

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550132

研究課題名(和文) 強磁場固体NMRによる触媒構造の解明

研究課題名(英文) Solid-state NMR in an Ultra High Magnetic Field and its application to local structure in materials.

研究代表者

清水 禎 (SHIMIZU TADASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・グループリーダー

研究者番号：00354366

研究成果の概要(和文)：

実用材料や重要物質における四極子核としては世界初となるNMR測定に毎年、成功してきた。具体的にはチーグラナーナッタ触媒のTi、葉緑素のMg、光触媒のNbなどにおいて測定に成功し、主に構造に関する新しい知見を得た。

研究成果の概要(英文)：

The nuclei of more than 60% elements are quadrupolar nuclei which have NMR resolution much poorer than the dipolar NMR. High-magnetic-field is the only way to improve the resolution of solid-state quadrupolar NMR, because the line broadening due to quadrupole effect disappears in a high-magnetic-field. The higher magnetic field we have, the more elements we can study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：NMR、強磁場、多核NMR、構造解析、触媒

1. 研究開始当初の背景

従来の固体高分解能NMRは、磁石で発生可能な磁場が低かったために、感度と分解能の点で突出している水素核を含むほんの数種類の原子核だけを分析対象とせざるを得なかった。そのため応用分野も炭化水素化合物にほぼ限定的であった。しかし、20T以上の強磁場になると、アルミ、ホウ素、チタン、酸素など四極子核(核スピン量子数が1/2より大きい原子核)を含む多くの元素が新たにNMRで高精度に分析可能となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、物材機構に既存の強磁場固体NMR装置を利用して、従来のNMR技術では磁場強度が足りなかったために研究対象から除外または敬遠されてきた多くの元素、特に四極子核を高精度で観測し、本来NMRが得意とする非晶質物質の構造、特に触媒構造の解明に向けて応用することである。

3. 研究の方法

本研究ではこれらの装置を構造解明に課題を抱えている実用材料に応用し、機能や性

質の発現機構を解明することを目指す。特に具体的な研究対象として、ポリプロピレン等の触媒として知られるTi/Mg系触媒における、Ti、Mg、Clなど四極子核のNMR測定を行い触媒構造の解明を目指す。これらの触媒の性能は必ずしも理想状態に達している訳ではなく、まだ多くの開発すべき課題を残している。触媒設計を試行錯誤的な方法よりも効率良く進めるためには、触媒構造の解明が必須である。

4. 研究成果

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンを合成(重合)するために必要なオレフィン重合触媒は原子レベルの構造が不明なため、改良は非効率な試行錯誤的手法に頼っていた。本研究では、触媒設計の微視的指針を得るために、物材機構の930MHz固体NMR(磁場は21.8テスラ)を用いて、世界で初めてチタンのNMR構造分析を実現させた。従来のNMRでは、磁場強度が足りないため、チタン元素のNMR観測は不可能だった。チタンNMRの結果は、チタン原子が固体触媒の表面を高速で動き回っていることを示唆しており、誰も予想していなかった新発見である。実験データは、触媒活性が高い試料ほど、チタンの運動が遅くなっていることを示唆しており、今後の触媒設計の指針として極めて重要な成果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計18件)

- (1) Mutsuo Igarashi, Takehito Nakano, GOTO Atsushi, HASHI Kenjiro, SHIMIZU Tadashi, Atsufumi Hanazawa, and Yasuo Nozue, "NMR property of sodalite loaded with potassium", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 638-641, 2010. 査読有
- (2) Takahiro Iijima, Toshihiro Yamase, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, and Katsuyuki Nishimura, "Solid-state ⁹⁵Mo NMR of mixed-valence polyoxomolybdates (V, VI) with localized or delocalized d¹ electrons", *Chemical Physics Letters*, 487, 232-236, 2010. 査読有
- (3) Murakami Miwa, SHIMIZU Tadashi, TANSHO Masataka, AKAI Tomoko, and YAZAWA Tetsuo, "11B-11B two dimensional correlation nuclear magnetic resonance on sodium borosilicate glass", *CHEMISTRY LETTERS*, Vol. 39, No. 1, 32~33, 2010. 査読有
- (4) Noriyoshi Kimura, Tadashi Shimizu, and Ryuichi Ikeda, "High-Resolution Solid-State NMR Studies of Natural Abundant ¹⁵N Observed in Halogen-Bridged One-Dimensional Complexes, [NiX(chxn)₂]₂ and [Pd(chxn)₂][PdX₂(chxn)₂]₄ (chxn = (1R, 2R)-cyclohexane; Y = X (Halogen), NO₃, and ClO₄)", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 82, No. 6, 704~708, 2009. 査読有
- (5) MURAKAMI Miwa, SHIMIZU Tadashi, TANSHO Masataka, and TAKEGOSHI Kiyonori, "Improvement of 1H-2H cross polarization under magic-angle spinning by using amplitude/frequency modulation", *SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE*, Vol. 36, No. 4, 172~176, 2009. 査読有
- (6) Shosuke Kiba, Yoshinori Okawauchi, Takeshi Yanagihara, Miwa MURAKAMI, Tadashi Shimizu, and Yusuke YAMAUCHI, "Mesoporous Silica/Polymer Composites Utilizing Intelligent Caps onto Mesopore Walls toward Practical Low-Dielectric Materials", *CHEMISTRY-AN ASIAN JOURNAL*, Vol. 4, No 12, 1798~1801, 2009. 査読有
- (7) Miwa MURAKAMI, Tadashi Shimizu, Masataka TANSHO, Yoshihiko TAKANO, Satoshi ISHII, Evgeni A. Ekimov, Vladimir Sidorov, and Kiyonori TAKEGOSHI, "10B/11B 1D/2D solid-state high-resolution NMR studies on boron-doped diamond", *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, Vol. 18, No. 10, 1267~1273, 2009. 査読有
- (8) Yusuke YAMAUCHI, Norihiro SUZUKI, Gupta Prashant, Keisuke SATO, Naoki FUKATA, Miwa MURAKAMI, Tadashi Shimizu, Satoru INOUE, and Tatsuo Kimura "Aerosol-Assisted Synthesis of Mesoporous Organosilica Microspheres with Controlled Organic Contents", *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS*, Vol. 10, No. 2, 025005-1~025005-9, 2009. 査読有
- (9) Yusuke Yamauchi, Norihiro Suzuki,

- Keisuke Sato, Naoki Fukata, Miwa Murakami, and Tadashi Shimizu, “Active Mercury(II) Ion Removal: Stoichiometrically Controlled Thiol-Functionalized Mesoporous Silica by a Mass Production Spray Dry System”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 82, No. 8, 1039-1043 (2009). 査読有
- (10) Y. Kakitani, Y. Koyama, Y. Shimoikeda, T. Nakai, H. Utsumi, T. Shimizu, and H. Nagae “Stacking of Bacteriochlorophyll *c* Macrocycles in Chlorosome from *Chlorobium limicola* As Revealed by Intermolecular ¹³C Magnetic-Dipole Correlation, X-Ray Diffraction, and Quadrupole Coupling in ²⁵Mg NMR” *Biochemistry*, 48, 74-86, 2009. 査読有
- (11) Yu Suzuki, Rui Takahashi, Tadashi Shimizu, Masataka Tansho, Kazuo Yamauchi, Mike P. Williamson, and Tetsuo Asakura, “Intra- and Intermolecular Effects on ¹H Chemical Shifts in a Silk Model Peptide Determined by High-Field Solid State ¹H NMR and Empirical Calculations”, *J. Phys. Chem. B*, 113, 9756-9761, 2009. 査読有
- (12) 齋藤雅由、清水禎、“強磁場固体 NMR によるチーグラ-ナッタ触媒の構造解析”、次世代ポリオレフィン総合研究 Vol.2, 39 (2008) 査読有
- (13) Miwa MURAKAMI, Tadashi Shimizu, Masataka TANSHO, and Yoshihiko TAKANO, “¹¹B nuclear magnetic resonance in boron-doped diamond”, *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS*, Vol. 9, No. 4, 44103-1~044103-7, 2008. 査読有
- (14) Satoru Tomisawa, Takeshi Mito, Shinji Wada, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Yoshiaki Kato and Masashi Kosaka, “NMR study of YbAl₃C₃ in high magnetic field”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, Suppl. A, pp. 291-293, (2008). 査読有
- (15) Yuichi SHIMOIKEDA, Hiroaki UTSUMI, Koji SAITO, Tadashi Shimizu, and Toshihito NAKAI, “Fullerene as a Standard Sample for Adjusting the NMR Spectral Resolution in Multiple-Quantum Magic Angle Spinning Experiments” *ANALYTICAL SCIENCES* AUGUST 2007, VOL. 23. 1007, 査読有
- (16) Kazuo. Yamauchi, Michi. Okonogi, Hiromichi Kurosu, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Terry Gullion, Tetsuo Asakura, “High field ¹⁷O solid-state NMR study of alanine tripeptides” *Journal of Magnetic Resonance* 190, 327-332, (2008). 査読有
- (17) S. Takaishi, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, A. Goto, T. SHIMIZU, T. Takenobu and Y. Iwasa, “One-Dimensional Bromo-Bridged NiIII Complexes [Ni(S, S-bn)₂Br]₂ (S, S-bn=2S, 3S-diaminobutane): Synthesis, Physical Properties, and Electrostatic Carrier Doping / One-Dimensional Bromo-Bridged NiIII Complexes [Ni(S, S-bn)₂Br]₂ (S, S-bn=2S, 3S-diaminobutane) : Synthesis, Physical Properties, and Electrostatic Carrier Doping” *CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL*, 14-2, 472477, 2008. 査読有
- (18) K. Yamauchi, M. Okanogi, H. Kurosu, T. Shimizu, T. Asakura, “High field ¹⁷O solid-state NMR study of alanine tripeptides”, *Journal of Magnetic Resonance*, 190, 327-332, 2008 査読有
- [学会発表] (計 3 件)
- (1) 齋藤雅由, 藤田孝, 清水禎, 出口健三, 中井利仁, 内海博明、“⁴⁷Ti,⁴⁹Ti の NMR ~強磁場固体 NMR によるチーグラ-ナッタ触媒の構造解析”、NMR研究会, 2009/10/15, 東京工業大学(東京)
- (2) 齋藤雅由, 藤田孝, 清水禎, 出口健三, 内海博明, 中井利仁、“強磁場固体 NMR によるチーグラ-ナッタ触媒の構造解析”、イノベーションつくば 2008, 2008/11/16, つくば国際会議場(つくば市)
- (3) 齋藤雅由, 清水禎, 出口健三, 内海博明, 中井利仁、“強磁場固体 NMR によるチーグラ-ナッタ触媒中の構造解析” 第 57 回高分子討論会, 2008/10/17, 大阪市立大学 杉本キャンパス(大阪市)
- [その他]
- 平成 22 年度触媒工業協会技術賞受賞「強磁場固体 NMR によるチーグラ-ナッタ触媒の構造解析」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 禎 (SHIMIZU TADASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計
測センター・グループリーダー
研究者番号：00354366

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし