

XAFS によるハイドロサイレーション反応過程の白金触媒の構造解析 Structure analysis of platinum catalyst on hydro silation process by XAFS

国谷 譲治, 牧 康之

Joji Kuniya, Yasuyuki Maki

信越化学工業(株)群馬事業所

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Gunma Complex

環状のビニルシロキサン (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 Si-H 化合物 (ペンタメチルジシロキサン) の反応系に、塩素若しくはビニルシロキサンが配位した二種類の白金触媒をそれぞれ加えて $\equiv\text{Si-H}$ が関与するハイドロサイレーション反応を行いつつ、Pt-L₃ の XAFS スペクトルをその場観察した。 $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$ が大過剰のこれらの系で、 $\equiv\text{Si-H/Pt}$ のモル比を 0.1 から 10 倍に、反応温度を室温から 75°C にそれぞれ変化させたものの、いずれの白金触媒でも XAFS スペクトルに変化は全く現れなかった。この理由としては、反応と観測の場所が 5mm 程度離れている今回の実験条件では、観測した場所ではハイドロサイレーション反応が既に終了してしまい白金触媒は反応前の状態に戻ってしまった、或いは反応に関与する元素が白金と比べて著しく軽いために雑音の小さなスペクトルを得られなかったためと考えた。

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

【背景と研究目的】

塩素とビニルシロキサンがそれぞれに配位した二種のシリコン産業用のモデルの白金触媒のこれまでの二度の XAFS 測定 (課題番号: 2007A1920 と 2008A1903) から、Pt(IV)-Cl 配位と Pt(0)-ビニル配位の錯体は XAFS でも明らかに異なる構造であることを確認した。ビニルシロキサンが配位した触媒系では中心の白金原子から 3Å 程度の距離に不明な信号があるものの、第一近接原子はビニル基の炭素であり、白金原子にビニル基の二重結合部が配位していると結論できた。

さて、これらのモデルの白金化合物は、 $\equiv\text{Si-H}$ と $\text{CH}_2=\text{CH-Si}\equiv$ が付加的に結合するハイドロサイレーション反応に用いる触媒である。これら二種類の白金化合物を $\equiv\text{Si-H}$ と $\text{CH}_2=\text{CH-Si}\equiv$ を含む有機ケイ素化合物に混合すると、Pt(0)-Cl 配位系の白金では脱水素反応が、Pt(0)-ビニル配位系の白金では付加反応が、それぞれ優先的に生ずる。これらの挙動に注目して、今回は、XAFS 測定用反応セルを新規製作し、これら二種類の白金触媒のそれぞれを $\equiv\text{Si-H}$ と $\text{CH}_2=\text{CH-Si}\equiv$ を持つ有機ケイ素化合物に混合しながら、これらの反応溶液中における白金触媒の in-situ XAFS 測定を試みた。即ち、このハイドロサイレーション反応途上の Pt-L₃ の XAFS スペクトルをその場測定することにより触媒として機能している状態での白金原子の周囲の局所構造を解析できないだろうか考えた。

【実験】

1. 試料及び測定及びデータ処理方法

Table に記した 2 種類のモデルの白金化合物 (前回の課題番号 2008A1903 と同じ白金化合物で、Pt(0)-ビニル配位系と Pt(IV)-Cl 配位系の 2 種類) を試料触媒に用いた。Pt(0)-ビニル配位系は Aldrich 社及び和光純薬工業(株)より入手した。Pt(IV)-Cl 配位系は当社の合成品を用いた。

いずれの白金触媒も白金濃度が 1.0wt% となるように 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や 2cSt のポリジメチルシロキサンで希釈して $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$ 源も兼ねた (A 液)。いずれの白金触媒溶液とも $\equiv\text{Si-CH=CH}_2/\text{Pt}$ のモル比は 110 である。ペンタメチルジシロキサンを 6cSt

のポリジメチルシロキサンで希釈して≡Si-H源とした(B液)。B液の≡Si-H基の濃度は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, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0及び10倍となるように調整した。反応温度は、室温(28°C), 45°C, 60°C及び75°Cの4段階とした。

A液とB液の二種類の反応溶液を、テフロンチューブを取り付けたペリスタルティックポンプ(日光エンジニアリング株: MXRP-1XT)で0.5mL/minで自作の反応セル(Fig. 1, テフロン製でPBNが窓)に送液してセルの最も下の部分に供して混合した。この混合部から5mm程上の部分に、Si(111)で分光したX線を照射して、透過法によるPt-L3 XAFSスペクトル(エネルギー範囲: 11,235-13,573 eV)の測定を行った。測定はQuick-XAFSモードで行い、1スペクトルあたりの測定時間は2分程度であった。解析には5回の平均スペクトルを用いた。また、75°Cでは≡Si-H/Ptのモル比が0と10の二つの系について30回の平均スペクトルを得て、5回のそれと比較した。

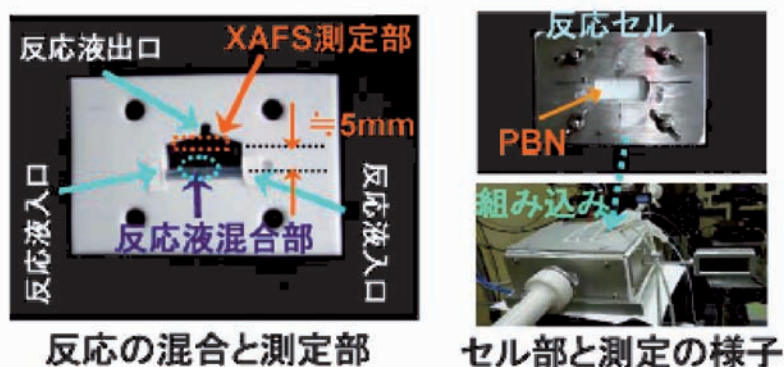
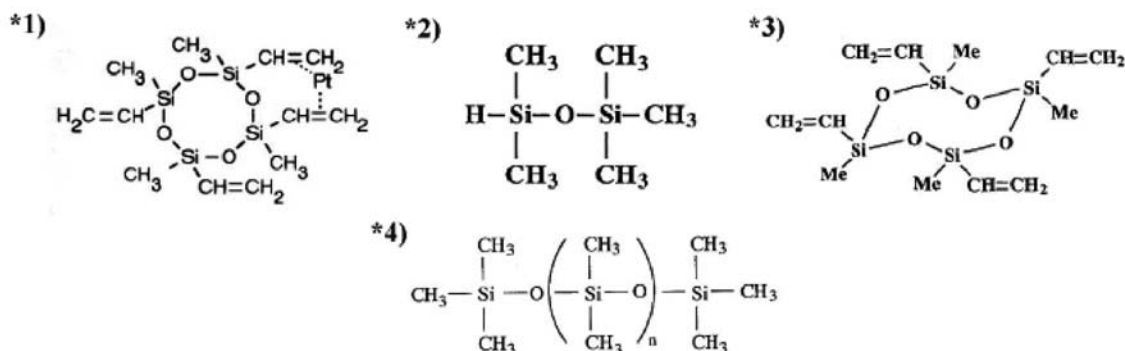


Fig.1 この測定で用いたセルの反応部分(左)と反応セル本体(右上)とこのセルを用いてのBL14B2での測定の様子(右下)。

Table 白金触媒と反応成分の詳細

モデル白金触媒		
Pt(IV)-Cl配位系	PtはIV価	Pt-Cl ₄ のオクチルアルコール化合物
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 ^{Vi} , Me) ₄ ^{*1)} の化合物
反応及び希釈剤		
≡Si-H源	(Me ₃) ₂ Si(H)-O-Si(Me) ₃ ^{*2)}	Gelest社製
≡Si-CH=CH ₂ 源	(D ^{Vi} , Me) ₄ ^{*3)}	信越化学工業(株)製
ポリジメチルシロキサン	(Me ₃) ₃ Si-O-((Me) ₂ Si-O) _n -Si(Me) ₃ ^{*4)} (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-CH₃, Viは-CH=CH₂をそれぞれ示す。



【結果および考察】

Fig.2 に水素化反応で得た Pt(0) と Pt(IV) の XANES 領域のスペクトルを示した。これらのスペクトルから、白金に対する $\equiv\text{Si-H}$ のモル数を大きくした場合と反応温度を高くした場合のいずれでも、XANES スペクトルに変化はなかった。そこで、 Si-H/Pt のモル比を 10 とした反応系の XANES スペクトルを比較したが、Fig.3 に示したように、いずれの白金触媒系も $\equiv\text{Si-H}$ を加えない場合と殆ど同じ分布を示し、この水素化反応途中での白金の構造変化に関する情報を得ることはできなかった。そこで、この $\equiv\text{Si-H}$ が高い系の動径分布の比較を試みたが、Fig.3 の下側に示したようにいずれの触媒系でも反応温度による第一近接の変化はなかった。

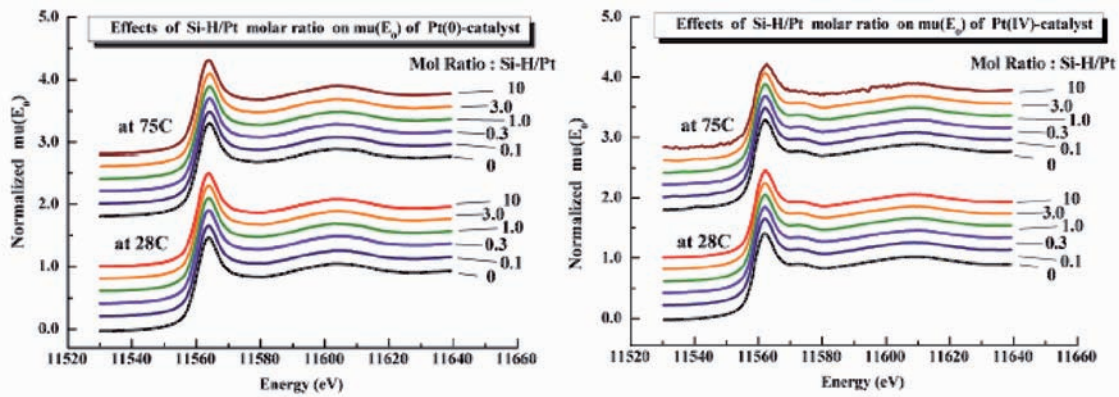


Fig.2 水素化反応中の二種類の白金触媒の Pt-L3 の XANES 領域のスペクトル。左側は Pt(0)系、右側は Pt(IV)系で、いずれも 28℃と 75℃の反応での 5 回の平均スペクトルをエッジジャンプで規格化した。図中の右側の値は、白金に対する $\equiv\text{Si-H}$ のモル比である。

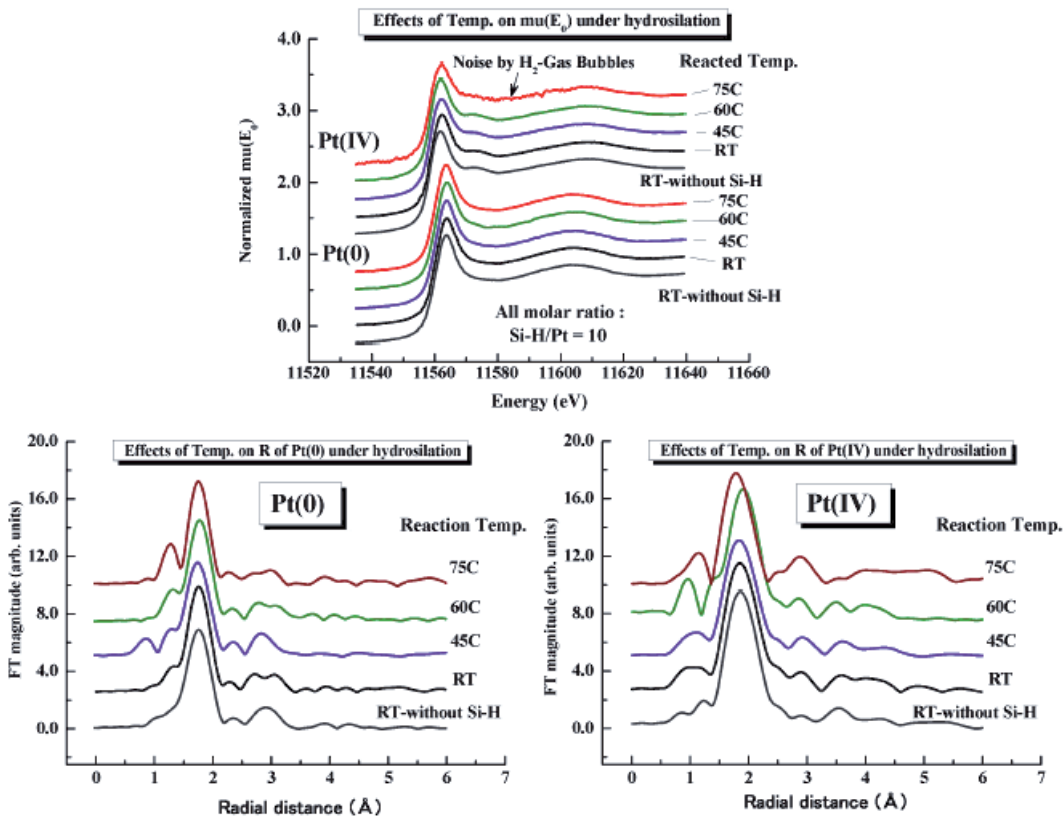


Fig.3 室温から 75℃での白金に対する $\equiv\text{Si-H}$ のモル比が 10 の水素化反応中の、二種類の白金触媒の Pt-L3 の XANES 領域のスペクトル(上)と EXAFS 領域のフーリエ解析で得た白金の動径分布(下)。下の動径分布は左が Pt(0)の右が Pt(IV)の触媒系である。

Pt(0)系はいずれの温度でも第一近接の差はなく、温度が高いと第一近接より短い 1.3 Å 付近に信号があるようにも見えるが、フーリエ解析に用いる k^3 が精々 10 程度までであることや雑音が多いことからその確実性は小さい。また、Pt(IV)系では室温と 40°C に比べ 60°C と 75°C の第一近接に僅かに差があるが、この触媒は水素ガスの発生が著しくスペクトルにグリッジが多く、解析を十分に行えなかった。その結果、Pt(IV)系は Pt(0)系より変動の大きい動径分布となってしまった。

さて、これらの白金触媒は反応に関わる近接原子種は軽く、基本的に吸収スペクトルに現れる振動が小さい。そのため振動解析では僅かな雑音でも影響を受けやすく、5 回の積算でも実質的に解析に用いる k の範囲は精々 10 程度までにすぎない。そこで、積算を 5 回から 30 回に増やしてスペクトルの S/N がどの程度改善するかを検討した。その結果、Fig.3 に示したように、30 回の積算では $k^3\chi(k)$ の雑音が小さくなり、 k が 10 Å 以上の領域まで解析に用い得て凡そ安定した動径分布が求まるらしいことが判った。しかし、この 30 回の積算でも、白金の XANES 領域や動径分布に変化はなく、ハイドロサイレーション途上での白金の構造の変化を捉えることはできなかった。

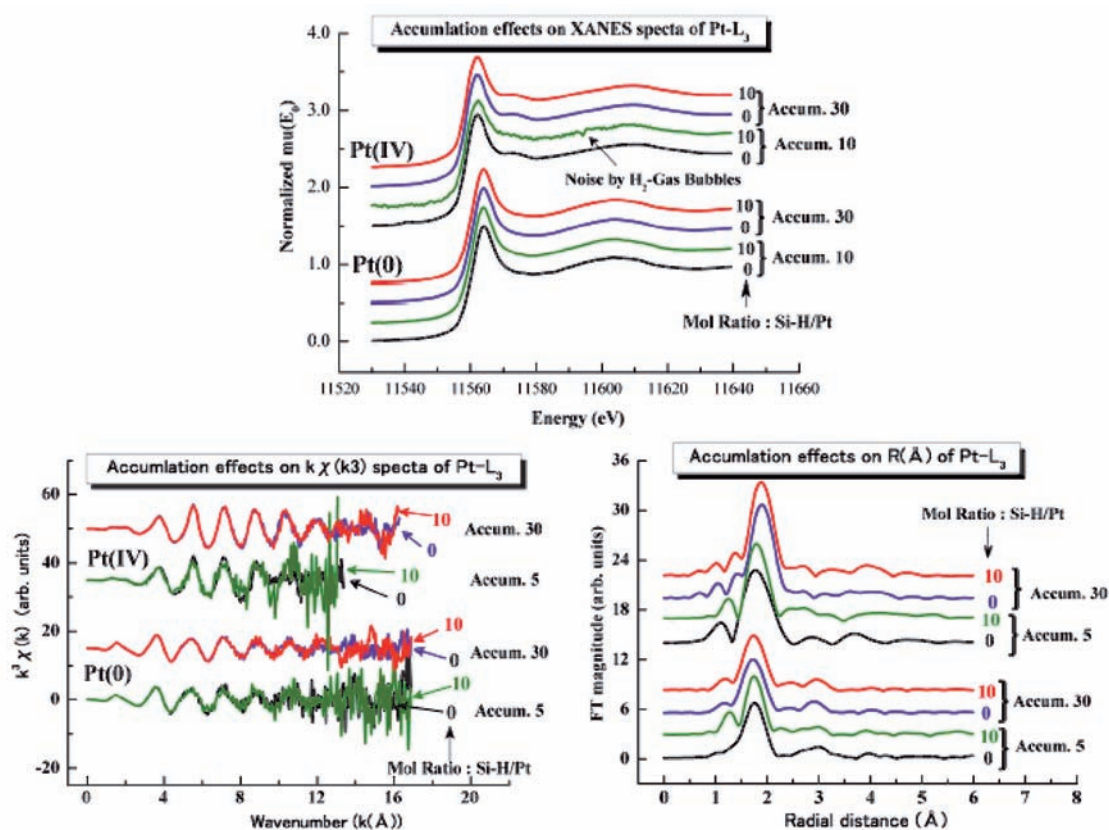


Fig.4 75°Cでのハイドロサイレーション反応における Pt-L3 スペクトルの積算が 5 回と 30 回の比較。上：XANES スペクトル，左下：EXAFS 振動 ($k^3\chi(k)$)，右下：EXAFS 振動をフーリエ変換することにより得た動径分布。

これらの結果から、今回のハイドロサイレーション途上での白金の XAFS 測定で、白金の構造変化に関わる情報を得られなかった原因を次のように考えた。

- (1)ハイドロサイレーション反応での活性な白金は短時間で消滅してしまう。即ち、Fig.1 に示したように、今回の測定で用いたセルの測定部位は、最下部の反応場所から 5mm 程上側（反応液は下から上に流れる）にある。このセルの内容積と反応液の流量から、反応後 15-20 秒の状態を測定しているらしい（具体的な時間差は計測していない）。Pt(IV)系の白金を≡Si-H 化合物と接触すると瞬時に水素を発生するので≡Si-H が関与する反応は短時間で終了してしまう可能性が高い。
- (2)ハイドロサイレーション反応で白金に近接する原子種は水素やケイ素などの軽元素と考えてよい。そこで、Fig.4. の 30 回の積算を施した Pt(0)系と Pt(IV)系のそれぞれの吸収スペクトルについて差ス

ペクトルを求めたところ、いずれの系でも $\equiv\text{Si-H}$ を加えた系は差し引きが僅かに負になって、水素が白金に近接していると E_0 より 10eV 程度に高い範囲で吸収が増える^{1,2)}傾向にはならなかった。水素、酸素やケイ素は、白金に比べて著しく軽く、仮にこれらの原子が白金に接近していたとしても吸収スペクトルに現れる変化は小さい。今回の測定は5回程度の積算であるためにこの小さな変化が雑音に隠れて検出できなかった可能性が高い。

- (3)ハイドロサイレーション反応に関わる活性な白金の濃度が低い。即ち、反応系に存在する白金はごく一部しか活性を持たず、このごく一部の白金だけがハイドロサイレーション反応に繰り返し関与する可能性もある。この場合には、白金の絶対濃度が低いので今回のように0.5wt%の高い白金濃度では、基本的にXAFS法では測定できないことになる。

【今後の課題】

以上の考察から、ハイドロサイレーション反応を観察するため、以下の測定を計画する。

- ・短時間で消滅してしまう活性種を確実に捉えられるように反応と測定を同じ場所で行う。
- ・スペクトルの僅かな変化を検出できるように積算を多くして雑音の小さなスペクトルを得る。
- ・現実的な反応条件を反映できるような白金濃度が低い反応系を、蛍光法で測定する。

【謝辞】

この測定や解析を行うに当たり、(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の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。

【参考文献】

- [1] M.K.Oudenhuijzen, J.H.Bitter, D.C.Koningsberger, J.Phys. Chem. B. **2001**, 105, 4616.
[2] S. R Bare, Page 34, XANES Measurements and Interpretation, EXAFS Data Collection and Analysis Course, APS July 26-29, 2005.