

## 超高磁場 21.8 T NMR システムを用いた Ti-Mg 触媒の構造解明

1 日本電子(株)、2 東邦チタニウム(株)、3(独)物質材料研究機構  
中井利仁 1、齋藤雅由 2、内海博明 1、藤田孝 2、出口健三 3、大橋竜太郎 3、  
清水禎 3

Under an ultra high magnetic field of 21.8 T,  $^{47,49}\text{Ti}$  and  $^{25}\text{Mg}$  NMR spectra were, for the first time, observed successfully for materials of practical value. The resonance frequencies of  $^{47,49}\text{Ti}$  and  $^{25}\text{Mg}$  at 21.8 T are respectively 52.4 MHz and 56.9 MHz, whereas the  $^1\text{H}$  resonance frequency is 929.84 MHz;  $^{47,49}\text{Ti}$  and  $^{25}\text{Mg}$  are, what we call, low- $\gamma$  nuclei whose NMR signals are difficult to detect under moderate magnetic fields. Specifically in this study, we illustrate the  $^{47,49}\text{Ti}$  and  $^{25}\text{Mg}$  spectra of co-milling of  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{MgCl}_2$ , one of  $\text{MgCl}_2$ -supported Ti-Mg catalysts, promoting polymerization of polyethylene. The  $^{47,49}\text{Ti}$  spectra change from sharp lines to quadrupolar powder patterns as co-milling time increases. The microscopic structures are discussed in details.

**<序>** 通常、 $^{47,49}\text{Ti}$  や  $^{25}\text{Mg}$  のように Larmor 周波数の低い、いわゆる低 $\gamma$ 核に対する NMR 測定は困難であり、もっぱら一部の「好都合な化合物」に対するスペクトルが報告されている。困難の根本的な原因は低い観測周波数に基づく低感度であり、さらに上記のような四極子核に対しては、2次四極子相互作用による共鳴周波数の広がりが一層の感度の低下を招く。この問題を解決し、低 $\gamma$ 核の NMR 測定を通じて実用的な物質を研究するためには、超高磁場 NMR システムの開発とその利用が必須となる。

我々は、物質材料研究機構に建設された超高磁場 21.8 T NMR システム「ECA930」を用いて、実用的な材料物質に対する  $^{47,49}\text{Ti}$  および  $^{25}\text{Mg}$  スペクトルの測定に成功した。特に本研究では、特定の Ti-Mg 触媒を題材として、触媒作用機序の発現と微視的構造の関連の解明を目指している。

**<NMR 測定>** ・分光計： 物質材料研究機構 JNM-ECA930

・プローブ： JEOL SH93X4L 平衡共振一重共鳴 4mm MAS プローブ

・静磁場強度  $B_0$ ： 21.84 T ( $^1\text{H}$  Larmor 周波数： 929.84 MHz)

・測定核種と Larmor 周波数：  $^{47,49}\text{Ti}$ ： 52.4 MHz、 $^{25}\text{Mg}$ ： 56.9 MHz

キーワード： 超高磁場、低 $\gamma$ 核、 $^{47,49}\text{Ti}$ 、 $^{25}\text{Mg}$ 、Ti-Mg 触媒

なかい としひと、さいとう まさよし、うつみ ひろあき、ふじた たかし、  
でぐち けんぞう、おおはし りゅうたろう、しみず ただし

**<測定試料>** ・MgCl<sub>2</sub>担持型触媒として、MgCl<sub>2</sub>(無水和物)とTiCl<sub>4</sub>(neat liquid)の混合物を振動ミルにて共粉碎し、粉碎時間を0、2、5、20時間とした4つの異なる試料を用意した。なお、この実試料「Ti-Mg触媒」との比較のため、また<sup>47,49</sup>Ti化学シフト標準として、TiCl<sub>4</sub>(neat liquid)も合わせて測定した。

・Ti-Mg触媒はポリエチレン(PE)重合のための触媒として作用することが知られている。その触媒活性(PEのyield)と粉碎時間の相関は右図の通りである。すなわち、粉碎時間の延長に伴い触媒活性が直線的に向上することが確認された。

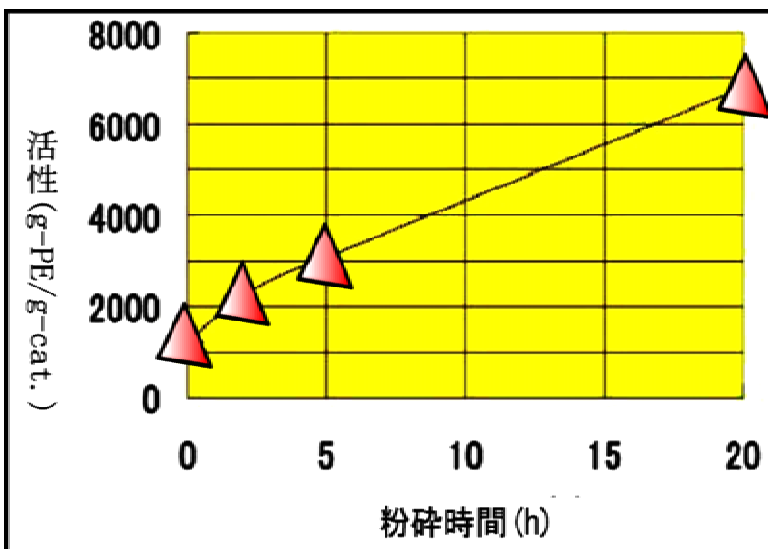


Fig. 1 Yield of PE vs. co-milling time.

**<<sup>47,49</sup>Ti NMR 測定結果>** 下図に各粉碎時間をかけて用意した4つのTi-Mg触媒に対する<sup>47,49</sup>Ti MAS NMRスペクトルを掲げる。比較のため、TiCl<sub>4</sub>(neat liquid)に対するスペクトルを最上に示す。図中には、それぞれの共鳴線の位置(化学シフト/ppm)と線幅(半値全幅/Hz)を表示している。

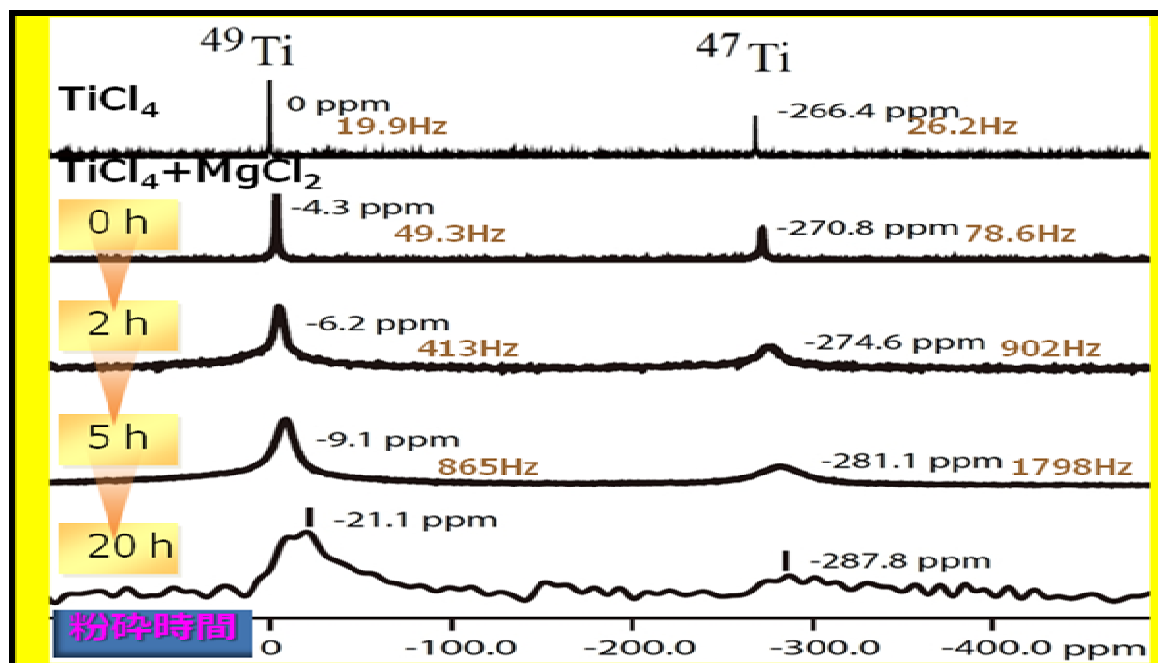


Fig. 2 <sup>47,49</sup>Ti spectra of Ti-Mg catalysts having co-milling times of 0 to 20 hours.

<  $^{47,49}\text{Ti}$  スペクトルが示す物理現象 > 図2に示したように、 $\text{TiCl}_4$  (neat liquid) あるいは粉碎時間0の  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$  混合物から出発して粉碎時間を延長した場合、 $^{47,49}\text{Ti}$  共鳴線の位置および線幅に変化が見られた。粉碎時間0~5時間の試料に対するスペクトルは液体スペクトルに類似しており、粉碎時間20時間の試料に対するスペクトルは2次四極子相互作用を反映した四極子粉末パターンである。すなわち最も自然な解釈として、上記のスペクトル変化は自由な  $\text{TiCl}_4$  液体分子が  $\text{MgCl}_2$  微粉末粒子に担持・固定化される過程を示している。

スペクトルの詳細は以下の通りである。粉碎時間20時間の試料に対する粉末パターンは、2次四極子相互作用に由来する共鳴線の広がり  $A_4$  および高磁場側への等方的四極子シフト  $A_0$  を示している。ここで  $A_0$  および  $A_4$  は、2次四極子相互作用と化学シフトに支配された核に対する共鳴周波数、

$$V = [ V_{\text{iso}} + V_{\text{CSA}} \cdot P_2(\cos\theta_m) ] + [ A_0 + A_2 \cdot P_2(\cos\theta_m) + A_4 \cdot P_4(\cos\theta_m) ],$$

の係数である (MASのために  $P_2(\cos\theta_m)$  の項は除去されている)。また当然ながら、 $\text{TiCl}_4$  (neat liquid) の共鳴線位置は等方的化学シフト  $V_{\text{iso}}$  のみで与えられる。

粉碎時間0~5時間の試料は、 $\text{TiCl}_4$  液体分子と固体 Ti 原子に対するスペクトルの「中間的なスペクトル」を示しており、両状態にある Ti 原子の速い交換を反映している； 粉碎時間延長に伴う共鳴線位置の変化 (高磁場シフト) と線幅の変化 (広幅化) は、交換現象の平衡が液体側から固体側へと漸次、移動することを示している。

線幅に関しては次の議論が成り立つ。四極子粉末パターンの広がり  $\Delta\nu$  は次式で与えられる。

$$\Delta\nu \propto \frac{Q^2 [I(I+1) - 3/4]}{\gamma [2I(2I-1)]^2},$$

同位体  $^{47}\text{Ti}$  および  $^{49}\text{Ti}$  の諸定数 (右表) より、固体生来の  $^{47}\text{Ti}$  共鳴線は  $^{49}\text{Ti}$  共鳴線のおよそ3倍の広がりをもつことが分かる (右の模式図参照)。

$$\frac{\Delta\nu(^{47}\text{Ti})}{\Delta\nu(^{49}\text{Ti})} = 3.44.$$

前頁の Ti-Mg 触媒スペクトルにおいて、粉碎時間延長に伴い線幅の比はおよそ 1 : 1 から 1 : 2 に増加しており、完全な固体に対する比 1 : 3.44 へと漸近する途中であると推察することができる。この推察が正しければ、上述の「中間的なスペクトル」が液体状態の  $\text{TiCl}_4$  分子と固体状態の Ti 原子の交換スペクトルであることを強力に支持するものとなる。

Isotope	Spin I	Natural Abund. %	Receptivity rel. to $^{13}\text{C}$ (rel. to $^1\text{H}$ )	$\gamma/2\pi$ MHz/T	Quad. Moment $Q$ fm $^{-2}$	Frequency $\nu_L$ MHz (21.84 T)
$^{47}\text{Ti}$	5/2	7.44	0.864 (1.52x10 $^{-4}$ )	-2.4040	30.20	52.420
$^{49}\text{Ti}$	7/2	5.41	1.176 (2.07x10 $^{-4}$ )	-2.4048	24.70	52.434

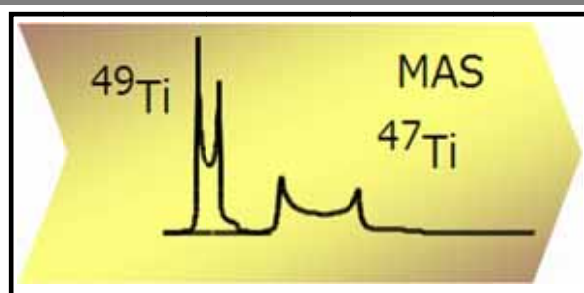


Fig. 3 Schematic spectra of  $^{47}\text{Ti}$  and  $^{49}\text{Ti}$  powder patterns.

**<線幅の検討 ~  $^{25}\text{Mg}$  スペクトル>** Ti-Mg 触媒では高い確度でTi原子の交換が起こっているが、同時に、粉碎によって  $\text{MgCl}_2$  粒子径が小さくなることにより、体積磁化率のために局所磁場が乱れて  $^{47,49}\text{Ti}$  共鳴線が広幅化する可能性は排除できない。

この不均一磁場の効果を評価するために、同じ試料に対して  $^{25}\text{Mg}$  測定を行ない、Ti原子の交換がない系として  $\text{MgCl}_2$  を単独で粉碎した場合のスペクトルと比較した。

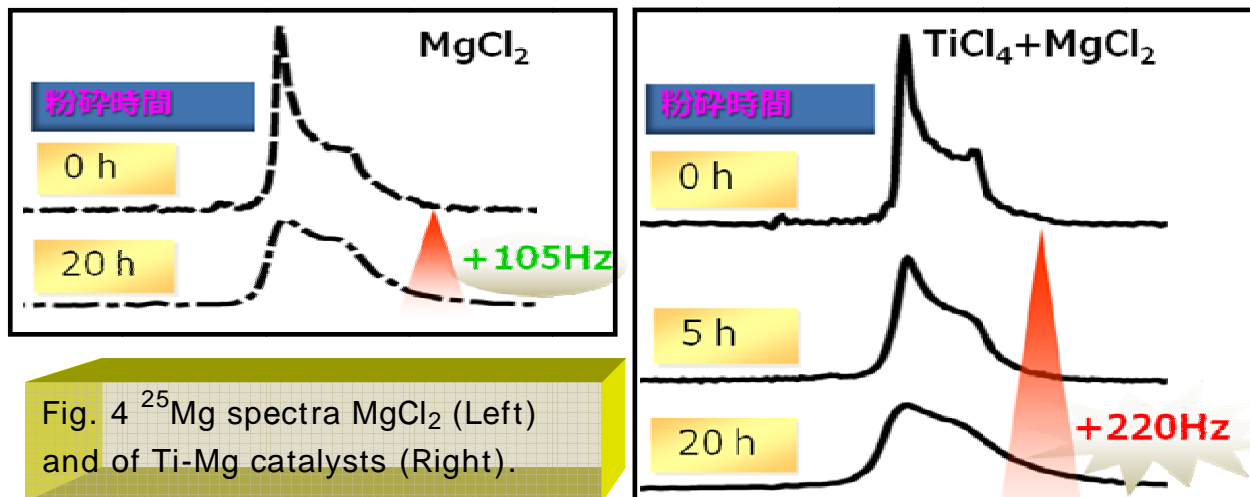


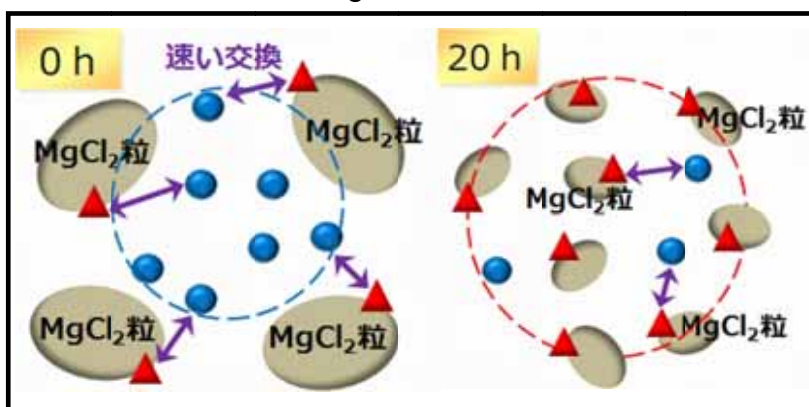
Fig. 4  $^{25}\text{Mg}$  spectra  $\text{MgCl}_2$  (Left) and of Ti-Mg catalysts (Right).

$\text{MgCl}_2$  に対する結果は、確かに粉碎による粒子径減少により、Ti原子の交換と無関係に共鳴線の広幅化が起こることを示している。しかし、Ti-Mg 触媒における広幅化は不均一磁場の寄与を大きく越えるものであり、Ti原子交換の変化が反映されている。

**<共粉碎がもたらす物理現象>** 以上のように、 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  混合物の共粉碎はTi原子の液体・固体間の交換を変化させる。しかし、Ti原子が  $\text{MgCl}_2$  固体格子に取り込まれることはあっても、 $\text{MgCl}_2$  粒子近傍の  $\text{TiCl}_4$  液体分子全体（または分子中のTi原子）が固体格子中に固定化され再び自由な液体分子に戻る速い交換は考えにくい。現在考えられるモデルは、自由な  $\text{TiCl}_4$  液体分子と  $\text{MgCl}_2$  表面に束縛された  $\text{TiCl}_4$  分子の交換の平衡が共粉碎とともに移動するものである。

Fig. 5 Exchange model of  $\text{TiCl}_4$  in co-milled Ti-Mg catalysts.

● : Free  $\text{TiCl}_4$ ,  
▲ : Bound  $\text{TiCl}_4$ .



**<結語>** 低 $\gamma$ 核に対して超高磁場 NMR システムを利用することによって初めて、Ti-Mg 触媒の動的構造が明らかになった。しかしその一方で、触媒作用の機序が十分に解明されたわけではない。広大な触媒化学に対して、本研究が NMR を用いた最初の小さな一歩になることを祈念してやまない。