

触媒構造の解明に挑む930MHz固体NMR

Ti-NMR Study of Local Structure in Polyolefin Catalysis

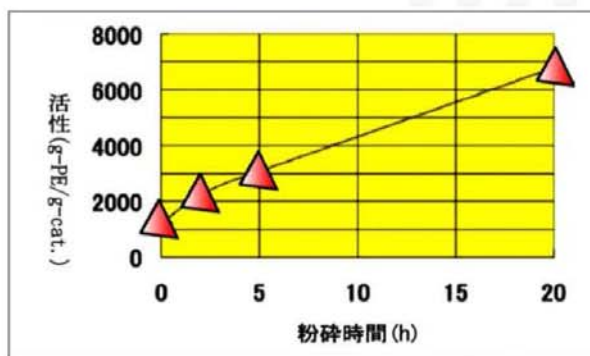
チーグラール・ナッタ触媒は、ポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂を合成するために必要な触媒です。触媒活性点の最有力候補は添加されているチタン原子であろうと予想されていますが、実際の構造は未解明です。本研究では、物材機構の930MHz固体NMRを用いて、世界で初めてチタンのNMR観測に成功しました。従来は観測不可能だったチタンが見えるようになった最大の要因は、強磁場磁石など機器開発の成果です。

ZN-catalysis is a well-known polyolefin catalysis. The active sites in ZN-catalysis have been expected to be Ti sites, although no evidence has been reported yet. We have just observed Ti-NMR signal for the first time in ZN-catalysis by using the world highest NMR magnet.

強磁場固体NMR：非晶質構造を解明する新しい分析ツール ZN触媒中のチタンなどNMR分析可能元素数の飛躍的拡大

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂を合成するために必要なオレフィン重合触媒は、塩化マグネシウムと四塩化チタンとを合成して作られています。その発明者の名前からチーグラール・ナッタ触媒 (ZN触媒) とも呼ばれています。原子レベルの構造が未解明なので、触媒性能を向上させる開発は非効率な試行錯誤的手法に頼っていました。触媒活性点は、チタン原子と予想されていますが、従来のNMR技術では、磁場強度が足りなかったため、チタンの直接観測は不可能でした。しかし、物材機構にある世界最高磁場 (磁場は21.8テスラ) の固体NMR装置で測定したところ、世界で初めてチタンのNMR観測に成功しました。

ZN-catalysis is a well-known polyolefin catalysis. It is made by co-milling MgCl₂ and TiCl₄. The active sites in ZN-catalysis have been expected to be Ti sites, although no evidence has been reported yet. We have just observed Ti-NMR signal for the first time in ZN-catalysis by using the world highest NMR magnet.



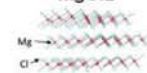
縦軸はオレフィン重合触媒の原料である塩化マグネシウムと四塩化チタンを粉砕合成していた時間。横軸はその触媒を用いて重合できたポリエチレンの生成量。

The activity of ZN-catalysis as an amount of polyethylene yield is plotted against the co-milling time for synthesizing the ZN-catalysis.

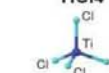
チーグラール・ナッタ触媒の構造イメージ

触媒の構成成分

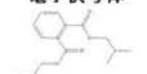
MgCl₂



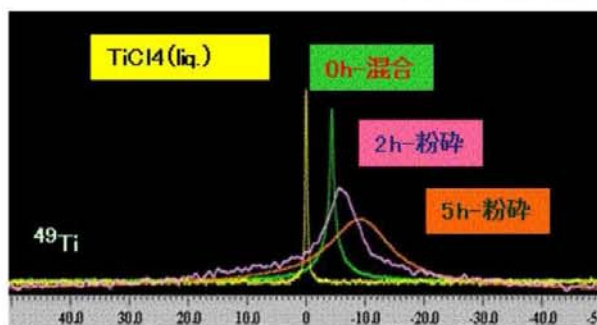
TiCl₄



電子供与体



フタル酸ジエステル、安息香酸エステル、特定のジエーテル等



オレフィン重合触媒において世界で初めて観測に成功したチタン元素のNMR信号。縦軸はNMR信号強度、横軸は基準値から計ったチタンNMR信号のエネルギー。

Ti-NMR spectrum observed in ZN-catalyses synthesised with different comilling time. The present result suggests a correlation between the Ti-NMR signal and the activity of ZN-catalysis.