

磁気電析膜による分子キラリティの認識 Recognition of Molecular Chirality by Magneto-electrodeposited Films

茂木 巖, 渡辺 和雄

東北大・金研

I. Mogi and K. Watanabe

Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

磁場によるキラリティの制御は、磁気科学にとって最も魅力的なテーマのひとつであり、磁場応用においても重要な研究である。近年、磁場中での金属電析の研究から、磁場がローレンツ力を介してスパイラルな構造を誘発することが明らかになった。もしこのようなキラルな構造を分子レベルで制御できたなら、不斉電解合成を可能にする修飾電極や触媒、キラル分子センサーなどへと展開が期待できる。

一般に電析は非平衡過程であるから、析出膜の表面にはゆらぎが生じる。磁場が電極面に垂直に印加された場合、ゆらぎの凸部の周りではスパイラルなイオンの流れが生じる。このマイクロ MHD 効果がキラルな電析構造の形成に重要な役割をはたしていると考えられている。我々はこれまでの研究で、銀や銅の磁気電析膜やポリアニリンの磁気電解重合膜において、キラルな電気化学特性を観察してきた[1-4]。本研究では、磁気電析膜上でキラル分子認識がどのようなメカニズムで行われているかに着目し、銅の磁気電析膜電極での酒石酸の電気化学挙動を研究した[5]。

2. 銅の磁気電析膜の作製

銅の電析膜は 50 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 硫酸銅の 0.5 M 硫酸水溶液中、定電位電解で 0.4 C cm^{-2} の電流量まで銅を析出させて作製した。作用電極は直径 1.6 mm の白金ディスク電極を用い、電位は -0.4 V (vs Ag/AgCl)

に設定した。磁気電析は、大口径超伝導マグネット 6T-CSM を用い、5 T までの磁場を印加させて行った。このとき磁場とファラデー電流が平行な配置で電析させた膜を +5T 膜、反平行な配置のものを -5T 膜と呼ぶ。銅電極はアルカリ溶液中で容易に酸化されるため、前処理として $-0.3 \sim 0.3 \text{ V}$ の範囲の電位走引を一度行い、表面に安定な酸化膜 CuO を形成させた。このような前処理を施した銅電極で、代表的なキラル分子である酒石酸 (TA) のエナンチオマーのサイクリックボルタモグラム (CV) を 0.1 M NaOH 水溶液中で調べた。CV の測定は電位走引速度を $5 \sim 200 \text{ mV s}^{-1}$ の範囲で変化させ、律速過程の変化とキラル挙動との関係から、キラル認識機構の考察を試みた。

3. 磁気電析膜電極のキラル挙動

Fig. 1 は銅の +5T 膜 (左図) および -5T 膜 (右図) 電極での酒石酸エナンチオマーの CV である。電位走引速度 50 mV s^{-1} での測定結果である。0.6 ~ 0.8 V 付近で酒石酸の電極酸化反応が起こり電流ピークが現れる。Fig. 1 では L 体と D 体の CV の形状に明瞭な違いがみられる。+5T 膜電極では、L 体の酸化電流が D 体のそれよりもはるかに大きく、-5T 膜電極での CV は逆のキラル挙動を示している。磁場の反転による CV のキラリティの逆転は、垂直 MHD 効果とマイクロ MHD 効果に由来している。両電極ともに、電流が小さなほうの CV は、復路の走引でも明瞭な酸化ピークを持つ特徴的な形状を示している。

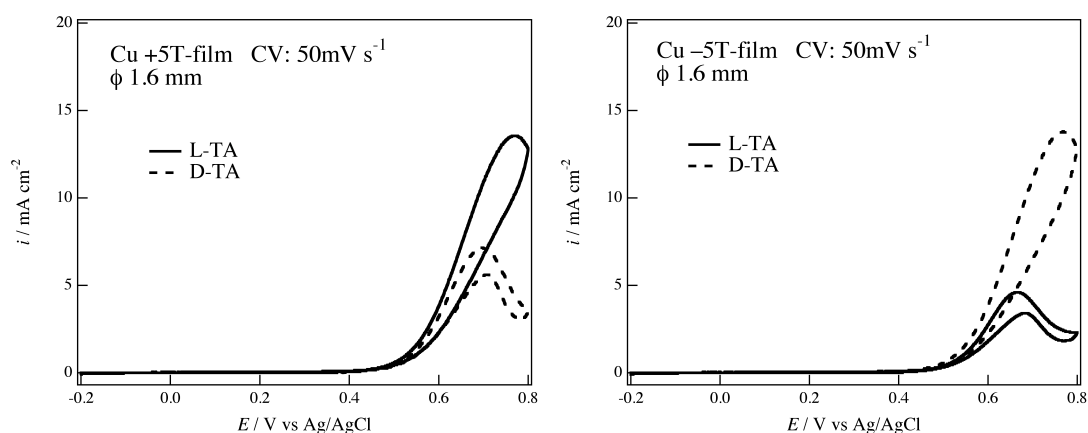


Fig. 1. CVs of 20 mM L- and D-tartaric acids on the Cu +5T-film and -5T-film electrodes in a 0.1 M NaOH aqueous solution. The potential sweep rate was 50 mV s^{-1} .

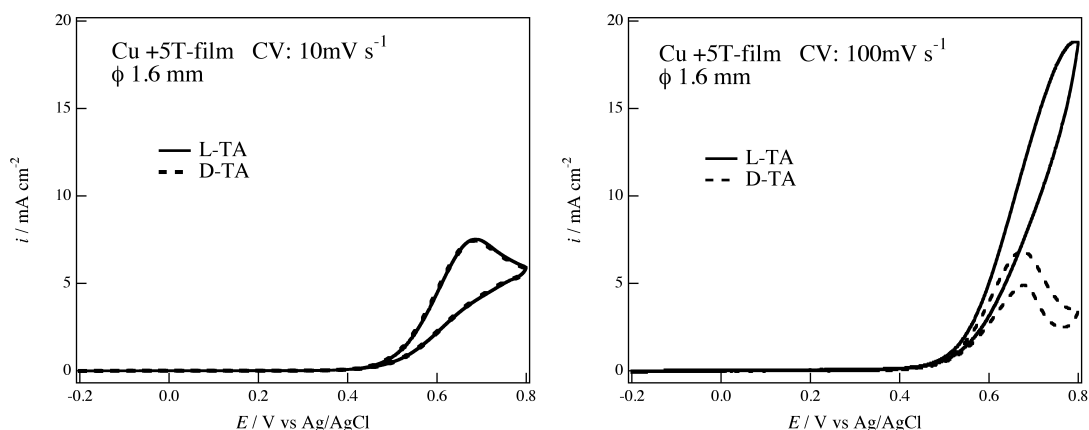


Fig. 2. CVs of 20 mM L- and D-tartaric acids on the Cu +5T-film electrodes in a 0.1 M NaOH aqueous solution. The potential sweep rates were 10 and 100 mV s⁻¹.

+5T 膜電極を用いて、様々な走引速度で 酒石酸の CV を調べてみたところ、キラル挙動は走引速度に大きく依存することが分かった。Fig. 2 は 10 (左図) および 100 mV s⁻¹ (右図) で測定した結果である。10 mV s⁻¹ では L 体と D 体の CV は一致してキラル挙動は現れないのに対し、100 mV s⁻¹ では Fig.1 と同様の CV 形状の違いがみられ、電流値の差はさらに大きくなっている。+5T 膜電極上での酒石酸エナンチオマーのピーク電流を走引速度 ν の 1/2 乗に対してプロットしたものが Fig. 3 である。比較的遅い走引の $\nu \leq 30$ mV s⁻¹ では、CV はキラル挙動を示さないが、走引速度が増加して $\nu \geq 40$ mV s⁻¹ になるとキラリティが観察されるようになる。さらに、L 体のピーク電流は $\nu^{1/2}$ にほぼ比例して増加しているのに対し、D 体のピーク電流は $\nu \geq 40$ mV s⁻¹ の領域では ν に依存しなくなる。L 体は通常の非可逆電極反応系の CV 挙動を示しているのに対し、D 体は ν が大きいときには反応律速の CV 挙動を示している。

4. 磁気電析膜によるキラル認識機構

もし、磁気電析膜のキラルサイトが片方のエナンチオマーだけを立体選択的に特異吸着して電子移動反応が進行するのだとしたら、CV の拡散電流は右手と左手のキラルサイトの数に比例するはずである。ところが、拡散律速的な遅い走引での CV にはキラリティは現れていないので、そのようなキラルな立体選択性は否定される。速い走引でキラル挙動が明確になることから、L 体と D 体は両者ともキラルサイトに特異吸着して電子移動反応を行うが、両者の電子移動反応速度が異なるものと考えられる。 ν が小さいときには、電子反応速度の違いが CV の形状には現れないが、 ν が大きくなると、電子移動反応速度が小さなほうが反応律速になるため、CV に明瞭な差が現れるようになる。すなわち、分子キラリティはキラルサイトでのエナンチオマーの電子移動

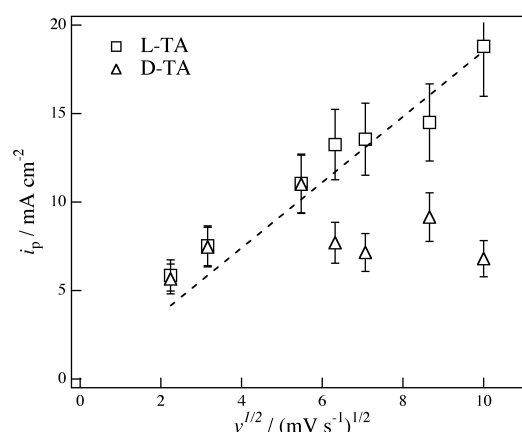


Fig. 3. CV Peak currents i_p of L- and D-tartaric acids on the Cu +5T-film electrodes against the square root of the potential sweep rate $\nu^{1/2}$. The dashed line is $i_p \propto \nu^{1/2}$.

反応速度の違いとして認識されている。CV のピーク電流は、右手形と左手形のキラルサイトの数と、エナンチオマーの電子移動反応速度の両者に依存することになる。

参考文献

- [1] I. Mogi, K. Watanabe: *ISIJ Int.*, **47**, 585 (2007).
- [2] I. Mogi, K. Watanabe: *J. Chem. Chem. Eng.*, **4** (11), 16 (2010).
- [3] I. Mogi, K. Watanabe, *Int. J. Electrochem.*, **2011**, 239637.
- [4] I. Mogi, K. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L199-L201 (2005).
- [5] I. Mogi, K. Watanabe, *Chem. Lett.* **41**, 1439 (2012)