



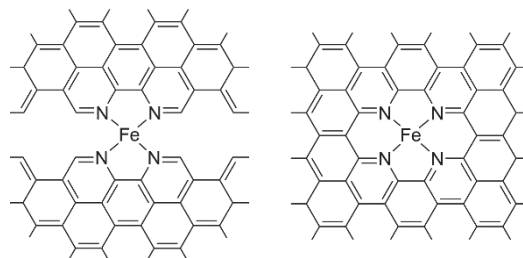
錯体を焼こう！

北海道大学大学院地球環境科学研究院

小野田 晃

配位子を合成して金属錯体をつくって、美しい結晶構造を眺めながら学生時代を過ごし、錯体の世界に引き込まれた私ですが、最近では合成することよりも、金属錯体を焼いて“蒸し焼き”にする面白さと奥深さを感じています。学位取得後は、タンパク質関連の研究を中心に進めていることもあり、「こんなことをしているのですか？」と驚いてくださる方も多く、研究者として嬉しい経験をしています。本稿では、私が、錯体を焼いてつくる“カーボン触媒”を手掛けることになった経緯を紹介します。発端は9年前。ある企業研究者の方との偶然の出会いがきっかけでした。研究室で扱っているタンパク質のミオグロビンを高温で“蒸し焼き”にして炭化させると面白い触媒になる、との驚きのアドバイスをいただきました。有機合成で高温にすることはあっても、200℃程度。1000℃の蒸し焼きと聞いて驚くばかりでした。ところが、少し調べてみると、燃料電池の白金触媒に代わる有望な材料として、カーボン触媒と呼ばれる材料が盛んに研究されていることを知りました。様々な材料を高温で（完全ではなく、ほどほどに）炭化すると、電導性が付与され、耐久性も備わった触媒になるわけです。燃料電池カソードの触媒材料として、国内外で精力的に研究が進めされており、国内では群馬大学の尾崎先生、東京工業大学の難波江先生、また大阪市工研の丸山先生らのグループが、様々な原料を焼成した触媒を報告されていました。特に大阪市工研のグループからは、ヘモグロビンなどのタンパク質から作製したカーボン触媒が以前に報告されており¹、それならばと、我々もラボにたくさんストックしているミオグロビンを試しに焼いてみると、鉄と窒素が含まれたカーボン材料は、酸素還元反応のカソード触媒として、それなりの活性

があります²。カーボン触媒の面白さが分かってきて、検討を進めていましたが、輸血用血液の期限切れ廃棄物から得られるヘモグロビンならば有効利用といえるものの、ミオグロビンでは白金よりも高価な触媒になってしまい、白金代替の前提が崩れます。そこで、ミオグロビンに含まれるヘム（プロトポルフィリンIX鉄錯体）でなくとも、金属が違って同じポルフィリノイドのクロロフィルでもよいのではと考え、学生さんとディスカッションして、キャンパスの木々を覆う良さげな葉っぱを集めてもらい、焼いてカーボン触媒にしようとする方針転換を模索します。CRISPR-Cas9で遺伝子改変して、クロロフィルを過剰生産するようになった植物を原料にカーボン触媒、そして燃料電池に使う、究極のサステイナブル技術になる、などと構想が広がります。葉っぱを凍結乾燥して砕いたうえで、焼成結果を楽しみにしていると、繊維が多すぎて電極に塗布できず、活性評価ができません、、、との報告。植物バイオ材料をそのまま焼成するアイディアは、あっけなくお蔵入りとなりました。その後、中国のグループから、ワカメ（確かに繊維質ではないですが）、毛髪、羊毛などなどの驚きの原料を使ったカーボン触媒が続々と報告され、コンセプトはよかったことが判明しました。



カーボン触媒の活性点は、焼成を経るため複雑にはなりますが、グラフェンの面内あるいはエッジに鉄錯体が形成したような構造であることが推定されていました（上図）。このような構造をみていると、しばらくは遠ざかっていた錯体屋の血が騒いで、新しい錯体を焼こう！と、さらに方針転換しました。まずは錯体化学の基本中の基本

である金属サレン錯体に立ち戻って探索を始めました。焼くと、グラファイト化が進行して、原料の構造とは別ものになってしまいますが、芳香環を増やして熱安定性の高い配位子や錯体に変えると徐々に活性が上がっていきます^{3,4}。焼くことの面白さにはまり、電極触媒の専門家は原料に使わないような、少し手の込んだ錯体を焼いて、新しいカーボン触媒づくりを現在も進めています。電気炉に向いながら、触媒作りに励む学生の姿は、炭焼き職人さながらです。最近では、焼成時に進行する Scholl 反応やラジカルカップリングも踏まえて、如何にして“エレガントに”焼き上げるかを追及しています。光合成と関係の薄いお話となりましたが、カーボン触媒の活性点をデザインするための原料錯体設計は、電極材料としてだけでなく、光触媒を含むその他の固体触媒のデザインにも共通するのではと期待しています。

最後に、私、4月より北海道大学大学院地球環境科学研究院物質機能科学部門の生体物質科学分野にて主宰研究室を立ち上げたばかりです。バイオ材料、バイオ触媒を中心に研究を進めながら、カーボン触媒も引き続き取り組みます。本稿を目にして、お手持ちの金属錯体を焼いたらどうなるのかと少し興味を持った方、いい錯体で論文にもなり、その後捨てずにストックしてある錯体があれば、ご一報ください。「焼いて、二度おいしかった」となればと思う次第です。

【参考文献】

- 1) J. Maruyama et al. *J. Phys. Chem. C*, 112, 2784 (2008).
- 2) A. Onoda et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 51, 510 (2015).
- 3) Y. Tanaka et al. *ChemCatChem*, 9, 743 (2018).
- 4) A. Onoda et al. *RSC Adv.*, 8, 2892 (2018).