

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DE PROPENO UTILIZANDO
DIFERENTES CATALIZADORES METALOCENOS**

**JUAN LUIS GUEVARA^{1*}, RAUL QUIJADA¹, PILAR SAAVEDRA¹,
HUMBERTO PALZA¹ Y GRISELDA B. GALLAND².**

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas,
Universidad de Chile, Casilla 2777 y Centro para la Investigación Multidisciplinaria
Avanzada en Ciencias de los Materiales. Santiago, Chile

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves
9500-91501-970 Porto Alegre-RS-Brasil.

(Recibido: Noviembre 19, 2001 - Aceptado: Diciembre 26, 2001)

RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio de la polimerización de propeno utilizando los catalizadores metallocenos: dicloruro de etilenbisindenil circonio IV racémico, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I); dicloruro de etilenbis(2-metil-indenil) circonio IV racémico, $\text{rac-Et(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (II); dicloruro de dimetilsililbisindenil circonio IV racémico, $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (III) y dicloruro de difenilmetilindeno ciclopentadienil 9-fluorenil circonio IV, $\text{Ph}_2\text{C(Flu)(Cp)ZrCl}_2$ (IV) en presencia de metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador. Las polimerizaciones fueron realizadas a diferentes condiciones de temperatura, concentración de catalizador, razón molar cocatalizador/catalizador y concentración de monómero. Este estudio fue elaborado con la ayuda de un modelo estadístico de planeamiento experimental. Se observó que tanto el tipo de catalizador, como las condiciones de reacción estudiadas tienen una influencia en la actividad catalítica y en las propiedades de los polímeros obtenidos. Valores elevados de actividad fueron encontrados con los catalizadores I y III a una temperatura de polimerización de 70 C. Con el catalizador III se obtuvieron los polipropilenos de mayor isotacticidad. El catalizador IV produjo polímeros sindiotácticos.

PALABRAS CLAVES: *Catalizador metalloceno, polimerización, polipropileno, tacticidad*

ABSTRACT

The present study reports the propylene polymerization using four different metallocene catalysts: $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I); $\text{rac-Et(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (II); $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (III) and $\text{Ph}_2\text{C(Flu)(Cp)ZrCl}_2$ (IV) in the presence of Metilaluminoxane (MAO) as cocatalyst. The polymerization carried out using different conditions of temperature, catalyst concentration, cocatalyst/catalyst ration and monomer concentration. The study was made with the aid of a statistical model of experimental planning. It was observed that the type of catalyst, and the experimental conditions of reaction have a significative influence in the catalytic activity and the properties of polymers obtained. Elevated values of activity were found at temperature of 70 C with catalysts I and III. Catalyst III produced polypropylenes with highest isotacticity. With catalyst IV were obtained syndiotactics polymers.

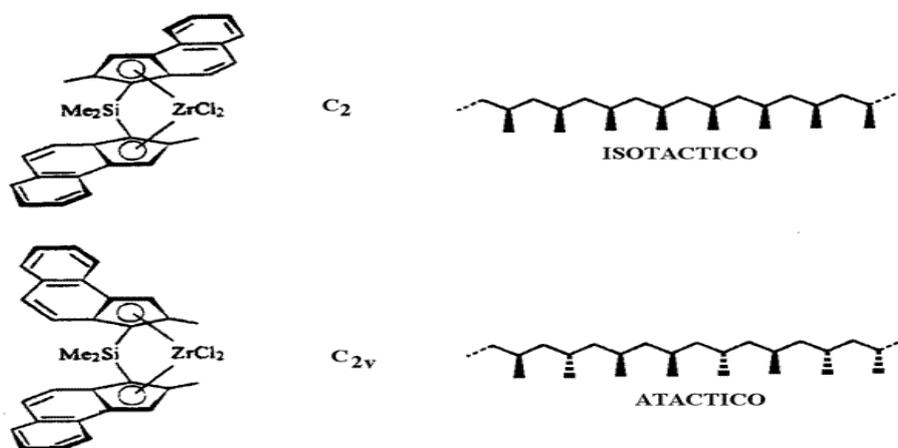
KEYWORDS: Metallocene catalyst, polymerization, polypropylene, tacticity.

INTRODUCCION

Desde que Karl Ziegler en el Instituto Max Plank-Mülheim descubriera, en la década de los 50, que era posible polimerizar etileno en condiciones moderadas de temperatura y presión, utilizando tetracloruro de titanio activado con cloruro de alquilaluminio y que posteriormente Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, empleando este sistema lograra polimerizar propeno obteniendo un producto semicristalino, el cual era una mezcla de polipropileno atáctico e isotáctico, se ha impulsado una creciente y sostenida investigación tanto en el ámbito académico como industrial, en el campo de la polimerización de olefinas utilizando metales de transición. En reconocimiento a sus investigaciones y al aporte realizado en el área de las macromoléculas, Ziegler y Natta recibieron el Premio Nobel de Química en el año 1963.

El interés por desarrollar sistemas catalíticos capaces de polimerizar estereoregularmente olefinas proquirales, surge del hecho que la estructura y propiedades que posea el polímero (conformación y configuración de la cadena, estructura cristalina, propiedades mecánicas) depende de su tacticidad ^{1,2,3}. Dentro de las olefinas proquirales más estudiadas se encuentra el propeno. Se ha encontrado, que con los catalizadores metallocenos es posible alcanzar diferentes estructuras (isotácticas, sindiotácticas, hemiisotácticas, estereobloques) con una pureza que no puede ser obtenida con ningún otro catalizador.

Los metallocenos son conocidos desde mucho tiempo, siendo el ferroceno el más famoso. Los típicamente utilizados en la polimerización de olefinas, consisten en metales de transición del grupo IVB (Ti, Zr y Hf) unidos, generalmente, a anillos aromáticos del tipo Ciclopentadienilos, Indenilos o Fluorenilos a través de enlaces π y a otros dos ligandos tales como cloruros o metilos mediante enlaces σ . La introducción de sustituyentes en ciertas posiciones de los anillos y/o puentes entre estos últimos modifica, las condiciones electrónicas, estéricas y de simetría en la molécula. Todos estos cambios tienen un efecto tanto en la reactividad como en la estereoselectividad del catalizador ^{4,5}. En la [Fig. 1](#), se muestran algunos ejemplos de los metallocenos más utilizados en polimerización de olefinas y su efecto en la estereoregularidad del polipropileno formado.



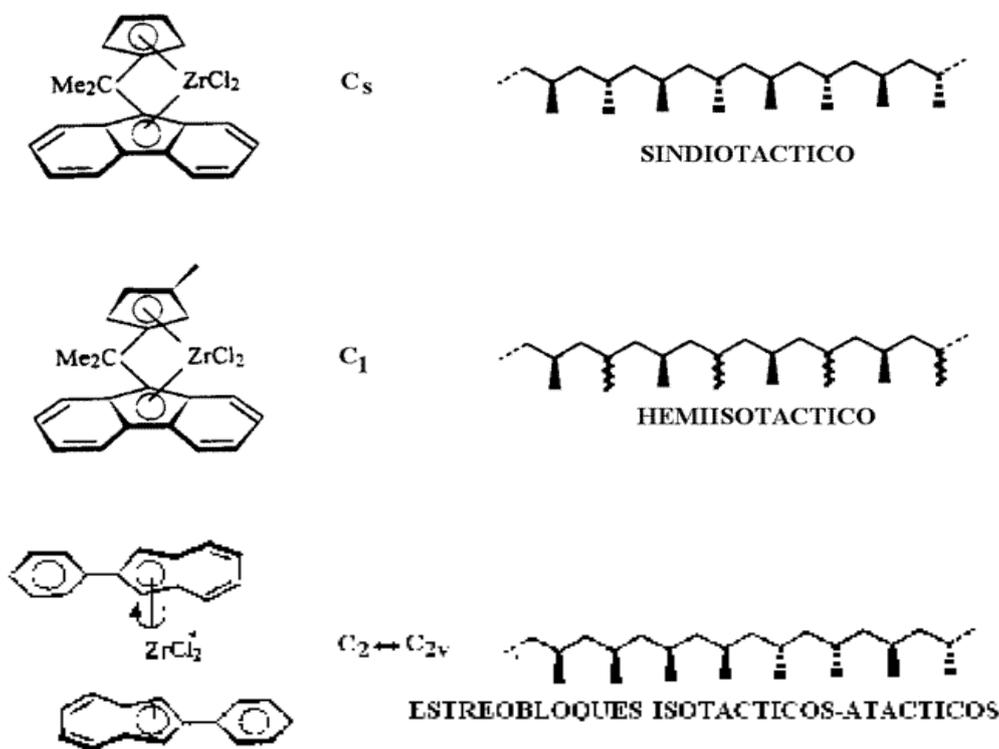


FIG. 1. Tipos de Metalocenos y la microestructura del polímero formado

A pesar del conocimiento de estos compuestos, no fue hasta 1977 que ellos adquirieron una real importancia en la polimerización de olefinas, cuando Kaminsky y Sinn descubrieron que la hidrólisis controlada de trimetilaluminio produce un ácido de Lewis denominado Metilaluminoxano, el cual en presencia del metaloceno genera un sistema catalítico 10 a 100 veces más activo que los sistemas tradicionales Ziegler-Natta⁶⁾. Es aceptado que la especie activa en la reacción es el catión del metaloceno. El MAO tiene la función de alquilar y posteriormente abstraer un átomo de cloro del metaloceno generando de esta forma el catión, el cual, es estabilizado por el anión del MAO^{1,2,7)}. La inserción de α -olefinas en el sitio activo procede con una regioselectividad 1,2 aun cuando ocasionalmente pueden existir inserciones erróneas 2,1. Múltiples inserciones con la misma cara enantiotópica del monómero (*re* o *si*) produce una cadena de polímero con centros quirales de la misma configuración, es decir, un polímero isotáctico. Si las inserciones del monómero son de tal forma que las caras se alternen, la cadena de polímero poseerá centros quirales alternados, polímero sindiotáctico. Por el contrario, si el monómero se inserta con cualquiera de sus caras, en forma aleatoria, el polímero no tendrá ninguna regularidad configuracional, produciéndose un polímero atáctico⁵⁾.

El control estereoselectivo de metalocenos quirales, como por ejemplo los de simetría C_s o C_2 , es realizado por un mecanismo de control de sitio enantiomórfico. La naturaleza de este mecanismo fue clarificada por cálculos de mecánica molecular efectuados por Corradini, Guerra y coautores^{8,9)}. Interacciones repulsivas fuerzan a la α -olefina a aproximarse al sitio activo con la cara enantiotópica con la cual su sustituyente quede *trans* al carbono β de la cadena de polímero en crecimiento. Esta a su vez está orientada de tal manera que el segmento $C(\alpha)$ - $C(\beta)$ esté ubicada en el sector más abierto del esqueleto aromático del catalizador, como se muestra en [Fig. 2](#).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: El solvente utilizado (tolueno comercial), fue purificado por reflujo sobre sodio metálico con benzofenona como indicador. El propileno de grado de polimerización (cedido por Petroquim S.A.) fue desoxigenado en una columna que contiene catalizador BASF R3-11 y posteriormente secado a través de una columna de tamices moleculares de 4A. El Metilaluminoxano (MAO) (procedencia Witco) y los catalizadores (cedidos por Boulder Scientific Company) fueron utilizados sin un tratamiento previo. Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera de N₂ de alta pureza (99,95%), usando cámara seca y la técnica de Schlenk en la manipulación de los metalocenos.

Análisis estadístico: El diseño de los experimentos y el análisis de resultados, se realizó utilizando un diseño estadístico fraccionario multivariado, el cual está incluido en el software Statgraphics para DOS. Se eligió utilizar el método estadístico fraccionario, por ser una vía eficiente para lograr la optimización del proceso, empleando el menor número de experimentos y con la mayor precisión e independencia en el cálculo de los coeficientes del modelo.

Polimerizaciones: Las polimerizaciones se realizaron en un reactor autoclave Parr de 1 litro equipado con un sistema de control de temperatura, presión interna y de agitación. El reactor esta acoplado a un medidor de flujo de propeno marca, Brook modelo 5860E, conectado a un software de toma de datos para monitorear el consumo de monómero durante el transcurso de la reacción.

El solvente fue introducido al reactor por sobre presión de nitrógeno. El catalizador fue disuelto en un volumen determinado de tolueno. Los volúmenes requeridos de MAO y catalizador fueron incorporadas utilizando jeringas. Luego de la evacuación del nitrógeno del reactor, la reacción fue iniciada introduciendo el propileno hasta la presión deseada. El tiempo de reacción fue de 30 minutos. El volumen de solvente fue ajustado de tal manera que el volumen total dentro del reactor fuera de 300 mL.

La reacción fue detenida por adición de una solución de metanol acidificado con HCl (2%). El polímero fue recuperado por filtración y lavado con metanol. Finalmente el producto fue secado al vacío a 60 C.

Caracterización:

Análisis Calorimétricos: Se utilizó un Calorímetro Perkin-Elmer DSC7 conectado a un sistema de enfriamiento y calibrado con diferentes estándares. Los pesos de las muestras oscilan entre 7 y 10 mg. Las curvas de fusión de la calorimetría diferencial de barrido fueron registradas a una velocidad de 10 C/min. La cristalización de la muestra se realizó con la misma velocidad. Se analizaron las curvas de fusión obtenidas del segundo calentamiento.

Viscosimetría: El peso molecular de los polipropilenos fue calculado a partir de medidas de viscosidad de un punto realizadas en un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. Se utilizó como solvente decahidronaftaleno (decalina) a 135 C. El cálculo se realizó mediante la ecuación Mark-Kuhn-Houwink, las constantes utilizadas fueron $K = 1.1 \times 10^{-4}$ y $a = 0.8$.

Tacticidad: Los espectros ¹³C-RMN fueron obtenidos a 120 C. El equipo utilizado fue un Varian Inova 300 operado a 75 MHz. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en *o*-diclorobenceno y benceno-d₆ (20% v/v) en un tubo porta muestra de 5 mm. El solvente deuterado fue utilizado para proporcionar la señal de lock interno. El corrimiento químico fue referenciado al Me₄Si. Los espectros fueron tomados con un ángulo de flip de 74, un tiempo de adquisición de 1.5 s y un tiempo de decaimiento de 4.0 s.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las [Tablas I](#) y [II](#) presentan, respectivamente, los rangos de valores escogidos en los cuales se estudiaron las variables experimentales y los detalles de las condiciones en las cuales se realizaron las reacciones de polimerización. Los experimentos consisten en once pruebas que incluyen tres reacciones

correspondientes al centro del diseño, las que son mostradas en las reacciones 9, 10 y 11 de la [Tabla II](#). De estos centros se obtiene el error de las medidas experimentales, para el caso de este trabajo el error fue menor al 10 %.

Tabla I. Rango de valores escogidos para el diseño experimental

Valor	Zr x 10 ⁶ (mol)	Presión C3 (bar)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr
Máximo	2.5	1	40	500
Mínimo	7.5	3	70	1500
Centro	5.0	2	55	1000

Tabla II. Condiciones experimentales de las reacciones de polimerización.

Nº reacción	Zrx10 ⁶ (mol)	Presión C3 (bar)	[C3] ^a (mol/L)	Temperatura de reacción (°C)	Al/Zr
1	2.5	1	0.75	40	500
2	7.5	1	0.75	40	1500
3	2.5	3	2.65	40	1500
4	7.5	3	2.65	40	500
5	2.5	1	0.32	70	1500
6	7.5	1	0.32	70	500
7	2.5	3	1.02	70	500
8	7.5	3	1.02	70	1500
9	5.0	2	0.97	55	1000
10	5.0	2	0.97	55	1000
11	5.0	2	0.97	55	1000

^a calculada desde la fracción molar a una determinada presión (bar) y temperatura (°C) de acuerdo a las siguientes ecuaciones (ref. 12)

Para 1 bar $X_{(C3)} = 0.179 - (3.37 \times 10^{-3})T + (1.83 \times 10^{-5})T^2$
 2 bar $X_{(C3)} = 0.354 - (6.75 \times 10^{-3})T + (3.66 \times 10^{-5})T^2$
 3 bar $X_{(C3)} = 0.536 - (1.01 \times 10^{-2})T + (5.49 \times 10^{-5})T^2$

En la [Tabla III](#) son mostrados los resultados experimentales obtenidos en las condiciones indicadas en la [Tabla II](#). Con estos resultados se analizó, utilizando el software estadístico Statgraphics, que variables experimentales (temperatura de reacción, concentración de catalizador, presión de monómero, razón Al/Zr) son las que más influyen estadísticamente en el rendimiento de la reacción, actividad catalítica y peso molecular del polímero formado. Posteriormente, se derivaron ecuaciones para cada uno de los metallocenos utilizados, que describen estas dependencias. Para una mejor visualización de los efectos

encontrados, fue considerado que era mejor presentar los gráficos obtenidos de las ecuaciones, los cuales son mostrados en las Fig. 4 y 5.

Es importante mencionar que las tendencias sólo son válidas dentro de los rangos experimentales utilizados.

Tabla III. Resultados Experimentales.

N°	Producción PP (g)				Actividad (gPP/molZr ^a bar ^a h)				Mv x 10 ⁻³ (g/mol) ^b			
	Cat I	Cat II	Cat III	Cat IV	Cat I	Cat II	Cat III	Cat IV	Cat I	Cat II	Cat III	Cat IV
1	10,9	8,5	9,5	6,1	8.720	6.800	7.600	4.780	27	141	49	487
2	44,9	7,2	22,1	11,5	11.970	1.920	5.890	3.080	25	73	28	307
3	27,3	16,8	38,5	10,1	7.280	4.480	10.270	2.620	26	132	65	494
4	61,6	12,9	39,1	34,5	5.480	1.150	3.480	3.100	25	135	57	493
5	15,9	11,1	9,3	2,9	12.720	8.880	7.440	2.290	16	40	56	64
6	40,3	40,4	50,4	17,4	10.750	10.770	13.440	4.630	2	44	45	117
7	25,9	17,7	35,5	14,7	6.910	4.720	9.470	3.890	7	57	23	189
8	142,2	162,2	142,1	57,4	12.640	14.420	12.630	5.070	14	35	32	135
9 ^b	43,5	22,6	63,3	22,8	8.700	4.520	12.660	4.550	18	73	25	374

^a calculado utilizando medidas de viscosidad

^b se presenta el promedio de los tres centros

FIG. 4. Resultados obtenidos utilizando el énfasis estadístico de los efectos de las distintas variables experimentales sobre la actividad para los catalizadores I, II, III y IV.

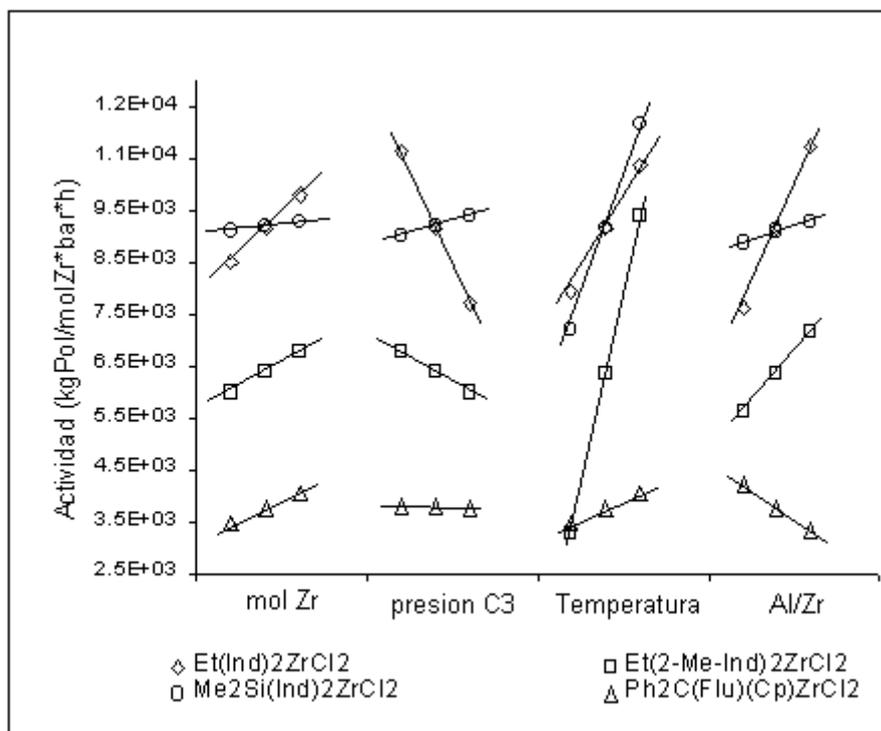
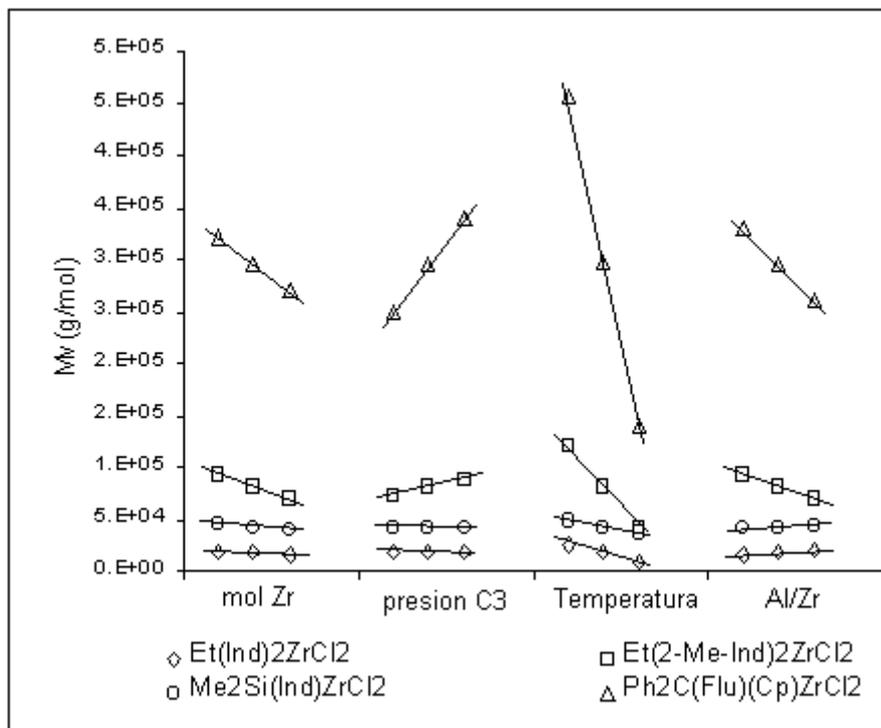


FIG. 5. Resultados obtenidos utilizando el énfasis estadístico de los efectos de las distintas variables experimentales sobre el peso molecular de los polímeros sintetizados con los catalizadores I, II, III y IV.



ACTIVIDAD CATALITICA. Efecto del tipo de catalizador y de las variables experimentales

Como ya fue comentado, en [Fig. 4](#) son presentados los resultados del efecto de las distintas variables experimentales sobre la actividad para cada uno de los catalizadores utilizados en este estudio.

Se puede ver que los catalizadores I y III son los más activos. La menor actividad del catalizador II respecto a I y III, está asociada a efectos estéricos producido por los grupos metilos en el proceso de coordinación de la olefina al centro activo ¹³⁾. El catalizador IV fue el menos activo del grupo en todos los casos, probablemente debido a los efectos difusionales del monómero en el medio de reacción ocasionados por la alta viscosidad del sistema, además, de la mayor interacción entre el par iónico $Zr^+ \text{MAO}^- Cl^-$ que presenta este catalizador (vide infra).

La concentración de catalizador no tiene un efecto significativo en la actividad. Con respecto a la concentración de monómero, las curvas de la [Fig. 4](#) indican que el aumento de esta produce una disminución de la actividad.

La temperatura fue la variable que más afecta la actividad catalítica de todos los sistemas. Lo que es esperable ya que al incrementarse la temperatura de reacción, la constante cinética de propagación aumenta.

Con relación al efecto del cocatalizador, los catalizadores I, II y III aumentaron su actividad al incrementar la concentración de éste en el medio de reacción. Probablemente, más centros metálicos son activados al existir una mayor concentración de aluminio. El catalizador IV presentó la actividad máxima a bajas razones Al/Zr. Fink y colaboradores ^{14,15)}, para un sistema catalítico análogo $[Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2]$, asocian la disminución de la actividad cuando se aumenta la razón Al/Zr a la existencia de una mayor interacción del par iónico $Zr^+ \text{MAO}^- Cl^-$, lo que deja menos espacio disponible para que la olefina pueda coordinarse en el centro metálico. La fuerte interacción entre el átomo metálico y el anión es posible por el mayor ángulo entre los planos de los anillos aromáticos que presenta el catalizador IV. Para el caso de los catalizadores I, II y III, estos presentan ángulos menores que el IV, de tal manera, que la interacción con el MAO es menor. De esta forma, no se observa una pérdida de eficiencia por efecto del contraíón al aumentar la concentración de MAO en el medio de reacción.

PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS. Efecto del tipo de catalizador y de las variables experimentales

Peso molecular (M_v)

Como se observa en [Fig. 5](#), los catalizadores presentan el siguiente orden en cuanto al peso molecular viscosimétrico de los polímeros que ellos producen: Cat IV > Cat II > Cat III > Cat I. Se ha reportado que el peso molecular tiene una dependencia con la estructura del catalizador. Distintas modificaciones en los ligandos aromáticos o puentes interanulares, impiden o al menos disminuyen considerablemente, por razones estéricas, algún mecanismo de terminación de cadena. Para el caso del catalizador IV, Alt y colaboradores ^{4,16} al estudiar sistemas similares, asocian el alto peso molecular obtenido con este catalizador, a la resistencia que opondrían a las reacciones de terminación de cadena mediante el mecanismo de transferencia de hidrógeno β al monómero, tanto el voluminoso grupo fluorenilo del catalizador IV como la estrecha interacción entre el catión del catalizador y el anión del MAO. Razavi sugiere que para este tipo de catalizadores, diferentes tipos de hapticidad entre el resto aromático y el metal influyen en el peso molecular ¹⁷. Así también, efectos estéricos han sido adjudicados al gran aumento en el peso molecular que existe cuando el anillo indenilo es sustituido por un grupo metilo en la posición 2 (catalizadores I y II) ¹⁸. [Fig. 6](#). El cambio del puente interanular (Catalizador I y III) también a mostrado ser una vía para modificar el peso molecular ¹⁹.

Dentro de las variables experimentales estudiadas tuvo especial efecto la temperatura de polimerización en el peso molecular, a temperaturas elevadas las reacciones de transferencias de cadena se favorecen con respecto a las de propagación. El efecto del aumento de la concentración de catalizador y la disminución del peso molecular es ocasionado, posiblemente, por el incremento de transferencias de cadena a través de mecanismos bimetálicos ²⁰. La mayor concentración de monómero tiende a aumentar el peso molecular, aunque este efecto no es muy marcado.

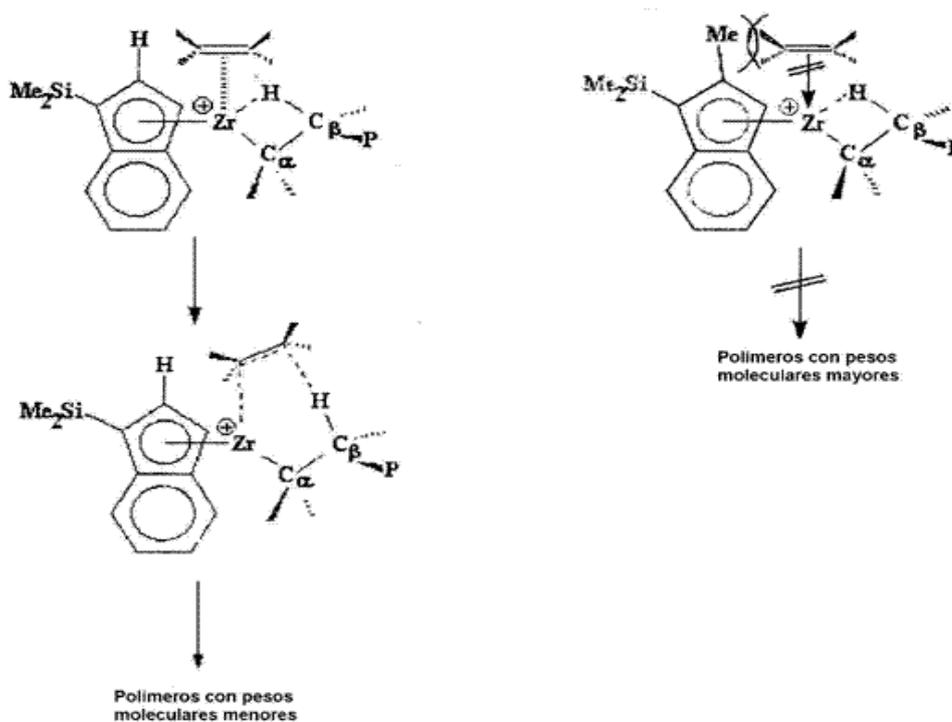


FIG. 6. Efecto estérico que genera el grupo metilo en la posición 2 del anillo indenilo (derecha) que interfiere en la transferencia del hidrógeno β de la cadena al monómero.

Microestructura y punto de fusión

La tacticidad y el punto de fusión de los polipropilenos obtenidos en las reacciones 1, 8 y 9 son mostrados en la [Tabla IV](#). En las [Fig. 7](#) y [8](#) se presentan espectros de ^{13}C -RMN de algunos de los polipropilenos obtenidos. De acuerdo a los porcentajes de la pentadas m, el catalizador III mostró ser el más isoselectivo. El puente monoatómico permite tener un sistema más rígido evitando desviaciones de la simetría C_2 , mejorando de esa forma su estereoselectividad. A diferencia del caso anterior, se ha reportado la existencia de dos conformeros para el catalizador I ²⁰⁾, separados por una baja barrera de energía conformacional, lo cual hace al catalizador I un sistema muy flexible. Este hecho explicaría el bajo grado de estereoselectividad que presenta este catalizador.

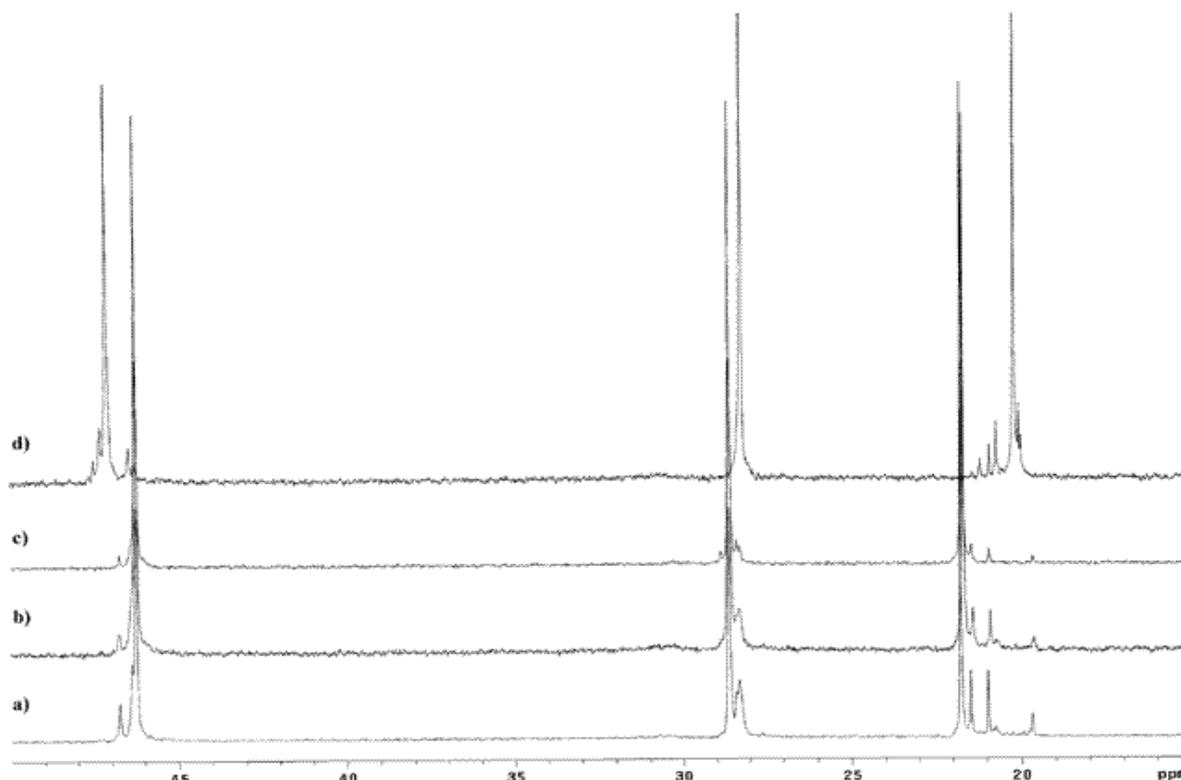
Tabla IV. Tacticidad y punto de fusión de algunos de los polipropilenos obtenidos con los catalizadores estudiados.

Nº reaccion	%mmmm Cat I ^a	%mmmm Cat II ^a	%mmmm Cat III ^a	%rrrr Cat IV ^b	T _f Cat I	T _f Cat II	T _f Cat III	T _f Cat IV
1	72 (90.4)	77 (91.6)	88 (95.5)	94 (96.2)	132	134	144	128-136
8	68 (88.8)	62 (84.7)	80 (93.0)	68 (90.6)	117	112	134	98-112
9	73 (90)	71 (88.8)	85 (95.6)	75 (91.8)	127	126	140	118-126

Como era de esperar, el catalizador IV se comporto sindioselectivamente, de acuerdo a lo reportado en la literatura ⁵⁾.

En todos los casos, las mejores estereoselectividades se obtienen a bajas temperaturas.

Los puntos de fusión muestran una dependencia con la temperatura de reacción y concentración de propeno en el sistema. A la temperatura de reacción de 70 C y a la presión de 1 atm se observa el menor punto de fusión. Esto se debe a la mayor cantidad de estereerrores que existen en la cadena de polímero, que se producen por el aumento de inserciones 2,1 del monómero o a través de mecanismos de epimerización ³⁾. Los estereerrores afectan la cristalinidad del polímero formado y por consecuencia al punto de fusión.



6. H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 390 (1980) [[Links](#)]
7. J.L.Guevara, R. Rojas, A. Narvaez, R. Quijada, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **44**, 497 (1999) [[Links](#)]
8. L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini. *Macromolecules* **24**, 1784 (1991) [[Links](#)]
9. G. Guerra, P. Longo, L. Cavallo, P. Corradini, L. Resconi. *J. Am. Chem Soc.* **119**, 4394 (1997) [[Links](#)]
10. R. Quijada, A. Narvaez, R. Rojas, F.M. Rabagliati, G. Barrera, R.S. Mauler, R. Benavente, E. Pérez, J. M. Pereña, A. Bello. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1306 (1999) [[Links](#)]
11. R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. Komon, R. S. Mauler, G. B. Galland. *Macromolecules.* **34**, 2411 (2001) [[Links](#)]
12. A.M. Bravakis, L.E. Bailey, M. Pigeon, S. Collins. *Macromolecules.* **31**, 1000 (1998) [[Links](#)]
13. G. Coates. *Chem. Rev.* **100**, 1223 (2000) [[Links](#)]
14. N. Herfert, G. Fink. *Makromol. Chem.* **193**, 1359 (1992) [[Links](#)]
15. R. Kleinschmidt, Y. Van der Leek, M. Reffke. G. Fink. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **148**, 29 (1999) [[Links](#)]
16. H. Alt, E. Samuel. *Chem. Soc. Rev.* **27**, 323 (1998) [[Links](#)]
17. A. Razavi, J.L. Atwood. *J. Organomet. Chem.* **117**, 459 (1993) [[Links](#)]
18. V. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H.H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser. *Organometallic.* **13**, 965 (1994) [[Links](#)]
19. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Bahn, W.A. Herrmann. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1347 (1992) [[Links](#)]
20. W. Kaminsky. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3907 (1996) [[Links](#)]

E-mail: jguevara@cec.uchile.cl

© 2013 Sociedad Chilena de Química

Paicaví 170, Depto. 19
Dirección Postal: Casilla 2613
Fono 41-227815, Fax 41-235819

Concepción, Chile



gcontrer@udec.cl