

УДК 547.245

ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –РАСТВОРИТЕЛЬ”. ЧАСТЬ 1. СПИРТОВЫЕ РАСТВОРЫ

© 2022 г. Н. В. Климова^{1,*}, А. Г. Иванов¹, А. В. Лебедев¹, академик РАН П. А. Стороженко¹

Поступило 24.03.2022 г.
После доработки 02.06.2022 г.
Принято к публикации 09.06.2022 г.

Изучены процессы трансформации H_2PtCl_6 во времени под действием октанола-2 методами спектроскопии ЯМР и ИК, ГЖХ и ГХ-МС. Впервые обнаружено, что в растворе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –октанола-2 спирт гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана. Обезвоженные хлориды платины катализируют реакцию элиминирования метильных групп в триметилхлорсилане и гексаметилдисилоксане, что приводит к образованию полидиметилсилоксанов. Предполагается, что образующийся π -комплекс H_2PtCl_4 с октенем-1 не стабилен в солянокислой среде и быстро разлагается с выделением хлоралкила.

Ключевые слова: хлориды платины, катализатор Спайера, π -комплекс, гидрохлорирование, спектры ЯМР, восстановление в спиртовых средах, 2-хлороктан

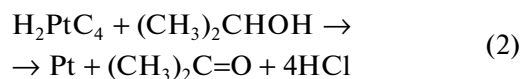
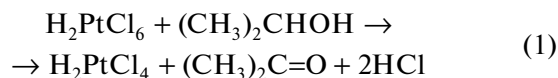
DOI: 10.31857/S2686953522100041

ВВЕДЕНИЕ

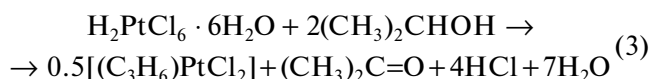
Спиртовые растворы гексагидрата платинохлористоводородной кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) являются одними из широко используемых катализаторов в производстве кремнийорганических мономеров и полимеров в реакциях присоединения олефинов и имеющих кратные связи олигомеров, соответственно, к группам $-\text{SiH}$. В результате изучения реакции гидросилилирования при достаточно низких температурах было обнаружено [1], что платинохлористоводородная кислота в изопропиловом спирте (катализатор Спайера, или КСп) проявляет чрезвычайную активность в данной реакции. Также высокоэффективно проявили себя платиновая чернь, платина на угле и хлорплатинит калия K_2PtCl_4 [1].

Обобщая многочисленные публикации, можно констатировать, что в КСп каталитические свойства проявляют соединения атомов платины с разной степенью окисления. В то же время появляется ощущение отсутствия ясного представления о механизме образования комплексных соединений Pt(II), в частности, из $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и спиртов, поскольку работы зачастую содержат

противоречивые и даже взаимоисключающие данные. Например, в работах [2–4] высказывалось предположение, что в составе КСп пропиленовый комплекс Pt(II) не образуется, а Pt(IV) последовательно восстанавливается до Pt(0) по реакциям (1) и (2):



С другой стороны, утверждалось [5–11], что Pt(II) координируется с олефинами, образуя в результате дегидратации спиртов (3):



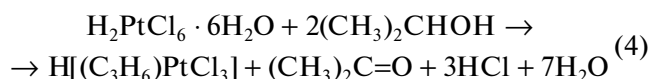
В ранних исследованиях использовались безводные PtCl_4 [12], соли хлористой платины с безводными спиртами [13, 14], а также безводный Na_2PtCl_6 , который затем растворяли в спирте [15]. По нашему мнению, обезвоживание приводило к созданию благоприятных условий для промежуточного образования олефинов дегидратацией спирта. Но в среде КСп платинохлористоводородная кислота уже содержит 6 моль воды, что может затруднять реакцию дегидратации спирта, поскольку известно [16], что она идет при достаточно жестких условиях в присутствии сильных

¹ Государственный научный центр РФ Акционерное Общество “Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”, 105118 Москва, Россия

*E-mail: nk20160412@gmail.com

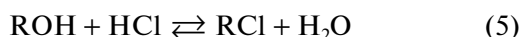
водоотнимающих агентов, таких как, например, концентрированная серная кислота.

Также приходится констатировать наличие существенных разногласий по устойчивости π -комплексов хлоридов платины с олефинами. Например, Benkeser и сотр. [5] утверждают, что хлорид-ион, высвобождаемый в результате химического превращения по уравнению (4):



стабилизирует анионный комплекс $\text{H}[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3]$, а Перевалова и сотр. [8] убеждены, что $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3]^-$ распадается с выделением пропилена под действием хлорид-ионов при комнатной температуре.

В то же время есть исследования, которые показали, что Pt(II) образует комплексы со спиртами [17, 18], кетонами [19, 20] и водой [21]. При этом удивительным образом никто из исследователей не обратил внимания на то, что вода может образовываться в ходе широко используемой в производстве хлоралкилов реакции обмена между спиртом и хлористым водородом [22]:



В реакциях обмена (5) в качестве катализатора в основном применяются кислоты Льюиса — хлориды металлов (например, AlCl_3 , ZnCl_2 и др.). Вполне возможно, что в качестве катализатора в вышеуказанной системе могут выступать хлористые соединения платины.

Поскольку, как отмечалось выше, очевидна актуальность расширения знаний о составе и превращениях КСп во времени и при различных условиях, для уточнения приведенных выше характеристик КСп в настоящей работе изучено поведение $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в избытке октанола-2. Выбор октанола-2 обусловлен достаточно высокой температурой кипения октена-1, что позволяет легко идентифицировать его при образовании гидратацией спирта как в составе комплекса, так и в свободном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AM-360 (Германия) и AVANCE 600 (Германия) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si . Все результаты представлены в м. д. относительно ТМС. В качестве растворителя использовали CDCl_3 .

Анализ методом ГЖХ осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000” (Россия), колонка $1\text{ м} \times 3\text{ мм}$, заполненная неподвижной фазой 5% SE-30 на Chromaton N-AW HMDS, газ-носитель — гелий, детектор — катарометр.

Молекулярную массу и строение соединений определяли на трехкврупольном масс-спектро-

метре GX-MS Agilent 7890A (США) с блоком ионной ловушки 240 Agilent.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Srecord M-80 (Германия).

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с октанолом-2. 1 г (0.0019 моль) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 20 мл (0.1259 моль) октанола-2. Перемешивали 10 мин при комнатной температуре, затем перемешивали при 100°C до начала выпадения платины и полного осветления раствора. Пробы на анализ отбирали через 1, 3, 7, 10 и 13 ч. Массы выделенного продукта 16.9 г. Состав продукта: 0.11 г (0.00056 моль) (0.65%) коллоидной платины (0), 0.43 г (0.0013 моль) (2.55%) H_2PtCl_4 , 16.1 г (0.1238 моль) (95.44%) октанола-2, 0.23 г (0.0018 моль) (1.36%) октан-2-она и следовые количества 2-хлороктана.

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с этанолом и октенон-1. 0.5 г (0.00097 моль) кристаллической $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 0.045 г (0.00097 моль) этанола и 0.11 г (0.00097 моль) октена-1 и перемешивали при 75°C в течение 6 ч. Конечный состав реакционной массы: 0.3 г H_2PtCl_4 (0.00089 моль), 0.08 г (0.00054 моль) 2-хлороктана, следовые количества октена-1.

Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты с триметилхлорсиланом и октанолом-2. 0.62 г (0.0012 моль) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 1.56 г (0.0144 моль) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 0.31 г (0.0024 моль) октанола-2 и перемешивали при 100°C в течение 8 ч. В составе конечной реакционной массы идентифицированы продукты: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, соединения платины (II) и платины (0), октанол-2, октан-2-он, 2-хлороктан.

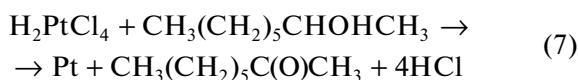
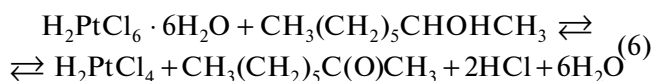
Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты с триметилхлорсиланом, октенон-1 и октанолом-2. 2 г (0.0039 моль) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 5.03 г (0.0463 моль) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 8.5 мл (0.0542 моль) октена-1 и перемешивали при 75°C в течение 6.5 ч. Далее добавляли 0.61 мл (0.0039 моль) октанола-2 и продолжали перемешивать при 75°C в течение 9 ч до появления коллоидной платины (0), которую декантировали, промывали 3 раза ацетоном и прокаливали при 250°C в течение 1 ч. Выделено 0.22 г (0.0011 моль) сухой коллоидной платины (0) с выходом 28.9%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью ускорения химических процессов в выбранной системе H₂PtCl₆ · 6H₂O–октанол-2, смесь подвергали термическому воздействию. Исходный раствор анализировали методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и сравнивали с протонным спектром стандартного октанола-2 [23]. Наряду с резонансными сигналами протонов октанола-2 зарегистрирован новый сигнал при δ = 2.72 м. д., соответствующий протонам гидратированной воды платинохлористоводородной кислоты.

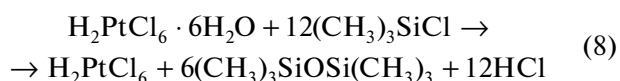
После перемешивания при 100°C в течение 1 ч изменений в спектре ¹H ЯМР реакционной смеси не наблюдалось, а в ИК-спектре появилась полоса с частотой поглощения 1712 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связи C=O (ν_{C=O}) в октан-2-оне. Возрастание интенсивности полосы ν_{C=O} на ИК-спектре при анализе проб, взятых через 3 и 7 ч, свидетельствует о том, что идет рост содержания октан-2-она. Результаты анализа раствора методом ГЖХ по истечении 13 ч, когда некоторая часть платины выпала в виде мелкодисперсной платиновой черни, показали, что содержание октан-2-она увеличилось до 2 мас. %, при этом содержание октанола-2 уменьшилось на 6%. Образование октан-2-она также подтверждено данными спектроскопии ЯМР: на спектре ¹³C ЯМР зарегистрирован сигнал при δ = 208.9 м. д., характерный для связи C=O; на спектре ¹H ЯМР – сигналы резонансов протонов CH₃ и CH₂ при карбонильной группе (δ = 2.37 и 2.08 м. д. соответственно). ПМР-спектр продукта содержит также резонансный сигнал от СНСl-группы алкилхлорида в виде секстета при 3.97 м. д., что подтверждает образование 2-хлороктана. Присутствие октан-2-она и 2-хлороктана в продуктах реакции установлено методом ГХ-МС.

Из результатов исследований следует, что образование октана-1 и октана-2 реакцией дегидратации октанола-2 под действием H₂PtCl₆ · 6H₂O не наблюдается, продуктами являются октан-2-он (реакции (6), (7)) и 2-хлороктан по реакции обмена (5) октанола-2 с хлористым водородом.



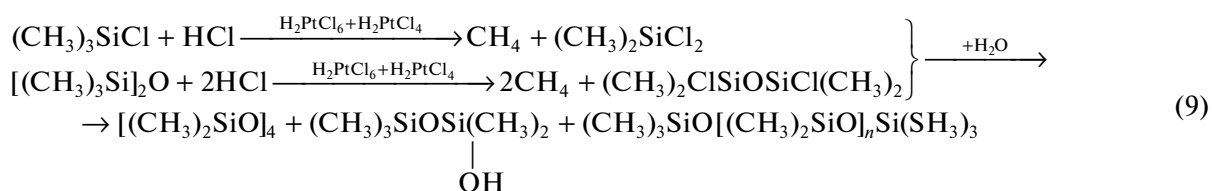
С использованием данных ГЖХ было определено количество образовавшегося октан-2-она и далее вычислено, что Pt(IV) на 100% восстановилась до Pt(II), и около 30% восстановилось далее до Pt(0). Такой же результат получен при исследовании осажденной коллоидной Pt(0) гравиметрическим методом.

В следующем эксперименте по реакции (8) H₂PtCl₆ · 6H₂O обрабатывали триметилхлорсиланом (ТМХС) для ее обезвоживания. Чтобы точно исключить наличие воды в системе, брали небольшой избыток ТМХС, который не оказывает влияния на исследуемые процессы.



Полученную смесь H₂PtCl₆ и гексаметилдисилоксана перемешивали в октаноле-2 при температуре 100°C в течение 8 ч. Получали октан-2-он аналогично уравнению (6), что подтверждено спектром ¹³C ЯМР, на котором присутствует резонансный сигнал от карбонильной группы при 211.89 м. д., в то же время резонансных сигналов от групп C=C в области 114–139 м. д. не обнаружено. Следовательно, в обезвоженной системе H₂PtCl₆–октанол-2 реакция дегидратации спирта с образованием октенов не протекает.

Когда обработанную триметилхлорсиланом H₂PtCl₆ смешивали с октаном-1 при 75°C в течение 6.5 ч, то в спектре ¹H ЯМР реакционной массы наблюдали сигнал при δ = 4.03 м. д., принадлежащий соответствующей группе –СНСl, и идентифицированы следы октана-1 (резонансный сигнал при δ = 4.99 и 5.86 м. д.). После перемешивания этой смеси с добавлением октанола-2 при 75°C в течение 9 ч определили, что в смеси находятся следовые количества октана-1 и 2-хлороктан (сигнал группы –ССН при δ = 58.0 м. д. на спектре ¹³C ЯМР). При этом в спектре ²⁹Si ЯМР зарегистрированы сигналы при –19.5, –21.2, –21.8 и –22.5 м. д., принадлежащие диметилсилоксизвеньям –Si(CH₃)₂O–. Эти звенья могли образоваться только в результате элиминирования одного из метильных заместителей гексаметилдисилоксана, формирующегося в ходе реакции (8), или ТМХС, который был взят в избытке. Из этого следует, что в данной системе протекали следующие превращения (9):



В эксперименте по получению π -комплекса Pt(II) с октенон-1 смешивали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с этанолом и октенон-1 в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Соотношение компонентов было взято с таким расчетом, чтобы количество этанола не превышало необходимое для восстановления Pt(IV) до Pt(II) по аналогии с реакцией (1), а Pt(II) в свою очередь образовывала π -комплекс с октенон-1. В ходе реакции выделения Pt(0) не наблюдали. Исследование продуктов реакции методом спектроскопии ^{13}C ЯМР показало, что связь $\text{C}=\text{C}$ практически полностью гидрохлорируется с образованием связи $\text{C}-\text{Cl}$, что подтверждается наличием в спектре нового резонансного сигнала при $\delta = 63.35$ м. д. В спектре ^1H ЯМР отсутствует резонансный сигнал группы $-\text{CH}_2-\text{OH}$ при 3.7 м. д., из чего следует, что этиловый спирт полностью израсходовался на восстановление Pt(IV) до Pt(II) по аналогии с реакцией (1) лишь с той разницей, что вместо ацетона образуется ацетальдегид.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных, описывающих поведение хлоридов платины в спиртовых средах, можно констатировать, что каталитической активностью в них обладают соединения платины в разных степенях окисления.

2. Определено, что Pt(IV) в $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под действием избытка октанола-2 при 100°C полностью восстанавливается до Pt(II), которая далее в течение 13 ч восстанавливается на 30% до Pt(0) вследствие окисления спирта до октан-2-она.

3. Впервые показано, что в системе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —октанол-2 образуется 2-хлороктан в результате реакции обмена между октанолом-2 и хлористым водородом.

4. Доказано, что и гидратированные, и обезвоженные H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 не вызывают образования октена-1 и октена-2 дегидратацией октанола-2.

5. Установлено, что даже обезвоженная триметилхлорсиланом H_2PtCl_6 катализирует образование 2-хлороктана гидрохлорированием октена-1.

6. Обнаружено, что обезвоженная смесь H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 катализирует реакцию элиминирования метильных групп в триметилхлорсилане и гексаметилдисилоксане с образованием полидиметилсилоксанов.

7. Предполагается, что образующийся π -комплекс H_2PtCl_4 с октенон-1 не стабилен в солянокислой среде и быстро разлагается с выделением хлоралкила.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность старшему научному сотруднику ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС" Кузнецовой Марианне Геннадиевне за проведение исследований методом спектроскопии ЯМР и консультации при оформлении данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 974–979. <https://doi.org/10.1021/ja01561a054>
2. Воронков М.Г., Пухнаревич В.Б., Сушинская С.П., Копылова Л.И., Трофимов Б.А. // ЖОХ. 1971. Т. 41. № 9. С. 2102.
3. Пухнаревич В.Б., Трофимов Б.А., Копылова Л.И., Воронков М.Г. // ЖОХ. 1973. Т. 43. № 11. С. 2691–2694.
4. Перевалова В.И., Шитова Н.Б., Альт Л.Я., Дулякин В.К. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1715–1718.
5. Benkeser R.A., Kang J. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 185. P. 9–12. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(00\)94412-7](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(00)94412-7)
6. Cook C.D., Wan K.Y., Gelius U., Hamrin K., Johansson G., Olsson E., Siegbahn H., Nordling C., Siegbahn K. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1904–1909. <https://doi.org/10.1021/ja00737a012>
7. Clark D.T., Adams D.B., Briggs D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 602–604. <https://doi.org/10.1039/C29710000602>
8. Перевалова В.И., Шитова Н.Б., Альт Л.Я., Дулякин В.К. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 8. С. 1694–1697.
9. Denning R.G., Hartley F.R., Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 328–330. <https://doi.org/10.1039/J19670000328>
10. Denning R.G., Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 336–337. <https://doi.org/10.1039/J19670000336>
11. Драго Р. Физические методы в химии. Т. 1. М.: Мир. 1981. 424 с.
12. Zeise W.C. // Ann. Phys. Chem. 1831. V. 97. P. 497–541. <https://doi.org/10.1002/andp.18310970402>
13. Anderson J.S. // J. Chem. Soc. 1934. P. 971–974. <https://doi.org/10.1039/jr9340000971>
14. Pappatheodorou S., Sickels J.P. // J. Organometall. Chem. 1968. V. 15. P. 269–272. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)86354-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)86354-8)
15. Alexander R.A., Baenziger N.C., Carpenter C., Doyle J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 3. P. 535–538. <https://doi.org/10.1021/ja01488a010>
16. Химическая энциклопедия. Т. 2. (Гл. ред. И.Л. Кнунянц) М.: Большая рос. энцикл., 1988. С. 11.
17. Lokken S.J., Martin D.S. Jr. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 562–568. <https://doi.org/10.1021/ic50007a034>
18. Hartley F.R., Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 330–332. <https://doi.org/10.1039/j19670000330>

19. Belluco U., Nicolini M., Martin D.S., McMane D.G. // *Inorg. Chem.* 1969. V. 8. P. 2809–2810. <https://doi.org/10.1021/ic50082a056>
20. Chatt I., Gamlen G.A., Orgel L.E. // *J. Chem. Soc.* 1958. P. 486–496. <https://doi.org/10.1039/JR9580000486>
21. Пищевецкий Б.И. Кинетика реакций замещения лигандов. Новосибирск: Наука, 1974. 688 с.
22. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2004. С. 342.
23. Спектральная база данных органических соединений SDBS // <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb> (ссылка активна на 23.03.2022)

PROCESSES IN “H₂PtCl₆ · 6H₂O – SOLVENT” SYSTEMS. PART 1. ALCOHOL SOLUTIONS

N. V. Klimova^{a,#}, A. G. Ivanov^a, A. V. Lebedev^a, and Academician of the RAS P. A. Storozhenko^a

^a *The State Scientific Center of the Russian Federation “State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds”, 105118 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: nk20160412@gmail.com*

The processes of transformation of H₂PtCl₆ over time using octanol-2 as an alcohol by the methods of NMR and IR spectroscopy, GLC and GC-MS has been studied. It was found for the first time that in a solution of H₂PtCl₆ · 6H₂O – octanol-2 alcohol is hydrochlorinated with the formation of 2-chlorooctane. Dehydrated platinum chlorides catalyze the elimination of methyl groups in trimethylchlorosilane and hexamethyldisiloxane, which leads to the production of polydimethylsiloxanes. It is assumed that the resulting π-complex of H₂PtCl₄ with octene-1 is not stable in hydrochloric acid medium and rapidly decomposes with the release of chloroalkyl.

Keywords: platinum chlorides, Spier’s catalyst, π-complex, hydrochlorination, NMR spectra, reduction in alcohol systems, 2-chlorooctane