

4つのニッケル原子の協同作用で強固な炭素-水素結合を活性化

—複数の金属が協力する分子の新たな可能性—

概要

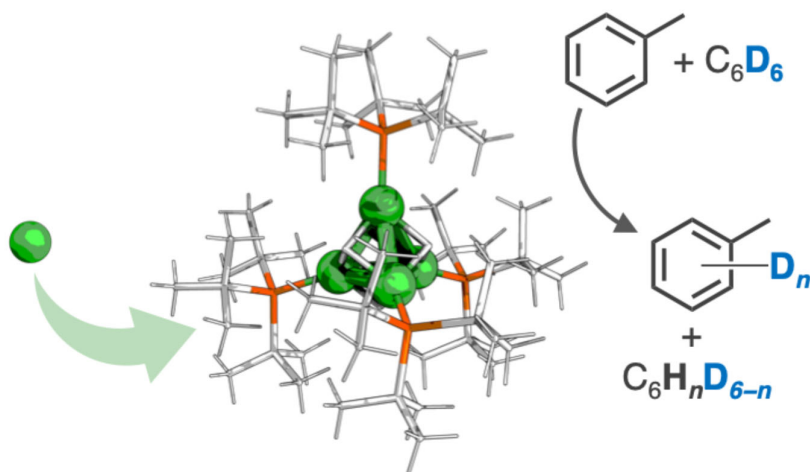
京都大学化学研究所の大木靖弘教授、角南康平 同大学院生（研究当時）、田中奏多 同大学院生、山梨遼太郎 同博士研究員、檜垣達也 同助教（研究当時、現：東京都立大学）、伊豆仁 同助教らは、チャルマース工科大学 W. M. C. Sameera 研究員、京都大学 寺西利治 教授、高畑遼 同助教、東京都立大学 山添誠司 教授、吉川聡一 同助教、筑波大学 二瓶雅之 教授、志賀拓也 同准教授、京都大学 加藤立久 研究員と共同で、4つのニッケル原子からなる新しい分子（ニッケルクラスター錯体^{1,2}）を開発し、安価で資源が豊富なニッケルを用いて、これまで困難と考えられてきた炭化水素³の炭素-水素（C-H）結合⁴を穏和な条件で活性化（切断）⁵できることを明らかにしました。

炭化水素の C-H 結合は有機分子中に広く存在する強固な結合であり、その結合を直接活性化して有用な物質へ変換する技術は触媒化学における重要課題です。これまで、このような反応にはロジウムやイリジウムなどの希少で高価な貴金属が主に用いられてきました。一方、ニッケルは安価で資源が豊富であるにもかかわらず、穏和な条件で炭化水素の C-H 結合を活性化できる例は極めて限られていました。

研究グループは、複数の金属原子が協力して電子を受け渡すクラスター錯体に着目し、その協同作用を利用した新しい分子の設計に取り組みました。独自に開発した合成法を用いて4つのニッケル原子を含む新しいクラスター錯体を合成したところ、ベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素だけでなく、通常は反応性が低い *n*-オクタンなど飽和炭化水素の C-H 結合も 50 °C という穏和な条件で可逆的に活性化できることが判明しました。実験と理論計算の結果から、この特徴的な高い反応性は、4つのニッケル原子が酸化還元を分担し協力することで生み出されることが明らかになりました。

本成果は、複数の金属原子を集積した分子が、従来のニッケル錯体には見られなかった新しい反応性を示すことを明らかにしたものです。安価で資源が豊富なニッケルを利用した新しい触媒の開発に加え、複数の金属原子が協力して働く分子の設計と機能開拓をさらに発展させる成果として期待されます。

本研究成果は、2026年7月29日午前10時（英国夏時間）に英国の国際学術誌「*Nature Communications*」にオンライン掲載されます。



図：4つのニッケル原子が協力して働くニッケルクラスター錯体による炭化水素 C-H 結合の活性化。芳香族および飽和炭化水素の強固な C-H 結合も穏和な条件で可逆的に活性化できる。さらに、このクラスター錯体は触媒としても機能し、水素-重水素（H/D）交換反応を進行させる。図作成：伊豆仁助教（大木研究室）

1. 背景

炭化水素は石油や天然ガスの主成分であり、医薬品や機能性材料など多くの化学製品の原料となっています。しかし、炭化水素に含まれる炭素－水素（C-H）結合は非常に強固で化学的に安定であるため、その結合を直接切断して目的の物質へ変換することは容易ではありません。そのため、C-H 結合を直接活性化する新しい反応や触媒の開発は、触媒化学における重要課題となっています。

これまで、このような反応にはロジウムやイリジウムなどの希少で高価な貴金属が多く用いられてきました。一方、ニッケルは安価で資源が豊富であることから次世代触媒として期待されていますが、穏和な条件で炭化水素の C-H 結合を活性化できる例は限られていました。

自然界では、複数の金属原子からなるクラスター錯体が、窒素固定や二酸化炭素変換など、1つの金属では実現が難しい高難度反応を担っています。このような高い反応性は、複数の金属原子が協力して働くことで生み出されていると考えられています。

そこで研究グループは、複数の金属原子が協力して電子を受け渡すクラスター錯体に着目し、その協同作用を利用した新しい分子の設計に取り組みました。

2. 研究手法・成果

研究グループは、これまで独自に開発してきた金属アミド錯体とピナコールボラン（HBpin）の反応を利用する金属クラスター合成法を発展させ、新しいニッケルクラスター錯体の合成に取り組みました。従来、この手法は鉄やコバルトのクラスター錯体の合成に有効であることを示してきましたが、ニッケルへの展開には適切な出発原料の選択や反応条件の設定が必要でした。

本研究では、適切なニッケルアミド錯体を出発原料として用い、HBpin およびかさ高いホスフィン配位子⁶と反応させることで、4つのニッケル原子と4つのヒドリドを有する新しいニッケルクラスター錯体（ $[\text{Ni}_4]$ ）の合成に成功しました（図 1-A）。単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Ni}_4]$ は4つのニッケル原子からなる正四面体状のコア構造の各ニッケル原子にホスフィン配位子が配位した特徴的な分子構造を明らかにしました（図 1-B）。

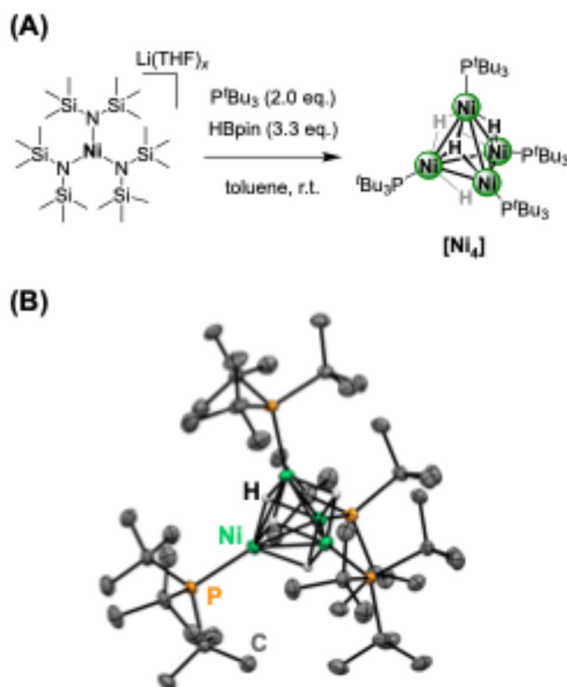


図 1. (A) ニッケルクラスター錯体 ($[\text{Ni}_4]$) の合成反応。アミド配位子を有するニッケル錯体と市販のピナコールボラン (HBpin) およびホスフィン配位子 (P^tBu_3) をトルエン中で混合する単工程の反応から合成できる。
(B) $[\text{Ni}_4]$ の分子構造。緑色がニッケル原子、オレンジ色がリン原子、灰色が炭素原子、白色が水素原子（ヒドリド⁷⁾を表す（ホスフィン配位子に含まれる水素原子は省略している）。4つのニッケル原子と4つのヒドリドが立方体型の構造を形成し、それぞれのニッケル原子にホスフィン配位子が配位している。

$[\text{Ni}_4]$ の反応性を調べたところ、ベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素だけでなく、通常は反応性が低い飽和炭化水素である *n*-オクタン の C-H 結合も、50 °C という穏和な条件で可逆的に活性化できることを見いだしました。これは、ニッケルクラスター錯体による炭化水素 C-H 結合活性化の新しい例であり、特に官能基を持たない炭化水素に対しても反応が進行する点が特徴です。

さらに、この $[\text{Ni}_4]$ は触媒としても機能しました。ベンゼン- d_6 とトルエンの間で水素と重水素が入れ替わる水素-重水素 (H/D) 交換反応を進行させ、トルエンへ重水素が導入されることを確認しました (図 2)。また、反応後も $[\text{Ni}_4]$ は分解せず、一定の安定性を保ちながら触媒として機能することが示されました。

加えて、実験と理論計算を組み合わせることで、4つのニッケル原子が電子を共同的に受け渡ししながら反応を進めることが、この特徴的な反応性の鍵であることを明らかにしました。

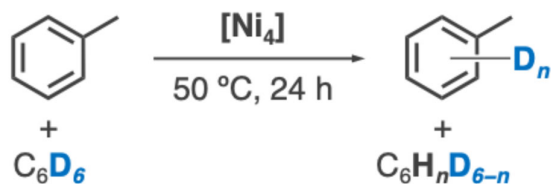


図 2. $[\text{Ni}_4]$ を触媒とした水素-重水素 (H/D) 交換反応。 $[\text{Ni}_4]$ を触媒として用いることで、重水素 (D) を含むベンゼン- d_6 (C_6D_6) とトルエンとの間で水素と重水素が入れ替わり、トルエンへ重水素が導入される。

本研究は、安価で資源が豊富なニッケルからなる新しいクラスター錯体を創製するとともに、そのクラスター錯体が炭化水素の C-H 結合を可逆的に活性化し、触媒としても機能することを明らかにした成果です。さらに、本研究で確立した合成法は、鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族金属クラスターの構造や機能のさらなる開拓につながることが期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

本研究の最大の特徴は、複数の金属原子が協力することで、1つの金属原子では困難な反応を引き起こせると示したことです。この考え方は、安価で資源豊富な金属を利用した次世代触媒設計の新しい指針になると期待されます。

現時点では、本研究の反応は水素と重水素の交換反応を中心とした基礎的な反応性の実証にとどまっています。今後は、本研究で示した分子設計の考え方を基盤として、炭化水素の C-H 結合を利用した新しい反応や触媒の開発へ発展することが期待されます。

また、本研究で用いた合成法は、鉄、コバルト、ニッケルなどの鉄族金属クラスターへ展開できる可能性を持っています。今後、さまざまな金属クラスターを体系的に合成し、その構造と反応性の関係を明らかにすることで、炭化水素変換に限らず、窒素固定や二酸化炭素変換など、多数の電子が関与する高難度反応を

担う人工触媒の設計にもつながることが期待されます。

本成果は、すぐに実用化へ直結するものではありませんが、安価で資源が豊富な金属を用いて、これまで困難であった化学反応を実現するための基礎科学的な一歩に位置づけられます。複数の金属原子が協力して働く分子の理解が進むことで、持続可能な物質変換技術の基盤となる新しい触媒化学の発展が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、以下の研究プロジェクトの助成を受けて推進しました：JST 戦略的創造研究推進事業 CREST (JPMJCR21B1, JPMJCR21B4)、JSPS 科学研究費補助金 (JP23H01974, JP25K22274, JP22K20558, JP23K13707, JP23K13763, JP25K18050, JP24H00053, JP24H02217)、矢崎科学技術振興記念財団、小笠原敏晶記念財団、徳山科学技術振興財団、京都大学化学研究所 国際共同利用・共同研究拠点補助金、京都大学化学研究所らしい融合的・開拓的研究

<用語解説>

1. 錯体：金属イオンに、配位子と呼ばれる分子やイオンが結合してできる化合物です。金属と配位子の組み合わせによって、多様な構造や性質を示します。
2. 金属クラスター錯体：複数の金属原子が互いに近接して集まった分子です。複数の金属原子を1つの分子内に持つため、単一の金属原子からなる錯体とは異なる構造や反応性を示すことがあります。
3. 炭化水素：炭素原子と水素原子だけからなる化合物の総称です。石油や天然ガスの主成分であり、医薬品、機能性材料、プラスチックなど多くの化学製品の原料として利用されています。本研究では、ベンゼン、トルエン、*n*-オクタンなどを対象としました。
4. 炭素－水素 (C-H) 結合：炭素原子と水素原子を結ぶ化学結合です。有機分子中に最も多く存在する結合の1つであり、炭化水素の基本骨格を構成しています。結合が強く化学的に安定であるため、目的の位置だけを選択的に反応させることは容易ではありません。
5. 結合活性化：C-H 結合など反応しにくい化学結合を切断して反応可能な状態にし、新しい結合切断へと導く反応段階を指します。
6. 配位子：金属原子に結合し、錯体や金属クラスターの構造や性質を決める分子やイオンです。本研究では、かさ高いホスフィン配位子を用いることで、ニッケルクラスター錯体を安定に合成しました。
7. ヒドリド：水素原子が電子を1つ受け取った状態 (H^-) をヒドリドと呼びます。ヒドリドと金属の組み合わせは、電子の授受、C-H 結合形成反応、水素発生反応など、多様な機能の源になるため、有機金属化学や触媒化学において重要な役割を担っています。本研究では、4つのヒドリドを有するニッケルクラスター錯体を合成しました。

<論文タイトルと著者>

タイトル : A tetranuclear nickel hydride cluster capable of reversible activation of aromatic and aliphatic C-H bonds

(芳香族および脂肪族 C-H 結合を可逆に活性化する四核ニッケルヒドリドクラスター)

著 者 : Kohei Sunami, Tatsuya Higaki, Kanata Tanaka, Ryotaro Yamanashi, W. M. C. Sameera, Ryo Takahata, Toshiharu Teranishi, Soichi Kikkawa, Seiji Yamazoe, Takuya Shiga, Masayuki Nihei, Tatsuhisa Kato, Hitoshi Izu, and Yasuhiro Ohki

掲 載 誌 : *Nature Communications*

DOI : 10.1038/s41467-026-76006-4