

配信先：大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会

2025年3月5日

大阪公立大学

金属原子が3個の分子同士が 酸化で結合し還元で解離する珍しい反応を発見

<ポイント>

- ◇2個のロジウムイオンと1個の白金イオンを含む二つの錯体*1が、それぞれのロジウムイオン同士でつながった錯体を合成。
- ◇金属原子が3個の錯体二つが酸化で結合し、その結果生成した錯体が還元で解離して元に戻ることを発見。

<概要>

金属イオンと硫化物イオンで作られる金属硫化物は、顔料や蛍光体、石油の精製触媒、機械の潤滑剤などに活用されています。

大阪公立大学大学院理学研究科の横山 愛夢大学院生（博士前期課程2年）、西岡 孝訓准教授らの研究グループは、高効率な触媒の作成を目指し、反応性が高い錯体を作るためにロジウムイオンと白金イオンを用いて錯体を合成。その結果、2個のロジウムイオンと1個の白金イオンを含む二つの錯体が、それぞれのロジウムイオン同士でつながった錯体が得られました。この錯体は、金属原子が3個の三核錯体が酸化して生成されたこと、また、還元によって元の三核錯体二つに解離することが明らかになりました。本研究結果は、分解しにくい有害な有機化合物を、利用可能な物質に変える触媒の開発に貢献することが期待されます。

本研究結果は、2025年1月31日に国際学術誌「Chemical Communications」にオンライン公開されました。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Chemical Communications

【論文名】 Aerobic oxidation-induced virtual radical coupling of mixed-metal PtRh₂ trinuclear complexes accompanied by the formation of a Rh–Rh bond

【著者】 Amiru Yokoyama, Hiroshi Nakajima and Takanori Nishioka

【掲載URL】 <https://doi.org/10.1039/D5CC00112A>

当初は、三核錯体同士が結合することはないと考えていたため、いろいろなデータの辻褄が合わず何が起きているのか見当が付きませんでした。その後、共同研究でミズーリ大学に留学した時の経験を活かして研究を進め、三核錯体が酸化・還元によって可逆的に結合・解離する珍しい反応を見つけることができました。

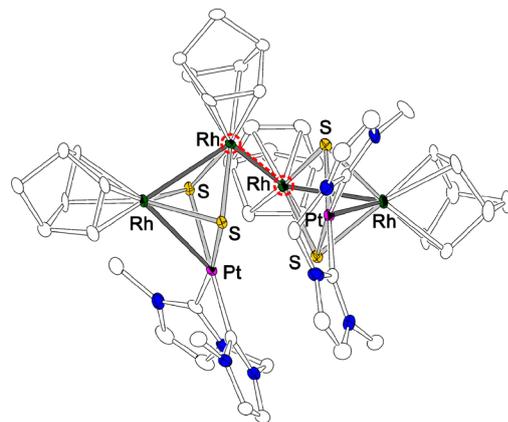
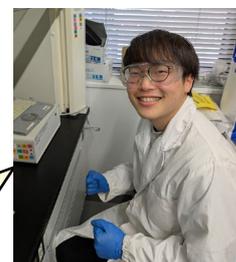


図 ロジウムイオン間（赤点線間）の結合により三核錯体が連結された構造をもつ六核錯体の構造。Rh：ロジウムイオン、Pt：白金イオン、S：硫化物イオン。



横山 愛夢大学院生

<研究の背景>

金属イオンと硫黄で構成される金属の硫化物は、硫化モリブデンが水素生成触媒や二酸化炭素の電解還元触媒となるなど、有用な物質です。支持配位子^{※2}がそれぞれ結合した3個の金属イオンを2個の硫化物イオンで架橋^{※3}した硫黄三重架橋三核錯体は、そのような金属硫化物を切り出した最小の単位です。酸化還元することで金属イオン間の結合が生成・切断するため、電子をため込んだり反応点を提供したりすることができます。このような性質を利用して、還元触媒などとして利用するための研究が行われています。

<研究の内容>

本研究では、反応活性な硫黄三重架橋三核錯体を得るために低酸化数のロジウム(I)イオンに白金(II)イオンを組み合わせ合成を試みたところ、2個のロジウムイオンと1個の白金イオンを含む二つの三核錯体が、それぞれのロジウムイオン同士でつながった六核錯体が得られました。そして、この六核錯体が、2個のロジウムイオンと1個の白金イオンを含む三核錯体が空気酸化されて生成したことや、還元によって三核錯体二つに分離することを明らかにしました。このような酸化還元にもなう金属間結合の生成と切断による三核錯体の結合や解離は、2個のロジウム(III)イオンと1個の白金(II)イオンを組み合わせた類似の骨格の三核錯体では見られなかった反応です。

<期待される効果・今後の展開>

本研究で得られた六核錯体は安定で取り扱いやすい反面、反応性は高くありません。しかし、還元により三核錯体にすることで反応活性となります。そして還元した三核錯体は、例えばハロゲンを含む有害で分解しにくい有機化合物を、再利用できる物質に還元分解する触媒としての利用が期待できます。

<資金情報>

本研究は、科学研究費 22K05146 の支援の下で実施されました。

<用語解説>

- ※1 錯体：分子やイオンの一方から結合をつくるための電子が供給される配位結合によって生成する化合物。金属錯体では、中心となる金属イオンに電子を供給する分子やイオンが配位子として結合する。
- ※2 支持配位子：金属イオンの反応点を制限したり溶解度を高めたりするために金属イオンに結合させる分子やイオン。金属イオン同士がつながるなどして無制限に大きくなることを防ぐ役割も担う。
- ※3 架橋：イオンや分子が複数の金属イオンなどを橋渡しするように結合すること。

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院理学研究科
准教授 西岡 孝訓 (にしおか たかのり)
TEL : 06-6605-2569
E-mail : nishioka@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課
担当：谷
TEL : 06-6967-1834
E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp