

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА С БУТИЛЛИТИЕМ

Для полимеризации этилена и α -олефинов иногда рекомендуют в качестве катализатора систему из четыреххлористого титана и бутиллития [1—5].

Согласно Фридлендеру [1], при приливании четыреххлористого титана к бутиллитию при отсутствии перемешивания с увеличением отношения $\text{LiBu}/\text{TiCl}_4$ снижается содержание трехвалентного титана в продуктах реакции, и при больших отношениях восстановление происходит на очень малую глубину.

Согласно Джонсу [2], при обратном порядке слияния реагентов и последующем перемешивании с увеличением отношения $\text{LiBu}/\text{TiCl}_4$ степень восстановления увеличивается, но даже при большом избытке бутиллития не происходит полного восстановления четыреххлористого титана до трехвалентного. На этом основании заключают, что бутиллитий является плохим восстанавливающим агентом. Полученные нами данные показывают обратное, т. е. при реакции с четыреххлористым титаном бутиллитий является хорошим восстанавливающим агентом.

Если реакцию осуществлять при 25° в колбочке, предварительно прогретой в вакууме до 250° и продутой сухим аргоном, и при энергичном перемешивании в раствор четыреххлористого титана в гексане вводить по каплям бутиллитий, то выпадает коричневый осадок; за 15 минут четыреххлористый титан практически нацело восстанавливается до трехвалентного при эквимолярном соотношении реагентов.

При осуществлении реакций в тех же условиях, но при обратном порядке слияния реагентов выпадает черный осадок, и четыреххлористый титан восстанавливается до треххлористого только на 80—85 %. Вероятно, при избытке бутиллития в момент слияния реагентов образуются его комплексные соединения с хлоридами титана и лития [6], не участвующие в реакции восстановления. Это обстоятельство и привело указанных выше исследователей к ошибочному заключению о плохой восстанавливающей способности бутиллития.

Поступило в редакцию
4 IX 1961

A. A. Коротков, И. Л. Артамонова

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Friedlander, K. Oita, Industr. and Engng Chem., 49, 1885, 1957.
2. M. H. Jones, U. Martius, M. P. Thorne, Canad. J. Chem., 38, 2303, 1960.
3. M. Frankel, J. Rabani, A. Zilkha, J. Polymer Sci., 28, 387, 1958.
4. A. Zilkha, N. Calderon, A. Ottolenghi, M. Frankel, J. Polymer Sci., 40, 149, 1959.
5. К. А. Кочетков, В. А. Каргин, Т. В. Талалаева, Т. И. Соловьева, О. А. Палеев, Высокомолек. соед., 1, 152, 1958.
6. W. Glaze, R. Wast, JACS, 82, 4437, 1960.

REACTION OF TITANIUM TETRACHLORIDE WITH BUTYLLITHIUM

A. A. Korotkov, I. L. Artamonova

С у м м а р у

The results of experiments on the reduction of titanium tetrachloride by butyllithium have been described. Complete reduction to trivalent titanium takes place on slow addition of butyllithium to a solution of titanium tetrachloride in hexane (25° , energetic stirring, equimolar ratios of the reactants). When the order of addition is reversed the reaction does not go to completion, probably owing to formation of complexes between butyllithium and titanium and lithium chlorides.