

規則性合金の特異的表面原子配列によって 制御される立体選択的分子変換

(東京工業大)○古川森也・越智一喜・羅輝・小松隆之

研究背景： 立体選択的分子変換は、有機化学、化学工業、生体関連化学等様々な分野で重要な役割を果たす有用かつ高難度の分子変換です。この反応を触媒的に行う場合、一般的には酵素の活性中心や精密に設計された金属錯体など、高度にデザインされた反応場が必要となります。これに対し、不均一系触媒において反応場となる固体表面は錯体のような高度な立体的・幾何学的秩序を持たないため、固体表面自身によって立体選択的な反応を制御する事は通常困難でした。これに対し私たちは、**原子レベルでの表面秩序を有する無機固体材料**として「**規則性合金**（画一的な構造・原子配列を持つ合金）」に着目し、その触媒特性について検討を行ってきました。その中で最近、規則性合金 RhSb（ロジウム-アンチモン）を触媒に用いることで、水素によるアルケンの *cis-trans* 異性化が高選択的に進行することを見出しました。¹⁾ この反応では通常、異性化以外にも不可逆的なアルカンへの水素化も進行してしまうため、異性化が選択的に進行することは大変興味深い結果です。本研究ではこの触媒作用における固体表面での幾何学的効果を明らかにすべく様々な分光学的手法および理論計算を用いた多角的アプローチを行った結果、**従来にない非常にユニークな立体効果を見出した**²⁾ ので発表します。

成果の概要： 種々のシリカ担持 Rh 系合金ナノ粒子を用いアルケン類の異性化を行った結果、異性化選択性が合金結晶相の空間群およびアルキル基の立体障害（大きい程高選択的）に依存することが判明し、触媒表面での幾何学的要因が寄与していることを突き止めました。またさらなる検討から、RhSb 粒子の表面には **Rh が一次元的に配列した特異的な原子配列を示す面が露出していること**（図 1 左）、またこのような面上では**アルケンへの水素付加が一方向からに制限されること**（図 1 右）を見出しました。

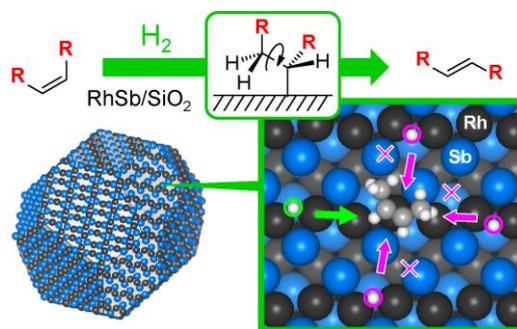


図 1. RhSb ナノ結晶の表面原子配列と選択的アルケン異性化の概略図。

この様に、「水素 1 原子のみが付加され 2 原子目は付加されない」という特異的な水素付加能により、アルキル中間体を経た異性化が選択的に進行しアルカンへの水素化が抑制されること（図 1 上）を明らかにしました。

本研究の意義： 本研究は、規則性合金の高い表面秩序を用いることで無機固体のみでも広い意味での立体選択的な分子変換が可能であることを示した**世界初の例**です。また固体触媒反応において選択性が固体の空間群に依存するという現象自体前例がなく、**極めて珍しい反応系**といえます。

文献

1) S. Furukawa, A. Yokoyama, T. Komatsu, *ACS Catal.*, **4**, 3581 (2014).

2) S. Furukawa, K. Ochi, H. Luo, M. Miyazaki, T. Komatsu, *ChemCatChem*, **7**, 3472 (2015).