Electrochemical Concepts

電子移動ストップフロー法というコンセプト

A concept of an electron transfer stopped-flow method

小山宗孝

Munetaka Oyama

京都大学国際融合創造センター, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

International Innovation Center, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Received July 5, 2003

Abstract

In recent years, we have been engaged in the research work using an electron transfer stopped-flow method. In the present article, apart from the scientific achievements obtained with this method, I describe miscellaneous aspects of the concept of the electron transfer stopped-flow method, including the inspiration, developments, situations and applications.

Keywords: electron transfer reaction, stopped-flow method, spectroscopic detection, short-lived cation radical

はじめに

「コンセプト」というと、まずホイチョイ・プロダクションの「気まぐれコンセプト」というマンガが思い浮かぶ程度で、自分としてはどちらかというと使うのに気恥ずかしさがあるくらいの言葉なのだが、それを果敢にも論文のタイトルに使ったことがある。(“A concept of an electron transfer stopped-flow method”, *Electrochemistry Communications*, 2, 675 (2000). [1])

今回は、このコンセプトつながりにかこつけて、現在も研究に用いている「電子移動ストップフロー法」のこれまでの進展と研究経過の、特に周辺部を書かせていただく。

コンセプトの内容

ストップフロー法というのは、急速に溶液を混合したのち流通を停止した状態で反応の

進行を観測する方法である。典型的には、ピストンドライバーを用いて2種類の溶液を急速混合したのち、流通停止後に直結した光学セル中で分光測定をおこなう(図1)。

Fig. 1 Schematic diagram of a conventional stopped-flow apparatus.

この場合の分光測定としては可視紫外吸光測定が一般的であり、最近ではマルチチャンネルフォトダイオードアレー検出器の発達により、1ミリ秒の時間分解能で吸収スペクトル変化が測定できる。

2液を混合するのは、それによって反応を引き起こすためであり、ガス圧などで急速に溶液を混合すれば、停止した溶液中で反応開始とほぼ同時に反応の経時変化が観測できる。実際には、混合開始から流通停止までのデッドタイムとよばれる時間が1ミリ秒以下程度あって、その間の反応は観測できないが、数ミリ秒の寿命を持つ短寿命化学種に対してはこの方法で分光検出や反応解析が可能になる。

今回の「電子移動ストップフロー法」のコンセプトというのは、「このストップフローの2液混合時に電子移動反応を起こして、それにより短寿命活性種を生成したのちに分光測定をおこなおう」という、ただそれだけの方法である。

実例として、不安定なカチオンラジカル($N^{\bullet+}$)を生成するものとの中性分子(N)の溶液と、安定なカチオンラジカル($M^{\bullet+}$)の溶液を混合した場合、図2に示すように $M^{\bullet+}/M$ の酸化還元電位が $N^{\bullet+}/N$ の酸化還元電位よりより正であれば、混合後の平衡は式1となる。

$$\Delta E = (RT/nF) \ln ([N^{\bullet+}][M])/([M^{\bullet+}][N]) \quad (1)$$

その結果、 ΔE が十分大きいときには、N と $M^{\bullet+}$ の混合により、式2の反応が定量的に進行して、混合後に光学セルにおいて $N^{\bullet+}$ の分光検出や反応解析が可能になるはずである。

Fig. 2. Principle of the electron transfer stopped-flow method for generating $N^{\bullet+}$.

コンセプトまでの経緯

この「電子移動ストップフロー法」は原理的に非常に簡単であり、上の例では、通常のストップフロー法において酸化剤として安定な $M^{\bullet+}$ を用いるだけのことなので、新しいコンセプトとしては物足りないかもしれない。ただ、このコンセプトに至るまでには、自分としては紆余曲折があった。

まず、アセトニトリル中での有機カチオンラジカルの反応解析という目的に対しては、1985年頃から「電解ストップフロー法」という方法[2]に携わってきた。この電解ストップフロー法に関しては、本誌でも総説[3]として書かせていただいたが、炭素繊維カラム電解と同期して溶液を光学セルに送り、流通停止後に吸収スペクトルの時間変化を測定する方法である(図3参照)。

Fig.3. Schematic diagram of the electrolysis stopped-flow method.

その研究の過程で、よく尋ねられたことのひとつは、この解析法はどの程度短かい寿命のカチオンラジカルまで適用できますか、という類のことであった。

当方としては、炭素繊維電極を用いることで定量的電解に要する時間をできるだけ短縮しようとしたが、定電位電解では濃度に見合うだけの時間が必要であった[4]。そのためにタイマーと同期して最短20ミリ秒程度の定電流を行ったり[4]、溶液の流通中に電解を行うような方法も検討したのであるが、電極反応である限り電極界面での後続反応が抑え難く、電解時間の短縮は原理的に可能であっても、実際は困難という現状であった。

図1では、ミキサーから光学セルまでがデッドタイムであるのに対して、図3ではカラム電解セルでの電解開始から光学セルで停止するまでがデッドタイムであることの違いである。

残念ながら、 $1.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の二次反応速度で二量化反応が進行するトリフェニルアミンカチオンラジカル($\text{TPA}^{\bullet+}$)の可視吸収スペクトル測定が、この方法における一応の適応限界であった[4]。電解ストップフロー法は、その後も、ジフェニルアントラセンのパラ位に置換基を導入した化合物のカチオンラジカルの反応解析したり[5]、安定なダイカチオンやダイアニオンの反応を解析したり[6,7]と、研究には充分活用してきた方法ではあるが、短寿命種への展開という観点からは一定の限界があることは否めない。

TPA

コンセプトの発案

その後、短寿命化学種の検出や反応解析とは別に、電解ストップフロー法の展開として、デュアル電解ストップフロー発光測定法という方法[2,3]について検討した。

この方法は、二系列の電解セルのそれぞれでカチオンラジカルとアニオンラジカルを個別に生成して急速混合するものであり、イオンラジカル間の電子移動反応に付随して起こる発光現象を捉えようという試みである。通常の電気化学発光測定では、電位ステップ法を用いてカチオンラジカルとアニオンラジカルを交互に生成する方法が一般的である。そのため、図4における $\text{X}^{\bullet+}$ と $\text{Y}^{\bullet-}$ のような電位関係にある系での発光反応は解析可能であったが、 $\text{X}^{\bullet+}$ と $\text{Y}^{\bullet-}$ との反応解析は、電位ステップ法では電極表面で $\text{X}^{\bullet+}$ が生成するために非常に困難であった。これに対してデュアル電解ストップフロー発光測定法では、2液を混合して発光を観測するので、 $\text{X}^{\bullet+}$ と $\text{Y}^{\bullet-}$ との反応のようにエネルギー差の大きいイオンラジカル間の発光観測が可能になる[8,9]。

Fig. 4. Relationship of the formal potentials assumed for studying the electrogenerated chemiluminescence reactions.

本稿とは関係ないので詳細は省略するが、その結果を論文にまとめる段階になってはじめて溶液内での電子移動反応について真剣に考えるようになった(だいぶ遅いが)。つまり、 $\text{X}^{\bullet+}$ と $\text{Y}^{\bullet-}$ の間の発光を考えると、発光反応

(式3)が進行すると、その生成物 X と残った Y^{•-}との間で競合する反応として式4の電子移動反応が起こることも考慮しなければならない。

つまり、デュアル電解ストップフロー法でも X^{•+}と Y^{•-}の発光反応を高効率で捕らえるのが難しいことを、この段階でやっと認識したわけである。

しかし、それと同時に式4は式2と同じ道理で進行するのであるから、「電子移動ストップフロー法のコンセプトを用いれば短寿命種の反応が解析できるのではないか」ということに、このときやっと気がついた。

このコンセプトは、セリウム(IV)イオンによる鉄(II)イオンの酸化還元滴定のように非常に簡単な原理だが、上記のようなことをやってみるまで全然思いつかずに何年も過ごしてきたというのが実情である。

コンセプトとしての区別化

簡単な原理なだけに、酸化剤を用いた方法との違いのようなものについて述べたい。

ストップフロー法で酸化剤を用いてカチオンラジカルを生成する試みは昔からあり、前述した TPA^{•+}についても1979年に Cu(II)を用いて反応解析がおこなわれている[10]。また、そのほかにも、Fe(III)や[Ru(bpy)₃]³⁺による酸化反応でカチオンラジカルを生成して反応解析が行われている[11,12]。さらに、カチオンラジカルとダイカチオンの生成電位の差に応じて、チアントレンカチオンラジカル塩と NOBF₄の2種類の酸化剤を使い分けて選択的に吸収ス

ペクトルを測定した結果も、これはごく最近ではあるが報告されている[13]。

しかし、酸化剤を使った場合には、酸化剤の反応がカチオンラジカルの純粋な吸収スペクトル測定に影響を及ぼしたり、酸化剤が初段の電子移動だけでなく後続反応にも関与してカチオンラジカルの解析が複雑になる場合もある。

これに対して「電子移動ストップフロー法」では、式2のような電位差に支配されたマイルドな条件での電子移動によって短寿命種を迅速かつ定量的に生成できることが特長である。また特に、可視部に特定の吸収を持つ有機イオンラジカルの解析には、酸化剤である M^{•+}の吸収が、式2の電子移動反応が定量的に進行したあとには消失してくれるのも、非常に好都合である。実際的には、M^{•+}の由来の吸収が混合直後になくなることで、電子移動の進行を確認できる利点もある。

式2のようなカチオンラジカルと中性分子の電子移動反応は、ほぼ拡散律速に近い速度で進行することが以前に報告されている[14]。拡散律速での反応の進行は、電子移動反応を直接観測しようとする場合には速すぎて追跡が難しいのでマイナスとなっても、それに後続する化学反応解析の立場からは、カチオンラジカル濃度などの反応初期条件を確定するのに有効である。溶液を流通・停止して反応解析するというストップフロー法の通常の操作自体も、電子移動反応と後続化学反応のタイムラグの点からみて、今回のコンセプトによる反応解析に非常に適合しているように思える。

以上のような理由と、最近のマルチチャンネル検出器の発展によってミリ秒域で吸収スペクトル測定が可能な現状を考えると、電子移動反応をストップフロー法に利用することを区別化してひとつのコンセプトとして実現できないかと思い、1999年秋頃からこの研究に着手した。

コンセプトの具体化

コンセプトを実現するためには、まず、装置に関しては非常に簡単である。電子移動ストップフロー法の話、電解ストップフロー法に絡めて少し長めにさせてもらえるときには、装置について「電解ストップフロー装置から電解セルを取り除いて」などとくだらないことを言うのだが、実際には通常のストップフロー装置を使用するだけである。

反応開始剤 $M^{\bullet+}$ には、まずトリス (*p*-ブromo) フェニルアミンカチオンラジカル(TBPA $^{\bullet+}$)の使用を考えた。TBPA $^{\bullet+}$ は TPA $^{\bullet+}$ に比較して、パラ位のブromo基のおかげで非常に安定であり、かつその生成電位は比較的正にシフトする (0.70 V vs Fc $^+/$ Fc)。構想段階では、電解ストップフロー法のように電解セルを直結して、その場で TBPA $^{\bullet+}$ の電解生成を行うことも考えたのであるが、この頃は特に研究費がなく、また、バッチ電解で TBPA $^{\bullet+}$ のアセトニトリル溶液をゆっくり生成しても充分安定であるため、溶液溜に調製した TBPA $^{\bullet+}$ 溶液をいれる方法で使用することにした。(その後は、さらに TBPA $^{\bullet+}$ の $SbCl_6^-$ 塩(Aldrich)を使用して手を抜くこともある。)

短寿命カチオンラジカルを生成する分子 N としては、最初にジフェニルアミン(DPA)およびメチルジフェニルアミン(MPA)を検討した。これらに関しては、カラムフロー電解法では、酸化二量化して生成したカチオンラジカルやダイカチオンの吸収はとらえられるものの、単

量体カチオンラジカルの分光測定は困難であった。電気化学的にも、短寿命単量体カチオンラジカルの検出には微小電極による高速サイクリックボルタンメトリー法が必要だったのであるが、電子移動ストップフロー法では、思いのほか簡単に数十ミリ秒程度で減衰する単量体カチオンラジカルの吸収スペクトルが測定できた[1]。また、中性分子が速度則に関与せず二量体の酸化平衡にのみ関与することも明らかにできた[15]。

電解ストップフロー法の一応の検出限界であった TPA $^{\bullet+}$ の二次反応速度 $1.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ に対して、DPA $^{\bullet+}$ の二量化の二次反応速度は $1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、MPA $^{\bullet+}$ の二次反応速度は $1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、この比較からも格段に短寿命種への適用が可能になったことは明らかである。

しかし一方、この当初の一連の検討で、アセトニトリル中でのジメチルアニリンやアニリンのカチオンラジカルの検出は、電子移動ストップフロー法でも難しいこともわかった。拡散律側より遅いといっても、二次反応速度として 10^7 から $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ の間に、今回の電子移動ストップフロー法の適用限界があるようである。

コンセプトの展開

1. 芳香族アミンカチオンラジカル

このように、TBPA $^{\bullet+}$ を反応開始剤として研究をスタートしたのであるが、この酸化剤だけでも、以下に示す芳香族アミン化合物のカチオンラジカルのアセトニトリル中での分光検出

と反応解析が可能であった。

詳細は論文[16-22]にゆずるが、実際に芳香族アミン系のカチオンラジカルの反応を解析してみてわかったことは、カチオンラジカルと中性分子の反応の重要性である。これまでに二量化反応の機構として、カチオンラジカル-カチオンラジカルカップリングやカチオンラジカル-中性基質カップリングが議論されているが[23]、通常の電気化学法では、固液界面での不均一反応であるという電極反応の本質に関連して、明瞭には解析できない部分があって当然だと思う。

電子移動ストップフロー法では、 $N : M^{\bullet+}$ の 1 : 1 混合で定量的に電子移動が進行する場合には、中性分子が共存しない状態でカチオンラジカルのみを生成できる。実際、このような条件で実験した結果、従来の電気化学測定では後続反応が示唆されていても、非常に安定存在しうるカチオンラジカルもあることがわかった[18-20]。また、 $N : M^{\bullet+}$ の混合比を変えて中性分子 N が過剰の条件にすれば、電子移動反応直後の停止した溶液中では、カチオンラジカルと中性分子の濃度をきちんと規定して、それを初期条件として反応を進行させることができる。中性分子が反応を大きく加速し速度則に加わるような系では、それを基に中性分子が関

与する反応機構を考察できる。

一例として、3-クロロジフェニルアミンカチオンラジカルの減衰過程が、共存する中性分子によってどのように変化するかを図5に示す。カチオンラジカルを単独で生成したときの時間分解吸収スペクトル(図5A)では、各スペクトルを10ミリ秒間隔で記録したのに対して、カチオンラジカルに対して中性分子が9倍量共存するときには、図5Bに示すように2ミリ秒間隔で吸収スペクトルが変化し、反応が加速して進行する様子が顕著に見られる。この結果からも、中性分子がカチオンラジカルの減衰反応速度に大きく影響を及ぼすことが容易に理解できる。

Figure 5. Time resolved absorption spectra recorded after the acetonitrile solution of 3-chloro-diphenylamine was mixed with the acetonitrile solution of 0.10 mM TBPA $^{\bullet+}$. Concentration of 3-chloro-diphenylamine: (A) 0.10 mM, (B) 1.0 mM. Time interval of each spectrum; (A) 10 ms, (B) 2 ms.

電解酸化時には電極界面でカチオンラジカルと中性分子の濃度勾配が生じ、かつ、中性分子がバルクに必然的に存在する電気化学の世界において、二量化反応や重合反応のように中性分子が関与する可能性のある電極反応を正しく知るためには、電子移動ストップフロー法のような掘り手からの情報も有用なのではないかと思う。

また、溶液中で中性分子がカチオンラジカルに対して大過剰に存在するような条件では、通常の電気化学測定で観測されないような吸収スペクトルが観測できる場合もある[24]。このような状態の検出や明示は、活性種が関与する溶液化学・物理化学の点からも興味深いように思う。

2. 生成可能なカチオンラジカル種の拡張

式1および図2の原理からわかるように、電子移動ストップフロー法で解析可能なカチオンラジカルの種類を増やすためには、酸化電位がより高いカチオンラジカルを反応開始剤 $M^{\bullet+}$ として用いるのが有効である。

この点に関しては、われわれのグループでは合成を行う能力がないので、コンセプトがきちんとと実現可能ながわかった研究の初期段階で、依頼合成によって展開を図った。その結果、トリス(2,4-ジブロモ)フェニルアミン(TDBPA)を合成していただき研究を進めることができた。TDBPA $\bullet^+$ の生成電位は、TBPA $\bullet^+$ に比べて0.44 V 正 (1.14 V vs Fc^+/Fc) であるために、TBPA $\bullet^+$ で電子移動生成できなかった多環芳香族化合物のカチオンラジカルに対して電子移動ストップフロー法による分光検出と反応解析が可能になった[25,26]。

余談であるが、TDBPAなどの種々のTPA誘導体の酸化電位に関しては、1980年に詳細な報告がある[27]。それを参考にして、依頼合成の際の最初の目標化合物は、さらに正の酸化電位を持つトリス(2,4,6-トリプロモ)フェニルアミンであった。この合成が非常に難しかったようで、結局中間的に合成したTDBPAが95%の化合物を入手したわけである。しかし、電解合成をおこなってみると、安定性の点からはTDBPA $\bullet^+$ はTBPA $\bullet^+$ に比べて明らかに劣る。そのため、実験的にはTDBPAぐらいが良かったのではないかと現在は思っている。

3. 多環芳香族化合物カチオンラジカル

TDBPA $\bullet^+$ を使用した電子移動ストップフロー法の成果としては、アントラセンカチオンラジカル of 可視吸収スペクトルが検出できた点である[25]。アセトニトリル溶媒中には微量の水が存在するために、これまでのアントラセンカチオンラジカル of 検出というと、微小電極による高速サイクリックボルタメトリーで10,000 V/s 程度の高速掃引速度が必要であった[28]。その短寿命種が分光化学的にも検出できるわけであるから、電子移動ストップフロー法がどの程度短寿命種な活性種の検出に有効か良くわかる。

アントラセンカチオンラジカルは微量の水との反応により10ミリ秒程度で完全に減衰してしまうが、9位を置換したアントラセン誘導体(XA)のカチオンラジカルは、置換基の反応部位保護などの効果によりだいぶ安定化される。そのため、アセトニトリル中でもアントラセンカチオンラジカル of 10倍程度以上の寿命は充分にある。よって、一定量の水やアルコール(ROH)を添加してXA $\bullet^+$ の減衰を観測することで、XA $\bullet^+$ とROHとの反応過程を容易に観測できる。実際の実験操作としては、0.20 mMのTDBPA $\bullet^+$ のアセトニトリル溶液と0.20 mMのXAおよびx MのROHの両方を含むアセト

ニトリル溶液を混合してやるだけでよい。混合による電子移動反応(式5)のあとは、二倍希釈を考慮すると、反応初期条件として0.10 mM $\text{XA}^{\bullet+}$ と $x/2$ M ROHとの反応が観測できる。

式5の反応を書いたが、このときXAが存在しなければ $\text{TDBPA}^{\bullet+}$ とROHとの反応が緩やかに進行する。しかし、XAが $\text{TDBPA}^{\bullet+}$ と等量で混合すれば、やはり拡散律速で電子移動反応が進行し、結果として $\text{XA}^{\bullet+}$ とROHとの反応が観測できるわけである[26]。このあたりも、後続化学反応解析に、電子移動ストップフローのコンセプトがうまく利用できることの一例である。

このような解析により、9-置換アントラセンカチオンラジカルの求核反応速度に関して反応速度および反応機構の違いを系統的に観測できた[26]。電解ストップフロー法では、電解時間中に二量化反応が進行する9-フェニルアントラセンカチオンラジカルの反応さえ解析できなかった[29]ことを考えると、電子移動ストップフロー法が格段に短寿命種の反応解析に適用できることがわかる。

別の例として、ピレンと $\text{TDBPA}^{\bullet+}$ との等量混合によって、アセトニトリル中でピレンカチオンラジカルを定量的に生成した場合に観測される時間分解吸収スペクトルを図6に示す。ピレンカチオンラジカルの鋭い吸収ピークが、30ミリ秒程度で減衰していく様子が明瞭に観測できた。ペリレンカチオンラジカルは非常

に安定であるが、ピレンカチオンラジカルは、この図からもわかるように非常に反応性が高い。ピレンの電解酸化では重合反応も報告されているが[30,31]、アセトニトリル溶液中では中性分子濃度を変化させても減衰速度にあまり変化がないうえ、少量の水を添加すると減衰反応が加速されるので、ピレンカチオンラジカルの減衰反応はアントラセンカチオンラジカルの場合と同様に、微量の水との反応によるものと考えられる。このあたりの詳細に関しては、置換基の影響を含めて現在検討中である。

Fig. 6. Dynamic transformation of absorption spectra recorded after the acetorile solution of 0.20 mM pyrene was mixed with the acetonitrile solution of 0.20 mM $\text{TDBPA}^{\bullet+}$.

4. クロラニルアニオンラジカル

急にアニオンラジカルが出てくるわけだが、かなり負の酸化電位(-0.55 V vs. Fc^+/Fc)であるデカメチルフェロセン(DMFC)のアセトニトリル溶液と、還元電位が比較的(-0.38 V vs. Fc^+/Fc)であるクロラニル(CIQ)のアセトニトリル溶液を混合すると、電位差から予想されるように、式2と同じ道理で式6のような電子移動反応が進行する。

w この混合時に、マグネシウムイオンのような金属イオンを共存させておけば、均一溶液中でのイオン対生成反応の進行を観測できる[32]。また、DMFcの代わりにFcのような酸化電位が正にシフトする化合物を用いてイオン対生成条件での電子移動反応の有無を観測すれば、生成イオン対の酸化電位を見積もるようなことも可能になる[33]。これらは、少し技巧的ではあるが、電子移動ストップフロー法の応用例である。

おわりに

いままで述べていない本質的な点を最後に書くが、このコンセプト(というか一連の研究)に対して、「電気化学ではないじゃないか」と言われれば、全くその通りである。実際、電子移動ストップフロー法では、均一溶液中での電子移動反応に伴って進行する化学反応を扱っているだけなのだから。

しかし、「溶液内電子移動反応」や「拡散律速」というのは電気化学にとっても重要なコンセプトであり、電極反応に興味を持っている人間が、電極反応を考えるという立場から、今回のような均一溶液中での詳細な反応解析をすすめてみるもの一興ではないかと思う。「チャージが移動すれば、それは電気化学」というのが何かのキャッチフレーズにあったように思うので、まあ「電極のない電気化学」ということで、大目に見ていただきたい。

また、短寿命種の反応解析という立場からは、光化学的手法などを用いて、もっともっと短寿命な活性種の検出や反応解析がおこなわれているのではないかという意見もあるかもしれない。しかし、中性分子の影響に関連して述べたように、反応に関与する化学種の濃度をきちんと規定することが、詳細な反応機構の解析には必須である。電子移動ストップフロー法では、そのような反応解析が容易におこなえる点が大きな特長である。また、実際の化学反応の多

くは溶液中でおこなわれ、試薬の混合で反応が開始・進行することを考えると、拡散律速よりすこし遅れたミリ秒からサブミリ秒領域の反応に関して、解明すべき問題は、現代の化学においても多々あるように思う。

今回のような方法に対して、初めの報告[1]において、なぜ論文のタイトルにまでコンセプトという語を使ったかということ、有機カチオンラジカルの解析だけでなく、同じ原理でいろいろなことができるのではないかと思ったからである。一番簡単に想起できることとして、還元電位が負で安定な有機イオンラジカルによって不安定なアニオンラジカルを電子移動生成して、分光検出や反応解析がおこなえるはずである。

しかしそのためには、クロラニルの還元のような場合を除くと嫌気性雰囲気での実験が必須であり、グローブボックス中に装置を設置して実験をおこなうような必要があるだろう。このような研究は、経費の都合上、実現には至っていない。

手の内にあるような反応系を対象に、なにがしかの報告をおこなっていても、Proof of the concept にはまだ遠いのが現状である。

謝辞

本稿に関連した研究の遂行には、三菱財団平成12年度自然科学研究助成、および、文部科学省科学研究費補助金基盤研究C(No.13640602)の助成をいただきました。記して謝意を表します。また、TDBPAを合成していただきました和光純薬工業株式会社に感謝いたします。最後に、電子移動ストップフロー法に関連する研究に携わったDr. Hyun Park(現 POSCO, Pohang, Korea) および当研究グループの学生諸氏に感謝申し上げます。

文献

- [1] M. Oyama, T. Higuchi and S. Okazaki, *Electrochem. Commun.*, **2**, 675 (2000).
- [2] 岡崎敏、第5版 電気化学便覧電気化学会編、丸善) p. 236.
- [3] 小山宗孝, *Rev. Polarogr.*, **45**, 2 (1999).
- [4] M. Oyama, K. Nozaki and S. Okazaki, *Anal. Chem.*, **63**, 1387 (1991).
- [5] M. Oyama, M. Yamanuki, T. Sasaki and S. Okazaki, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1745 (2000).
- [6] M. Oyama, T. Sasaki and S. Okazaki, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1005 (2001).
- [7] M. Oyama, A. Takei, T. Hoshino and S. Okazaki, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1631 (2000).
- [8] M. Oyama and S. Okazaki, *Anal. Chem.*, **70**, 5079 (1998).
- [9] M. Oyama, M. Mitani and S. Okazaki, *Electrochem. Commun.*, **2**, 363 (2000).
- [10] R. F. Nelson and R. H. Philp, Jr., *J. Phys. Chem.*, **83**, 713 (1979).
- [11] C. J. Schlesener, C. Amatore and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7472 (1984).
- [12] S. Fukuzumi, I. Nakanishi and K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11212 (1999).
- [13] J. J. Apperloo, L. Groenendaal, H. Verheyen, M. Jayakannan, R. A. J. Janssen, A. Dkhissi, D. Beljonne, R. Lazzaroni and J-L. Bredas, *Chem. Eur. J.*, **8**, 2384 (2002).
- [14] N. Winograd and T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4343 (1971).
- [15] M. Oyama, T. Higuchi and S. Okazaki, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1287 (2001).
- [16] M. Oyama, T. Higuchi and S. Okazaki, *Electrochem. Commun.*, **3**, 363 (2001).
- [17] M. Oyama and T. Higuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E12 (2002).
- [18] M. Oyama, M. Goto and H. Park, *Electrochem. Commun.*, **4**, 110 (2002).
- [19] M. Goto, H. Park, K. Otsuka and M. Oyama, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8103 (2002).
- [20] M. Oyama and M. Goto, *Indian J. Chem. A*, **42**, 733 (2003).
- [21] H. Park and M. Oyama, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1335 (2002).
- [22] M. Oyama and M. Kambayashi, *Electrochem. Commun.*, **4**, 759 (2002).
- [23] M. Schmittl and A. Burghart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2550 (1997).
- [24] M. Oyama, T. Higuchi and S. Okazaki, *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, E1 (2002).
- [25] M. Oyama, J. Matsui and H. Park, *Chem. Commun.*, 604 (2002).
- [26] J. Matsui, H. Park, K. Otsuka and M. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, in press (2003).
- [27] W. Schmidt and E. Steckhan, *Chem. Ber.*, **113**, 577 (1980).
- [28] J. O. Howell and R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 3915.
- [29] M. Oyama, K. Nozaki and S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **304**, 61 (1991).
- [30] R. J. Waltman, A. F. Diaz and J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 631 (1985).
- [31] R. J. Waltman and J. Bargon, *J. Electroanal. Chem.*, **194**, 49 (1985).
- [32] M. Oyama and H. Park, *J. Electroanal. Chem.*, **523**, 79 (2002).
- [33] H. Park and M. Oyama, *Electroanalysis*, **14**, 1269 (2002).