

NUEVOS COMPLEJOS “PINCER” DE ITRIO(III) ACTIVOS COMO CATALIZADORES EN POLIMERIZACIÓN DE ϵ -CAPROLACTONA MEDIANTE APERTURA DE ANILLO.

YTTRIUM(III) PINCER COMPLEXES AS CATALYSTS IN RING-OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE.

John Hurtado^{1*}, René Rojas², Mauricio Valderrama².

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia. (GUIQUICB) Grupo de Investigación en Química Inorgánica, Catálisis y Bioinorgánica. jj.hurtado@uniandes.edu.co

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile. rrojas@uc.cl, jmvalder@uc.cl.

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 14 de 2013

*Correspondencia del autor. Universidad de los Andes- Bogotá: Cra 1 No 18A-12. Bloque Q. Oficina Q 838. Dpto de Química Tel.: +57 (1)3394949 ext 3468 Bogotá-Colombia. E-mail: jj.hurtado@uniandes.edu.co (J. Hurtado).

RESUMEN

En una mezcla de los disolventes tolueno-tetrahidrofurano, se hizo reaccionar YCl_3 con $Li[N(SiMe_3)_2]$ para formar el producto $YCl_2[N(SiMe_3)_2](THF)_3$ (1). Este precursor se hizo reaccionar con los ligandos tridentados: 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina y 2,6-bis(indazol-2-ilmetil)piridina obteniéndose los complejos pincer de fórmula general $YCl_2[N(SiMe_3)_2]\{2,6-bis(azolilmetil)piridina-N,N,N\}$ (2,3). Los complejos de itrio(III) fueron preparados a escala de RMN y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de RMN (1H , ^{13}C , ^{29}Si). A temperatura ambiente, los complejos mostraron una alta actividad catalítica para la polimerización de ϵ -caprolactona. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopía IR, RMN y para la determinación de los pesos moleculares se utilizó cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

Palabras Clave: Itrio, Ligandos tridentados N,N,N-donor, Complejos pincer, ϵ -Caprolactona, Polimerización por apertura de anillo.

ABSTRACT

Reaction of YCl_3 with $Li[N(SiMe_3)_2]$ in a mixture toluene-tetrahydrofurane gives the complex $YCl_2[N(SiMe_3)_2](THF)_3$ (1). This complex reacts with the tridentate ligands 2,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)pyridine and 2,6-bis(indazol-2-ylmethyl)pyridine to yield pincer complexes of general formula $YCl_2[N(SiMe_3)_2]\{2,6-bis(azolylmethyl)pyridine-N,N,N\}$ (2,3). The yttrium(III) complexes were synthesized at NMR scale and characterized by NMR spectroscopy (1H , ^{13}C , ^{29}Si). The complexes behave as highly active catalysts in the polymerization of ϵ -caprolactone at room temperature. The polymers were characterized by means of IR and NMR spectroscopy, and SEC (Size Exclusion Chromatography).

Keywords: Yttrium, N,N,N-Tridentate Ligands, Pincer Complexes, ϵ -Caprolactone, Ring-Opening Polymerization.

INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha incrementado la investigación en síntesis de poliésteres ya que existe una gran preocupación de los investigadores por diseñar materiales amigables con el medioambiente. La polimerización de ésteres es un método muy utilizado para obtener polímeros biodegradables; gracias a las cualidades de estos materiales, pueden ser utilizados en diversos campos; medicina, farmacia, agricultura, diseño de envases, empaques, embalaje, entre otras aplicaciones (1-3). Los alcóxidos de itrio han resultado ser muy buenos catalizadores para la obtención de poliésteres, pero la síntesis de estos materiales utilizando alcóxidos no permite controlar las propiedades en el polímero. Esto se debe a la formación de agregados y generación de diferentes especies activas en el medio de la reacción (4). En este contexto se destacan los alcóxidos de itrio reportados por Dupont como los más rápidos (5). La polimerización por apertura de anillo utilizando complejos con metales es una ruta muy utilizada para obtener biopolímeros, la ventaja de utilizar estos catalizadores radica en el control de que se puede obtener sobre propiedades físicas y químicas del poliéster; por ejemplo peso molecular, distribución de pesos moleculares y temperaturas de fusión (6). Experimentalmente se ha demostrado que el mecanismo que puede seguir la polimerización por apertura de anillo es mediante una reacción de coordinación-inserción. Sin embargo, todos los pasos e intermedios de reacción aún son objeto de estudio (7). Complejos con fórmula general $LmYR$, donde Lm es un ligando dianiónico y R un grupo iniciador de la catálisis ($R =$ alcóxido, amida o grupo alquil) han mostrado actividad para polimerizar ésteres, ya que generan una única especie activa y posibilitan el control sobre las propiedades del polímero. La apropiada combinación de Lm , itrio y R permite diseñar catalizadores muy activos para la síntesis de biopolímeros (8-11). A pesar del excelente potencial que presenta itrio(III) para el diseño de catalizadores activos en polimerización, no se han utilizado muchos complejos de itrio debido a las dificultades que se presentan en la síntesis de estos derivados. Algunos compuestos de itrio(III) que contienen ligandos del tipo: β -dicetoiminato, N,N,Cp -heteroescorpionato, fenoxitriamina, borohidruro, son activos para polimerizar ϵ -caprolactona (12-16).

Recientemente D'Auria y colaboradores describieron la reactividad de complejos pincer de itrio(III) para polimerización por apertura de anillo ϵ -caprolactona, donde los polímeros obtenidos mostraron estrecha dis-

tribución de pesos moleculares (17). En este contexto nosotros hemos publicado la síntesis de una variedad de ligandos pincer del tipo 2,6-bis(azolato)piridina y su estudio en el diseño de complejos con diferentes metales de transición, los cuales han mostrado actividad como iniciadores en polimerización de etileno (18). En esta comunicación se describe la síntesis de complejos neutros de itrio(III) que contienen ligandos tridentados N,N,N -donores y su comportamiento como catalizadores para polimerizar ϵ -caprolactona mediante apertura de anillo.

MATERIALES Y METODOS

Para la síntesis de los complejos se utilizó técnicas de Schlenk, disolventes anhidros y atmósfera de nitrógeno. El secado y purificado de los disolventes consistió en colocar el disolvente a purificar en un balón de tres bocas con sodio metálico y benzofenona. La mezcla se mantiene a reflujo y ambiente de nitrógeno mediante un período de 3 horas mínimo, cuando el disolvente se torna de color azul oscuro se encuentra listo para la destilación y su utilización. En el caso de ϵ -caprolactona: antes de su utilización se seca con hidruro de calcio (CaH_2) durante 5 días a temperatura ambiente, luego se destila a presión reducida bajo atmósfera de nitrógeno. Los ligandos de partida; 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina y 2,6-bis(indazol-2-ilmetil)piridina se sintetizaron de acuerdo a protocolos reportados en la literatura (20).

Los espectros de infrarrojo (FT-IR): fueron realizados en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Bruker Vector-22, utilizando KBr como dispersante y fueron registrados en el rango $4000-250\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de RMN se realizaron en un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE AC-400, utilizando cloroformo, acetona, benceno y dimetilsulfóxido como disolventes, todos del tipo deuterado, los cuales contienen TMS (1%) como sustancia de referencia interna para protones y carbono. Los desplazamientos químicos se expresan en (ppm) respecto al TMS y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para la multiplicidad de las señales se emplean las siguientes abreviaturas: singlete (s), doblete (d), triplete (t) y multiplete (m).

Síntesis de Complejos

$YCl_2[N(SiMe_3)_2](THF)_3$ (**1**).

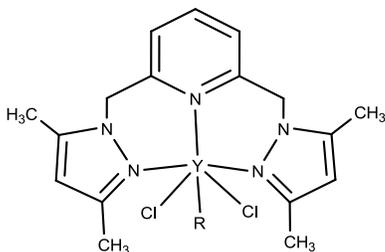
Sobre una mezcla de YCl_3 (976 mg; 5,0 mmol) y tolueno (40 mL) a $-78^\circ C$ se adiciona una solución de $LiN(SiMe_3)_2$ (1,0 M en THF; 15,0 mL; 15,0 mmol). La suspensión es agitada a $80^\circ C$ por un período de 3 días.

Luego se evapora el disolvente y el producto se extrae con pentano (40 mL). El compuesto se obtiene después de recrystallizar la solución como un sólido blanco. Rendimiento 82%. $^1\text{H-RMN}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) 0,50 (s, 18H, Me-Si); 1,39 (m, 12H, THF) 3,52 (m, 12H, THF).

$\text{YCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\{2,6\text{-bis(azolilmetil)piridina-N,N,N}\}$ (**2,3**).

Procedimiento general: a temperatura ambiente una solución de 1 mL de benceno deuterado y 2,6- bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina (31 mg; 0.05 mmol) ó 2,6-bis(indazol-2-ilmetil)piridina (33 mg; 0.05 mmol) fue adicionada sobre $\text{YCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3$ (30 mg; 0.05 mmol). En pocos minutos, la solución cambia de incolora a roja para el complejo (**2**) y de incolora a café para (**3**). Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopía RMN de protones. El rendimiento de las reacciones fue obtenido por RMN.

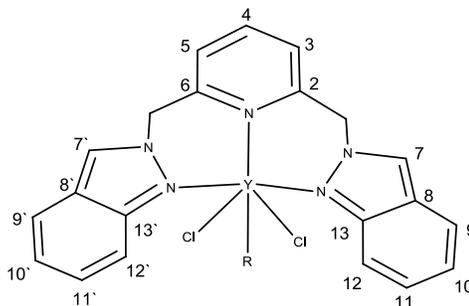
Numeración para los átomos en el (complejo **2**):



$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) 0.71 (s, 18H, Me-Si), 1.82 (s, 6H, Me5,5'), 1.95 (s, 6H, Me3,3'), 5.12 (s, 4H, CH_2), 5.66 (s, 2H, H4,4'-pz), 6.63 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, H3,5-py), 7.05 (t, 1H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, H4-py). $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) 7 (Me-Si), 11 (Me5,5'), 14 (Me3,3'), 54 (CH_2), 106 (C4,4'-pz), 121 (C3,5-py), 138 (C4-py), 140 (C5,5'-pz), 148 (C3,3'-pz), 157 (C2,6-py). $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) -10.37.

Numeración para los átomos en el (complejo **3**):



$\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

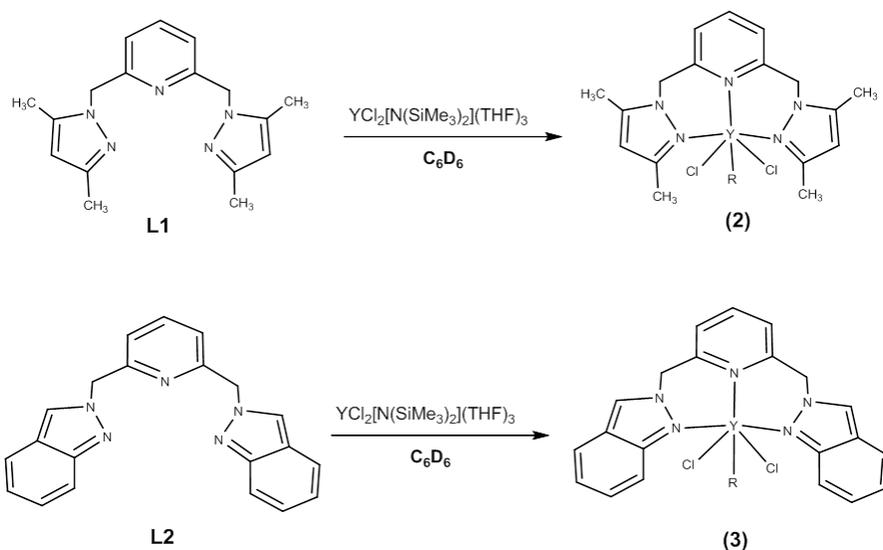
$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) 0.91 (s, 18H, Me-Si), 5.25 (s, 4H, CH_2), 6.67-6.85 (m, 8H, $\text{H}_{3,5,9,11}$), 7.03 (t, 1H, $\text{J} = 7.1$ Hz, H_4), 7.41 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, H_{12}), 7.45 (s, 2H, H_7). $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) 7 (Me-Si), 57 (CH_2), 117 (C12,12'), 121 (C3,5), 121 (C9,9'), 122 (C10,10'), 123 (C8,8'), 124 (C7,7'), 127 (C11,11'), 139 (C4), 150 (C2,6), 156 (C13,13'). $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz; 298 K): δ (ppm) -10.28.

Reacciones de polimerización

Las reacciones se llevaron a cabo en frascos de vidrio (20 mL) como recipiente de reacción, dentro del cual se adiciona la cantidad deseada de: catalizador y ϵ -caprolactona. La disolución se agita a temperatura ambiente hasta solidificar. Se adiciona metanol en exceso, el polímero obtenido es filtrado, lavado con una disolución (1 molar de HCl en metanol) y secado hasta peso constante. Los polímeros se caracterizan mediante espectroscopía IR y de $^1\text{H-RMN}$. El peso molecular (Mw) y el índice de polidispersidad de los polímeros se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), utilizando un cromatografo MIXED-C PLgel 5 μ , provisto con un detector de índice de refracción diferencial (Optilab DSP) Interferometer Refractometer. Como fase móvil se uso THF a un flujo de 1 mL/min. El porcentaje de conversión se determina por $^1\text{H RMN}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de YCl_3 suspendido en tolueno con $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ a 80°C permitió preparar $\text{YCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3$ (**1**). Este precursor se hizo reaccionar en benceno deuterado con los ligandos 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina(L1) o 2,6-bis(indazol-2-ilmetil)piridina (L2) obteniéndose por desplazamiento de THF complejos hexacoordinados de itrio(III) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de complejos de itrio(III). R = N(SiMe₃)₂

En ambas reacciones, después de adicionar los ligandos se evidenció un cambio de color instantáneo, la solución cambia de incolora a roja para el complejo (2) y de incolora a café para (3). La baja estabilidad de los compuestos imposibilitó obtenerlos en estado sólido, por esta razón ellos fueron caracterizados mediante espectroscopía RMN (1H, 13C y 29Si). En la Figura 1 se muestra el espectro 1H RMN del complejo 2.

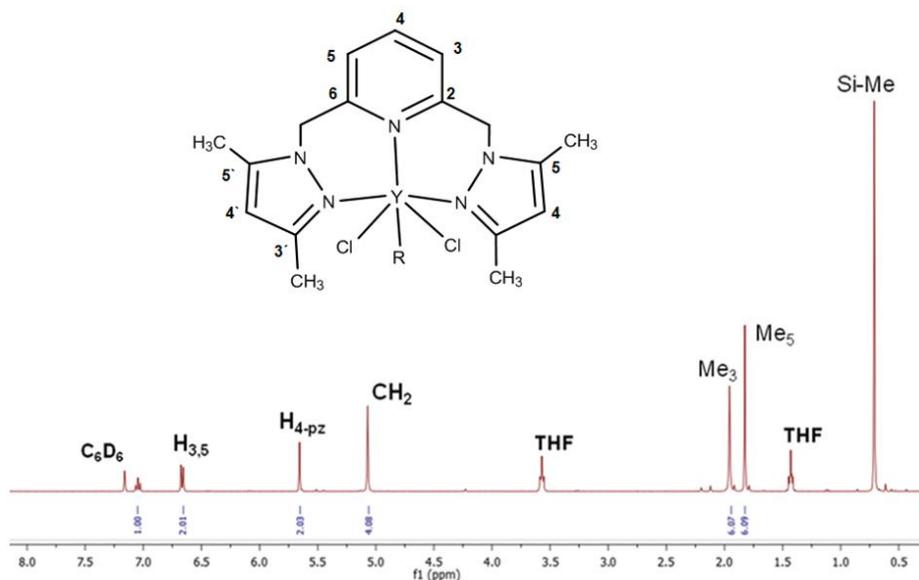


Figura 1. Espectro ¹H RMN del complejo 2 en C₆D₆. R = N(SiMe₃)₂

En el espectro se observa THF libre [δ 1.42 (m), 3.56 (m) ppm], las señales de los grupos metilenos CH_2 conectores de los heterocíclicos aparecen como singulete a 5,12 ppm. Los singuletes de los grupos metilos en los pirazoles se observan a 1,82 y 1,95 ppm. Existe un desplazamiento en las señales puesto que en el ligando libre estos metilos aparecían a 1,78 y 2,30 ppm. Los protones de los grupos metilos unidos al silicio (Si-Me) son observados como singuletes a 0,71 ppm, esta señal en el precursor $\text{YCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_3$ fue observada a 0,50 ppm. Estos resultados dan cuenta de la coordinación del ligando. Los protones H_3 y $\text{H}_{2,6}$ de la piridina aparecen como triplete y dobletes a 6,63 y 7,05 ppm, respectivamente. Los valores en las integrales y constates de acoplamiento confirman el producto obtenido. En el espec-

tro ^{13}C -RMN los carbonos de los grupos metilos unidos al silicio se observan a 7 ppm. En el espectro ^{29}Si -RMN los átomos de silicio aparecen a -10,37 ppm. Los datos obtenidos mediante estudios de espectroscopía son consistentes con la formulación propuesta.

Por otro lado, en el espectro ^1H RMN del complejo 3 tomado en benceno deuterado (Figura 2a), se observan los protones $\text{H}_{3,5}$ de la piridina como multiplete entre 6,65 y 6,85 ppm. El protón H_4 aparece como triplete a 7,03 ppm. Existe un desplazamiento importante en estas señales puesto que en el ligando libre son observadas como doblete y triplete a 6,90 y 7,03 ppm, respectivamente.

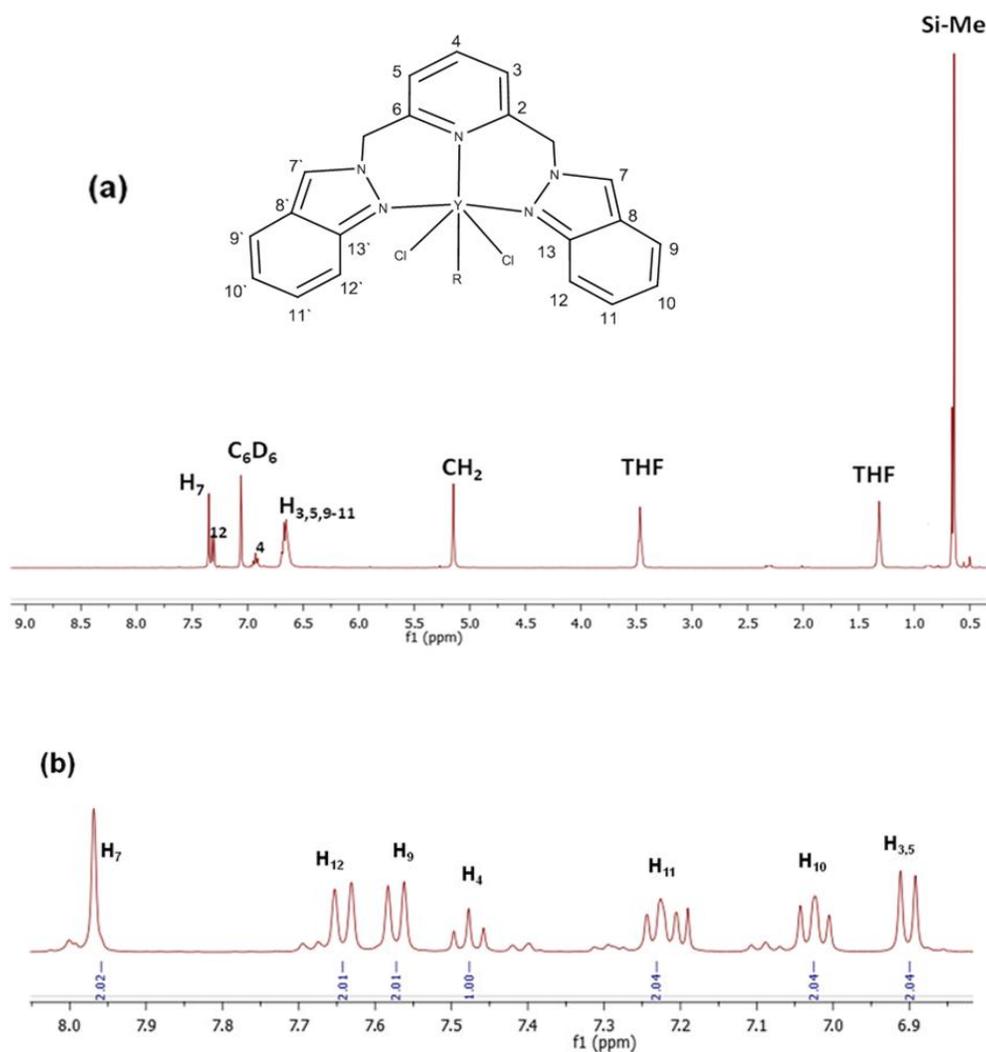


Figura 2. ^1H -NMR espectro del complejo 3 (a) y ligando L2 (b) en C_6D_6 . R = $(\text{SiMe}_3)_2$

Los protones $H_{9,11}$ de los indazoles se observan como multiplete entre 6,65 y 6,85 ppm, en el ligando estas señales son observadas como tripletes a 7,02 y 7,23 ppm para H_{10} y H_{11} , respectivamente. Los protones H_9 se aprecian como doblete a 7,58 ppm (Figura 2b). La señal singlete H_7 y doblete H_{12} de los indazoles son desplazadas hacia alto campo. Los valores en las integrales corroboran estos resultados. Los protones de los grupos metilos (CH_3) unidos al silicio aparecen como singlete a 0,91 ppm, esta señal en el precursor $YCl_2[N(SiMe_3)_2](THF)_3$ fue observada a 0,50 ppm. Similar al caso del complejo **2**, los datos obtenidos mediante estudios de espectroscopía son consistentes con la formulación propuesta. En el espectro ^{29}Si -RMN los átomos de silicio aparecen a -10,28ppm.

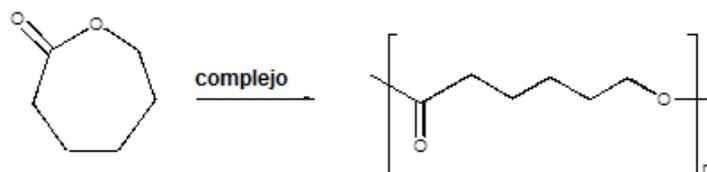
Polimerización de ϵ -caprolactona

Los complejos de itrio(III) debido a la electrofilicidad del metal y su característica de ácido de Lewis, son buenos candidatos para polimerizar ϵ -caprolactona. Los biomateriales poliméricos derivados de caprolactona y otros ésteres cíclicos presentan numerosas aplicaciones en medicina y en la industria, teniendo en cuenta estos antecedentes, decidimos estudiar el comportamiento de los complejos **1-3** en polimerización de ϵ -caprolactona. Los resultados obtenidos con los complejos se muestran en la Tabla 1.

El análisis de los datos muestra que los complejos son iniciadores rápidos para polimerizar ϵ -caprolactona a temperatura ambiente (entradas 2, 3 y 5). En la entrada 1, se observa que utilizando hidruro de calcio (CaH_2) como catalizador, la reacción de polimerización necesita más tiempo y mayor temperatura. Usando una relación monómero/catalizador de 550 (entrada 4 y 6) la distribución de pesos moleculares en el polímero permite inferir que los catalizadores generan solo una especie activa. Sin embargo, cuando la concentración de monómero se duplica, la polidispersidad se incrementa, indicando la presencia de diferentes procesos en la polimerización. La amplia distribución de los pesos moleculares, probablemente se debe a: la rápida iniciación, lenta propagación o formación de diferentes especies catalíticas (5). Los polímeros presentan M_n menores de 15.000 pueden ser catalogados de bajo peso molecular (19). En la Figura 3, se muestra el espectro 1H RMN de ϵ -caprolactona y polímero obtenido.

En el espectro (Figura 3b) no se observan señales de ϵ -caprolactona (Figura 3a), este resultado da cuenta de la conversión total de monómero a polímero. Los espectros infrarrojo están acorde con las típicas bandas características de policaprolactona; $\nu(CH_2)$ 2.949 y 2.865 cm^{-1} ; $\nu(C=O)$ 1.727 cm^{-1} ; $\nu(C-O)$ 1.293 cm^{-1} ; $\nu(OC-O)$ 1.190 cm^{-1} (10a). Aunque con los datos obtenidos no

Tabla 1. Experimentos de polimerización de ϵ -Caprolactona



Entrada	Complejo	[M]/[C] ^a	t/min.	Mw (g/mol)	PDI ^b
1	c	c	120	2,600	2.8
2	1	1100	0.5	6,300	2.6
3	2	1100	1	6,200	3.2
4	2	550	300	14,700	2.3
5	3	1100	1	8,800	2.8
6	3	550	420	4,050	1.8

Solvente: tolueno; Temperatura de reacción: 25°C. ^aRelación monómero/catalizador. ^bPolidispersidad determinada por SEC. ^c CaH_2 en exceso a 80 °C.

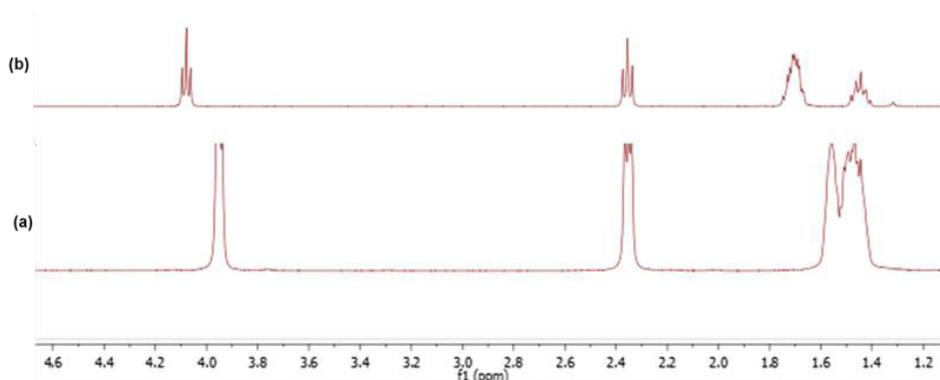
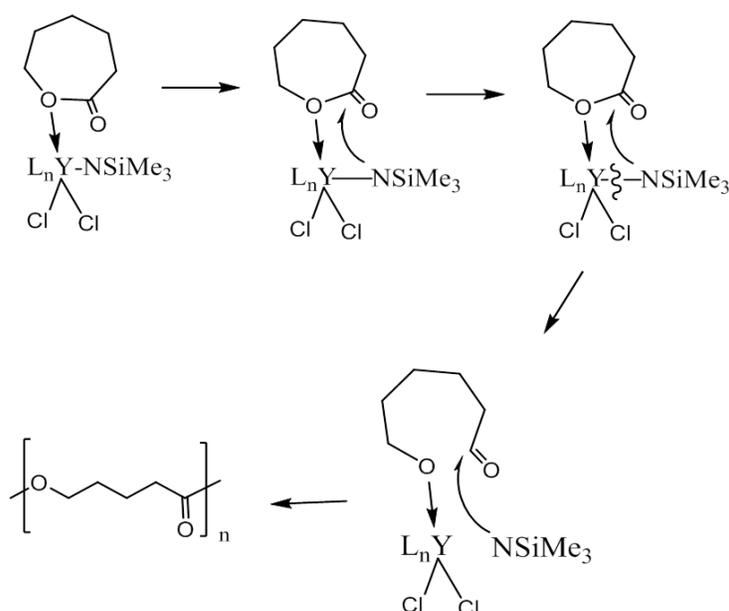


Figura 3. ^1H NMR de ϵ -caprolactona (a) y polycaprolactona (b).



Esquema 2. Probable mecanismo para polimerización de ϵ -caprolactona.

podemos detallar cada uno de los pasos que sigue la reacción, pensamos que presumiblemente el camino de reacción es el presentado en el Esquema 2. Mecanismo de coordinación-inserción.

Al observar el Esquema 2, el ciclo se inicia con la coordinación del oxígeno endocíclico de la lactona al centro metálico, esta interacción aumenta la densidad electrónica del centro itrio. En el siguiente paso hay un rompimiento del enlace Y-N que conlleva a un ataque nucleofílico del nitrógeno sobre el carbono carbonilo. La especie activa contiene un sitio de coordinación vacante en el centro metálico para que se coordine una nueva molécula del monómero y continuar el ciclo catalítico. El mecanismo plausible fue propuesto teniendo en cuenta información en la literatura (11a).

CONCLUSIÓN

Se ha sintetizado y caracterizado nuevos complejos de itrio(III) inestables al aire que contienen ligandos tridentados del tipo: 2,6-bis(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)piridina y 2,6-bis(indazol-2-ilmetil)piridina. Los complejos permiten obtener polycaprolactona a temperatura ambiente y un minuto de reacción. Por las distribuciones de los pesos moleculares observadas en los polímeros, es probable que se generen más de una especie catalítica durante la reacción de polimerización.

AGRADECIMIENTOS

Financiación: agradecemos al Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), Chile, proyectos No 1060597 y 1100286. Se agradece al Dr. Ángel Leiva (Departamento de Físicoquímica, PUC) por la colaboración en las medidas SEC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Finne A, Albertsson FA. Controlled Synthesis of Star-Shaped L-Lactide Polymers Using New Spirocyclic Tin Initiators. *Biomacromolecules*. 2002; 3: 684-690.
2. Gupta AP, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Poly lactide: A critique. *European Polymer Journal*. 2007; 43: 4053-4074.
3. Roman JS. *Revista de plásticos modernos*. 1990, 413: 689.
4. Kowalski A, Libiszowski J, Biela T, Cypryk M, Duda A, Penczek S. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. Polymerization of epsilon-caprolactone and L,L-lactide co-initiated with primary amines. *Macromolecules*. 2005; 38: 8170.
5. Kuo PC, Chang C, Yi W, Lee H, Huang J. Synthesis and characterization of lithium and yttrium complexes containing tridentate pyrrolyl ligands. Single-crystal X-ray structures of $\{\text{Li}[\text{C}_4\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-2,5]\}_2$ (1) and $\{\text{C}_4\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2-2,5\}\text{YCl}_2(\mu\text{-Cl}) \cdot \text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (2) and ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. *J. Organomet. Chem*. 2005; 690: 4168-4174.
6. Platel RH, Hodgson LM, Williams CK. Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization. *Polym. Rev.* 2008; 48: 11-63.
7. Dechy-Cabaret BO, Martin-Vaca D, Bourissou D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. *Chem. Rev.* 2004; 104: 6147-6176.
8. Wu J, Yu T, Chen C, Lin CC. Recent Developments in Main Group Metal Complexes Catalyzed/Initiated Polymerization of Lactides and Related Cyclic Esters. *Coord. Chem. Rev.* 2006; 250: 602-626.
9. Mazzeo M, Lamberti M, D'Auria I, Milione S, Peters JC, Pellecchia C. Phosphido-diphosphine pincer group 3 complexes as efficient initiators for lactide polymerization *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2010; 48: 1374-1382.
10. Sánchez-Barba LF, Hughes DL, Humphrey SM, Bochmann M. Synthesis and Structures of New Mixed-Metal Lanthanide/Magnesium Allyl Complexes. *Organometallics*. 2005; 24: 5329-5334.
11. Liu X, Shang X, Tang T, Hu N, Pei F, Cui D, Chen X, Jing X. Achiral Lanthanide Alkyl Complexes Bearing N,O Multidentate Ligands. Synthesis and Catalysis of Highly Heteroselective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide *Organometallics*. 2007; 26: 2747-2757.
12. Xue M, Jiao R, Zhang Y, Yao Y, Shen Q. Syntheses and Structures of Tris- β -Diketiminato Lanthanide Complexes and Their High Activity for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and L-Lactide. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2009; 27: 4110-4118.
13. Otero A, Fernández-Baeza J, Antiñolo A, Lara-Sánchez A, Martínez-Caballero E, Tejada J, Sánchez-Barba LF, Alonso-Moreno C, López-Solera I. Scandium and Yttrium Complexes Supported by NNCp Heteroscorpionate Ligands: Synthesis, Structure, and Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Organometallics*. 2008; 27: 976-983.
14. Westmoreland I, Arnold J. Phenoxytriamine complexes of yttrium: synthesis, structure and use in the polymerization of lactide and ϵ -caprolactone. *Dalton Trans*. 2006; 4155-4163.
15. Robert D, Kondracka M, Okuda J. Cationic rare-earth metal bis(tetrahydridoborato) complexes: direct synthesis, structure and ring-opening polymerisation activity toward cyclic esters. *Dalton Trans*. 2008; 2667-2669.
16. Bonnet F, Cowley AR, Mountford P. Lanthanide Borohydride Complexes Supported by Diaminobis(phenoxide) Ligands for the Polymerization of ϵ -Caprolactone and L- and rac-Lactide. *Inorg. Chem*. 2005; 44: 9046-9055.
17. D'Auria I, Mazzeo M, Pappalardo D, Lamberti M, Pellecchia C. Ring-opening polymerization of cyclic esters promoted by phosphido-diphosphine pincer group 3 complexes. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem*. 2011; 49: 403-413.

18. Hurtado J, Ibañez A, Rojas R, Valderrama M. Palladium(II) complexes bearing the new pincer ligand 3,5-bis(indazol-2-ylmethyl)toluene; synthesis and catalytic properties. *Inorg. Chem. Commun.* 2010; 13: 1025-1028.
19. Hultsch KC, Spaniol TP, Okuda J. Chiral Lanthanocene Derivatives Containing Two Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligands: Heterobimetallic Structure and Lactone Polymerization Activity. *Organometallics.* 1997; 16: 4845-4856.
20. Hurtado J, Mac-Leod Carey D, Muñoz-Castro A, Arratia-Pérez R, Quijada R, Wu G, Rojas R, Valderrama M. Chromium(III) complexes with terdentate 2,6-bis(azolylmethyl)pyridine ligands: Synthesis, structures and ethylene polymerization behavior. *J. Organomet. Chem.* 2009; 694: 2636-2641.