

## COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON 1-HEXENO MEDIANTE COMPLEJOS $TpTiCl_2(OR)$

ARQUÍMEDES KARAM<sup>1\*</sup>, CARMEN ALBANO<sup>1,2</sup>, EMILIO CASAS<sup>1</sup>, ANTONIO DÍAZ-BARRIOS<sup>1</sup>, YANIXIA SÁNCHEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química,  
Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

<sup>2</sup>Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.  
email: akaram@ivic.ve

Recibido: julio de 2008

Recibido en forma final revisado: julio de 2009

### RESUMEN

Los complejos  $TpTiCl_2(OR)$  ( $Tp$  = Hidrotris(pirazolil)borato;  $R$  = Et, *i*-Pr, *n*-Bu) fueron evaluados en la copolimerización de etileno con 1-hexeno. La activación de estos complejos con polimetilaluminoxano (P-MAO) mostró un buen desempeño catalítico para la producción de copolímeros; sin embargo, la inclusión del comonómero afectó negativamente la actividad catalítica respecto a la obtenida en la homopolimerización. Estos sistemas fueron capaces de producir polietilenos con un porcentaje de incorporación molar de 1-hexeno máximo del 6%.

*Palabras clave:* Tris-(pirazolil)borato, Alcóxido, Copolimerización, Etileno, 1-Hexeno.

### COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH 1-HEXENE BY $TpTiCl_2(OR)$ COMPLEXES

#### ABSTRACT

The  $TpTiCl_2(OR)$  ( $Tp$  = Hydrotris (pyrazolyl) borate;  $R$  = Et, *i*-Pr, *n*-Bu) complexes were evaluated according to their efficiency towards the copolymerization of ethylene with 1-hexene. A good precatalyst response to copolymerization was observed when they were activated with P-MAO. However, the catalytic activity was negatively affected with regard to homopolymerization. Polyethylenes with a maximum of 6 mol-% of  $\alpha$ -olefin incorporation were obtained by this catalytic system.

*Keywords:* Hydrotris (pyrazolyl) borate, Alcoxy group, Copolymerization, Ethylene, 1-Hexene.

#### INTRODUCCIÓN

Hoy en día, el etileno puede ser polimerizado mediante diferentes vías, controlando los parámetros de polimerización tales como: temperatura, concentración de monómero, presión de hidrógeno (polimerización en estado no-estacionario), etc. (Ahn *et al.* 1998). Esto con el objeto de producir polietilenos con propiedades y estructuras moleculares específicas, como por ejemplo: (a) el tipo, cantidad y distribución de comonómero(s) y ramificaciones, (b) los rangos de pesos moleculares (Mw) y distribución de pesos moleculares (DPM), etc. (Knuuttila *et al.* 2004).

Por otro lado, el tipo de catalizador empleado tiene un papel importante en las propiedades finales del polímero. En este sentido, numerosas investigaciones han sido desarrolladas

en la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas mayores a partir de catalizadores metalocénicos con diferentes estructuras, enfocados sobre todo en la naturaleza del sitio único y en su capacidad de incorporar  $\alpha$ -olefinas más largas y voluminosas (Brintzinger *et al.* 1995). Actualmente, el descubrimiento de nuevas alternativas tales como la utilización de catalizadores no-metalocénicos ha sido objeto de considerables investigaciones con el fin de obtener sistemas tan competitivos como los compuestos metalocénicos. En este contexto, nuevos precursores catalíticos basados en ligandos tris (pirazolil)borato han sido sintetizados y evaluados como catalizadores en la copolimerización de olefinas (Ittel *et al.* 2000; Santi *et al.* 2005; Gil & Casagrande, 2004; Minchue & Jordan, 2003, 2004; Kunrath *et al.* 2003; Murtoza *et al.* 2002; Gil *et al.* 2001; Furlan *et al.* 2000; Nakazawa *et al.* 1998).

En trabajos recientes en nuestro laboratorio se ha estudiado el efecto del grupo alcóxido del tris(pirazolil)borato de titanio en la polimerización de etileno (Karam *et al.* 2001, 2005a) y estireno (Karam *et al.* 2005b).

En particular, los complejos  $TpTiCl_2(OR)$  (figura 1) han mostrado una notable productividad hacia la polimerización de etileno cuando han sido activados con P-MAO, produciendo polietilenos lineales con ultra alto peso molecular. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el comportamiento de los complejos  $TpTiCl_2(OR)$  hacia la polimerización de etileno en presencia de 1-hexeno con el fin de modificar las propiedades físicas de los polietilenos resultantes.

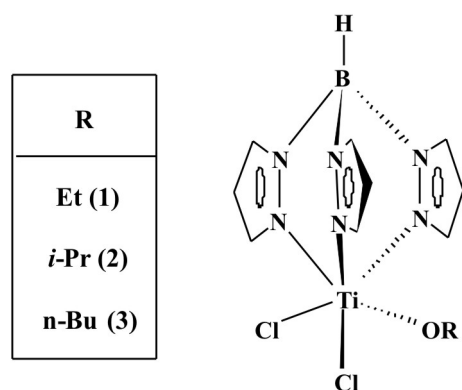


Figura 1. Complejos  $TpTiCl_2(OR)$ .

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todas las reacciones y manipulaciones fueron realizadas bajo atmósfera de argón, utilizando las técnicas de schlenk y caja seca. El tolueno fue secado sobre sodio/benzofenona y destilado bajo nitrógeno. El etileno suministrado por BOC Gases fue pasado a través de columnas rellenas con tamiz molecular de 4-Å y catalizador BASF antes de su uso. Los precatalizadores alcóxidos ( $TpTiCl_2(OR)$ ) fueron sintetizados a partir de métodos reportados en la literatura (Ipaktschi & Sulzbach, 1992). El P-MAO fabricado por Akzo Corp fue usado como cocatalizador.

### Copolimerización de etileno con 1-hexeno

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en un reactor Buchi con un vaso de vidrio de 500 mL, termostatzado, usando tolueno como disolvente. Las condiciones de polimerización (25 °C, Al/Ti: 200, t: 30 min. y 600 rpm) fueron seleccionadas en base a los resultados obtenidos en estudios previos (Gil *et al.* 2001; Karam *et al.* 2005a) en la copolimerización de etileno/1-hexeno y la homopolimerización de etileno. Los ensayos fueron realizados por triplicado con el fin de comprobar la reproducibilidad de estos sistemas.

El reactor fue cargado con 80 mL de una solución de MAO en tolueno (Al/Ti: 200), y con diferentes concentraciones de 1-hexeno (0,3 , 0,4 y 0,5 M) según fue el caso. Después de 10 min bajo agitación, fue añadida una solución del precatalizador (1mg) en tolueno (20 mL). La polimerización fue iniciada por la inyección del etileno a una presión constante (1 bar), la cual fue mantenida durante 30 min. La reacción fue detenida por la adición de una solución de ácido clorhídrico en metanol al 1%. El polímero fue lavado sucesivas veces con una solución de agua destilada y etanol durante 12 horas. Después el polímero fue secado bajo vacío hasta obtener un peso constante.

### Caracterización de los polietilenos

Los polímeros fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR) a partir de películas moldeadas por compresión a 190 °C por 5 min. Los espectros de FTIR fueron obtenidos mediante un espectrómetro NICOLET Magna-IR 560 E.S.P. con una resolución de 2  $cm^{-1}$  después de 16 barridos.

Las muestras fueron caracterizadas por resonancia magnética nuclear RMN  $^{13}C$  usando un espectrómetro JEOL 270, empleando los siguientes parámetros: 67.93 MHz, 100 °C, 6.88 segundos (tiempo de adquisición), y 1 segundo para el retardo. El contenido de 1-hexeno fue calculado de acuerdo al método de la norma ASTM X70-8605-2 (De Pooter *et al.* 1991).

Los pesos moleculares fueron medidos en un cromatógrafo de permeación de geles (GPC) de alta temperatura, usando TCB como fase móvil con 0.2 % v/v de IRGANOX® a 135 °C. Los resultados fueron analizados a partir de una curva de calibración universal construida con estándares de poliestireno. En los casos donde el polímero no fue soluble en TCB, los pesos moleculares viscosimétricos promedio (Mv) fueron obtenidos por el método de un solo punto usando la correlación Schulz-Blaschke (Brandrup & Immergut, 1975).

Las propiedades térmicas fueron analizadas en un calorímetro Mettler Toledo, DSC822e calibrado con indio. Las muestras fueron pesadas (5-10 mg), selladas en cápsulas de aluminio y sometidas al siguiente protocolo: fueron calentadas desde 25 hasta 170 °C a 10 °C/min., luego fueron mantenidas isotérmicamente a 170 °C durante 5 min. Posteriormente, fueron enfriadas a 10 °C/min. desde esta temperatura hasta 25 °C. Finalmente, éstas fueron calentadas nuevamente desde 25 °C hasta 170 °C a 10 °C/min. A partir de los termogramas obtenidos fueron calculadas la temperatura de fusión pico ( $T_p$ ) y la entalpía de fusión experimental ( $\Delta H_{muestra}$ ). La cristalinidad ( $X_c$ ) fue estimada a par-

tir de la ecuación  $(\Delta H_{muestra} / \Delta H_{teórico}) * 100$ , siendo el  $\Delta H_{teórico}$  la entalpía de fusión de un polietileno 100 % cristalino (290 J/g) (Fatuo, 1993).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Copolimerización de etileno con 1-hexeno

La copolimerización de etileno con 1-hexeno, empleando el sistema (1)/MAO, fue llevada a cabo variando la concentración de comonómero con el fin de estudiar la influencia de éste sobre la productividad de polímero y las características del copolímero. En la tabla 1 se presentan las actividades catalíticas del sistema (1)/MAO. Dichos valores fueron obtenidos por triplicado con un error menor al 3% para los ensayos 1-4. Estos valores permiten inferir que la actividad catalítica se incrementa ligeramente con la concentración de comonómero (ensayos 1-4), obteniéndose la mayor productividad para una concentración de 0.5 M.

Comparando los diferentes grupos alcóxidos (ensayos 4, 6 y 8; con errores menores al 8%), se observó que la actividad catalítica mostró la siguiente tendencia:  $\text{TpTiCl}_2(\text{OEt}) : \text{TpTiCl}_2(\text{Oi-Pr}) > \text{TpTiCl}_2(\text{On-Bu})$ . Este comportamiento se encuentra en concordancia con un trabajo previo realizado en nuestro laboratorio (Karam *et al.* 2005a), donde el sistema (1)/MAO también mostró la actividad más alta (ensayo 4). De acuerdo a la literatura, este comportamiento es el resultado de la selectividad del precatalizador hacia la inserción de uno de los dos monómeros que compiten en cada tipo de enlace metal-alquilo, el cual se ha expresado por medio de sus parámetros de copolimerización  $r_1$  y  $r_2$  como una función de la accesibilidad de los monómeros al centro metálico (Ittel *et al.* 2000; Odian, 2004). Aunque los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  no fueron calculados

en este estudio debido a limitaciones experimentales, es posible inferir que existe una fuerte tendencia de este precatalizador a promover preferencialmente la polimerización de etileno o secuencias largas de etileno. Esto está en concordancia con los estudios de Casagrande y colaboradores (Gil *et al.* 2001), donde un sistema catalítico similar ( $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ ) mostró parámetros de copolimerización ( $r_1 * r_2$ ) en torno a 2,90; lo cual es un indicativo de este tipo de incorporación de comonómero.

También se observó que, para todos los complejos alcóxidos, la incorporación de 1-hexeno produjo una alta actividad catalítica, sin embargo, esta actividad fue inferior a la obtenida en la homopolimerización (ensayos 1 vs 4, 5 vs 6 y 7 vs 8, respectivamente). Este comportamiento se debe a que la velocidad de polimerización disminuye como consecuencia del efecto estérico del comonómero sobre el crecimiento de las cadenas poliméricas. Además, se ha demostrado que la inserción del comonómero afecta a la velocidad de propagación, lo cual puede ser considerado como el paso controlador de la reacción, prevaleciendo sobre eventuales efectos de difusión (Gil *et al.* 2001). Adicionalmente se observó que para el  $\text{TpTiCl}_2(\text{OEt})$ , la productividad del catalizador disminuye con el contenido de 1-hexeno, como consecuencia del efecto de la inserción del comonómero a la cadena sobre la velocidad de propagación.

### Caracterización de los polietilenos

Los espectros de FTIR de los copolímeros obtenidos mostraron las bandas de polietileno características en 2950-2800  $\text{cm}^{-1}$ , 1465-1368  $\text{cm}^{-1}$  y 720  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, no fue posible identificar la presencia de los grupos metilo atribuidos a las ramificaciones que son generadas por incorporación de 1-hexeno debido a que la banda en 1378  $\text{cm}^{-1}$  (grupos  $\text{CH}_3$ )

**Tabla 1.** Copolimerización de etileno con 1-hexeno a partir de los sistemas  $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})/\text{MAO}$ .

Ensayo	Precatalizador	[1-Hexeno] (M) <sup>a</sup>	Actividad (g/mmol.h.bar)
1	TpTiCl <sub>2</sub> (OEt) (1)	0	28806 *
2		0,3	1929
3		0,4	2136
4		0,5	2358
5	TpTiCl <sub>2</sub> (Oi-Pr) (2)	0	15501 *
6		0,5	2290
7	TpTiCl <sub>2</sub> (On-Bu) (3)	0	15864 *
8		0,5	1042

Condiciones: Solvente: Tolueno (100 ml),  $m_{\text{cat}} = 1$  mg, Al/Ti= 200, P= 1 bar, T= 25 °C, t= 0,5 h., RPM= 600.

<sup>a</sup> Concentración Molar [mol/L].

\* Referencia (Karam *et al.* 2005a).

se superpone con la banda concerniente a los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) en  $1368\text{ cm}^{-1}$ . Además, no fueron observadas las bandas de absorción entre  $850$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica la ausencia de grupos de vinilo ( $\text{RCH}=\text{CHR}'$ ,  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ ) en las terminaciones de cadena.

La presencia de 1-hexeno en el copolímero fue analizada por RMN de  $^{13}\text{C}$ . La figura 2 muestra el espectro de un copolímero sintetizado por el complejo  $\text{TpTiCl}_2(\text{OEt})$ , el cual es un espectro representativo de los obtenidos para los diferentes complejos  $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})$ . Como puede observarse, este espectro muestra las señales características de un copolímero etileno/1-hexeno, en concordancia con el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  descrito en el método de la norma ASTM X70-8605-2 (De Pooter *et al.* 1991). Los cálculos de los contenidos de comonómero mostraron que el contenido de 1-hexeno tiende a aumentar con la concentración comonómero (tabla 2) con un máximo del 6,1 % para el complejo (1) y un mínimo de 1,2 % para el complejo (2). Estos resultados se asemejan con los resultados de Casagrande y colaboradores (Karam *et al.* 2001), quienes encontraron que el complejo con mayor impedimento estérico ( $\text{TpMs-TiCl}_3$ ), evidenció el menor porcentaje de incorporación de 1-hexeno.

Por otra parte, los polietilenos obtenidos a partir de los sistemas  $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$ )/MAO/1-hexeno, no mostraron fluidez cuando fueron sometidos a la prueba estándar ASTM D1238-79. Este comportamiento fue atribui-

do a los altos pesos moleculares de los productos obtenidos (entre  $6,2 \cdot 10^5$  a  $18,7 \cdot 10^5\text{ g/mol}$ ).

Como se observa en la tabla 2, el peso molecular ( $M_w$ ) disminuye a medida que la concentración de 1-hexeno aumenta (precatalizador 1). Además, estos polietilenos obtenidos, mostraron una amplia distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ), lo cual sugiere que durante el proceso catalítico hubo más de una especie activa. Cabe resaltar que Nakazawa, (1998); Minchue & Jordan, (2003, 2004); Murtuza *et al.* (2002) y Karam *et al.* (2005a), han reportado un comportamiento similar.

Las propiedades térmicas de los polietilenos (tabla 2), revelaron temperaturas de fusión que variaron entre  $126$  y  $137\text{ }^\circ\text{C}$  y cristalinidades entre  $47$  y  $49\%$ . Comparando con la homopolimerización, se observó en todos los casos que las temperaturas de fusión mostraron una importante disminución (alrededor de unos  $8\text{ }^\circ\text{C}$ ) para la mayor concentración de 1-hexeno ( $0,5\text{ M}$ ). Este comportamiento podría ser atribuido al efecto de la incorporación de 1-hexeno en la cadena de polietileno, el cual obstaculiza el crecimiento del espesor lamelar durante la cristalización, formándose cristales más delgados que en el caso del homopolímero, trayendo como consecuencia un descenso en su temperatura de fusión. Adicionalmente, no se observaron variaciones significativas de las propiedades térmicas respecto a la variación de los grupos alcóxidos. En cuanto a la cristalinidad, los polímeros obtenidos con los diferentes complejos,

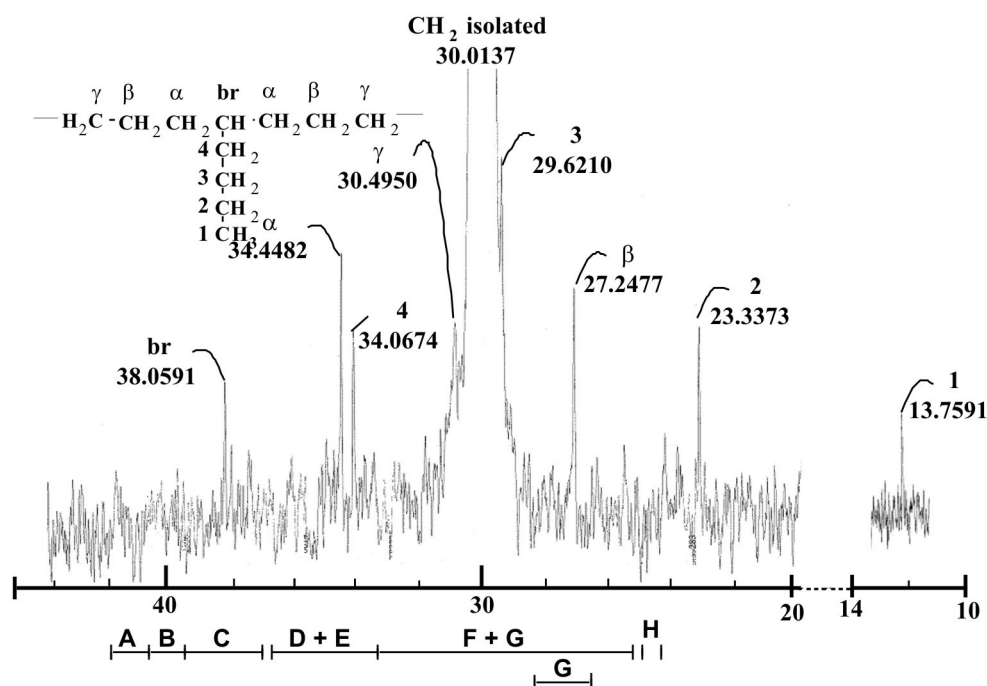


Figura 2. RMN  $^{13}\text{C}$  del copolímero obtenido a partir del complejo  $\text{TpTiCl}_2\text{OEt}$  ( $[1\text{-Hex}] = 0.5$ ).

**Tabla 2.** Propiedades físicas de los polietilenos obtenidos a partir del sistema  $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})/\text{MAO}/1\text{-hexeno}$ .

Precatalizador	[1-Hexeno] (M)	$\text{C}_6^{\text{a)}$ (mol-%)	$\text{M}_w^{\text{b)}$ x 10 <sup>5</sup> (g/mol)	$\text{M}_w/\text{M}_n$	$T_f$ (°C)	$\Delta\text{Hf}$ (J/g)	$\text{X}_c^{\text{c)}$ (%)
TpTiCl <sub>2</sub> (OEt) (1)	0	-	23,3 *	-	134,7	28806 *	49
	0,3	3,3	18,7	28	130,2	1929	48
	0,4	2,2	14,8	27	130,7	2136	47
	0,5	6,1	10,4	25	126,8	2358	49
TpTiCl <sub>2</sub> (Oi-Pr) (2)	0	-	34,8 *	-	136,1	15501 *	47
	0,5	1,2	6,2	21	128,8	2290	47
TpTiCl <sub>2</sub> (On-Bu) (3)	0	-	25,6 *	-	137,0	15864 *	46
	0,5	3,4	16,4	33	129,5	1042	47

a) Determinado por RMN <sup>13</sup>C.

b) Determinado por GPC.

c) Cristalinidad determinada por DSC.

\* M<sub>v</sub> determinado por Viscosimetría Capilar (Tipo Ubbelohde).

no presentaron cambios apreciables en comparación con el homopolímero. Es importante señalar que las diferencias observadas en el peso molecular no afectaron significativamente la cristalinidad de las muestras. Sin embargo, para el caso de la temperatura de fusión respecto al rango de contenido de comonomero obtenido en los copolímeros, tiene una mayor influencia el peso molecular que la diferencia en el contenido de 1-hexeno.

Es de señalar que los termogramas (obtenidos en el DSC) de los copolímeros etileno/1-hexeno no mostraron un segundo pico de fusión, lo que sugiere que no está presente una mezcla de homopolímero y copolímero. Además, las concentraciones empleadas de 1-hexeno (0,3-0,5 M) son lo suficientemente bajas, como para solamente modificar por inserción en la cadena principal de polietileno, el peso molecular y sus ramificaciones.

## CONCLUSIONES

Los complejos  $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})$  son capaces de promover la copolimerización del etileno con 1-hexeno, evidenciando que el balance de los efectos estéricos y electrónicos de los ligandos alcóxidos juega un rol importante en el comportamiento catalítico.

Los sistemas evaluados permitieron obtener altas actividades catalíticas, sin embargo, se evidenció un efecto negativo del comonomero en comparación con la homopolimerización, puesto que la inclusión de 1-hexeno disminuyó la productividad.

Los polietilenos resultantes mostraron una incorporación de comonomero entre el 2-6 %. La inserción del comonomero produjo una disminución de la temperatura de fusión

y del peso molecular en comparación con las propiedades obtenidas para los homopolímeros.

## AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC y al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología FONACIT, por el financiamiento otorgado a los proyectos S1-2000000519 y F-2000001365.

## REFERENCIAS

- AHN, T. O., HONG, S. C., KIM, J. H., LEE, D. (1998). Control of Molecular weight distribution in propylene polymerization with Ziegler-Natta. *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 2213-2220.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. (1975). (Ed.), *Polymer Handbook*, 2nd ed; John Wiley & Sons, New York, V-14.
- BRINTZINGER, H. H., FISHER, D., MÜLHAUPT, R., RIEGER, B., WAYMOUTH, R. M. (1995). Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1143-1170.
- DE POOTER, M., SMITH, P. B., DOHRER, K. K., BENNETT, K. F., MEADOWS, M. D., SMITH, C. G., SCHOUWENAARS, H. P., GEERARDS, R. A. (1991). Determination of the composition of common linear low density Polyethylene copolymers by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 399-408.
- FATUO, J. G. (1993). Morphology and Crystallization in Polyolefins, Eds, C. VASILE and R. B. SEYMOUR, *Handbook of Polyolefins*, Marcel Dekker, Chapter 8.

- FURLAN, L. G., GIL, M. P., CASAGRANDE, JR., O. L. (2000). Highly active Zirconium (IV) catalyst containing sterically hindered hydridotris(pyrazolyl)borate ligand for the Polymerization of Ethylene. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 1054-1057.
- GIL, M. P., DOS SANTOS, J. H. Z., CASAGRANDE, JR., O. L. (2001). Copolymerization of Ethylene with 1-hexene using Sterically Hindered tris(pyrazolyl)borate Titanium (IV) Compounds. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 319-324.
- GIL, M. P. & CASAGRANDE, JR., O. L. (2004). Titanium and Zirconium Complexes containing sterically hindered hydrotis(pyrazolyl)borate ligands: Synthesis, structural Characterization, and ethylene polymerization studies. *J. Organomet. Chem.* 689, 286-292.
- IPAKTSCHI, J., SULZBACH, W. (1992). Darstellung und Reaktionen von Alkyl-Hydridotrispyrazolylborat-Komplexen des Titans. *J. Organomet. Chem.* 426, 59-70.
- ITTEL, S. D., JOHNSON, L. K., BROOKHART, M. (2000). Late-Metal Catalysts for ethylene Homo and Copolymerization. *Chem. Rev.* 100, 1169-1203.
- KARAM, A., CASAS, E., CATARÍ, E., PEKERAR, S., ALBORNOZ, A., MÉNDEZ, B. (2005a). Effect of the alkoxyl ligands on Ethylene Polymerization by  $TpTiCl_2(OR)$  complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 238, 233-240.
- KARAM, A., JIMENO, M., LEZAMA, J., CATARÍ, E., FIGUEROA, A., ROJAS DE GASCUE, B. (2001). Ethylene Polymerization by  $TpRTi(OCH_3)_3-nCl_n$  Complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176, 65-72.
- KARAM, A., PASTRAN, J., CASAS, E., MÉNDEZ, B. (2005b). Styrene Polymerization by  $TpTiCl_2(OR)$  Precatalyst. *Polymer Bulletin.* 55, 11-17.
- KNUUTTILA, H., LEHTINEN, A., NUMMILA-PAKARINEN, A. (2004). Metallocene catalyst mixtures. *Adv. Polym. Sci.* 169, 13-27.
- KUNRATH, F. A., DE SOUZA, R. F., CASAGRANDE, JR, O. L., BROOKS, N. R., YOUNG, JR. V. G. (2003). Highly Selective Nickel Ethylene Oligomerization Catalyst Based on Sterically Hindered tris(pyrazolyl)borate Ligands. *Organometallics.* 22, 4739-4743.
- MINCHUE, K. & JORDAN, R. F. (2003). Comparison of olefin Polymerization behavior of Catalysts generated by MAO activation of  $Ti^{III}$  and  $Ti^{IV}$  Tris(pyrazolyl)borate complexes. *Macromolecules.* 36, 9707-9709.
- MINCHUE, K. & JORDAN, R. F. (2004). Synthesis, Structures and olefin Polymerization: Behavior of Sterically crowded tris(pyrazolyl)borate, Zirconium and Hafnium complexes. *Organometallics* 23, 460-470.
- MURTUZA, S., CASAGRANDE, JR., O., JORDAN, R.F. (2002). Ethylene Polymerization Behavior of Tris(pyrazolyl)borate Titanium (IV) Complex. *Organometallics.* 21, 1882-1890.
- NAKAZAWA, H., IKAI, S., IMAOKA, K., KAI, Y., YANO, T. (1998). Polymerization of olefins with Titanium and Zirconium complexes containing hydrotis(pyrazolyl)borate or hydrotis(3,5-dimethylpyrazolyl)borate. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 132, 33-41.
- ODIAN, G. (2004). Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, 4th Edition, Chapter 8.
- SANTI, R., ROMANO, A. M., SOMMAZZI, A., GRANDE, M., BIANCHINI, C., MANTOVANI, G. (2005). Catalytic Polymerization of ethylene with tris(pyrazolyl)borate complexes of late transition metals. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 229, 191-197.