

## 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3

### 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) -ビニル基配位及び Pt (IV) -Cl 配位のそれぞれの白金触媒を、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、ヒドロサイレーション反応及び脱水素反応過程の Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の XAFS スペクトルを Quick-XAFS 法を用いてオンサイトで観察した。いずれの白金触媒系も白金に対する  $\equiv\text{Si-CH=CH}_2$  基を大過剰のまま、 $\equiv\text{Si-H/Pt}$  のモル比を 0, 1 及び 3 倍の三水準にして室温又は 60°C の反応条件とした。その結果、 $\equiv\text{Si-H}$  基を多くすると、Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の XANES 領域のスペクトルは、Pt (0) 系ではいずれも僅かに変化した。Pt (IV) 系では変化しなかった。Pt-L<sub>1</sub> から求めた動径分布は、いずれの白金触媒系でも  $\equiv\text{Si-H}$  基の存在によって 2-4 Å の範囲が僅かに変化した。 $\equiv\text{Si-H}$  基/Pt を 3 モル倍とした 60°C の反応では、Pt (0) 系は 1st shell の振幅が小さくなり 2-4 Å の範囲の小さなピークも変化した。同じ反応条件で、Pt (IV) 系は白金とアルコールの酸素との結合の Pt-O が消失した。Pt-L<sub>2</sub> では詳細な動径分布の解析は行わなかった。以上、白金と  $\equiv\text{Si-H}$  基の反応では、Pt (0) 系の付加反応では触媒の配位構造が、Pt (IV) 系の脱水素反応では配位した酸素原子が  $\equiv\text{Si-H}$  基同士の脱水素反応に、それぞれ関連していると推測した。

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：

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これまでの二度の課題(課題番号:2009A1835 及び 2009B1879)では、白金の動径分布が  $\equiv\text{Si-H}$  基の有無や反応温度の高低に拘らず 0.2 Å 程変化した以外の結果は得られなかった。この原因を、課題番号 2008A1903 の結果から、Pt-L<sub>3</sub> は Pt-L<sub>2</sub> や Pt-L<sub>1</sub> よりエネルギーが低く配位構造の白金化合物の結合状態を反映し難いためではないかと考えた。また、(1) 課題 2009A1835 では混合場所と測定場所が離れていた、(2) 課題 2009B1879 では送液や脱水素反応で生じた気泡がセル内に残留してスパイク状の雑音が現れてしまった、などの不都合があった。そこで本課題では、これまでと同じ反応条件で Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の吸収領域を測定して Pt-L<sub>3</sub> との比較を行うこととした。また、気泡が残留し難いセル構造に変更するなどの対策を施した。

#### 実験：

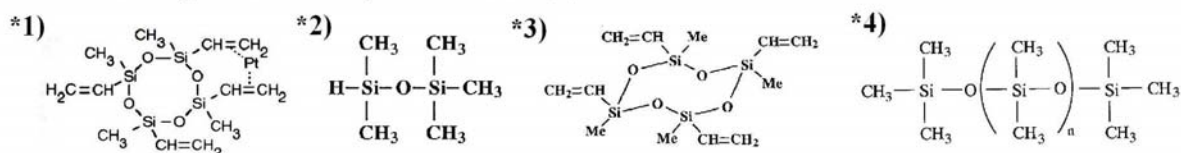
2種類のモデル白金化合物の Pt (0) -ビニル配位と Pt (IV) -Cl 配位化合物やヒドロサイレーション反応に用いたシロキサン化合物類は全て前々回及び前回(課題番号:2009A1835, 2009B1875)と同じである (Table 1)。これまでと同じように、2センチストークスのジメチルシリコーンで希

積した Pt (0) -ビニル配位と Pt (IV) -Cl 配位の白金触媒溶液 (A 液) のそれぞれと ≡Si-H 基源のペンタメチルジシロキサン希釈溶液 (B 液) をフローセル導入して反応させた。セルの混合部分に放射光 (分光結晶は Si (111)) を照射して Pt-L<sub>2</sub> と Pt-L<sub>1</sub> の範囲 (12,948 -15,414eV) を Quick-XAFS 法で測定した。1 回の測定には 2.5 分弱、50 回の繰り返し測定には 2 時間程度を、それぞれ要した。反応温度はいずれの触媒系でも室温 (28°C) と 60°C とした。スペクトル解析には Athena を用いた。

Table 1 白金触媒と反応成分の詳細

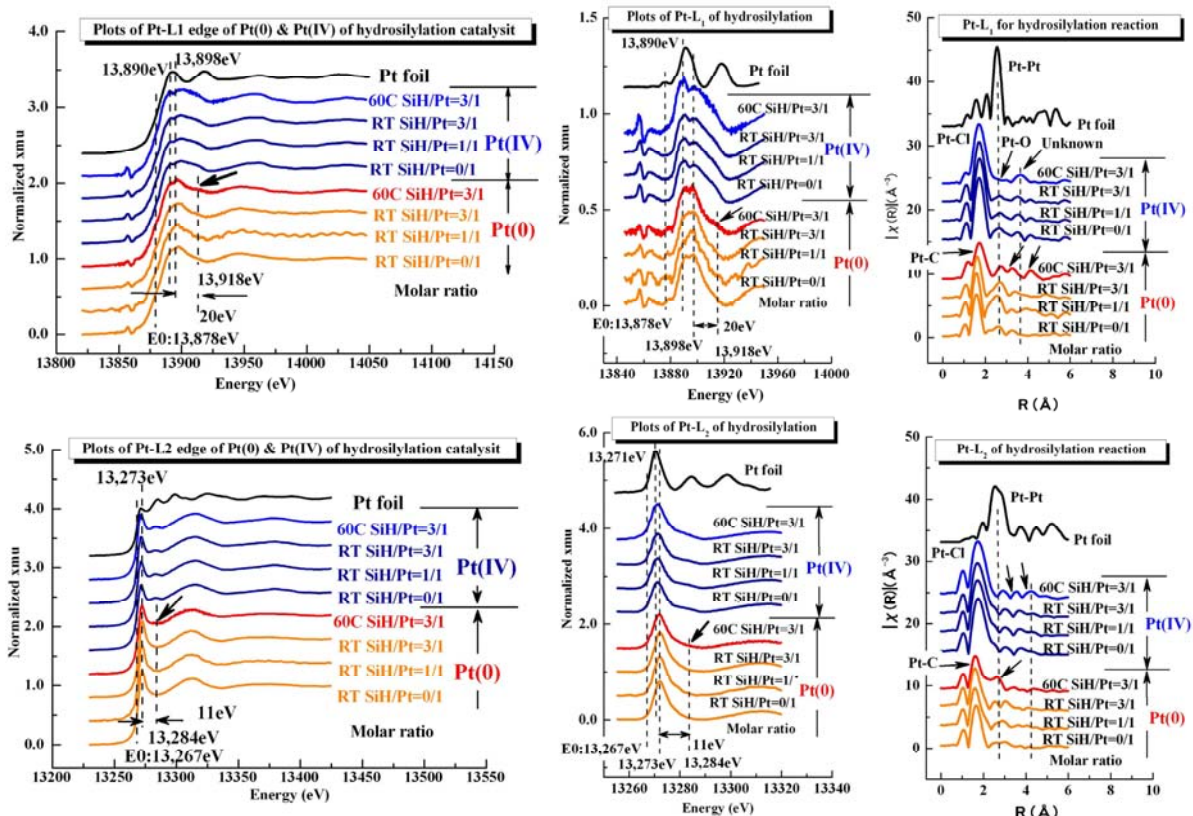
モデル白金触媒		
Pt(0)-ビニル配位	Ptは0価(推定)	Pt(0)と1,3,5,7-テトラビニル,1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン(D <sup>Vi,Me</sup> ) <sub>4</sub> <sup>*1)</sup> の化合物
Pt(IV)-Cl 配位系	PtはIV価	Pt-Cl <sub>4</sub> のオクチルアルコール化合物
反応及び希釈剤成		
≡Si-H源	(Me <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(H)-O-Si(Me) <sub>3</sub> <sup>*2)</sup>	Gelest社製
≡Si-CH=CH <sub>2</sub> 源	(D <sup>Vi, Me</sup> ) <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。



### 結果および考察：

Fig.1 の上側には Pt-L<sub>1</sub> の領域の、下側には Pt-L<sub>2</sub> の領域の、それぞれの吸収スペクトルとそれらの解析スペクトルを示した。上下のいずれにも、左側に Pt (0) 系と Pt (IV) 系の規格化した吸収スペクトルを、真中に規格化スペクトルにカーブフィッティング (3 つの erf 関数の組み合わせ) を施して差し引いた XANES 領域のスペクトルを、右側に EXAFS 領域の振動スペクトルの k が 0.5-10.5 の範囲をフーリエ変換して得た白金原子の動径分布を、それぞれ示した。左側の Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の規格化スペクトルから、Pt (0) 系と Pt (IV) 系のいずれでも ≡Si-H 基の存在によるスペクトルの変化はそれほど大きくはないものの、Pt (0) 系と Pt (IV) 系では僅かに異なっていることが判る。即ち、Pt (0) 系は Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> のいずれでも ≡Si-H 基が多くかつ温度が高い 60°C の条件では矢印で示した吸収端よりもエネルギー領域でスペクトルが僅かに膨らんでいるものの、同じ条件で測定した Pt (IV) 系にはスペクトルの変化は殆どない。そこで、これらに 3 つの erf 関数を組み合わせたベースラインを差し引いて EXAFS 領域の差スペクトル (真中の図) を求めた。この図から、規格化スペクトルに現れた Pt (0) 系での膨らみは、Pt-L<sub>1</sub> では吸収端から 20-30eV の高エネルギー側の範囲に、Pt-L<sub>2</sub> ではホワイトラインから 11eV 程の高エネルギー範囲に存在していることが判る。Pt (IV) 系の XANES 領域のスペクトルにはこのような膨らみは確認できない。さて、D.E.Ramaker<sup>1)</sup>らは金属の白金原子と水素原子が相互作用すると Pt-L<sub>2</sub> や Pt-L<sub>3</sub> の XANES スペクトルのホワイトラインから 10eV 程高いエネルギー範囲に膨らみが現れると報告している。上述の Pt (0) 系の膨らみは D.E.Ramaker らの結果とほぼ一致している。Pt-L<sub>1</sub> でも Pt-L<sub>2</sub> と同様な膨らみが現れて、このエネルギーの差を Pt-L<sub>1</sub> の吸収端のピークの高エネルギーの 13,898eV とすると Pt-L<sub>2</sub> の場合のほぼ 2 倍の 20eV 程度となった。Pt-L<sub>1</sub> での膨らみも Pt-L<sub>2</sub> と同様に白金原子と ≡Si-H 基との相互作用によるものと推測したが、このエネルギー範囲が妥当か否かを検討する情報がなくこれ以上の比較は行わなかった。塩素が配位した Pt (IV) 系では ≡Si-H 基が最も多い 60°C の反応条件では ≡Si-H 基同士の反応で水素が生ずるものの、スペクトルの変化は確認できない。



**Fig.1** ハイドロサイレシオン反応過程の白金触媒のスペクトル。上側は Pt-L<sub>1</sub> の、下側は Pt-L<sub>2</sub> の吸領域のスペクトルである。これらの図は、左側は規格化した吸収スペクトル、真中は規格化スペクトルから3つの erf 関数を組み合わせて差し引いた XANES (真中) 領域のスペクトル及び右側に EXAFS 領域から得た動径分布である。Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> のいずれにも課題番号 2008A1903 で得た金属状の白金のスペクトルを参照に加えた。

次に、EXAFS 解析を試みた。即ち、Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の吸収スペクトルのいずれにも  $k$  (1/Å) が 0.5-10.5 の範囲でフーリエ変換を施し、右の動径分布を得た。これらの図から、Pt (0) 系は ≡Si-H 基が存在すると室温条件では 2-4 Å の領域が僅かに変化して、60°C の反応では動径分布の振幅が小さくなるとともに 2-4 Å の領域も変化して室温とは異なっている。同様に、Pt (IV) 系でも 2-4 Å の範囲が ≡Si-H 基の増加に従って変化し、反応が 60°C では 2.5 Å のピークが消失し 3.8 Å に小さなピークが現れている。これらの結果から、(1) ≡Si-CH=CH<sub>2</sub> 基と ≡Si-H 基の付加反応が主の Pt (0) 系では、ビニル基が配位した白金触媒に ≡Si-H 基が接近して白金触媒の配位構造が変化して、このハイドロサイレシオン反応が完結するには多少の時間を要するのであろうと推測した。(2) ≡Si-H 基同士から水素が生ずる脱水素反応が主の Pt (IV) 系では、≡Si-H 基を多くすると動径分布は変化しているが、この変化は XANES スペクトルには現れていない。この原因を反応途上の Pt (IV) が少ない、即ち、≡Si-H 基が接近している反応途上の白金触媒の存在時間が短く、XANES スペクトルにはこの構造が現れ難いのでであろうと推測した。従って、Pt (IV) 系での動径分布の変化は脱水素反応が終了した後の構造の白金触媒によって生じた可能性が高いと考えている。

今回の結果を、前々回及び前回のそれらと Table 2 に比較した。その結果、前々回及び前回の Pt-L<sub>3</sub> を用いた測定では 60°C の反応条件でも ≡Si-H 基の存在によってスペクトルに変化は観察されず、いずれの触媒系でも白金の動径分布が僅かに変化した程度であることは既に述べた通りである。これらの測定ではセル内の気泡に由来する多数のスパイク状の雑音を取り除く処理を施して

はいるが基本的に Pt-L<sub>3</sub> は Pt-L<sub>1</sub> や Pt-L<sub>2</sub> と比較すると感度は高い。しかし、Table 2 に示したように Pt-L<sub>3</sub> では白金原子と ≡Si-H 基の相互作用を Pt (0) と Pt (IV) 系触媒のいずれでも殆ど検出しなかったことから、少なくとも今回の ≡Si-H 基が関与する反応系での配位化合物系の白金触媒の構造変化を観察するには、Pt-L<sub>3</sub> の領域より Pt-L<sub>1</sub> や Pt-L<sub>2</sub> の領域での測定が有利であろうと結論した。

Table 2 測定結果のまとめ：モル比Si-H/Pt=3/1の比較

白金触媒		Pt(0)：ビニル基配位		Pt(IV)：塩素配位	
温度	吸収域	XANES	EXAFS	XANES	EXAFS
室温	Pt-L <sub>1</sub>	変化なし	2.6 Å 増加	殆ど変化なし	Pt-O減少
	Pt-L <sub>2</sub>	変化なし	2.6 Å 分裂	同上	変化なし
	Pt-L <sub>3</sub>	変化なし	1st shellが0.1-0.2 Å短	変化なし	Pt(0)と同じ
60°C	Pt-L <sub>1</sub>	13,918eVに膨らみ	2.6 Å 分裂(2-4 Åで変化)	WL増加	Pt-O消失, 3.5 Åに出現
	Pt-L <sub>2</sub>	WLが減少	振幅が減, 2.3 Åは変化?	変化なし	変化なし
	Pt-L <sub>3</sub>	変化なし	2.6 Å減?	発泡で測定できず	

WLはホワイトラインを示す。AmpはFT変換の振幅を示す。Pt-L<sub>3</sub>は前々回と前回の結果。

#### 今後の課題：

Pt-L<sub>1</sub> と Pt-L<sub>2</sub> の吸収領域を用いた今回のハイドロサイレーション反応過程での白金触媒の測定から、Pt (0) 系と Pt (IV) 系の白金触媒は ≡Si-H 基が関与する反応でそれぞれ異なる挙動を示し、前者が付加反応を、後者が脱水素反応を、それぞれが優先して生ずる現象と矛盾しない。従って、≡Si-H 基の存在で白金と最近接原子との距離が僅かに短くなるとのこれまでの結果は反応を十分に反映していない可能性が高い。今後は、この反応の途上での白金触媒のスペクトル変化をより明確に検出するための測定を計画する。また、≡Si-H 基が関与するこれらの反応では、Pt (0) 系と Pt (IV) 系では反応が終了するまでに要する時間がそれぞれ異なっていて、特に反応が短時間で完結すると推測した Pt (IV) 系での反応過程を確実に捉え得る測定も不可欠である。

#### 謝辞：

測定では(財)高輝度光科学研究センター産業利用推進室の高垣様に、本課題の申請では陰地様に、それぞれ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。

#### 文献：

- [1] D E Ramaker, B L Mojjet, M T G Oostenbrink, J T Miller, D C Koningsberger, Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1 2293-2302.