

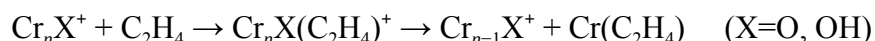
((株) コンポン研・豊田工大・日本ポリオレフィン(株)・KM テクノリサーチ)

○半村 哲・市橋 正彦・物井 尚志・松浦 一雄・近藤 保

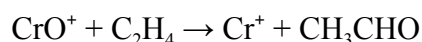
【序】 エチレン重合触媒として用いられるフィリップス触媒において、クロムは吸着エチレン分子の反応性を高め、触媒作用に中心的な役割を果たすと考えられている。本研究では、このフィリップス触媒の活性中心やエチレン重合の反応機構について知見を得るため、気相中でクロムクラスターイオン Cr_n^+ ($n=1-4$) および酸素・水素を導入したクロムクラスターイオン Cr_nO^+ ($n=1-4$), Cr_nOH^+ ($n=1,2$) を生成し、クロム原子数や酸素・水素など他原子の付加による反応性の変化を調べた。また、2 個のエチレン分子が吸着した $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ について、密度汎関数法による構造最適化計算および衝突誘起解離実験を行い、吸着分子の構造について考察した。

【実験】 真空中で金属クロム試料に、約 15 keV に加速した Xe^+ または Ar^+ ビームを照射して親イオン Cr_n^+ , Cr_nO^+ , Cr_nOH^+ を生成し、冷却室内で He 原子と多数回衝突させることにより冷却した。四重極質量選別器で特定の質量数のイオンを選別したのち、これを親イオンとして反応室に導入した。反応室にはエチレン気体が満たされており、衝突により生成したイオンを四重極質量選別器で質量選別し同定した。

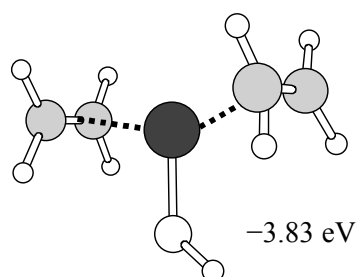
【結果と考察】 一回衝突条件下において、 Cr_n^+ , Cr_nO^+ , Cr_nOH^+ ($n \geq 2$) とエチレンとの反応では、親イオンから Cr 原子が 1 個脱離したイオンが観測された。実験を行った衝突エネルギー 1 eV 以下の領域では、親イオンの単純な衝突誘起解離はエネルギー的に進行し得ないことから、この反応は、まずエチレンが親イオンに吸着した中間体が形成されたのち、中間体が分解して進行するものと考えられる。



このほかに、 CrO^+ , CrOH^+ , Cr_2OH^+ では、親イオンからの酸素脱離が観測された。これらは以下に代表されるようなエチレン酸化反応によるものと考えられる。



(a) エチレン錯体



(b) ブテン錯体

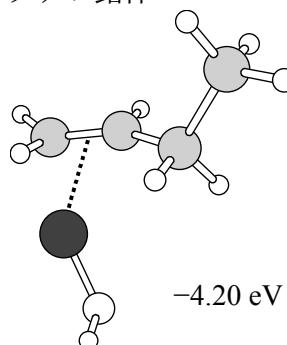
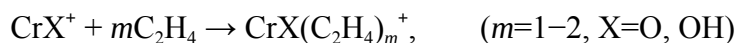
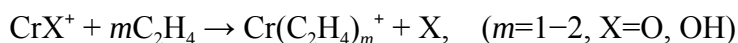


図 1. 密度汎関数法による計算で得られた、反応生成物 $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ の安定構造と、始状態 $\text{CrOH}^+ + 2\text{C}_2\text{H}_4$ とのエネルギー差。

CrO^+ , CrOH^+ に対してはさらに、以下のようにエチレンがクロムに付加したイオンが観測された。



多数回衝突の条件でこの反応を進行させると、以下のように複数のエチレンが親イオンに付加した生成物が観測された。



このとき CrOH^+ のほうが、より吸着生成物の強度が大きかった。

吸着したエチレン分子の構造を明らかにするために、密度汎関数法を用いて $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ の構造最適化計算を行い、4 つの構造異性体を得た。このうちエネルギー的により安定なものは、2 個の分子が独立に吸着したエチレン錯体(図 1(a))と、エチレン同士が重合したブテン錯体(図 1(b))であった。この計算結果は、 CrOH^+ 上でエチレン同士がカルベン中間体を經由して重合し、ブテン錯体を生成している可能性を示唆している。

さらに、 CrOH^+ 上でブテン錯体が生成しているかを確認する目的で、 $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ の衝突誘起解離の実験を行った。冷却室内に He とエチレンを約 20 : 1 の割合で導入し、イオン源で生成した直後のクラスターにエチレンを吸着させ、 $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ を生成させた。冷却室全体を液体窒素で冷却し、 $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ の内部温度を液体窒素温度まで冷却した。これを質量選別し、反応室で Xe と衝突させて解離生成物を検出した。

衝突誘起解離により、生成物として $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ と CrOH^+ が検出された。このうち CrOH^+ の生成に着目し、衝突エネルギーを変化させながら反応断面積を測定して、図 2 を得た。 CrOH^+ は衝突エネルギーが 2.3 eV を超えると急激に生成し始める。密度汎関数法による計算では、エチレン錯体(図 1(a))から 2 個のエチレンが脱離する反応は 3.82 eV の吸熱反応となり、ブテン錯体(図 1(b))から 1-ブテンが脱離する反応は 3.19 eV の吸熱反応となる。実験で用いた液体窒素温度の $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ は、0.26 eV の内部エネルギーおよび ± 0.6 eV 程度の衝突エネルギーの広がりを持つことを考慮すると、図 2 に見られる反応断面積の立ち上がりは、ブテン錯体からの 1-ブテンの脱離に対応していると考えられる。

以上の結果は CrOH^+ 上でエチレン分子の重合反応が進行していることを支持しており、フィリップス触媒においては CrOH または CrO のユニットが反応中心となっていると考えられる。

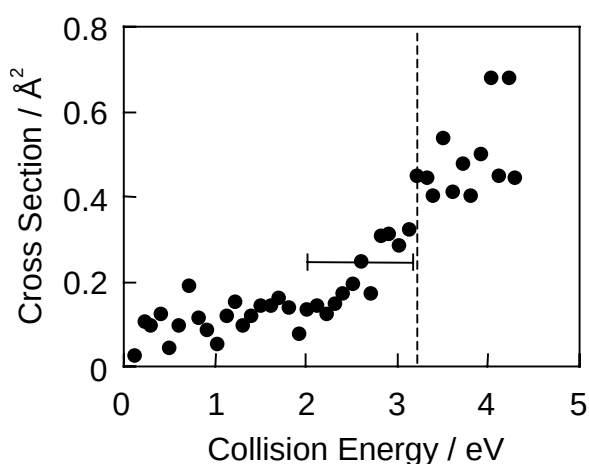


図 2. $\text{CrOH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ と Xe との衝突により CrOH^+ を生成する反応断面積の衝突エネルギー依存性。点線は、 CrOH^+ 上に吸着した 1-ブテンの脱離エネルギーの計算値 (3.19 eV) を示す。