

И. Ш. ГУЗМАН, О. К. ШАРАЕВ, Е. И. ТИНЯКОВА,
академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОГО ЦЕНТРА
ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ ТРИБЕНЗИЛТИТАНИОДИДА ***

В ранее проведенном исследовании нами было показано, что тетрабензилтитан и трибензилтитаниодид являются катализаторами полимеризации бутадиена (¹, ²). В первом случае образуется полимер смешанной структуры с преобладанием 1,2-звеньев. В случае трибензилтитаниодида получается полибутадиен, содержащий около 95% 1,4-цис-звеньев.

Настоящее сообщение посвящено изучению природы активных центров, ведущих процесс гомогенной полимеризации диенов под влиянием трибензилтитаниодида. Методика получения трибензилтитаниодида по реакции тетрабензилтитана с HJ (³) обеспечивает лишь 10% выход продукта. Нами осуществлен синтез трибензилтитаниодида путем взаимодействия тетрабензилтитана с эквимолекулярным количеством J_2 в среде ароматического углеводорода (в *n*-пентане, *n*-гексане реакция тетрабензилтитана с J_2 не протекает) при -20° . После отгонки растворителя из сухого остатка *n*-гексаном экстрагировали образующееся титанорганическое соединение. Из охлажденного до -78° раствора выпали кристаллы, которые промывали *n*-гексаном и сушили в вакууме. Выход продукта составлял 60–70% от теоретического.

Индивидуальность полученного соединения была доказана аналитическими методами. Титан определяли трилонометрически в присутствии уротропина, под – аргентометрически. Количество бензильных групп определялось двумя независимыми методами: хроматографически по толуолу, выделяющемуся при гидролизе пробы 20% водным раствором H_2SO_4 , и подометрически. Состав синтезированного продукта отвечал соотношению $Ti : J : C_6H_5$, равному 1 : 1 : 3.

Процесс полимеризации под влиянием трибензилтитаниодида протекает при 25° значительно эффективнее, чем под влиянием тетрабензилтитана, хотя в последнем случае полимеризация проводилась при 50° и более высокой концентрации катализатора (рис. 1). В обоих случаях процесс характеризуется наличием индукционного периода, по окончании которого полимеризация протекает с постоянной скоростью. Индукционный период заканчивается при достижении глубины полимеризации 5–10%.

Представлялось необходимым выяснить, какое количество связей Ti – бензил участвует в процессе полимеризации. С этой целью в реакционную смесь на разных стадиях полимеризации вводился обескислороженный водный раствор H_2SO_4 и хроматографически определялось количество выделившегося толуола. Как видно из рис. 2 (кривые 1, 2, 4), в процессе полимеризации в обеих системах вовлекается только одна связь титан – бензил. В случае трибензилтитаниодида активный центр растущей цепи содержит 2 бензильные группы, а в случае тетрабензилтитана – 3 бензильные группы.

Отмеченный выше индукционный период процесса связан с реакцией иницирования, т. е. с переходом от связи титан – бензил к связи типа

* В работе принимала участие И. Н. Задорожная.

