

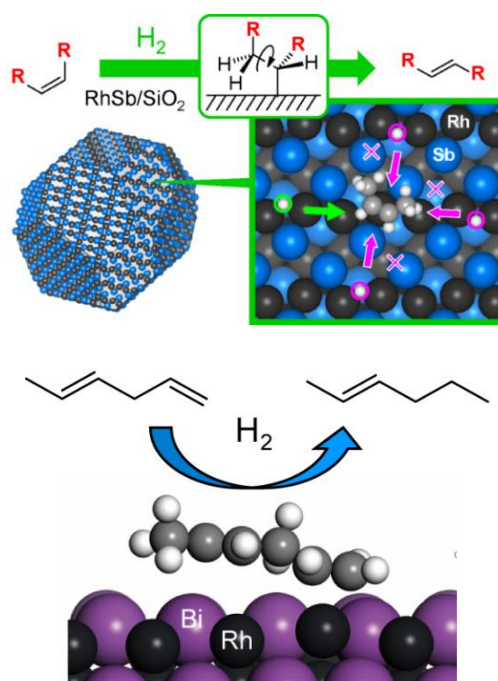
Accounts of Materials & Surface Research

Selective Molecular Transformation Governed by Highly Ordered Bimetallic Surfaces

Shinya Furukawa*

Institute for Catalysis, Hokkaido University
N21, W10, Kita-ku, Sapporo, 001-0021, Japan
furukawa@cat.hokudai.ac.jp

Intermetallic compounds are stoichiometric compounds consisted of two or more metal elements that have considerably different electronic characters or atomic radii (apart from each other in the periodic table). Unlike conventional solid-solution alloys, intermetallic compounds have specific crystal structure different from those of the parent metals, thereby displaying specific and highly ordered atomic arrangement at the surface. Such a surface reaction environment allows to control adsorption configuration, diffusion behavior, and reaction dynamics of the reactant molecules. To date, we have discovered three examples of this unique surface catalysis: (1) hydrogen-mediated stereoselective alkene isomerization over RhSb, (2) chemoselective molecular recognition of nitroarenes by RhIn, and (3) regio- and chemoselective hydrogenation of diene to monoene. Thus, the highly challenging molecular transformations that are hardly achieved using conventional heterogeneous catalysts could be done with the aid of this surface chemistry. Moreover, this alloying effect quite differs from the conventional alloying effects known as ligand and ensemble effects. We coined this novel type of alloying effect "alignment effect", which is owing to the orderedness of intermetallic compounds but cannot be accomplished using conventional solid-solution alloys.



Keyword: intermetallic compound, atomic arrangement, selective catalysis, alignment effect

Shinya Furukawa earned his B.Eng., M.Eng., and PhD at Kyoto University (group of Prof. Tsunehiro Tanaka) in Mar. 2012. He joined Tokyo Institute of Technology (group of Prof. Takayuki Komatsu) as an assistant professor in Apr. 2012. He then moved to Hokkaido University (group of Prof. Ken-ichi Shimizu) as an associate professor in Jun. 2016. His research topic has been on catalytic chemistry of metallic materials, metal complexes, and semiconductor photocatalysts. His current interest focuses on catalysis over the surface of bimetallic materials such as alloys and intermetallic compounds. He likes not only to develop highly efficient catalytic systems but also to deeply clarify the reaction mechanism in an atomic scale using experimental and theoretical approaches.



金属間化合物の特異的表面原子配列が可能にする 高難度選択的分子変換

古川 森也

北海道大学触媒科学研究所

1. 緒言

金属間化合物は、規則性合金とも呼ばれ、通常の固溶体合金とは異なり、規則的な結晶構造、原子配列を有する点が特徴である。金属間化合物はこれまで磁性や超伝導性、¹ 水素吸蔵性、² 形状記憶性³といったバルクの物理的性質に関する研究が盛んに行われてきた歴史を有するが、吸着や触媒作用といった表面での化学現象に関する研究は余りされてこなかった。一方金属間化合物の触媒作用に関する研究は 2010 年以降、研究例が増加してきており、現在では正に黎明期といった様相を呈している。⁴

これとは別に、いわゆるランダム合金と呼ばれる固溶体合金に関する触媒研究は古くから行われており、合金化による触媒作用への効果は触媒化学、表面科学の分野において幅広く研究されてきた。よく知られている合金化の効果として、(1)リガンド効果(電子的効果)と(2)アンサンブル効果(幾何学的効果)の2つが挙げられる。⁴ これらは合金化の結果、活性金属の電子状態の変化、あるいは幾何学的環境の変化のどちらが触媒作用に影響を及ぼすかによって区別される。当然、これらの視点においては、合金の原子配列がランダムであるか規則的であるかということはこれまで議論の対象とされてこなかった。これに対して最近、金属間化合物の有する特異的かつ規則的な原子配列が触媒反応の選択性を制御するという現象がいくつか見つかってきている。⁵⁻⁷ この効果は、従来の合金化効果と区別され、「アラインメント効果(配列効果)」呼ばれている。本稿では、この配列効果が可能にする高難度分子変換とそのメカニズムについて、3つの例を挙げて紹介する。

2. RhSb 上での水素によるアルケン異性化⁵

アルケンの水素による異性化は、いわゆる堀内-Polanyi 機構(アルケンへの 1 原子水素付加によるアルキル中間体の形成 → C-C 結合回転 → β-水素脱離)により進行する。⁸ 一方、水素が 2 原子付加することによる不可逆的なアルカンの生成も起こるため、異性化のみを選択的に進行させることは一般的に困難である。実際に Fig. 1 に示すように Rh 単金属触媒を用いて *cis*-スチルベン(ST)の異性化を水素雰囲気下で行うと、*trans* 体だけでなく、水素化生成物も副生する。一方、RhSb 金属間化合物を用いると、水素化が抑制され異性化が選択的に進行した。

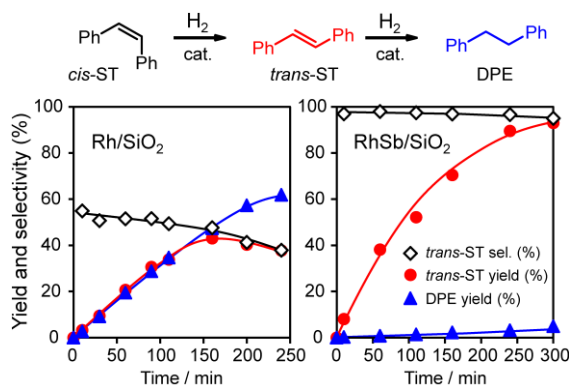


Figure 1. Time courses of *trans*-ST selectivity, *trans*-ST yield, and DPE yield in the liquid-phase hydrogen-mediated isomerization of *cis*-ST over Rh/SiO₂ and RhSb/SiO₂ catalysts.

このような異性化選択性は、触媒の結晶構造に強く依存することも分かっている。Figure 2 に、結晶構造(空間群)の異なる様々な Ru 系または Ru 系金属間化合物をもちいて同様の検討を行った結果を示す。

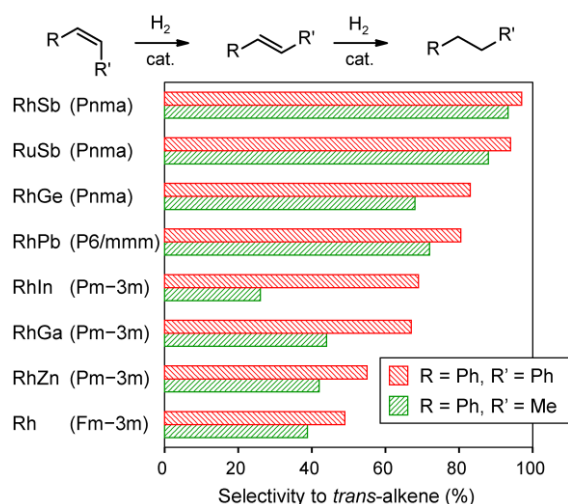


Figure 2. Selectivities to *trans*-alkenes during *cis*-ST and *cis*-MS isomerizations catalyzed by various SiO₂-supported Rh- and Ru-based alloys and monometallic Rh at 25 °C. Selectivities at 50% conversion are shown.

立方晶系の空間群に属する金属間化合物が低い選択性を示す一方で、斜方晶 *Pnma* に属する金属間化合物が高い異性化選択性を示すことが分かる。この様に、触媒反応における選択性が固体の空間群に依存するという結果は、固体触媒の分野では過去に例がなく、非常に珍しい現象である。またアルキル基の立体障害が小さいメチルスチレンを用いた場合は、いずれの触媒においてもスチルベンの場合より選択性が若干低下した。これらの結果は触媒表面での幾何学的要因が選択性に寄与していることを強く示唆している。

次に、高い選択性を示した斜方晶 *Pnma* に属する RhSb を対象に様々なキャラクターゼーションを行った。RhSb ナノ粒子の HR-TEM 像と電子線回折像を Figure 3 に示す。回折パターンから図中のナノ粒子は単結晶の RhSb であることが示された。また RhSb の主要な結晶面の表面エネルギーを DFT 計算から算出し Wulff 作図を行った結果、平衡結晶形において RhSb 粒子の表面には {211}、{020}、{013} 等の面が主に露出することが示された。興味深い点は、これらの面上では、Rh が一次的に配列したユニークな表面原子配列が展開されるということである。

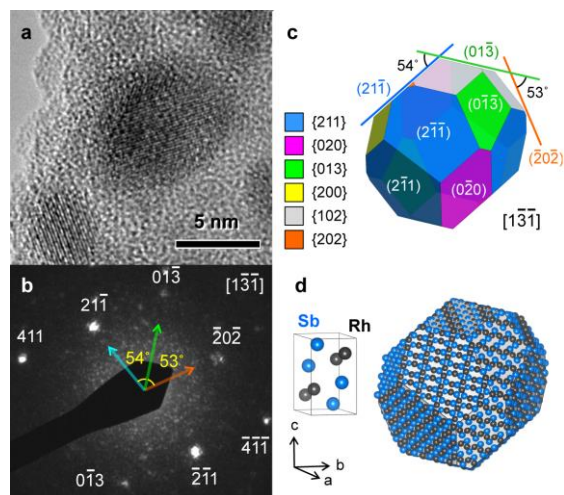


Figure 3. (a) HR-TEM image of RhSb nanoparticles. (b) NBD pattern focused on a single RhSb nanoparticle shown in (a). (c) Equilibrium crystal shape of RhSb determined by Wulff construction. (d) Surface atomic arrangements of the RhSb nanoparticle displayed in (c).

しかしながら、実際の金属の表面がこの様な理想的な表面になっているとは限らないことは、表面科学の分野ではよく知られた事実である。そこでこの表面構造に関する実験的なサポートを得るため、CO 吸着 IR による検討を行った。Figure 4 に、RhSb/SiO₂ に CO を吸着させた際の IR スペクトル(実験値)と、各表面の Rh top サイトに CO を on-top 吸着させた際の最適化

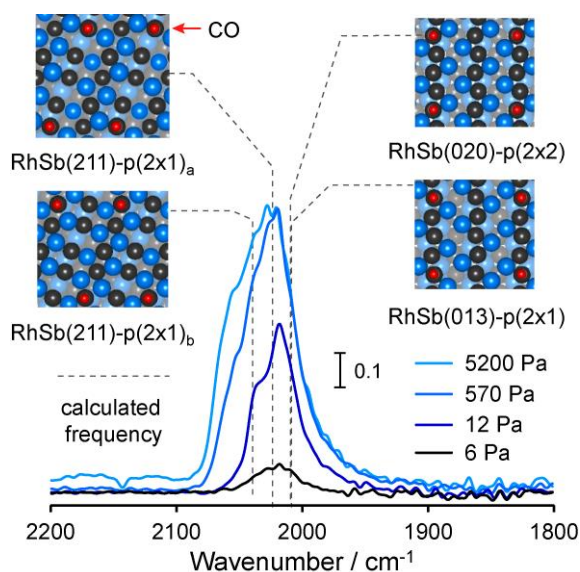


Figure 4. FT-IR spectra of CO chemisorbed on RhSb/SiO₂ at various CO pressures.

構造とそれの際の C=O 伸縮振動の振動数 (DFT 計算による値)を示す。このように、計算から求められた振動数は実験結果とよく一致していることから、これらの表面構造が実際に表面に露出していることが支持された。

さらに RhSb(020)および(211)面上での吸着水素の表面拡散におけるエネルギー障壁を DFT 計算により見積もった (Figure 5)。

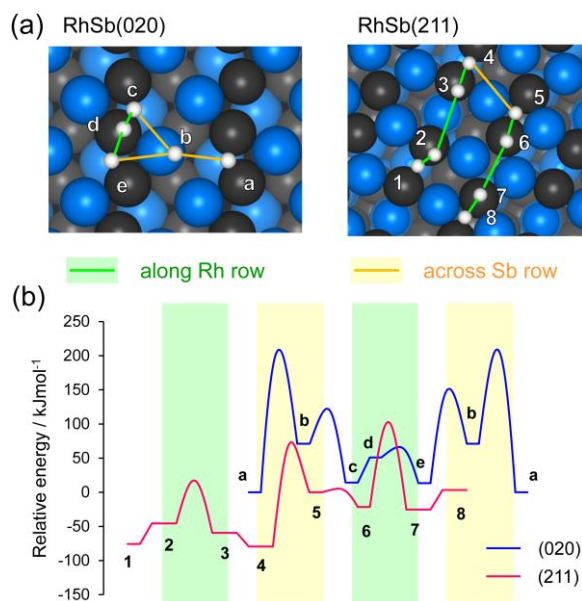


Figure 5. (a) Hydrogen atom diffusion pathways over RhSb(020) and (211) surfaces and (b) their corresponding energy diagrams.

いずれの面においても、Rh に沿って移動する経路 (実線) のエネルギー障壁は比較的低い一方、Sb をまたぐ経路 (点線) のエネルギー障壁は非常に高かった。これらの結果は、水素原子の表面拡散が、Rh の列に沿うように「1 次元的に制限される」ことを示している。

また、同様にして吸着アルケンに対する水素付加過程についても DFT 計算による検討を行った (Figure 6)。ここでは左から順に π 吸着した *cis*-2-butene のアルケニル炭素に吸着水素が紙面下側から接近付加し、C-C 回転、 β -水素脱離により *trans* 体へ異性化する際のエネルギー変化を示している。*cis* 体の場合、アルケニル炭素の片方 (下側: open) は水素の接近に対し開かれている一方、もう片方はメチル基によって塞がれた (上側: blocked) 配置をとる。さらに、塞がれた側における水素接近のエネルギー障壁 (点線) は開かれた方 (実線) に対し 17 kJmol⁻¹ 高いため、メチル基の立体障害によって水素の接近が阻害されていることが分かる。また生成物である *trans* 体の場合は両側のアルケニル炭素ともメチル基によって塞がれており、水素接近のエネルギー障壁は *cis* 体の開かれた側のものに対し 16 kJmol⁻¹ 高かった。

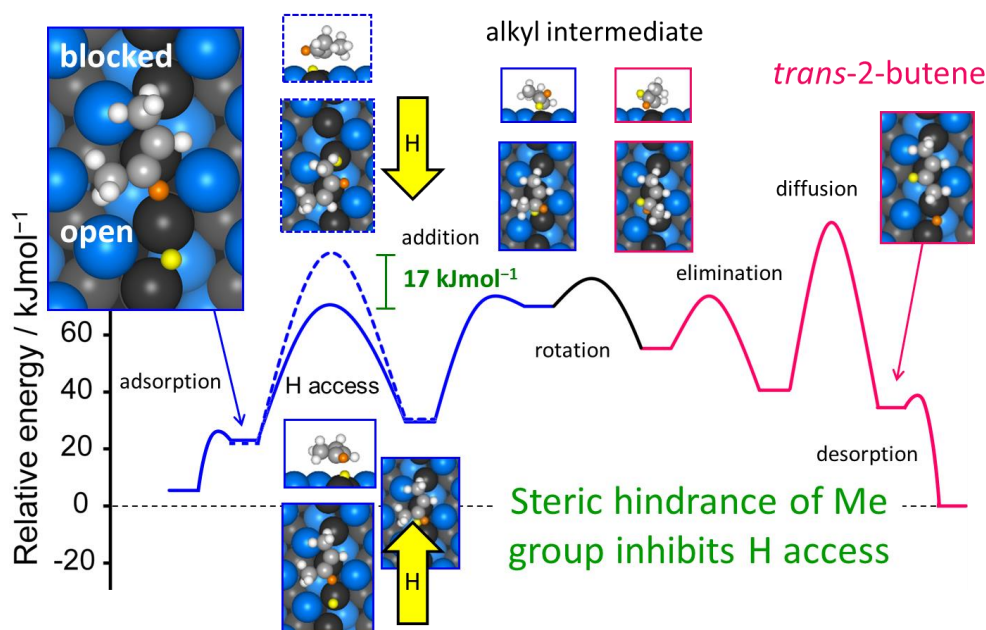


Figure 6. Energy diagram for the *cis*-*trans* isomerization of 2-butene on the RhSb(020) plane and adsorbate structures.

以上の様に、1次的に配列した Rh 上では、水素拡散およびアルケンに対する付加が 1 方向からしか起こらず水素 1 原子のみが付加するため、アルケンへの水素化が抑制され、高い異性化選択性が発現する。

3. RhIn 上でのニトロ基選択的水素化⁶

ニトロ基と他の官能基を有する化合物のニトロ基選択的水素化は、合成化学上重要な反応である。近年、固体触媒を用いた研究が精力的に行われており、Au、⁹ Ag、¹⁰ Pt¹¹を用いた触媒が本反応に有効であることが報告されている。しかしながらこれらの系では、反応の進行に高温高压を必要とする例が多く、より温和な条件下で進行する触媒の開発が望ましい。ニトロ基の還元には Rh が高い活性を示すことが知られているが、¹² 分子内にニトロ基以外の官能基が存在する場合、その水素化もしてしまうために目的生成物の収率が低下するという問題がある。この傾向はニトロスチレン等の C=C 結合を有するニトロ化合物の場合に顕著であり、Rh 単金属触媒を用いると目的生成物はほとんど得られない。⁶ これに対し我々は最近、シリカに担持した RhIn 金属間化合物が室温 1 気圧水素下という温和な条件下においてニトロスチレンを含む種々の芳香族ニトロ化合物のニトロ基選択的水素化が速やかに進行することを見出した (Figure 7)。⁶

種々の検討から、RhIn 表面の特異的構造によりニトロ基を選択的に吸着・活性化する分子認識能が発現しそれにより官能基選択性が著しく向上することを見出した。RhIn は Figure 8 に示すように、SiO₂ 担体上に 3~5 nm 程度の単結晶金属間化合物ナノ粒子として存在している。また、RhIn は単純な塩化セシウム型を取っており、その最安定面は(110)面であることが知られている。またその表面における原子配列は、RhSb の同様に、一元的に配列した Rh と In で構成されている。

次に、Rh および RhIn の最安定表面上に 4-ニトロスチレン分子をそれぞれビニル基側またはニトロ基側で吸着させた際の計算により求めた最適化構造を Figure 9 に示す。

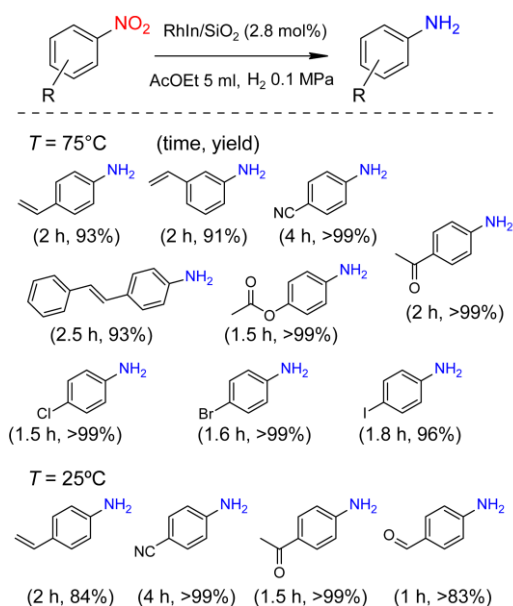


Figure 7. Hydrogenation of various nitroaromatic compounds over RhIn/SiO₂ catalyst.

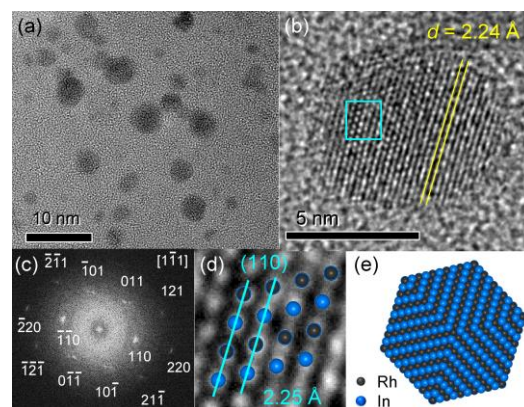


Figure 8. (a) TEM image of RhIn/SiO₂. (b) High resolution TEM image of a single RhIn nanoparticle. (c) Fast Fourier transform of the TEM image shown in (b). (d) Magnification of the region designated by light blue square in (b). RhIn crystal structure oriented along the [11̄1] direction was overlapped. (e) Model structure of a RhIn nanocrystal with {110} facets.

Rh の場合表面が平坦なため、どちらの官能基側でも強く吸着することができるが、特にビニル基側では、ベンゼン環の π 吸着も同時に起こるため大きな安定化エネルギーが得られ、吸着は極めて強い。一方、RhIn 上では、In の原子半径が Rh のそれより大きいために、表面の活性点である Rh サイトは In に遮られる形で

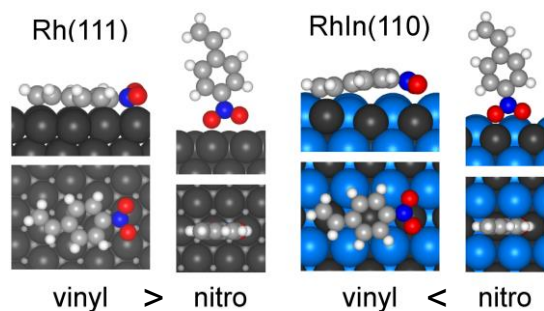


Figure 9. Optimized structures of 4-nitrostyrene adsorbed on Rh(111) and RhIn(110) surfaces by vinyl and nitro moieties.

少し凹んでいることが分かる。この Rh サイトへの吸着はビニル基の場合 side-on 型で配位する必要があるため、ベンゼン環と In との立体障害によって強く阻害される。一方ニトロ基の吸着の場合では endo-on 型配位が可能であるため、In の立体障害を免れる形で Rh サイト上に安定に吸着できる。以上の様に Rh と RhIn 上ではビニル基とニトロ基の吸着の強さが逆転し、RhIn 上ではニトロ基側での吸着が支配的となり高いニトロ基選択性が発現する。この様に RhIn 表面上では Rh と In の一次元的な配列により、ビニル基とニトロ基を識別可能ないわば分子認識能が発現し、それによって高活性かつ高い官能基選択性を有する高効率な水素化反応系の構築が可能になる。

4. RhBi 上での位置・官能基選択的ジエン水素化⁷

ジエン類のモノエンへの選択水素化は工業化学・有機化学双方の分野において重要な分子変換技術である。一方、2 つの二重結合部位を位置選択的に水素化することは、通常困難であり。ポーラス材料など、立体的に制約のある反応場を用いることで位置選択性を発現することは可能であるが、¹³ それだけでは生成物であるアルケンの逐次水素化によるアルカン生成を抑制することは難しい。すなわち、本反応においては位置選択性だけでなく官能基選択性(ジエンとモノエンの識別)も示す必要がある。これに対し我々は最近、金属間化合物 RhBi を用いることで 1, 4-ヘキサジエンを高収率で対応する内部アルケン 2-ヘキセ

ンへと変換することに成功した。⁷ Figure 10 に示すように Pt や Rh では反応初期の 2-ヘキセン選択率が低い(末端位置選択性が低い)だけでなく、高転化率領域で選択性がさらに低下してしまう。これは、生成物である 2-ヘキセ

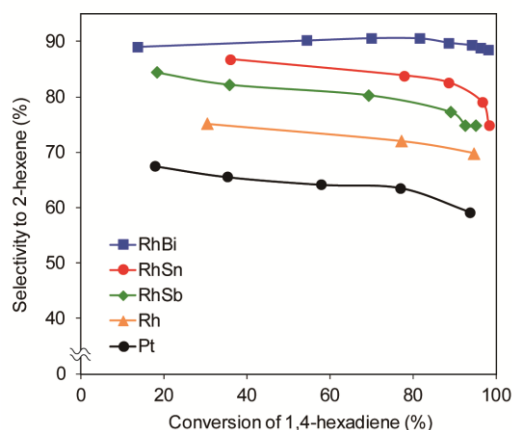


Figure 10. Conversion-selectivity curves obtained from 1, 4-hexadiene hydrogenation over Pt and Rh-based catalysts.

ンの逐次水素化により *n*-ヘキサンが生成するためである(化学選択性が低い)。これに対し RhBi は反応初期から選択性が高く、さらに高転化率領域においても選択性の低下が見られず、結果として 2-ヘキセンを高収率で得ることができる。つまり RhBi は位置選択性だけでなく化学選択性をも兼ね備えた高効率な触媒である。RhBi は 1, 4-ヘキサジエン以外にも様々なジエン類の末端 C=C 結合の水素化に高い選択性を示すことも明らかになっている。Figure 11 に示す通り、本触媒も 3~6 nm の単結晶金属間化合物ナノ粒子が SiO₂ 担体上に高分散担持された触媒形態となっている。RhBi は上記の RhSb や RhIn と同様 Rh と Bi の 1:1 の化合物であり、空間群はこれらと異なる六方晶系(P6₃/mmc)に属するものの、最安定表面((110)面)では Rh の一次元配列が展開される点で共通している。この系においても実際の表面構造との整合性を確認するため CO 吸着 IR による検討を行った(Figure 12)。最も安定な(110)面および次に安定な(102)面上の Rh 原子に on-top 吸着させた CO の振動数は実験値と良い一致を示したことから、これ

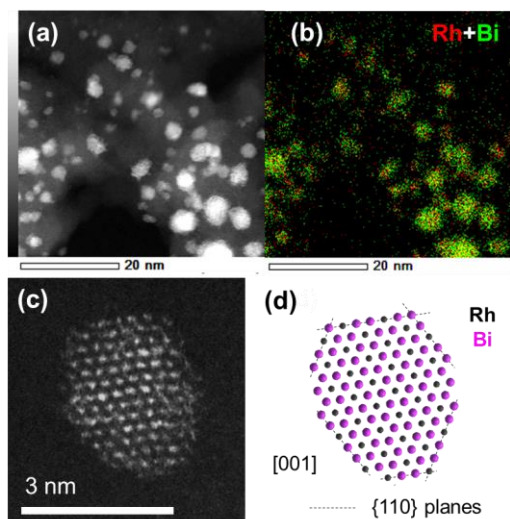


Figure 11. (a) HAADF-STEM image of RhBi/SiO₂. (b) Elemental maps of Rh (red) and Bi (green) acquired using EDX. (c) High resolution-HAADF-STEM image of one RhBi nanoparticle. (d) Crystal structure of intermetallic RhBi viewed along [001] direction.

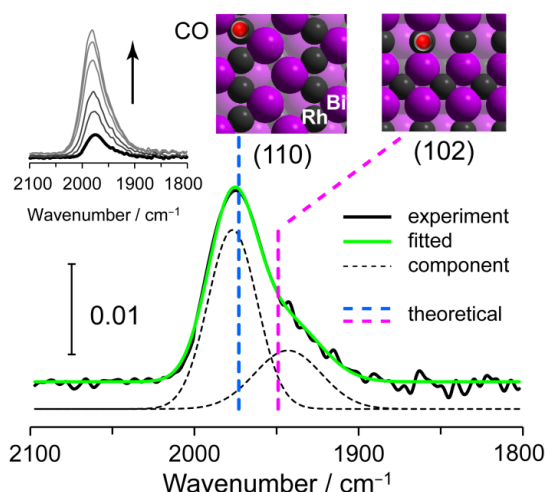


Figure 12. FT-IR spectrum of CO adsorbed on RhBi/SiO₂. Bold dashed lines indicate the theoretical vibrational frequencies of CO adsorbed on atop sites of (110) and (102) planes.

らの面が露出している可能性が高いと結論した。最後に RhBi(110)面上での 1, 4-ヘキサジエン水素化について、そのエネルギーダイアグラムを DFT 計算により検討した結果を Figure 13 に示す。ジエン分子は一次元的に配列した Rh の列に沿うように配位し、水素原子はその両側から拡散してきて C=C 結合部

位に付加することで水素化が進行する。Rh 上の水素拡散の障壁は部位によらず同程度であるのに対し、水素付加の活性障壁は末端 C=C 側(青線)と内部 C=C 側(赤線)で大きく異なり、内部 C=C 側では抑制される。これはジエン分子の吸着形態によるものであり、内部 C=C 部位は両端にアルキル基が存在するため立体障害が大きく、原子半径の大きな Bi との立体反発により吸着が阻害されることに起因している。つまり、末端 C=C 部位は Rh サイトに近い一方内部 C=C 部位は Rh サイトから遠くなるため不安定な遷移状態を経由しなければならず、活性化障壁が大きくなることである。この選択性発現の効果は、次のようにまとめることができる。一次元的な Rh 配列による(1)ジエンの配向性制御と(2)水素の拡散方向制御、さらには(3)Bi の立体障害による吸着阻害、これら 3 つの要素が組み合わさることで位置・化学選択的なジエンの水素化が可能になる。

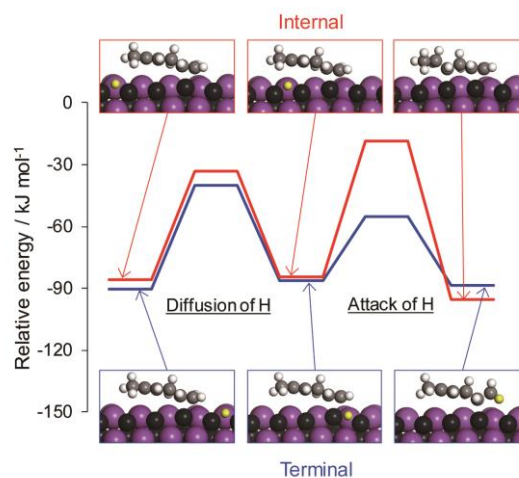


Figure 13. Energy diagrams for C=C hydrogenation of 1, 4-hexadiene over a RhBi(110) surface. All energies are relative to gas-phase 1, 4-hexadiene plus the slab with hydrogen. For each model, the C=C bonds were adsorbed onto Rh atoms through di- π adsorption.

5. 結言

本稿では Rh 系金属間化合物が示すユニークかつ高難度の選択分子変換について、触媒表面の原子配列の効果を中心に解説し

た。これらの効果、すなわち「配列効果」は構造が規則的である金属間化合物でしか成し得ないものであり、従来のランダム合金の化学では見られなかった新しい現象・効果である。今回紹介した3つの系ではいずれも「1次元的に配列した Rh」という他の触媒材料では実現できない特殊な反応場の働きに加え、分子や第二金属の立体障害の寄与が加味されることにより通常の固体触媒では達成が困難な高難度分子変換が可能になる。一方、一連の機構研究においてはその大部分が計算化学的アプローチに負っており、実験的なサポートはCO吸着や電子顕微鏡画像など、限定的なものであるのが現状である。本現象を新しいサイエンスとして確立していくためには、今後は単結晶材料等を用いた表面科学的アプローチによる実験的実証が不可欠になるであろう。これまでに見出された選択的分子変換は、立体選択性、官能基選択性、位置選択性の3種類であるが、その先を目指すとなるとやはり究極の目標である「固体表面によるエナンチオ選択性の発現」が視野に入る。金属間化合物の中には、キラルな空間群に属するものが複数存在し、それらは有機分子のキラリティーを認識するに足るエナンチオモルフィックな反応場を固体表面に展開できると考えられる。これに関し最近、金属間化合物PdGaの単結晶(111)面を用いることで、プロキラルな有機分子(9-ethynylphenanthrene)をエナンチオ選択的に吸着することに成功した例が報告されている。¹⁴これは触媒反応ではなく、右手が表か裏で着くかという吸着のみを対象とした話だが、金属間化合物表面が有機分子のキラリティーを認識しうる場として機能することを示した稀有な例でもある。エナンチオ選択的な触媒反応を無機材料単独で達成した例は未だ報告されていないが、金属間化合物を駆使することでそれが可能になると期待される。

以上の様に、本分野は興味深い現象と高性能な無機材料が見出されつつある黎明期の分野である。今後達成していくべき課題は上記のようなチャレンジングなものを含め様々であるが、それを推進していく上では触媒化

学の分野だけで行うには困難な段階に来ているという側面もある。今後は触媒化学者だけでなく、表面科学者や金属学者が共同して課題に取り組むことで、真に新しい分野の開拓が可能になると期待される。

6. 謝辞

本稿で述べた成果の大部分は、東京工業大学小松研究室において行われた。本研究を推進するにあたり最適な環境を与えて頂いた小松隆之教授並びに小松研究室の学生諸氏の尽力に厚く感謝の意を表す。また本研究はJSPS科研費若手研究(B)26820350および(A)17H04965の研究助成により遂行された。

参考文献

- 1) T. He, et al., *Nature*, **2001**, *411*, 54-56.
- 2) P. Kamakoti and D. S. Sholl, *J. Membr. Sci.*, **2003**, *225*, 145-154.
- 3) M. B. Cortie, C. S. Kealley, V. Bhatia, G. J. Thorogood, M. M. Elcombe and M. Avdeev, *J. Alloys Compd.*, **2011**, *509*, 3502-3508.
- 4) S. Furukawa and T. Komatsu, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 735-765.
- 5) S. Furukawa, K. Ochi, H. Luo, M. Miyazaki and T. Komatsu, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 3472-3479.
- 6) S. Furukawa, K. Takahashi and T. Komatsu, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 4476-4484.
- 7) M. Miyazaki, S. Furukawa and T. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18231-18239.
- 8) J. Horiuti and M. Polanyi, *T. Faraday Soc.*, **1934**, *30*, 1164-1172.
- 9) A. Corma and P. Serna, *Science*, **2006**, *313*, 332-334.
- 10) T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 136-139.
- 11) H. S. Wei, X. Y. Liu, A. Q. Wang, L. L. Zhang, B. T. Qiao, X. F. Yang, Y. Q. Huang, S. Miao, J. Y. Liu and T. Zhang, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 6634
- 12) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 129-170.
- 13) C. J. Stephenson, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Inorg Chem Front*, **2015**, *2*, 448-452.
- 14) J. Prinz, O. Groning, H. Brune and R. Widmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 3902-3906.