

## XAFSによるヒドロサイレーション反応過程の白金触媒の構造解析-その2 Structure analysis of platinum catalyst on hydrosilation process by XAFS method

国谷 譲治, 藤崎 健太  
Joji Kuniya, Kenta Fujisaki

信越化学工業(株)群馬事業所  
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Gunma Complex

Pt(0)-ビニル配位及び Pt(IV)-Cl 配位の白金触媒を、ビニルシロキサン(1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン)と低分子のヒドロシリル化合物(ペンタメチルジシロキサン)とともに小容量のセルに連続的に供給して、Pt(0)-ビニル配位系ではヒドロサイレーション反応を Pt(IV)-Cl 配位系では脱水素反応過程での Pt-L<sub>3</sub> XAFS スペクトルを Quick-XAFS 法を用いてオンサイトで観察した。いずれの系も白金に対する≡Si-CH=CH<sub>2</sub>は大過剰で、≡Si-H/Pt のモル比を 0 及び 1 に、反応温度は室温又は 60℃とした。その結果、いずれの系でも Pt-L<sub>3</sub> スペクトルに顕著な変化はなく XANES 領域のスペクトルから白金触媒の構造変化を捉えることはできなかったが、白金の動径分布はいずれの触媒系でも≡Si-H 基の存在で最近接原子との距離が 0.1-0.2 Å短くなるらしいことが判った。≡Si-H 基が関与するヒドロサイレーション反応や脱水素反応は、触媒の白金原子に≡Si-H 基が接近して進行すると考えられるので、白金の動径分布の変化はこの過程を検出したものと推定した。

キーワード： X 線吸収微細構造, 白金化合物, 触媒, ヒドロサイレーション反応

### 背景と研究目的：

前回の測定(課題番号：2009A1835)で、ヒドロサイレーション反応途上での二種類の白金化合物の Pt-L<sub>3</sub> スペクトルをオンサイトで測定した。二種類の白金触媒はビニルシロキサン若しくは塩素が配位した構造で白金の形式価数は前者が 0 価で後者が IV 価である。これらの白金触媒のそれぞれを≡Si-CH=CH<sub>2</sub>化合物とともに低分子のメチルシリコンで希釈して、≡Si-H 化合物を希釈した別のメチルシリコン溶液とともにセルに供給して、混合後の Pt-L<sub>3</sub> スペクトルを測定した。しかし、≡Si-H の有無や反応温度の高低に拘らずスペクトルには変化はなく、ヒドロサイレーション反応や脱水素反応の途上での白金触媒の構造変化の情報を得ることができなかった。この理由を、混合場所から 5mm 程に下流の測定場所では、混合から 10 秒程に後の測定であったために活性な白金触媒が消失したものと推定し、本課題では溶液の混合と測定が同じ場所となるようにセルを改良して前回と同じ反応を試みた。また、これらの白金触媒は配位原子が軽元素で EXAFS 振動が弱いことが前回の結果から明らかとなったので、十分な質のスペクトルが得られるよう前回より測定回数を多くすることにした。

### 実験：

2 種類のモデル白金化合物である Pt(0)-ビニル配位及び Pt(IV)-Cl 配位化合物やヒドロサイレーション反応に用いたシロキサン化合物類は全て前回(課題番号：2009A1835)と同じである(Table)。Pt(0)-ビニル配位の白金触媒を 2 センチストークスのポリジメチルシロキサンで、Pt(IV)-Cl 配位の白金触媒を 1,3,5,7-テトラビニル 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンでそれぞれ希釈して白金濃度を 1.0wt%とした。いずれの溶液も≡Si-CH=CH<sub>2</sub> 基の Pt に対するモル比を 110 倍の大

過剰として、 $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  源も兼ねた(A 液)。ハイドロサイレーション反応若しくは脱水素反応に不可欠な $\equiv\text{Si}-\text{H}$  基は、A 液を同じ容量で混合した後の白金に対するモル比が 0 若しくは 1 となるように、 $\equiv\text{Si}-\text{H}$  基を含むペンタメチルジシロキサンを 2cSt のポリジメチルシロキサンで希釈した(B 液)。A 液と B 液のそれぞれを、Fig.1 に示したように、テフロンチューブを用いたペリスタルティックポンプ(日光エンジニアリング㈱：MXRP-1XT)を用いて反応セル(テフロン製で放射光の照射部は窒化ホウ素の窓)に供してセル内で混合した。セルの混合部分に放射光(分光結晶は Si(111))を照射して、透過法で Pt-L<sub>3</sub> 領域の吸収スペクトル(エネルギー範囲は 11,235 – 13,573 eV)を Quick-XAFS 法で測定した。1 回の測定時間は 2 分弱で、50 回の繰り返しの測定には凡そ 1 時間半を要した。反応温度はいずれの触媒系でも室温(28°C)としたが、Pt(0)系では $\equiv\text{Si}-\text{H}$  と Pt を等モルの混合系では 60°Cでの反応も行った。いずれの測定でも 50 回の繰り返しを行って平均スペクトルを得て、XAFS 解析に供した。

**Table 白金触媒と反応成分の詳細**

モデル白金触媒		
Pt(0)-ビニル配位	Ptは0価(推定)	Pt(0)と1,3,5,7-テトラビニル,1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン(D <sup>Vi</sup> , Me) <sub>4</sub> <sup>*1)</sup> の化合物
Pt(IV)-Cl 配位系	PtはIV価	Pt-Cl <sub>4</sub> のオクチルアルコール化合物
反応及び希釈剤成		
$\equiv\text{Si}-\text{H}$ 源	(Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(H)-O-Si(Me) <sub>3</sub> <sup>*2)</sup>	Gelest社製
$\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 源	(D <sup>Vi</sup> , Me) <sub>4</sub> <sup>*3)</sup>	信越化学工業(株)製
ポリジメチルシロキサン	(Me <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-O-((Me) <sub>2</sub> Si-O) <sub>n</sub> -Si(Me) <sub>3</sub> <sup>*4)</sup> (この化合物は反応しない。希釈剤。nは3.3)	信越化学工業(株)製

Meは-CH<sub>3</sub>, Viは-CH=CH<sub>2</sub>をそれぞれ示す。

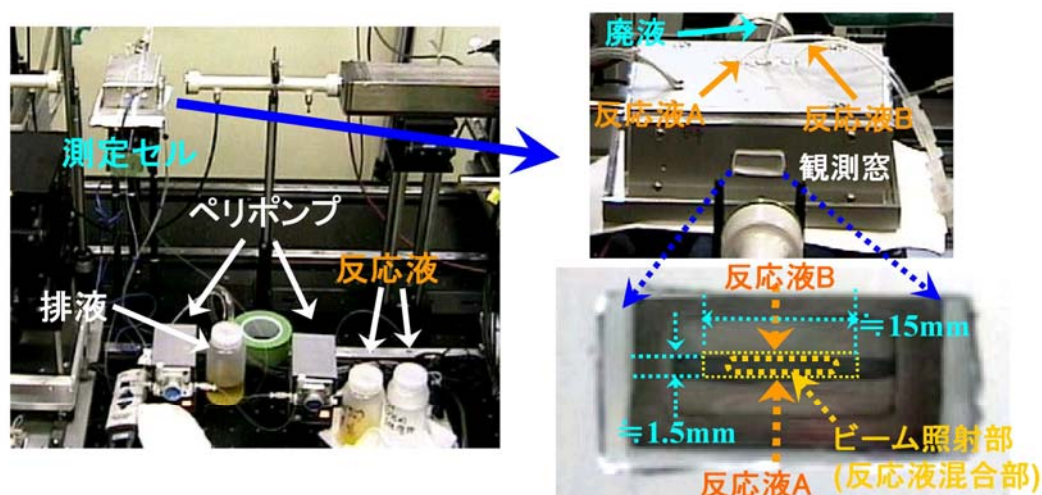
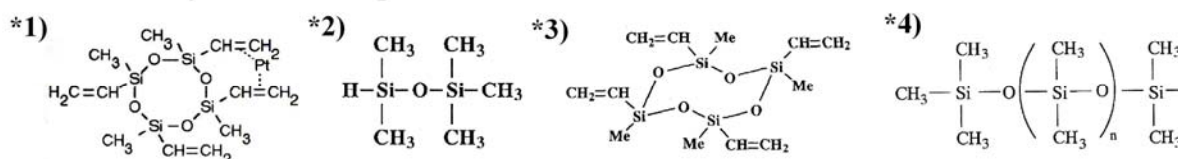


Fig.1 BL14B2 でのハイドロサイレーション反応の XAFS 測定の様子(左)。測定セルの全体(右上)とセルの XAFS 測定部分(右下)を示した。セルの光路長は 5.5mm である。

結果および考察：

Fig.2 にこの測定で得た Pt(0)と Pt(IV)の規格化した Pt-L<sub>3</sub>の吸収スペクトルとその XANES 領域のスペクトルのそれぞれを示した。これらのスペクトルから、Pt(0)と Pt(IV)のいずれの触媒系とも、≡Si-H 基の共存によっては XANES 領域でもスペクトルが変化することなく、前回の測定結果と同様に XAFS スペクトルからは水素化反応中の白金の構造変化は観察できなかった。そこで、これらの EXAFS スペクトルから動径分布を解析したところ、Fig.3 に示したように Pt(0)と Pt(IV)のいずれの系も ≡Si-H 基が共存すると、白金の最近接原子の距離が 0.1~0.2 Å ほど短くなり、さらに、図中に赤の矢印で示したように Pt(0)系の触媒では 3 Å 付近の小さな

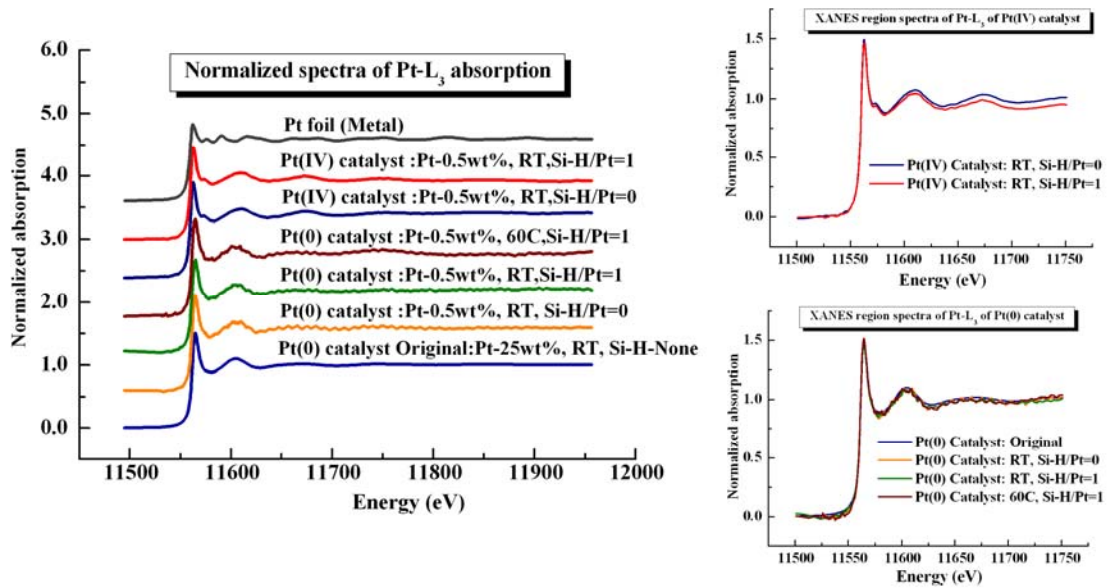


Fig.2 ハイドロサイレーション反応中の白金触媒の規格化した Pt-L<sub>3</sub>XAFS (左)と XANES(右)スペクトルをそれぞれ示した。左の XAFS スペクトルには金属白金のスペクトルを参照に加えた。右は、下は Pt(0)系の、上は Pt(IV)系の触媒の XANES スペクトル。

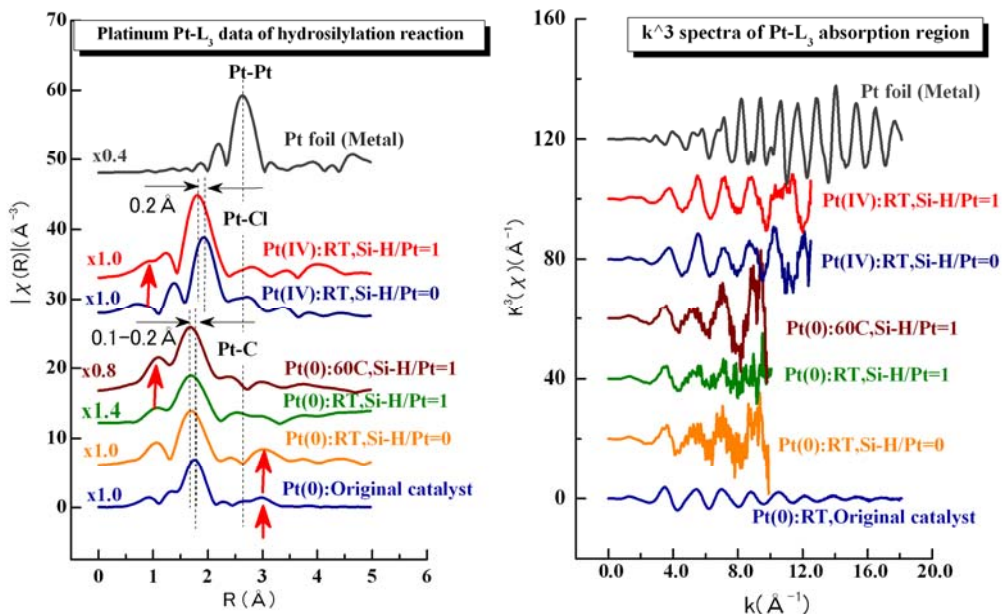


Fig.3 ハイドロサイレーション反応中の白金触媒の Pt-L<sub>3</sub>EXAFS スペクトル。左は EXAFS スペクトルから求めた白金の動径分布を、右は EXAFS スペクトルから得た k<sup>3</sup>(χ)スペクトルを示す。左の動径分布スペクトルは図の左端に記した値を掛けて強度を凡そ一致させた。

ピークが消失しているらしいことや、Pt(0)と Pt(IV)のいずれの触媒系でも 1Å 付近の動径分布が変化している可能性のあることが判った。

Pt(0)系触媒のヒドロサイレーション反応は Fig.4 のように触媒の白金原子に≡Si-H 基が接近して進行すると考えられている。従って、この触媒では白金原子と最近接原子との距離が僅かに短くなった原因を、≡Si-H 基が共存することで白金触媒の構造が変化して Fig.4 の右端のように白金原子の周囲に存在する≡Si-CH=CH<sub>2</sub> 基や≡Si-H 基との位置が変化したためと推定している。しかし、Pt(IV)系触媒ではヒドロサイレーション反応よりも≡Si-H 基同士の脱水素反応が優先的に生じて Fig.4 と多少に異なる挙動を示している。Pt(IV)系触媒は白金の配位原子種や配位構造が Fig.4 と異なっていて≡Si-H 基がどのように白金に接近しているかは現時点では不明である。

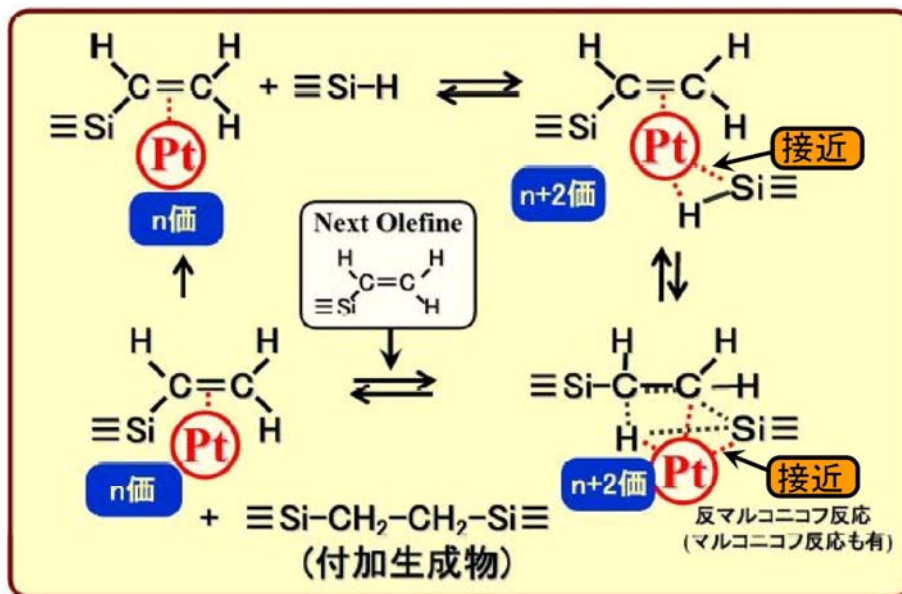


Fig.4 ヒドロサイレーション反応での白金触媒の挙動

#### 今後の課題：

ヒドロサイレーション反応中の白金触媒の構造は、Pt(0)系と Pt(IV)系のいずれでも≡Si-H 基の共存によって変化して白金の最近接原子との距離が僅かに短くなっているらしいことが判った。この反応では白金原子、≡Si-CH=CH<sub>2</sub> 基及び≡Si-H 基が相互作用して、白金原子には最軽元素の水素原子やケイ素原子が存在している。従って、動径分布の解析には近接距離の短い域やピークの大きさも重要で雑音の少ないスペクトルが不可欠である。しかし、今回も測定系内の気泡を完全には排除できず Fig.3 の右の  $k^3(\chi)$  スペクトルに示したように雑音が多く、動径分布の解析には狭い振動範囲しか用い得なかった。今回の結論を確実にするには、気泡を生じない送液系や反応セルを用いて雑音を極力小さくした測定が不可欠である。また、XANES 領域での情報も重要で、Pt-L<sub>3</sub> 以外の Pt-L<sub>2</sub> や Pt-L<sub>1</sub> 領域での測定も検討する。

#### 謝辞：

測定や解析では今回も（財）高輝度光科学研究センター産業利用推進室の陰地様や多くの方々からサポートやアドバイスを頂きました。深く感謝いたします。