

磁気電析のキラル対称性におよぼす添加剤の効果

Effects of Additives on Chiral Symmetry in Magnetoelectrodeposition

¹東北大金研, ²職業大

○茂木 巖¹, 青柿 良一², 高橋 弘紀¹

¹IMR Tohoku Univ., ²Polytech. Univ.

○Iwao Mogi¹, Ryoichi Aogaki², Kohki Takahashi¹

E-mail: iwao.mogi.d4@tohoku.ac.jp

1. はじめに 磁気電析は電析膜の表面にキラリティを誘発する[1,2]. キラリティの発現は, マイクロ MHD 渦流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し, マイクロ MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる. したがって, キラリティの符号は磁場の極性に依存する. 事実, これまで多くの実験において, 磁場反転によりキラリティの符号も反転すること (奇のキラリティ) が確認されている. しかしながら, 銅の磁気電析で, 塩化物イオンが吸着する系においては, 奇のキラリティが破れることが見つかった. 吸着によるマイクロ MHD 渦流の揺らぎが奇のキラリティの破れを誘発しているものと推察された. 今回は, 塩化物イオン Cl⁻の濃度と印加磁場を変化させて銅の磁気電析を行い, 奇のキラリティの挙動を調べてみた.

2. 実験 直径 3mm の白金ディスク電極上に, 50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中で銅の磁気電析を定電流モードで行った. 添加剤として塩化カリウムを 0.10~0.26mM の濃度域で加えた. 磁場は 1~5T で, ファラデー電流に平行(+)か反平行(-)に印加した. 作製した磁気電析 (MED) 膜を電極に用いて, アラニンのエナンチオマーのボルタモグラムの測定した. ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために, *ee* (enantiomeric excess)を次のように定義した. $ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$, ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である.

3. キラル対称性の磁場—添加剤濃度依存性 両方の磁場極性において, 電析電流を変化させて磁気電析を行い, それぞれの MED 膜電極での *ee* プロファイルを作成し, 磁場極性に対するキラル対称性を検討した. その結果, キラル対称性は磁場強度と Cl⁻の濃度に大きく依存することが分かった. 磁場が 4~5 T, Cl⁻の濃度が 0~0.1 mM 領域では奇のキラリティが観察された. 他方, 磁場が 1~3T, Cl⁻の濃度が 0.2 mM 領域ではキラリティは消失した. 両者の中間領域で, 奇のキラリティの破れが観察された. 磁場が十分に強く, Cl⁻の特異吸着によるゆらぎの効果が小さいときには奇のキラリティが現れる. 他方, 磁場が弱く, 特異吸着によるゆらぎの効果が大きいときには, マイクロ MHD 渦流のゆらぎがランダムとなり, キラル界面は形成されない. 両者の中間領域では, マイクロ MHD 渦流に秩序あるゆらぎが形成され, キラル界面は形成されるが, 奇のキラリティは破れるものと推察される.

[1] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.

[2] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, *Curr. Opin. Electrochem.* 7 (2018) 1-6.