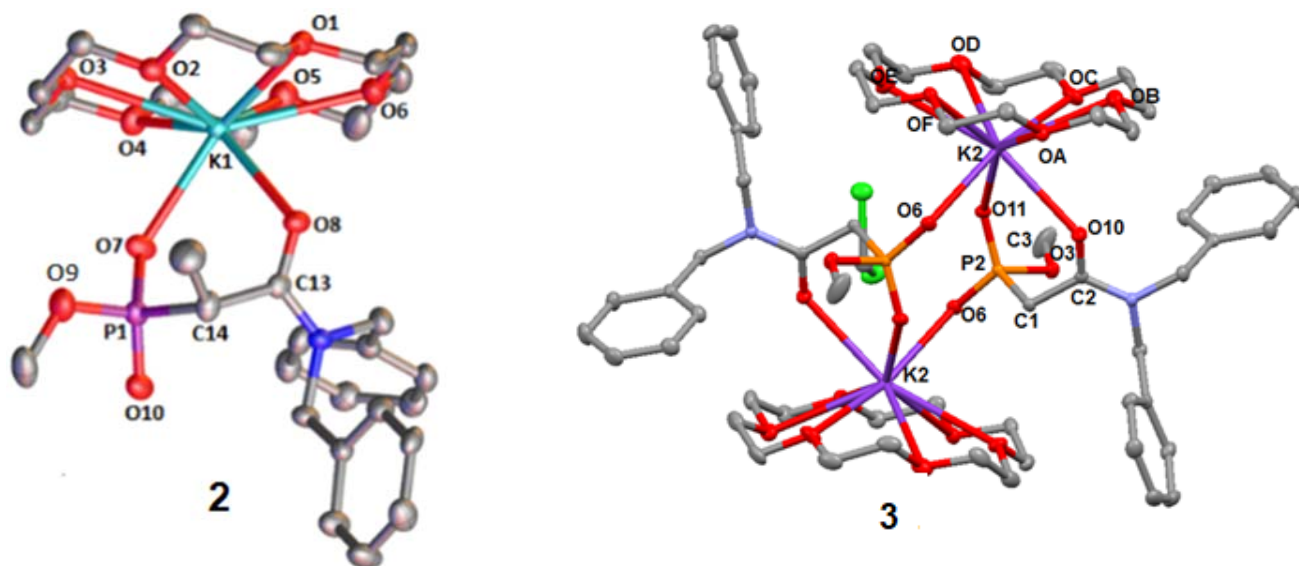


Figura 36. Estructura molecular en OLEX del complejo **2** y **3** de K. Los elipsoides térmicos están al 50% de probabilidad, los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mejorar la claridad de la estructura.

Para la especie **3**, la estructura molecular obtenida a través de difracción de rayos X muestra una especie dimérica, donde el ión K⁺ se encuentra coordinado hacia los oxígenos del fosforilo, del carbonilo y del 18-corona-6. La conexión entre iones de K⁺ se lleva a cabo a través de los oxígenos del fosforilo con una distancia K⁺-K⁺ de 6.605 (8) Å. En esta estructura se observa que ocurre la eliminación de un grupo metilo que estaba formando parte de un grupo metóxilo en el ligante PCC **1**.

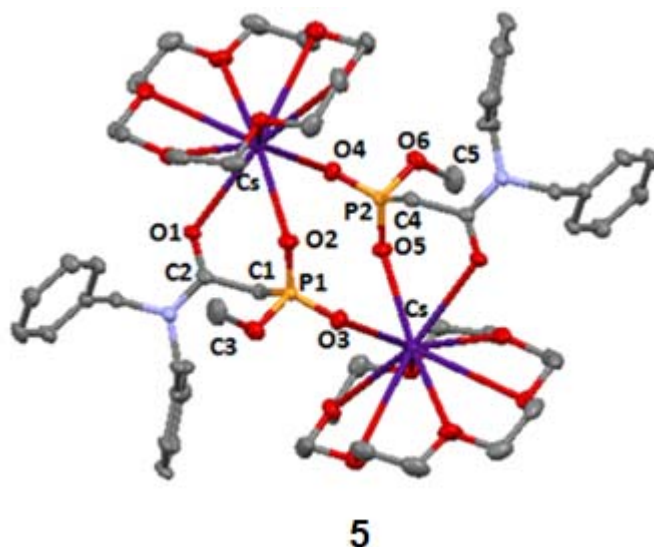


Figura 37. Estructura molecular en OLEX del complejo **5** de Cs.

La **Figura 37** muestra la estructura de rayos X del complejo **5** en la cual se puede observar que es similar en estructura al complejo **3** teniendo como única diferencia al centro metálico.

Mediante la estructura obtenida por difracción de rayos X pudimos comprender la forma en que se encontraban distribuidos espacialmente los grupos del ligante y de qué modo se dió la interacción pues mediante RMN de ^1H no fue posible saberlo porque las muestras en disolución llegan a ser diferentes que en estado sólido.

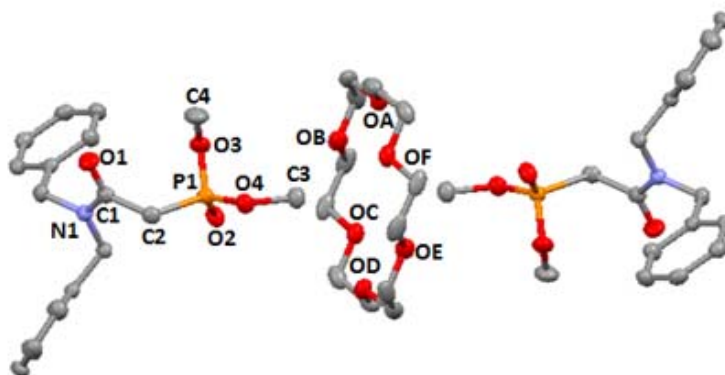


Figura 38. Estructura molecular en OLEX del ligante PCC 1 con el 18-corona-6 (complejo **4**)

Como se puede observar en la figura 38, la interacción entre el ligante y el 18-corona-6 se da a través de la cavidad del éter corona con de uno de los metoxilos, que mediante fuerzas de enlace intermoleculares a bajas temperaturas se logran estabilizar y así dar como resultado un co-cristal.

En las siguientes tablas se resumen las distancias y ángulos de enlace del complejo **2**, **3**, **4** y **5**.

Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) del complejo **2**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
K1 O1	2.936(2)	O7 K1 O8	72.64(6)
K1 O2	2.871(2)	O7 P1 C14	107.54(13)
K1 O3	2.960(2)	O8 C13 C14	120.3(2)
K1 O4	2.910(2)	C13 C14 P1	107.11(18)
K1 O5	3.005(3)	O10 P1 O9	109.54(13)
K1 O6	2.943(2)	O7 P1 O9	105.78(14)
K1 O7	2.640(2)	O7 P1 O10	121.44(14)
K1 O8	2.736(2)	O10 P1 C14	108.27(13)
K1 C13	3.537(3)		
P1 O7	1.483(2)		
P1 O9	1.619(2)		
P1 O10	1.484(2)		
P1 C14	1.858(3)		
O8 C13	1.229(3)		
C13 C14	1.532(4)		

Tabla 9.Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) del complejo **3**

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
K2 O11	2.713 (13)	O11 K2 O10	72.40 (4)
K2 O10	2.858 (12)	O11 P2 C1	110.55 (7)
P2 O11	1.487 (14)	P2 C1 C2	36.82 (8)
P2 O6	1.491 (13)	O10 C2 C1	120.52 (14)
P2 O3	1.634 (12)	O6 P2 O11	119.09 (7)
P2 C1	1.818 (17)	O6 P2 C1	108.84 (7)
O3 C3	1.417 (2)	O11 P2 O3	109.35 (7)
C1 C2	1.507 (2)	O6 P2 O3	108.11 (7)
C2 O10	1.239 (2)		
K2 OA	3.160 (14)		
K2 OB	2.893 (13)		
K2 OC	3.133 (13)		
K2 OD	3.072 (12)		
K2 OE	3.183 (13)		
K2 OF	3.079 (13)		

Tabla 10.Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) del complejo **4**

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
K2 O11	2.713 (13)	O11 K2 O10	72.40 (4)
K2 O10	2.858 (12)	O11 P2 C1	110.55 (7)
P2 O11	1.487 (14)	P2 C1 C2	36.82 (8)
P2 O6	1.491 (13)	O10 C2 C1	120.52 (14)
P2 O3	1.634 (12)	O6 P2 O11	119.09 (7)
P2 C1	1.818 (17)	O6 P2 C1	108.84 (7)
O3 C3	1.417 (2)	O11 P2 O3	109.35 (7)
C1 C2	1.507 (2)	O6 P2 O3	108.11 (7)
C2 O10	1.239 (2)		
K2 OA	3.160 (14)		
K2 OB	2.893 (13)		
K2 OC	3.133 (13)		
K2 OD	3.072 (12)		
K2 OE	3.183 (13)		
K2 OF	3.079 (13)		

Tabla 11.Distancias de enlace (Å) y los ángulos de enlace (°) del complejo **5**

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
K2 O11	2.713 (13)	O11 K2 O10	72.40 (4)
K2 O10	2.858 (12)	O11 P2 C1	110.55 (7)
P2 O11	1.487 (14)	P2 C1 C2	36.82 (8)
P2 O6	1.491 (13)	O10 C2 C1	120.52 (14)
P2 O3	1.634 (12)	O6 P2 O11	119.09 (7)
P2 C1	1.818 (17)	O6 P2 C1	108.84 (7)
O3 C3	1.417 (2)	O11 P2 O3	109.35 (7)
C1 C2	1.507 (2)	O6 P2 O3	108.11 (7)
C2 O10	1.239 (2)		
K2 OA	3.160 (14)		
K2 OB	2.893 (13)		
K2 OC	3.133 (13)		
K2 OD	3.072 (12)		
K2 OE	3.183 (13)		
K2 OF	3.079 (13)		

Tabla 12. Datos cristalográficos de los complejos del **2** al **5** de K y Cs con 18-corona-6

	2	3	4	5
Fórmula empírica	C ₃₀ H ₄₄ KNO ₁₀ P	C ₃₀ H ₃₉ Cl ₂ KNO ₁₀ P	C ₂₄ H ₃₄ NO ₇ P	C ₅₈ H ₈₆ Cs ₂ N ₂ O ₂₀ P ₂
Peso molecular	648.73	721.65	479.49	1459.04
Temperatura (K)	99.99(11)	99.99(11)	100	122
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Cc	Cc	Cc	C2/c
a (Å)	16.5841 (2)	11.8612(3)	9.2576 (19)	21.557(3)
b (Å)	9.79421(13)	14.1128(3)	28.7344(4)	22.058(3)
c (Å)	19.9532(3)	21.1901(6)	10.2053(2)	28.924(4)
α (°)	90.00	90.00	90	90
β (°)	96.5714 (14)	97.04	115.538(2)	108.607(6)
γ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	3219.67(8)	3520.13(16)	2449.52(9)	13035.3(3)
Z	4	4	4	8
Densidad _{calc} mg/m ³	1.338	1.362	0.892	1.487
Coef. Abs. (mm ⁻¹)	2.388	0.402	1.365	9.786
F (000)	1380	1524	1024	5984
θ intervalos (°)	66.97	26.32	72.31	72.61
GOF F ²	1.008	1.047	1.050	1.036
R ₁ final	R ₁ = 3.24	R ₁ = 3.88	R ₁ = 5.13	R ₁ = 3.68
[i > 2 σ (i)]	wR ₂ = 0.0324	wR ₂ = 0.0388	wR ₂ = 13.2	wR ₂ = 9.78
R ₁ (todos los datos)	R ₁ = 0.0325	R ₁ = 0.0492	R ₁ = 3.88	R ₁ = 0.0962
	wR ₂ = 0.0324	wR ₂ = 0.0388	wR ₂ = 0.0388	wR ₂ = 0.0978

3.5 Datos espectroscópicos de IR del ligante PCC 1 y los complejos de K y Cs.

En la **Tabla 13** se muestran los datos espectroscópicos obtenidos mediante la espectroscopía de IR, donde se asignan las frecuencias vibracionales de los grupos más relevantes del ligante PCC 1. Las bandas alrededor de $2953 - 2849 \text{ cm}^{-1}$ se asocian a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los CH_2 , ya que aparecen típicamente en esta región de acuerdo a la literatura.[51] Las bandas de vibración de estiramiento para el grupo C=O se observan alrededor de 1639 cm^{-1} y para el caso del enlace C-N la banda que se encuentra en 1017.66 cm^{-1} se asocia con las bandas vibración de tensión y flexión de este grupo. Todos estos fragmentos se asignaron de acuerdo a lo reportado en las tablas de IR de la literatura.

Tabla 13. Bandas de vibración de IR del ligante PCC 1

Ligante PCC 1	
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Fragmento
2953 -2849	C-Hst
1639	C=Ost
1246	P=Ost
1017	N-Cst

En la **Tabla 14** se resumen todas las frecuencias vibracionales observadas en el espectro de IR de los complejos y se hace la comparación respecto a las bandas de vibración del ligante. En el espectro del complejo se observa una banda de estiramiento en la región de 2887 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H. y al comparar esta banda de vibración respecto al enlace C-H del ligante se encontró que esta se desplaza ligeramente hacia frecuencias más bajas, también se observa que la vibración correspondiente al fragmento C=O en el complejo se encuentra a frecuencias más bajas que en el ligante y esto comprueba que el oxígeno se encuentra coordinado al centro metálico ya que al estar desplazado hacia frecuencias más bajas la vibración de enlace es más débil sugiriendo que la densidad electrónica se está cediendo para coordinarse al metal. Del mismo modo pudimos observar que la banda de vibración de estiramiento del fragmento P=O en el ligante aparece en 1249 cm^{-1} , pero para el complejo aparece a frecuencias ligeramente más altas $\sim 1254 \text{ cm}^{-1}$, esto se debe a que hay una migración de un grupo metilo que inicialmente tenía un enlace sencillo porque pertenecía a un fragmento $\text{CH}_3\text{O-P}$, pero posteriormente al perder el metilo el grupo P=O tiene un enlace doble y para el fragmento inicial PO existe coordinación al centro metálico. Las bandas de vibración de los enlaces C-N aparecen en el intervalo de $1500\text{-}1520 \text{ cm}^{-1}$ y $1250\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Tabla 14. Bandas de vibración de IR del complejo 2 y 3

Ligante Fosfonamida	Complejo 2 y 3 ν	
ν (cm^{-1})	(cm^{-1})	Fragmento
2953	2887	CH
1639.	1622	C=O
1246	1252 (A)	P=O
1017	1050	N-C

La diferencia en cuanto a los espectros de IR es poco perceptible debido a que la única diferencia entre el espectro del ligante y el de los complejos es la presencia del éter corona y la coordinación del metal, pero esto solo se ve reflejado en el desplazamiento de las frecuencias de los fragmentos hacia números de onda más cortos.

Tabla 15. Bandas de vibración de IR del complejo 4

Ligante Fosfonamida	Complejo 4 ν (cm^{-1})	
ν (cm^{-1})		Fragmento
2953	2868	CH
1639.	1615	C=O
1246	1245 (A)	P=O
1017	1063	N-C

Tabla 16. Bandas de vibración de IR del complejo 5

Ligante Fosfonamida	Complejo 5 ν (cm^{-1})	
ν (cm^{-1})		Fragmento
2953	2887	CH
1639.	1622	C=O
1246	1252 (A)	P=O
1017	1050	N-C

4.1 Catálisis de los complejos de K y Cs en la polimerización de *rac*-LA

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de los complejos en la polimerización de *rac*-LA se hizo la siguiente reacción probando diferentes condiciones para cada catalizador. Por ejemplo, variando la relación estequiométrica de $[LA]_0/[Cat]_0/[BnOH]_0$

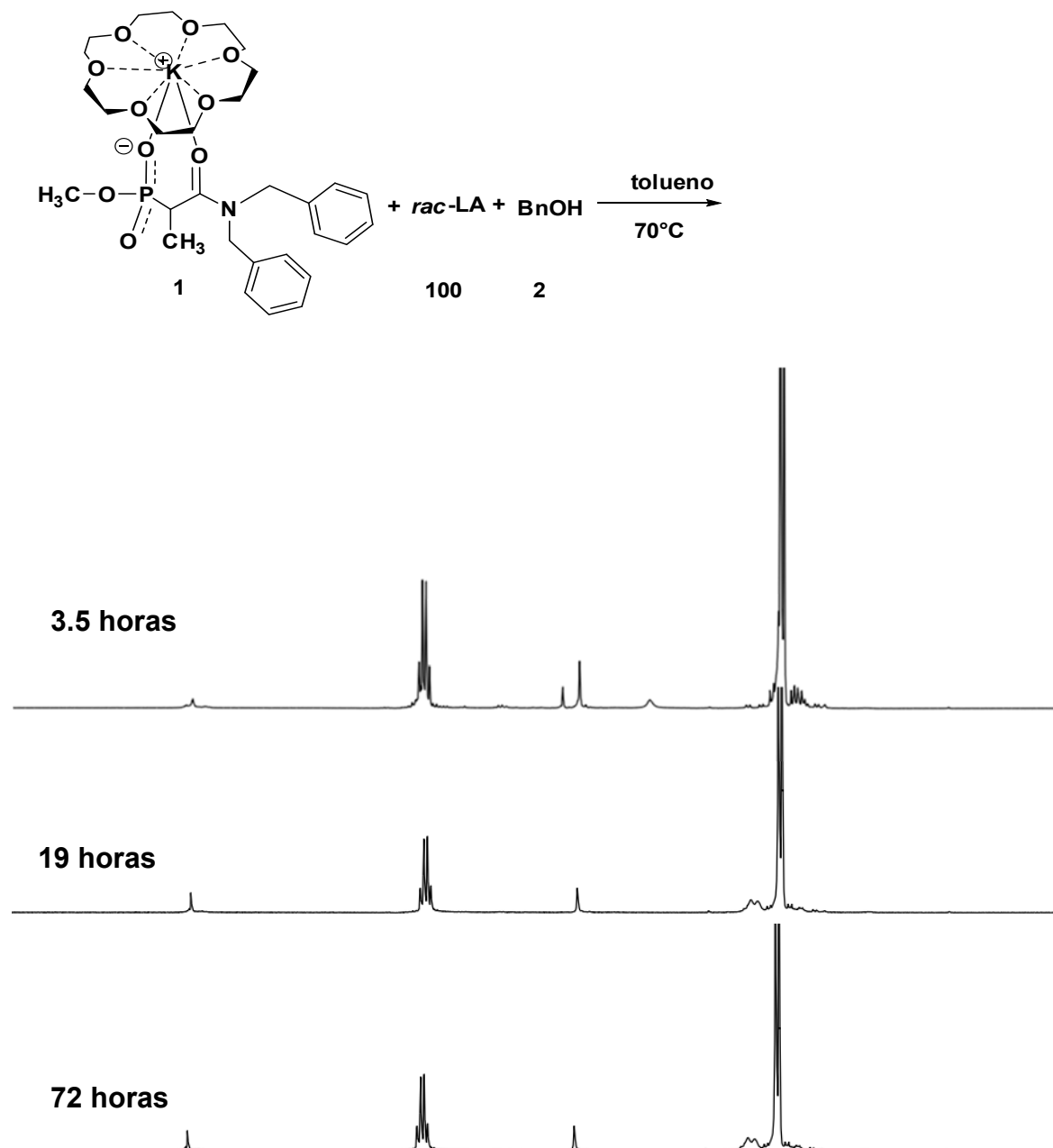


Figura 39. RMN de ¹H de la catálisis hecha con el complejo 2

De acuerdo con la RMN de ^1H la catálisis hecha con el complejo 2 en la cual se utilizan 2 equivalentes de BnOH a las 72 h (3 días) lleva el 0% de conversión catalítica a 70°C . por lo que optamos por variar la cantidad de equivalentes de co catalizador (BnOH).

4.2 Catálisis de *rac*-LA con el complejo 2

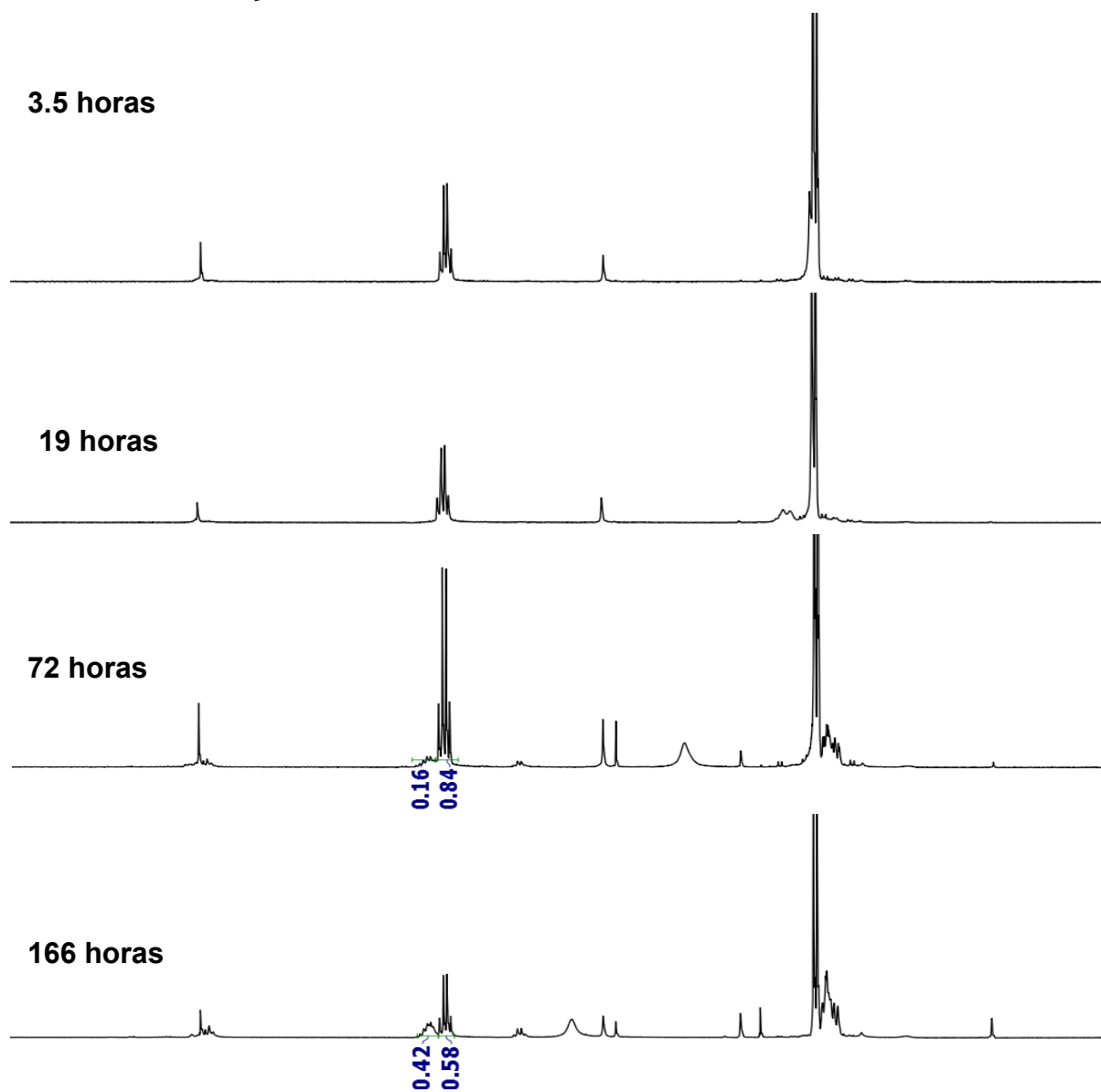
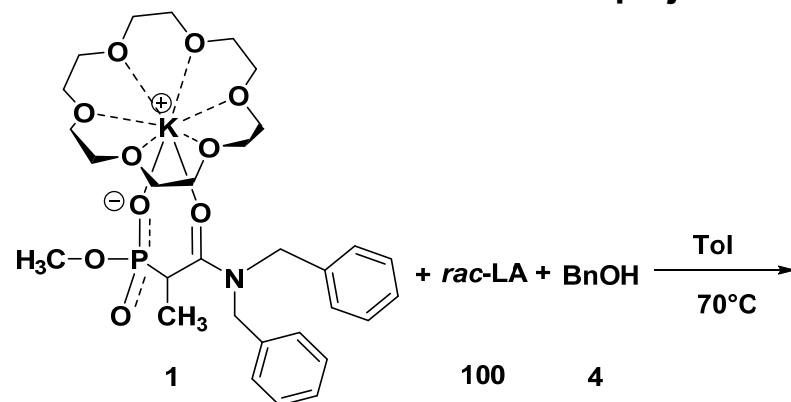


Figura 40. RMN de ^1H de la catálisis hecha con el complejo 2

Al variar los equivalentes de BnOH podemos observar en el espectro de RMN de ^1H que a las 166 horas hay una conversión del monómero de *rac*-LA a polilactida del 42% por lo que el aumentar la cantidad de co-catalizador hay una mayor probabilidad de obtener una mejor conversión hacia el polímero.

4.3 Catálisis de *rac*-LA con el complejo 5

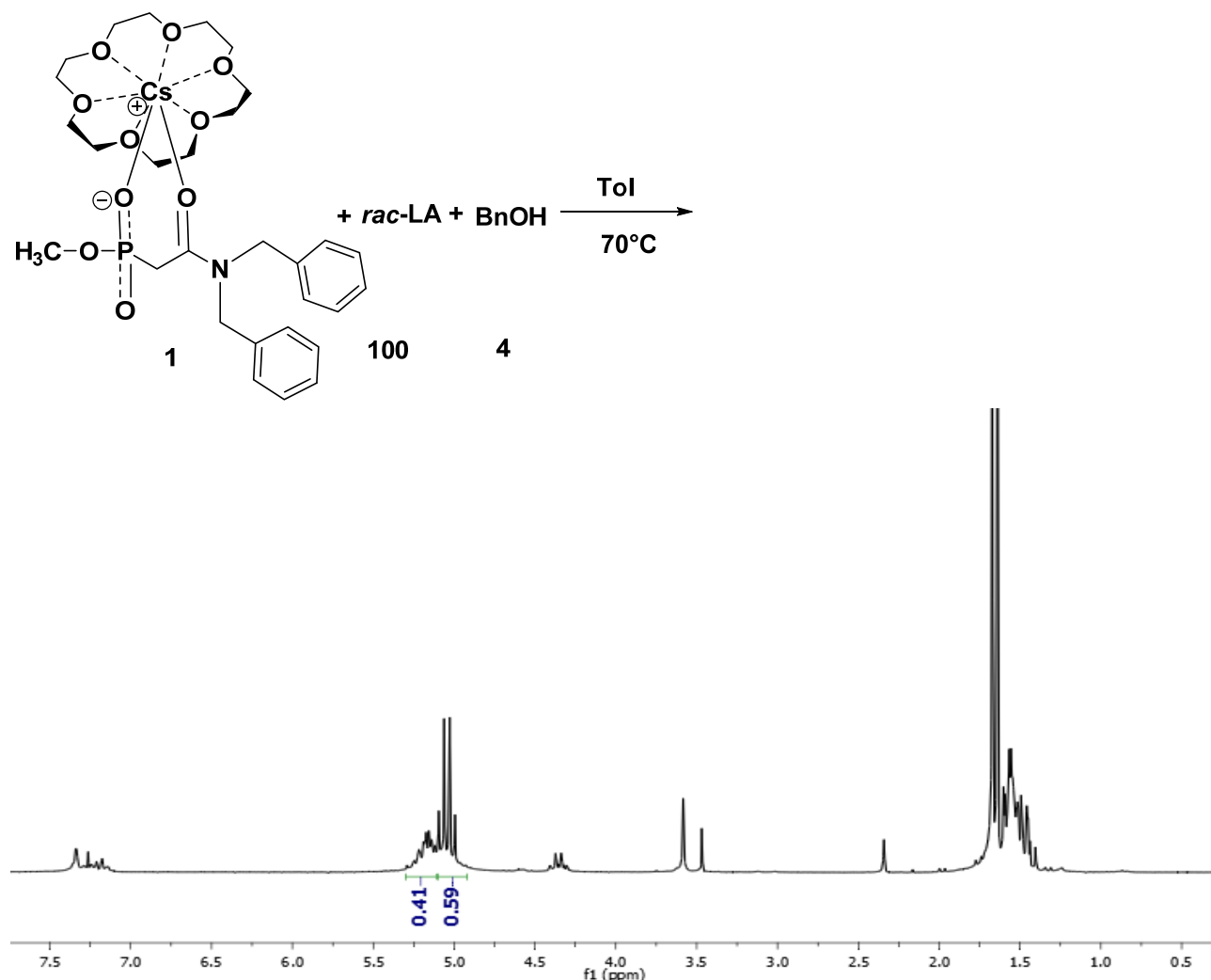
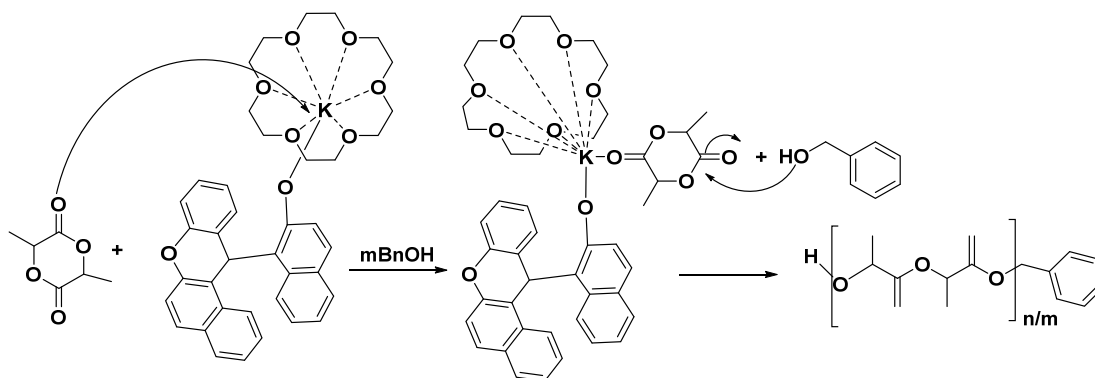


Figura 41. RMN de ^1H de la catálisis hecha con el complejo 5.

Al hacer el análisis por RMN de ^1H podemos saber que la catálisis del complejo 5 a las 168 h (7 días) solo ha sido convertido el 41% de monómero de *rac*-LA a polímero, por lo que concluimos que no es un catalizador muy activo, esto puede deberse al impedimento estérico que tiene el complejo pues el sitio activo O-M podría estar bloqueado debido a que el metal se encuentra bidentado por los dos O del ligante PCC 1.

En el **Esquema 13** se muestra el mecanismo propuesto para la polimerización por apertura de anillo y la posible causa por la que la polimerización no se lleva a cabo favorablemente.



Esquema 13. Mecanismo propuesto para la polimerización de *rac*-LA con los complejos de K y Cs.

Los complejos de K y Cs resultaron ser catalizadores que presentan muy baja actividad en la polimerización de *rac*-LA debido a que en ambos complejos el metal se encuentra bidentado y el posible sitio activo M-O se encuentra bloqueado por el ligante, de tal modo que no da lugar a la coordinación de la *rac*-LA.

Esto podría ayudarnos a concluir acerca de la importancia de tener un espacio confinado en el centro activo O-M para tener un buen estéreocontrol y estereoselectividad ya que los complejos con esta característica han mostrado tener buenos porcentajes de conversión y altas isoselectividades como los reportados por Xiong en 2015.[4]

PARTE EXPERIMENTAL

Información general

La síntesis de los complejos se realizó en atmósfera inerte de argón en una caja de guantes MBraun para evitar el O₂ y H₂O del ambiente, usando técnicas estándar de “Schlenk”, ya que los complejos organometálicos y precursores se distinguen por su alta reactividad hacia estas especies.

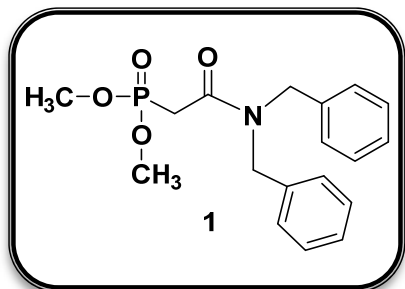
Para llevar a cabo las reacciones se utilizaron como disolventes: diclorometano, tolueno, hexano y THF, los dos primeros se tomaron del sistema de purificación y secado Mbraun-SPS; el hexano y THF fueron secados previamente con Na y benzofenona bajo atmósfera de N₂ y posteriormente se almacenaron dentro de la caja de guantes en atmósfera de argón para mantenerlos libres de humedad y dióxígeno. El material de vidrio usado fue previamente secado en un horno a 120 °C.

En el CIQ-UAEM fueron tomados los espectros de resonancia magnética nuclear de ¹H (500 MHz), ¹³C (50 MHz) y ³¹P (81 MHz) en un espectrómetro VARIAN GEMINI de 500 MHz. Se utilizó CD₃CN, CDCl₃ y C₆D₆ como disolventes y los espectros fueron referenciados con desplazamientos residuales de CD₃CN (CH₃CN(δ = 1.94 ppm para ¹H y δ = 1.94 ppm y 118.69 ppm para ¹³C) CDCl₃ (CHCl₃ (δ = 7.27 ppm para ¹H y δ = 77.23 ppm para ¹³C), C₆D₆ (C₆H₆ (δ = 7.16 ppm para ¹H y δ = 128.39 ppm para ¹³C) estos fueron reportados en ppm y las constantes de acoplamiento (J_{H-H}) en Hz. La multiplicidad de las señales se denotó con las siguientes abreviaturas: **s** (singulete), **d** (doble), **t** (triple), **m** (multiplete).

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron mediante con ayuda de un espectrómetro FT-IR Bruker Nicolet 6700 y se reportaran en cm⁻¹. La espectrometría de masas se obtuvo con un equipo JMS 700 JEOL de alta resolución de sector magnético. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel Temp II utilizando tubos capilares sellados.

Los datos de intensidad de rayos X fueron obtenidos mediante el programa CrysAlisPro[46] en un SuperNova de cuatro círculos, en un difractómetro Dual EosS2 CCD con radiación monocromática Cu-K_α (λ = 1.54184 Å). El refinamiento de celda, la reducción de datos, decaimiento y las correcciones de absorción se llevaron a cabo con el programa CrysAlisPRO.[46] Usando el paquete de programas implementados en Olex 2, [47] la estructura de rayos X de los complejos se resolvió por métodos directos con SHELXT y fue refinada por técnicas de matriz completa de mínimos cuadrados con SHELXL[48, 49]. Todos los átomos de hidrógeno se generaron en posiciones calculadas y limitadas. El modelo final implica parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos que no son hidrógeno.

1. Síntesis del ligante difenilfosfonamida tipo PCC 1.



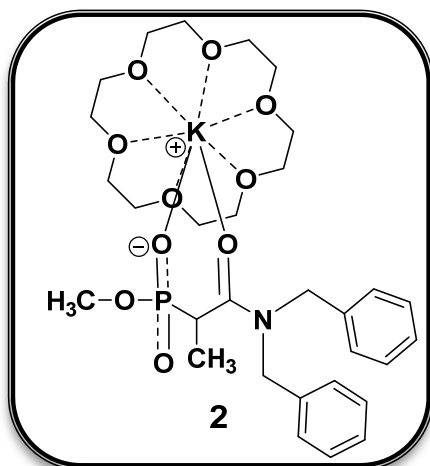
En un matraz bola de 1000 mL se colocan 300 mL de CH_2Cl_2 y se sumerge en un baño de hielo, dentro del matraz se coloca una barra de agitación. Con una jeringa se toman 8.51 mL (44 mmol) de dibencilamina y se agregan dentro del matraz de 1000 mL. En un matraz Erlenmeyer se pesan 8.23 g de K_2CO_3 (60 mmol) y con la ayuda de un embudo se adiciona la mitad de K_2CO_3 al

matraz de 1000 mL. Se prende la agitación y sobre el matraz bola se coloca un embudo de adición con aproximadamente 50 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente se adicionan al embudo 3.51 mL (40 mmol) de bromuro de bromo acetilo, y se agrega 1 mL de CH_2Cl_2 para arrastrar el bromuro de bromo acetilo que pudiera haber quedado embarrado en el embudo.

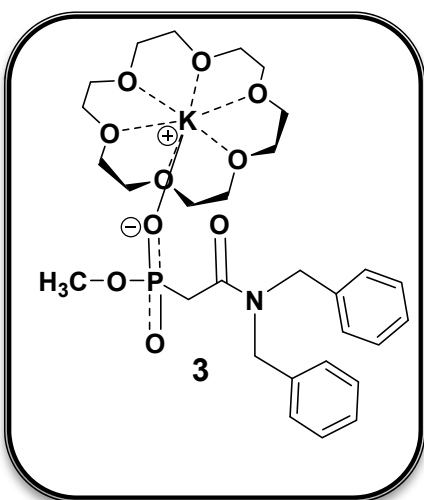
Se abre lentamente la llave del embudo de tal manera que se vaya adicionando gota a gota el bromuro de bromo acetilo. Por precaución se coloca un globo relleno con N_2 al embudo y se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Se adicionaron 60 mL de agua y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 60 mL). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó a presión reducida. El producto resultante es el bromo dibencil amida, esta es color amarillo y con apariencia de aceite.

Posteriormente en un matraz redondo de 250 mL provisto de agitación magnética y un sistema de destilación se colocaron 0.522 g (1.64 mmol) de la bromo-dibencil- amida, y 0.629 g, 0.60 mL (4.92 mmol) de trimetilfosfita. El matraz se sumergió en un baño de aceite a una temperatura de 105-110 °C y la mezcla de reacción se calentó durante 5 horas a esta temperatura. Transcurrido este tiempo el matraz se colocó en alto vacío para eliminar los compuestos volátiles [$(\text{MeO})_3\text{P}$ y $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$]. Finalmente, el residuo resultante se purificó haciendo 5 extracciones $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ obteniéndose la difenilfosfonamida (1.10g, 98%) como un aceite viscoso color verde amarillento. **RMN ^1H** (400 MHz, CD_3CN , t.a.): δ 3.09-3.15 (d, $J=24$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$) 3.70-3.72 (d, $J=8$ Hz, 6H, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{O}$) 4.55 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.62 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.38 (m, 10H, H_{arom}). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 32.42-33.76 $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$ 49.47-52.25 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 53.64-53.70 $\text{CH}_3\text{O}(\text{Ph})$ 127.82-128.21, 128.58-128.66, 129.53-129.86, 137.92-138.57, C_{arom} , 166.59-166.65 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 21.69.

2. Síntesis del complejo de K (2 y 3) con 18-corona-6



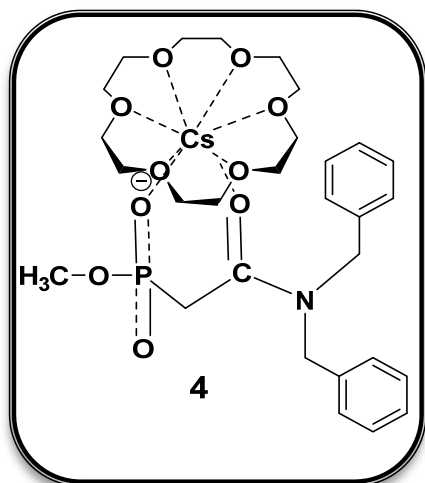
Dentro de la caja de guantes bajo atmósfera de argón, en un Schlenk de 200 mL provisto de agitación magnética se colocaron 100 mg (0.286 mmol) de ligante difenilfosfina disuelto en 20 mL de tolueno anhidro y 22.55 mg (0.572 mmol) de potasio metálico. La reacción se dejó en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se agregaron 75.6 mg del 18-corona-6 disuelto en 10 mL de tolueno anhidro y nuevamente se deja en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. La disolución resultante se dejó concentrar hasta llegar a obtener un sólido, el cual fue secado bajo vacío dinámico durante 4 h.



El sólido obtenido se disolvió con 20 mL de CH_2Cl_2 y se dejó en agitación toda una noche, posteriormente la disolución obtenida se transfirió a un vial y se concentró hasta 5 mL (aproximadamente) y se agregó hexano gota a gota para iniciar el proceso de cristalización. Tres días después se obtuvieron cristales de dos diferentes especies: **2** y **3** ambos incoloros (0.160 g, 80%), los cuales fueron aislados por decantación, haciendo lavados con tolueno frío y secados bajo vacío dinámico. El punto de fusión de ambos es de 128.5 °C. **RMN ^1H para 2** (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 2.91-3.01 (dd, 1H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$) 3.41-3.42 (d, $J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$) 3.55 (s, 24H, 18-corona-6) 3.98-4.02, 5.13-5.17 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.19-4.23, 5.43-5.48 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) 1.18-1.23 (dd, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$). **RMN ^{13}C para 2** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 15.04 $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$, 37.93-39.09 $\text{CH}(\text{P}=\text{O})$ 52.24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.69 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.97 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P para 2** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 16.16 **RMN ^1H para 3** (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 2.73 (Sistema AB, $J = 20$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$) 2.78 (Sistema AB, $J = 20$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$) 3.38-3.39 (d, $J = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$) 3.55 (s, 24H, 18-corona-6) 4.50 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.79 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) **RMN ^{13}C para 3** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 35.97-37.09 $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$ 52.18 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.07 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.67 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P para 3** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 11.49.

18-corona-6) 3.98-4.02, 5.13-5.17 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.19-4.23, 5.43-5.48 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) 1.18-1.23 (dd, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$). **RMN ^{13}C para 2** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 15.04 $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$, 37.93-39.09 $\text{CH}(\text{P}=\text{O})$ 52.24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.69 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.97 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P para 2** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 16.16 **RMN ^1H para 3** (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 2.73 (Sistema AB, $J = 20$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$) 2.78 (Sistema AB, $J = 20$ Hz, 1H, $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$) 3.38-3.39 (d, $J = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$) 3.55 (s, 24H, 18-corona-6) 4.50 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.79 (s, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) **RMN ^{13}C para 3** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 35.97-37.09 $\text{CH}_2(\text{P}=\text{O})$ 52.18 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.07 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.67 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P para 3** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 11.49.

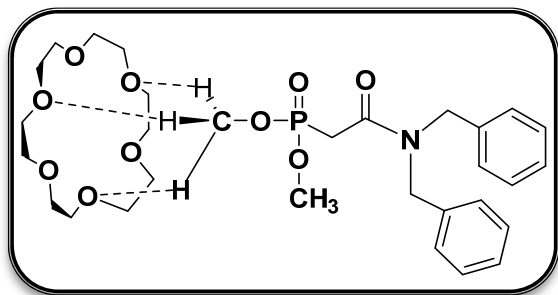
3. Síntesis del complejo de Cs (4) con 18-corona-6



Dentro de la caja de guantes bajo atmósfera de argón, en un Schlenk de 200 mL provisto de agitación magnética se colocaron 100 mg (0.286 mmol) de ligante PCC **1** disuelto en 20 mL de THF anhidro y 42.9 mg (0.286 mmol) de hidróxido de cesio. La reacción se dejó en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se agregaron 75.6 mg del 18-corona-6 disuelto en 10 mL de THF anhidro y nuevamente se deja en agitación durante 12 h a temperatura ambiente. La disolución resultante es color verde y se dejó concentrar hasta llegar a obtener un sólido, el cual fue secado bajo vacío dinámico durante 4 h.

El sólido obtenido se disolvió con 20 mL de CH_2Cl_2 y se dejó en agitación toda una noche, posteriormente la disolución obtenida se transfirió a un vial y se concentró hasta 5 mL (aprox.) y se agregó hexano gota a gota para iniciar el proceso de cristalización. Tres días después se obtuvieron cristales del complejo **4** con un rendimiento del 87% (182mg) los cuales fueron aislados por decantación, y secados bajo vacío dinámico. El punto de fusión es de 125.7 °C. **RMN ^1H** para **4** (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 2.91-3.01 (dd, 1H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$) 3.41-3.42 (d, $J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$) 3.55 (s, 24H, 18-corona-6) 3.98-4.02, 5.13-5.17 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.19-4.23, 5.43-5.48 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) 1.18-1.23 (dd, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$). **RMN ^{13}C** para **4** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 15.04 $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$, 37.93-39.09 $\text{CH}(\text{P}=\text{O})$ 52.24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.69 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.97 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P** para **4** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 16.16

4. Síntesis del co-cristal (5) con 18-corona-6



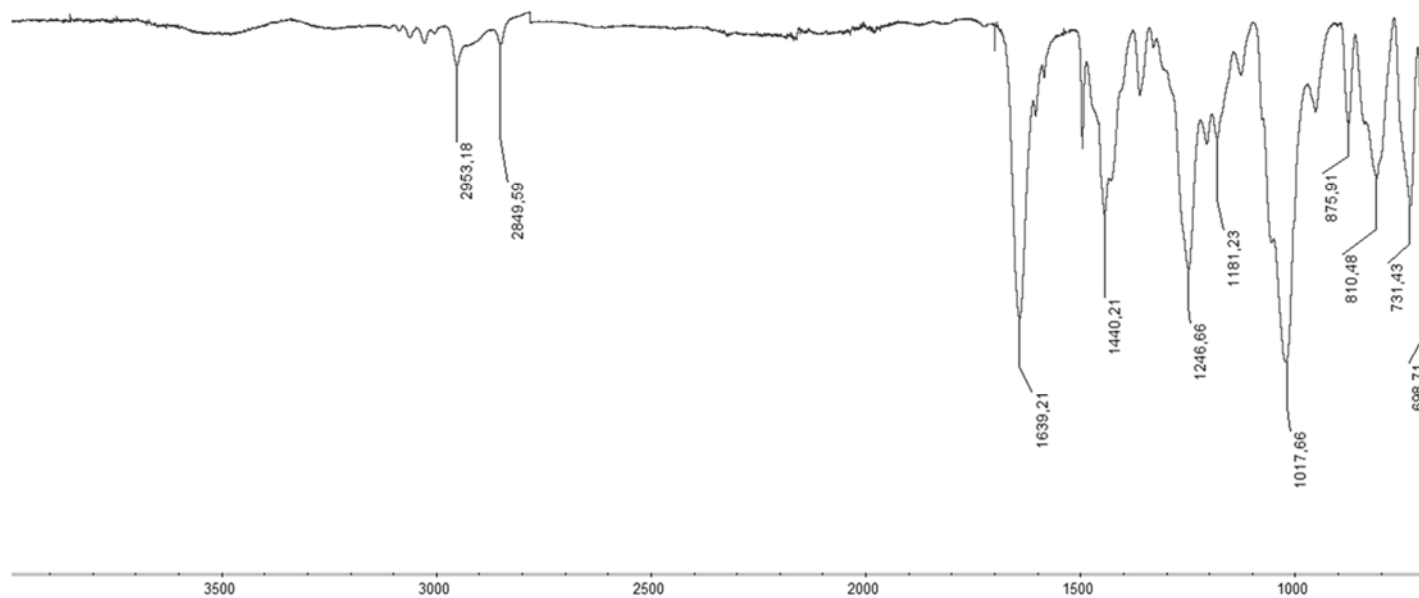
Dentro de la caja de guantes bajo atmósfera de argón, en un Schlenk de 100 mL provisto de agitación magnética se colocaron 100 mg (0.286 mmol) de ligante PCC **1** disuelto en 20 ml de tolueno anhidro y se le agregó 75.7 mg de 18-corona-6. La reacción se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente.

Al término de este tiempo, se redujo el volumen

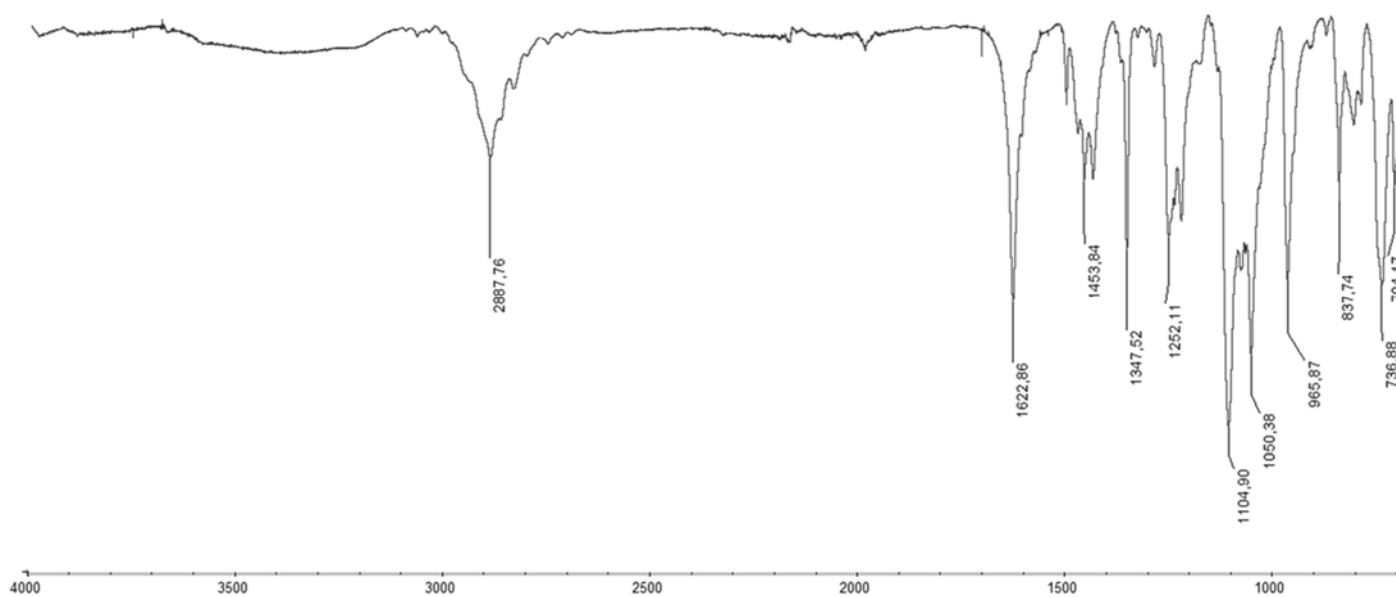
con vacío dinámico hasta aproximadamente 5 mL y se transfirió a un vial. La disolución se dejó dentro del refrigerador a una temperatura de -37°C . 4 días después en el fondo del vial hay cristales incoloros. **RMN ^1H** para **4** (400 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 2.91-3.01 (dd, 1H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$) 3.41-3.42 (d, $J_{\text{H-P}} = 4$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$) 3.55 (s, 24H, 18-corona-6) 3.98-4.02, 5.13-5.17 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 4.19-4.23, 5.43-5.48 (d, $J = 16$ Hz, 2H, $\text{CH}_2(\text{Ph})$) 7.17-7.37 (m, 10H, H_{arom}) 1.18-1.23 (dd, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$). **RMN ^{13}C** para **4** (100 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 15.04 $\text{CH}_3(\text{CH})\text{P}=\text{O}$, 37.93-39.09 $\text{CH}(\text{P}=\text{O})$ 52.24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{P}=\text{O})$ 70.89 (18-corona-6) 49.69 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 51.97 $\text{CH}_2(\text{Ph})$ 127.77-129.36, 139.20-139.67 C_{arom} , 171.85 $\text{C}=\text{O}$. **RMN ^{31}P** para **4** (81 MHz, CD_3CN , t.a.) δ 14.16

APÉNDICES

A. Espectroscopía de IR.



B1. Bandas de IR del ligante DFA.



B2. Bandas de IR de la especie A y B.

REFERENCIAS

1. Kapoor, R.N., et al., *Di(p-tert-butylphenyl)-N,N-di-(iso-butyl)carbamoylmethylphosphine oxide and its organotin and uranyl adducts: structural and spectroscopic characterization*. Applied Organometallic Chemistry, 2005. **19**(4): p. 510-517.
2. Dai, Z., et al., *Simple sodium and potassium phenolates as catalysts for highly isoselective polymerization of rac-lactide*. Catalysis Science & Technology, 2016.
3. Dai, Z., et al., *Alkali-Metal Monophenolates with a Sandwich-Type Catalytic Center as Catalysts for Highly Isoselective Polymerization of rac-Lactide*. ACS Macro Letters, 2015. **4**(5): p. 556-560.
4. Xiong, J., et al., *Iso-Selective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide Catalyzed by Crown Ether Complexes of Sodium and Potassium Naphthalenolates*. Inorganic Chemistry, 2015. **54**(4): p. 1737-1743.
5. Zhang, J., et al., *Highly Iso-Selective and Active Catalysts of Sodium and Potassium Monophenoxides Capped by a Crown Ether for the Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide*. Macromolecules, 2014. **47**(22): p. 7789-7796.
6. Moya-Cabrera, M., et al., *Synthesis and structural characterization of gallium and indium complexes obtained from redistribution reactions of mixed chalcogen-imidodiphosphinate ligands*. Journal of Organometallic Chemistry, 2005. **690**(12): p. 3054-3060.
7. Pilone, A., et al., *Gradient Isotactic Multiblock Polylactides from Aluminum Complexes of Chiral Salalen Ligands*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(8): p. 2940-2943.
8. José Luiz Fontes Montero, S.P., Juan Bussi, María Angelica Rubio, Oscar Varela, *Química Sustentable*, in *Química Sustentable*. 2004, Norma Nudelman: Argentina.
9. Edlund, U. and A.C. Albertsson, *Degradable Polymer Microspheres for Controlled Drug Delivery*, in *Degradable Aliphatic Polyesters*. 2002, Springer Berlin Heidelberg. p. 67-112.
10. Kim, S.Y., I.G. Shin, and Y.M. Lee, *Preparation and characterization of biodegradable nanospheres composed of methoxy poly(ethylene glycol) and dl-lactide block copolymer as novel drug carriers*. Journal of Controlled Release, 1998. **56**(1-3): p. 197-208.
11. Ou, H.-W., et al., *Synthesis of Sodium Complexes Supported with NNO-Tridentate Schiff Base Ligands and Their Applications in the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide*. Inorganic Chemistry, 2016. **55**(4): p. 1423-1432.
12. Steinborn, D., *Fundamentals of organometallic catalysis*. 2012, Weinheim: Wiley-VCH. xvii, 456 p.
13. Silvestru, C. and J.E. Drake, *Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives*. Coordination Chemistry Reviews, 2001. **223**(1): p. 117-216.
14. Guillory, P., et al., *High Yield, One-Pot Syntheses of Symmetrical Diaryl- N , N -Dialkyl Carbamoylmethylphosphine Oxide (CMPO) Ligands*. Synthetic Communications, 2003. **33**(2): p. 325-330.
15. Amass, W., A. Amass, and B. Tighe, *A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies*. Polymer International, 1998. **47**(2): p. 89-144.
16. Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, *Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide*. Chem Rev, 2004. **104**(12): p. 6147-76.
17. SIDDALL, T.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 1963. **25**: p. 883.
18. Muscatello, A.C. and J.D. Navratil, *Plutonium removal from nitric acid waste streams*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1988. **128**(6): p. 463-477.
19. Dam, H.H., D.N. Reinhoudt, and W. Verboom, *Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations*. Chemical Society Reviews, 2007. **36**(2): p. 367-377.
20. García-Montalvo, V., et al., *Stereochemical Consequences of the Bismuth Atom Electron Lone Pair, a Comparison between MX6E and MX6 Systems*. Crystal and Molecular Structures of Tris[N-

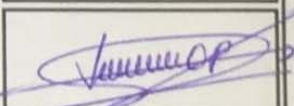
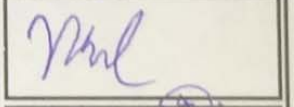
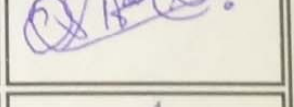
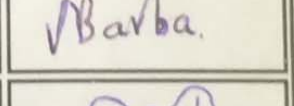
- (*P,P*-diphenylphosphinoyl)-*P,P*-diphenylphosphinimidato]bismuth(III), [Bi{(OPPh₂)₂N}₃], -indium(III), [In{(OPPh₂)₂N}₃]-C₆H₆, and -gallium(III), [Ga{(OPPh₂)₂N}₃]-CH₂Cl₂. *Inorganic Chemistry*, 1996. **35**(13): p. 3948-3953.
21. Munoz-Hernandez, M.-A., et al., *Dichloro and alkylchloro gallium derivatives of dichalcogenoimidodiphosphinate ligands: isolation of a spirogallium cation*. *Dalton Transactions*, 2005(1): p. 193-199.
 22. Avérous, L., *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2004. **44**(3): p. 231-274.
 23. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An Overview of Polylactides as Packaging Materials*. *Macromolecular Bioscience*, 2004. **4**(9): p. 835-864.
 24. Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, *Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide*. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(12): p. 6147-6176.
 25. Södergård, A. and M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. *Progress in Polymer Science*, 2002. **27**(6): p. 1123-1163.
 26. Löfgren, A., et al., *Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds*. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 1995. **35**(3): p. 379-418.
 27. *Front Matter*, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. I-XVIII.
 28. Sudo, A., *Anionic Ring-Opening Polymerization*, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Editors. 2014, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-11.
 29. Penczek, S., *Cationic ring-opening polymerization (CROP) major mechanistic phenomena*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000. **38**(11): p. 1919-1933.
 30. Mecerreyes, D., R. Jérôme, and P. Dubois, *Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the "Coordination-Insertion" Ring-Opening Polymerization*, in *Macromolecular Architectures*, J. Hilborn, et al., Editors. 1999, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-59.
 31. Gilding, D.K. and A.M. Reed, *Biodegradable polymers for use in surgery—polyglycolic/poly(lactic acid) homo- and copolymers: 1*. *Polymer*, 1979. **20**(12): p. 1459-1464.
 32. (a) B. Gao, D.L., X. Li, R. Duan, X. Pang, Y. Cui, Q. Duan, et al.
 33. Bakewell, C., et al., *Yttrium Phosphasalen Initiators for rac-Lactide Polymerization: Excellent Rates and High Iso-Selectivities*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(51): p. 20577-20580.
 34. Albertsson, A.-C. and A. Löfgren, *Synthesis and Characterization of Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-L-Lactic Acid) and Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-D,L-Lactic Acid)*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1995. **32**(1): p. 41-59.
 35. Leenslag, J.W. and A.J. Pennings, *Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate*. *Die Makromolekulare Chemie*, 1987. **188**(8): p. 1809-1814.
 36. Kricheldorf, H.R. and J. Meier-Haack, *Poly(lactones), 22 ABA triblock copolymers of L-lactide and poly(ethylene glycol)*. *Die Makromolekulare Chemie*, 1993. **194**(2): p. 715-725.
 37. Bero, M., et al., *Copolymerization of glycolide and ε-caprolactone, 2. Random copolymerization in the presence of tin octoate*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(4): p. 911-916.
 38. Puaux, J.-P., et al., *A Study of L-Lactide Ring-Opening Polymerization Kinetics*. *Macromolecular Symposia*, 2007. **259**(1): p. 318-326.
 39. Stjernedahl, A., et al., *Minimization of residual tin in the controlled Sn(II)octoate-catalyzed polymerization of ε-caprolactone*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008. **87A**(4): p. 1086-1091.
 40. Mazarro, R., et al., *Study of Different Catalysts and Initiators in Bulk Copolymerization of d,l-Lactide and Glycolide*. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2009. **46**(11): p. 1049-1059.
 41. Mazarro, R., et al., *Influence of the Operative Conditions on the Characteristics of Poly(D,L-lactide-co-glycolide) Synthesized in Supercritical Carbon Dioxide*. *Macromolecular Symposia*, 2010. **287**(1): p. 111-118.

42. Mazarro, R., et al., *Kinetics of the ring-opening polymerization of D,L-lactide using zinc (II) octoate as catalyst*. *Polymer International*, 2012. **61**(2): p. 265-273.
43. Kasperczyk, J.E., *Microstructure Analysis of Poly(lactic acid) Obtained by Lithium tert-Butoxide as Initiator*. *Macromolecules*, 1995. **28**(11): p. 3937-3939.
44. Rufino-Felipe, E., M.-Á. Muñoz-Hernández, and V. Montiel-Palma, *Lithium Complexes Derived of Benzylphosphines: Synthesis, Characterization and Evaluation in the ROP of rac-Lactide and ϵ -Caprolactone*. *Molecules*, 2018. **23**(1).
45. Chamberlain, B.M., et al., *Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium β -Diiminate Complexes: Stereocontrol and Mechanism*. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(14): p. 3229-3238.
46. CrysAlisPro, A.T., version 1.171.37.35 (2014).
47. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H., *J. Appl. Cryst.*, 2009. **42**: p. 339-341.
48. Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.*, 2015. **A71**: p. 3-8.
49. Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.*, 2015. **C71**: p. 3-8.
50. Ordóñez, M., et al., *A convenient method for the preparation of chiral phosphonoacetamides and their Horner–Wadsworth–Emmons reaction*. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2007. **18**(20): p. 2427-2436.
51. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>.

DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Complejos de K y Cs en la polimerización de rac-LA" que presenta la alumna **Arbeli Muñiz García (5620160608)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. José Mario Ordoñez Palacios CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Nazario López Cruz CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Samuel Hernández Anzaldo BUAP	Aprobado	
Dr. Víctor Barba López CIQ-UAEM	Aprobado	
Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández CIQ-UAEM	Aprobado	