

SÍNTESIS DE TETRAFENÓXIDOS DE TITANIO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN DIMERIZACIÓN DE ETILENO.

SYNTHESIS OF TITANIUM TETRAPHENOXIDES AND THEIR CATALYTIC EVALUATION IN ETHYLENE DIMERIZATION.

Mendoza, Carlos; Amaya, Sandra L.; Vivas, July Carolina; Echavarría, Adriana

Carlos Mendoza cjavier.mendoza@udea.edu.co.
Universidad de Antioquia, Colombia
Sandra L. Amaya sandra.amaya@udea.edu.co
Universidad de Antioquia, Colombia
July Carolina Vivas july.vivas@ecopetrol.com.co
Instituto Colombiano del Petróleo ICP, Colombia
Adriana Echavarría adriana.echavarria@udea.edu.co
Universidad de Antioquia, Colombia

Revista de Investigaciones Universidad del Quindío
Universidad del Quindío, Colombia
ISSN: 1794-631X
ISSN-e: 2500-5782
Periodicidad: Anual
vol. 30, núm. 1, 2018
riuq@uniquindio.edu.co

Recepción: 08 Agosto 2018
Aprobación: 23 Octubre 2018

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/517/5173630001/>

Resumen: Nuevos complejos de titanio de fórmula general $Ti(OAr)_4 \cdot HOR$ con diferente grupo sustractor (Cl, CN, NO_2), se sintetizaron por el método intercambio alcohol-fenol y se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (1H NMR) que dio evidencia de la formación de estructuras diméricas con centros de Ti coordinado octaédricamente; y por análisis termogravimétrico (TGA) que registró pérdida de volátiles y permitió ajustar el peso molecular experimental de cada pre-catalizador. Mediante el análisis químico por absorción atómica se determinó el porcentaje elemental de aluminio en el co-catalizador de composición trietilaluminio. Los complejos de Ti en presencia de trietilaluminio se evaluaron en la reacción de dimerización de etileno a $50^\circ C$, presión atmosférica y con flujo de etileno igual a 100 mL/min donde se observó en todos los catalizadores actividad hacia la producción de 1-butenos.

Palabras clave: Tetrafenóxidos de titanio, dimerización, etileno.

Abstract: New titanium complexes of general formula $Ti(OAR)_4 \cdot HOR$ with different withdrawing group (Cl, CN, NO_2) were synthesized by alcohol-phenol exchange method and were characterized by proton nuclear magnetic resonance (1H NMR) that gave evidence of the formation of dimeric structures with octahedrally coordinated Ti centers. In addition, by thermogravimetric analysis (TGA) that registered loss of volatile and allowed to adjust the experimental molecular weight of each pre-catalyst. Through chemical analysis by atomic absorption was determined elemental percentage of aluminum in the triethylaluminum co-catalyst.

Keywords: Titanium tetraphenoxides, dimerization, ethylene.

INTRODUCCIÓN

La dimerización de etileno es una de las reacciones catalíticas más importante a nivel industrial por la producción de 1-buteno, que es una olefina utilizada como co-monómero para la fabricación de polietileno lineal de baja y alta densidad [1]–[4]. Actualmente, la producción mundial de 1-buteno se obtiene principalmente por separación de las fracciones C₄ de las torres de destilación de craqueo en fase vapor y a través de la oligomerización de etileno (Procesos Ineos, Chevron-Phillips, Idemitsu) [5]. Sin embargo, estos procesos conducen a la formación de varios subproductos de reacción, lo que genera altos costos de separación y bajos rendimientos [6]. Entre las alternativas existentes para la obtención de esta olefina, está la reacción de dimerización de etileno selectiva a 1-buteno, la cual es una ruta atractiva que en la actualidad, opera a nivel industrial en el proceso conocido como IFP-Alphabutol, el cual emplea como sistema catalítico tetrabutoóxido de titanio y trietilaluminio, sin embargo, la conversión etileno está entre el 80 y 85% y la selectividad hacia el 1-buteno es del 93%, variables que podrían ser mejoradas con el cambio del catalizador o modificación del existente [7].

Los catalizadores que usualmente se emplean para este tipo de reacción son de tipo Ziegler-Natta (Z/N) [2], [5], [8]; estos se componen de dos partes: un precatalizador y un cocatalizador. Los precatalizadores más empleados para esta reacción se basan en complejos de Ti y Zr [5], [9], mientras que el cocatalizador es un complejo órgano-aluminado, comúnmente empleado el trietilaluminio [10]. Estudios recientes, han mostrado que complejos de tipo arilóxidos de Ti sintetizados a partir de alquilóxidos presentan una buena actividad catalítica hacia la dimerización de etileno [11], [12]. Una característica notable de estos compuestos es la capacidad que tiene el anillo aromático de ser modificado mediante el uso de sustituyentes con efectos estéricos o electrónicos [13]–[15]. El uso de sustituyentes sustractores de densidad electrónica ha sido poco investigado en estos compuestos aun cuando la teoría para el mecanismo Cossee propuesto indica que el uso de estos favorecerían la reacción [2], [16]–[18].

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se sintetizaron cuatro catalizadores de tipo tetrafenóxidos de Ti con diferentes sustituyentes (Cl, CN y NO₂) en la posición 4 del anillo aromático, se caracterizaron por ¹H NMR y TGA; y se evaluaron en dimerización de etileno para estudiar la influencia de los sustituyentes con la reacción.

METODOLOGÍA

Reactivos

En la síntesis de los precatalizadores se emplearon como reactivos, isopropóxido de titanio (IV) (Alfa Aesar, 97%), fenol (Merck, 98-100.5%), 4-clorofenol (Sigma-Aldrich, ≥99%), 4-hidroxibenzonitrilo (Alfa Aesar, 98%), 4-nitrofenol (Alfa Aesar, 99%), ciclohexano (Merck, ≥99.5%), cloroformo (Merck, 99.0-99.4%) y diclorometano (Merck, 99.5%). Y en la preparación del cocatalizador trietilaluminio, se usó aluminio en polvo (Merck, ≥90%), magnesio

en viruta (Merck, $\geq 99\%$), bromoetano (Alfa Aesar, 98%), heptano (Panreac, 99%).

Síntesis de los precatalizadores.

El procedimiento para la síntesis de los precatalizadores al igual que para la preparación del co-catalizador, se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas Schlenk [19], [20].

Los compuestos de tipo fenóxidos de Ti se sintetizaron por el método intercambio alcohol-fenol [21], [22]. Inicialmente, se pesó el compuesto fenólico y se llevó a un recipiente Schlenk. Posteriormente, se adicionó una cantidad de solvente y se dejó en agitación magnética hasta completa disolución. Luego, se agregó el isopropóxido de Ti (IV) manteniendo la relación 4 moles de fenol por cada mol de isopropóxido de Ti (IV). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Cumplido este tiempo, se evaporó el solvente mediante vacío, lo que permitió obtener complejos en estado líquido o sólido con fórmula general $[\text{Ti}(\text{OiPr})_{4-n}(\text{OAr})_n \cdot x(\text{HOiPr})]$ [13]. La denominación de los precatalizadores en este trabajo y las propiedades observadas durante la preparación se presentan en la Tabla 1.

Síntesis del co-catalizador

El co-catalizador trietilaluminio, se sintetizó empleando el método ultrasónico [23]. Esta síntesis se llevó a cabo en un recipiente Schlenk conectado a un condensador que se encuentra acoplado a un recirculador termostático con una temperatura de -15°C . Inicialmente, se adicionó al recipiente Schlenk dos moles de aluminio, seis moles de bromuro de etilo, tres moles de magnesio y 120 milimoles de yodo, este último actuó como activante. Posteriormente, el sistema se sumergió en un baño de ultrasonido durante 30 minutos, lo que permitió la formación sesquibromuro de aluminio ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Br}_3$) a partir de la reacción entre el aluminio y el bromuro de etilo. Luego, se adicionaron cuatro moles de dietileter seco a la mezcla reaccionante y se sumergió el tubo Schlenk en el baño de ultrasonido por 10 min, la presencia del éter promovió la reacción entre el magnesio y el bromuro de etilo restante, formándose bromuro de etilmagnesio (EtMgBr), el cual reaccionó in situ con el sesquibromuro de aluminio para dar trietilaluminio eterado y un sólido blanco, correspondiente a bromuro de magnesio. Posteriormente, se hizo vacío para remover el exceso de éter mientras que el trietilaluminio eterado se destiló al vacío ($75^\circ\text{C}/1\text{mmHg}$) obteniéndose un líquido transparente que se almacenó en heptano seco.

Caracterización

Los espectros ^1H NMR para los pre-catalizadores y el co-catalizador se realizaron en un equipo Bruker FOURIER de 300 MHz usando cloroformo (CDCl_3) y benceno (C_6D_6) deuterado y seco como solvente. Los desplazamientos químicos se referenciaron con respecto al solvente residual y se reportaron en ppm relativo al tetrametilsilano.

Los precatalizadores se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TA Instruments Hi-Res TGA 2950. La cantidad de muestra empleada para el análisis fue de 20 mg aproximadamente, con velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 300°C; y con atmósfera de aire desde 300°C hasta 600°C.

Por medio de un espectrómetro de absorción atómica Thermo Scientific ICE Series 3000, se determinó el contenido de aluminio en el co-catalizador. El tratamiento de la muestra consistió en adicionar 1 mL de solución de trietil aluminio en 10 mL de HCl al 10%, luego se llevó a un volumen específico para ser analizada.

Evaluación Catalítica

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor continuo tipo columna de burbujas con chaqueta de enfriamiento [24]–[26], acoplado a un cromatógrafo de gases marca Agilent 7820A con detector FID y columna DB-PETRO (100 m x 0.25 mm). Todos los catalizadores se evaluaron a 55 °C, presión atmosférica, flujo de etileno igual a 100 mL/min, relación de cocatalizador/precatalizador igual a tres, empleando una concentración del precatalizador igual a 1×10^{-3} M y n-heptano como medio de reacción. Los productos reacción en fase gaseosa se monitorearon continuamente con una válvula automuestradora de seis vías cada seis minutos hasta alcanzar dos horas de reacción aproximadamente; mientras el seguimiento de la fase líquida se llevó a cabo cada seis minutos tomando 1 mL de muestra bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, las muestras líquidas se almacenaron en viales de cromatografía con 1 mL de ácido clorhídrico al 10% para detener la reacción. Estas muestras también se analizaron por cromatografía de gases.

Las medidas de actividad se realizaron en términos de productividad del catalizador, turnover number (TON), definido como mol de 1-buteno producido por mol de Ti.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis ^1H NMR

El espectro ^1H NMR correspondiente al tetrafenóxido de Ti se presenta en la Figura 1. Se observa a 4.04 ppm una señal debida a los hidrógenos metino del isopropanol ligado con el Ti y entre 7.26 - 6.82 ppm a los hidrógenos aromáticos. De acuerdo a los resultados obtenidos, la relación entre hidrógenos aromáticos, hidrógenos secundarios e hidrógenos primarios evidencian un buen ajuste con respecto al valor teórico.

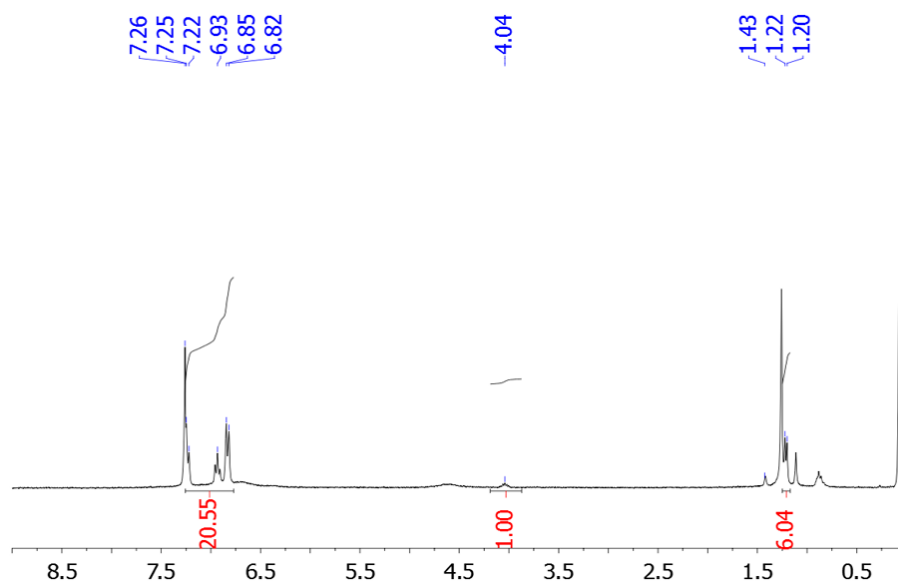


Figura 1
Espectro ^1H NMR de $\text{TiOPh}_4\bullet\text{HOiPr}$

En la Figura 2, se presenta el espectro ^1H NMR correspondiente al $\text{Ti}(\text{O}-4\text{-ClPh})_4\bullet\text{HOiPr}$, donde se observa un corrimiento de la señales de los hidrógenos aromáticos debido a la presencia de grupos sustractores de densidad electrónica, en este caso el cloro. El corrimiento químico aumenta a medida que se incrementa la capacidad sustractora de densidad electrónica ($\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{Cl}$) lo cual es consistente con los resultados obtenidos a través de esta técnica.

En todos los espectros de ^1H NMR correspondiente a los tetrafenóxidos de Ti se observó una señal adicional ubicada a 4.04 ppm, aproximadamente. La presencia de esta señal no es consistente con una estructura monomérica en donde el centro metálico de Ti está rodeado por cuatro ligandos fenólicos, debido a la sustitución total de los ligandos isopropóxidos. Sin embargo, estudios de difracción de rayos X de monocristal realizado por Gowda et al. [13], muestran que los tetrafenóxidos de Ti pueden presentar estructuras diméricas estables en donde el centro metálico de Ti adquiere una coordinación octaédrica al utilizar los alcoholes formados, en este caso isopropanol, en su esfera de coordinación [13]. Afirmación que puede soportar los resultados obtenidos con los tetrafenóxidos de Ti, donde la relación de áreas de los hidrógenos fenólicos y la señal a 4.04 ppm, aproximadamente, correspondiente a los hidrógenos de isopropanol ligado al Ti, apuntan a una estructura dimérica.

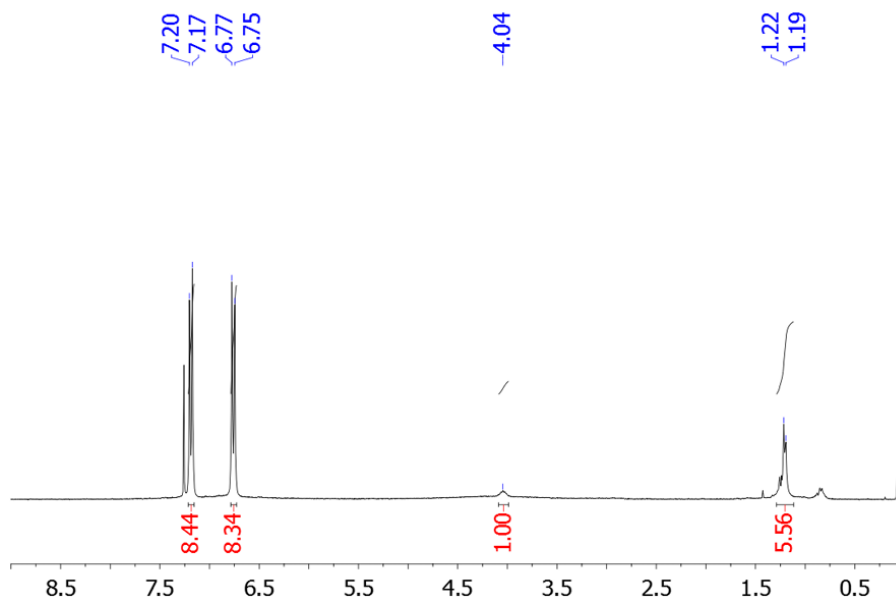


Figura 2
Espectro ^1H NMR de $\text{Ti}(\text{O } 4\text{-ClPh})_4\bullet\text{HOiPr}$

Las señales obtenidas mediante la técnica ^1H NMR para todos los compuestos de tipo tetrafenoxidos de Ti se relacionan a continuación junto con las relaciones de áreas.

$\text{Ti}(\text{OPh})_4\text{-HOiPr}$

Sólido color naranja. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta=7.26\text{-}6.82$ ppm (20 H, orto, meta y para); $\delta=4.04$ ppm (br., 1H, CHMe_2); $\delta=1.21$ ppm (d, 6H, CHMe_2).

$\text{Ti}(\text{O } 4\text{-ClPh})_4\text{-HOiPr}$

Sólido color naranja. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta=7.18$ (8 H, meta); $\delta=6.76$ ppm (8 H, orto); $\delta=4.04$ ppm (br., 1H, CHMe_2); $\delta=1.20$ ppm (d, 6H, CHMe_2).

$\text{Ti}(\text{O } 4\text{-CNPh})_4\text{-HOiPr}$

Sólido color amarillo. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta=7.56$ (8 H, meta); $\delta=6.91$ ppm (8 H, orto); $\delta=4.06$ ppm (br., 1H, CHMe_2); $\delta=1.23$ ppm (d, 6H, CHMe_2).

$\text{Ti}(\text{O } 4\text{-NO}_2\text{Ph})_4\text{-HOiPr}$

Sólido color amarillo. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta=8.17$ (8 H, meta); $\delta=6.91$ ppm (8 H, orto); $\delta=4.12$ ppm (br., 1H, CHMe_2); $\delta=1.20$ ppm (d, 6H, CHMe_2).

El espectro ^1H NMR correspondiente al trietilaluminio eterado ($\text{Et}_3\text{Al OEt}_2$) se presenta en la Figura 3. Se observan cuatro señales asignadas a los hidrógenos metilenos ($\delta=3.55$ ppm) y a los metílicos ($\delta=0.84$ ppm) del éter. Adicionalmente, se observan señales atribuidas a los hidrógenos metilenos ($\delta=0.17$ ppm) y metílicos ($\delta=1.24$ ppm) del trietilaluminio. De acuerdo a los cálculos de áreas, se observa una relación 2:3 entre los hidrógenos metilenos y los metílicos, respectivamente; lo que es consistente con la estructura del trietilaluminio eterado. Adicionalmente, el resultado obtenido da evidencia que el método de ultrasonido permitió obtener bajo condiciones suaves el trietilaluminio para su posterior uso como co-catalizador.

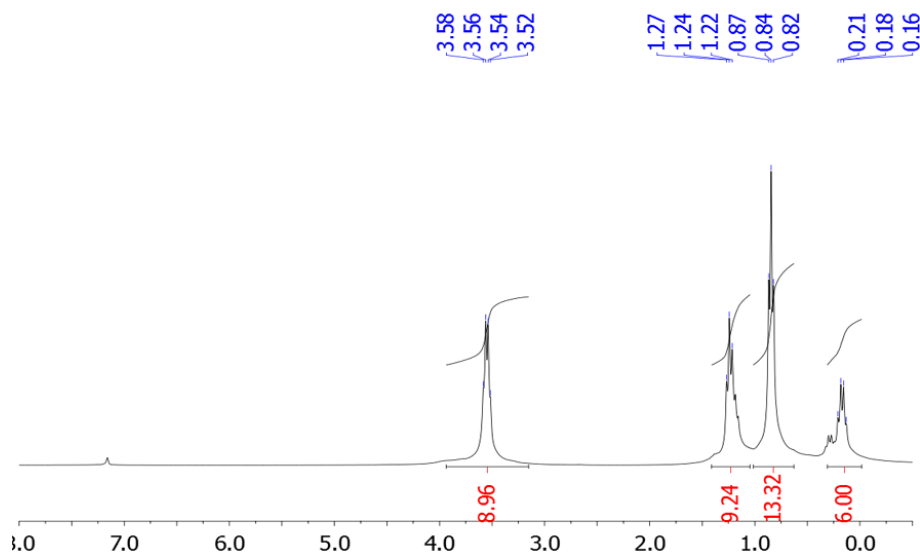


Figura 3
Espectro ¹H del Et₃Al OEt₂

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los tetrafenóxidos de titanio se caracterizaron mediante análisis térmico (Figura 4), donde se observa en todos los pre-catalizadores pérdida de material volátil debido a los isopropanoles y grupos fenóxidos ligados al titanio desde 30°C a 600°C. Los compuestos de titanio sustituidos también muestran una menor pérdida de peso que el Ti(OPh)₄ entre temperatura ambiente y 200°C, atribuido al aumento del carácter iónico del enlace Ti-O que genera los grupos sustractores de densidad electrónica.

El tratamiento térmico hasta 600°C permitió transformar los tetrafenóxidos de titanio en un producto más estable, el óxido de titanio (TiO₂), el cual se identificó por XRD.

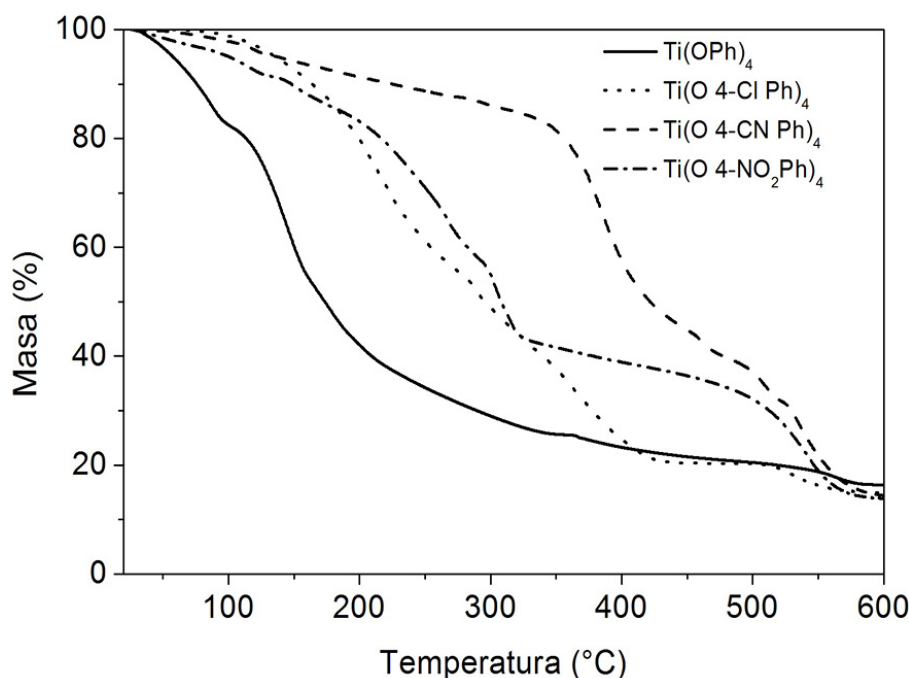


Figura 4
Termograma tetrafenóxidos de titanio

Adicionalmente, los resultados por TGA permitieron complementar los resultados obtenidos en ¹H NMR, debido a que partir de la fórmula molecular propuesta en ¹H NMR se puede determinar la pérdida teórica y comparar con la experimental ya que los fenóxidos de Ti cuando se calcinan se convierten totalmente en óxido de Ti [27]. En la Tabla 2 se puede evidenciar un buen ajuste.

Tabla 2
Pérdida teórica de peso de los tetrafenóxidos de Ti

Fórmula	Pérdida Teórica	Perdida Experimental
Ti(OPh) ₄ .HOiPr	83.37%	83.60%
Ti(O 4-ClPh) ₄ .HOiPr	87.08%	85.03%
Ti(O 4-CNPh) ₄ .HOiPr	86.24%	85.81%
Ti(O 4-NO ₂ Ph) ₄ .HOiPr	87.91%	86.14%

Estudios Catalíticos

El desempeño de los catalizadores en la reacción de dimerización de etileno se presenta en la Figura 5. Se observa actividad catalítica hacia la producción de 1-buteno en todos los materiales sintetizados bajo condiciones previamente establecidas. Adicionalmente, se observa que la productividad del tetrafenóxido de Ti durante las 2 horas de reacción es comparable con el butóxido de Ti, sin embargo, los demás catalizadores mostraron resultados de actividad más bajos que el butóxido de Ti. Este resultado se atribuye al impedimento estérico que sufre el etileno por la interacción con el centro metálico activo debido a los

voluminosos anillos aromáticos que ligan al titanio. Cabe mencionar que los catalizadores estudiados presentaron una gran estabilidad bajo las condiciones establecidas en esta investigación durante 2h ocurriendo un crecimiento casi lineal en la actividad catalítica.

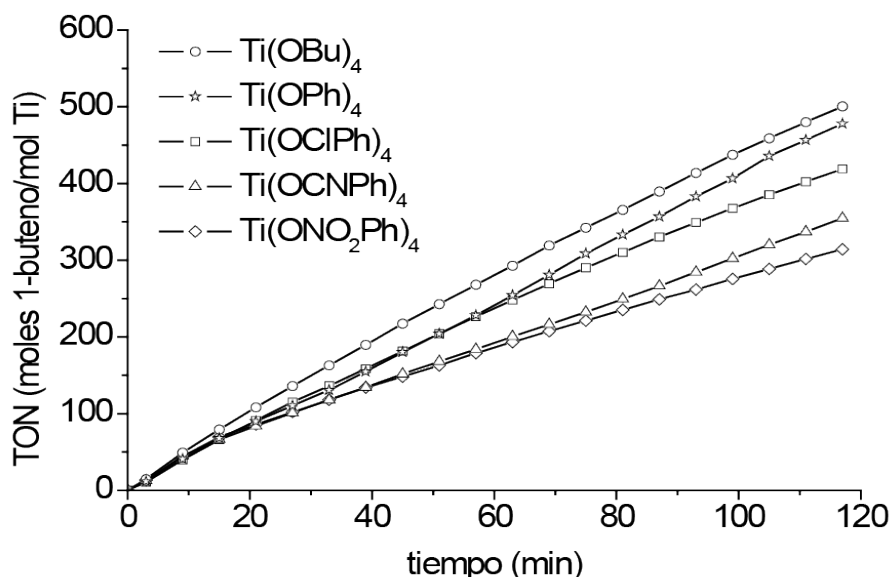


Figura 5.

Actividad catalítica de los tetrafenóxidos de titanio sintetizados vs butóxido de titanio

Adicionalmente, en los ensayos catalíticos no se observó presencia de subproductos debido a reacciones sucesivas y/o paralelas, hecho atribuible a las propiedades del catalizador, a la baja concentración utilizada y al diseño del reactor, operado en flujo continuo. Este sistema continuo evitó tiempos de residencia muy altos para el 1-buteno en la fase líquida impidiendo de esta manera su oligomerización.

De acuerdo a estudios realizados por otros autores [2], ligandos aceptores de densidad electrónica aumentan la carga positiva en el centro de titanio, lo que conlleva a una polarización más pronunciada de los enlaces adyacentes, favoreciendo de esta forma la transferencia del hidrógeno beta en el mecanismo de reacción, dando lugar a la dimerización. Sin embargo, al analizar la tendencia catalítica se observa un comportamiento contrario a lo esperado, ya que grupos con mayor capacidad de sustraer densidad electrónica, presentan menos actividad catalítica hacia la dimerización de etileno. Esta tendencia reflejaría la alta estabilidad que presentan el enlace Ti-O en la estructura dimérica para estos complejos probablemente debido a la alta sustitución de los grupos fenólicos utilizada ($n=4$).

La fase líquida en todas las pruebas también se analizó por cromatografía de gases, donde solo se evidencian dos señales atribuidas al heptano, que es el medio en que se llevó a cabo la reacción y al 1-buteno, producto de reacción. Este último mostró una concentración constante a lo largo del tiempo de la reacción (Figura 6) para todos los catalizadores, atribuido al equilibrio de solubilidad de este gas en la fase líquida.

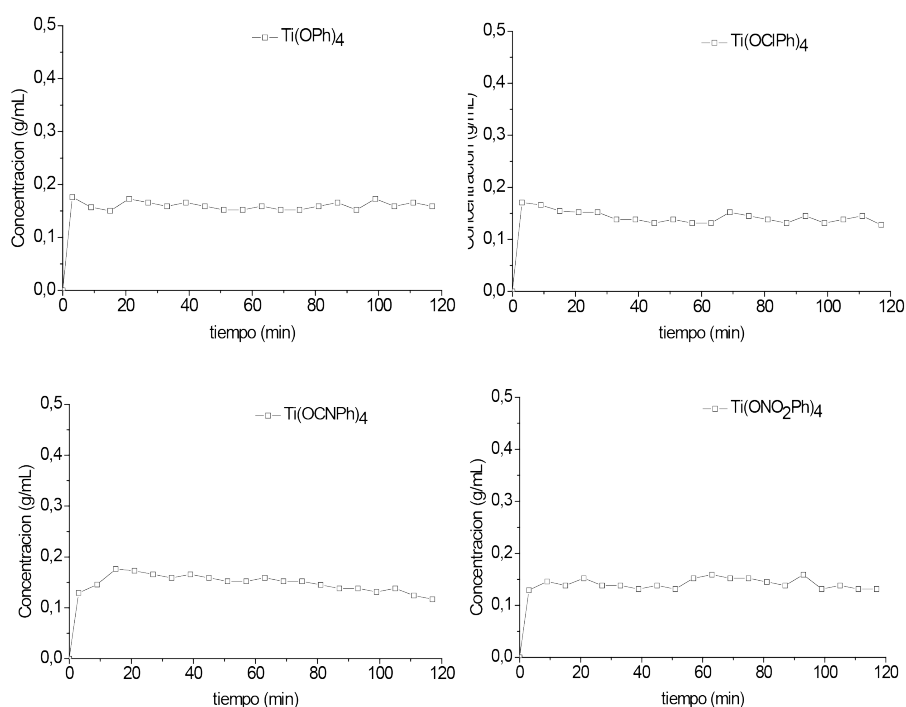


Figura 6
Perfil de concentración del 1-buteno en la fase líquida

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos complejos de titanio con diferentes grupos sustractores (Cl, CN, NO₂) por el método intercambio alcohol-fenol. Los resultados obtenidos por ¹H NMR y TGA están de acuerdo con la formación de tetrafenóxidos de Ti con estructuras diméricas y centros de titanio octaédrico.

Todos los catalizadores presentaron actividad en la reacción de dimerización de etileno con selectividad hacia 1-buteno del 100%. Sin embargo, el gran impedimento estérico que poseen los tetrafenóxidos de Ti influyó en los resultados catalíticos, reflejado en una menor actividad comparado con el butóxido de Ti. Adicionalmente, el aumento en la fuerza sustractora de densidad electrónica del grupo en la posición 4 influyó en dichos resultados catalíticos, probablemente por la estabilidad energética que gana el enlace Ti-OAr en su forma octaédrica al incluir sustractores de densidad electrónica en el anillo aromático.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo dado por Ecopetrol mediante la financiación con el proyecto AC03 5211353; y a la Universidad de Antioquia.

BIBLIOGRAFÍA

- F. A. Al-Sherehy, "IFP-SABIC process for the selective ethylene dimerization to butene-1," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 100, pp. 515–523, 1996.
- A. W. Al-Sa'doun, "Dimerization of ethylene to butene-1 catalyzed by $\text{Ti}(\text{OR})_4\text{-AlR}_3$," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 105, no. 1, pp. 1–40, Nov. 1993.
- A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, and L. Saussine, "Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts," *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP*, vol. 64, no. 6, pp. 649–667, Sep. 2009.
- I. C. B. Americas, "Chemical profile. Butene-1," 2007.
- D. S. McGuinness, "Olefin oligomerization via metallocycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 3, pp. 2321–41, Mar. 2011.
- S. H. Mahdavian, M. Parvari, D. Soudbar, and A. P. Company, "Production of 1-Butene via Selective Ethylene Dimerization by Addition of Bromoethane as a New Promoter to Titanium-Based Catalyst in the Presence of Tetrahydropyran Modifier and Triethylaluminum Co-Catalyst," *Iran. J. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, pp. 3–13, 2012.
- A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, and A. W. Al-Sa'doun, "Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins," *Catal. Today*, vol. 14, no. 1, pp. 1–121, Apr. 1992.
- G. Belov, F. Dyachkovskii, and V. Smirnov, "Dimerization of ethylene in the presence of a $\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{-AlR}_3$ catalytic system in n-heptane," *Pet. Chem. U.S.S.R.*, vol. 18, no. 4, pp. 223–227, 1978.
- A. Krzywicki and K. Johnstone, *Progress in Catalysis, Proceedings of the 12th Canadian Symposium on Catalysis*, vol. 73. Elsevier, 1992.
- K. Bauer, D. Garbe, and H. Surburg, "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry," *Encycl. Ind. Chem.*, Jun. 1988.
- J. A. Suttill, D. S. McGuinness, M. Pichler, M. G. Gardiner, D. H. Morgan, and S. J. Evans, "Preparation and structures of aryloxy- and alkoxy-Ti(IV) complexes and their evaluation in ethylene oligomerisation and polymerisation," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 22, pp. 6625–33, Jun. 2012.
- J.-B. Cazaux, P. Braunstein, L. Magna, L. Saussine, and H. Olivier-Bourbigou, "Mono(aryloxo)Titanium(IV) complexes and their application in the selective dimerization of ethylene," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2009, no. 20, pp. 2942–2950, Jun. 2009.
- R. R. Gowda, D. Chakraborty, and V. Ramkumar, "New Aryloxy and Benzyloxy Derivatives of Titanium as Catalysts for Bulk Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and δ -Valerolactone," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2009, no. 20, pp. 2981–2993, Jun. 2009.
- Y. Takii, P. M. Gurubasavaraj, S. Katao, and K. Nomura, "Effect of Terminal Aryloxo Ligands in Ethylene Polymerization Using Titanatranes of the Type, $[\text{Ti}(\text{OAr})\{\text{(O-2,4-R}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{)-6-CH}_2\}_3\text{N}]$: Synthesis and Structural Analysis of the Heterobimetallic Complexes of Titanatranes with AlMe_3 ," *Organometallics*, vol. 31, no. 23, pp. 8237–8248, Dec. 2012.
- M. K. Panda et al., "Titanium isopropoxide complexes of a series of sterically demanding aryloxo based $[\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$ ligands as precatalysts for ethylene polymerization," *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 45, pp. 11060–8, Dec. 2010.

- G. Henrici-Olivé and S. Olivé, "Influence of Ligands on the Activity and Specificity of Soluble Transition Metal Catalysts," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 10, no. 2, pp. 105–115, 1971.
- J. A. Suttill and D. S. McGuinness, "Mechanism of Ethylene Dimerization Catalyzed by $Ti(OR')_4/AlR_3$," *Organometallics*, vol. 31, pp. 7004–7010, 2012.
- R. Robinson, D. S. McGuinness, and B. F. Yates, "The Mechanism of Ethylene Dimerization with the $Ti(OR')_4/AlR_3$ Catalytic System: DFT Studies Comparing Metallacycle and Cossee Proposals," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 12, pp. 3006–3015, 2013.
- D. F. Shriver and M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2da ed. 1986.
- S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds - A Practical Guide*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1997.
- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, and A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*. Academic Press London, 2001.
- N. Turova, E. Turevskaya, V. Kessler, and M. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- Y. Lin, "Ultrasonic irradiation in one-pot synthesis of triethylaluminum etherate and its conversion into other organometallic compounds," *J. Organomet. Chem.*, vol. 317, no. 3, pp. 277–283, Dec. 1986.
- W. Bai, *Experimental and numerical investigation of bubble column reactors*. Shaanxi: B.V., Ipskamp Drukkers, 2010.
- C. Soccol, A. Pandey, and C. Larroche, "Fermentation Processes Engineering in the Food Industry," in *Fermentation Processes Engineering in the Food Industry*, vol. 20133882, 2013, pp. 165–180.
- N. Kantarci, F. Borak, and K. O. Ulgen, "Bubble column reactors," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 7, pp. 2263–2283, Jun. 2005.
- D. Bradley, "Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials," *Chem. Rev.*, pp. 1317–1322, 1989.