

## 総合論文

## 電子移動ストップフロー法による有機カチオンラジカルの分光検出と反応解析

小山 宗孝<sup>1</sup>

## Spectroscopic detection and reaction analysis of aromatic cation radicals using an electron-transfer stopped-flow method

Munetaka OYAMA<sup>1</sup><sup>1</sup> Division of Research Initiatives, International Innovation Center, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

(Received 31 March 2004, Accepted 18 May 2004)

For the purpose of elucidating and understanding the reaction dynamics of short-lived intermediates formed in the solution phase, it is very important to carry out detection and kinetic analysis in a homogeneous solution without being interfered by concentration gradients, which are usually unavoidable in electrochemical and pulse-radiolysis methods. Our group is proposing an electron-transfer stopped-flow (ETSF) method for the spectroscopic detection and reaction analysis of short-lived ion radicals formed in aprotic solvents. In the ETSF method, *e.g.*, short-lived cation radicals are formed via electron transfer reactions with stable cation radicals in the mixing part of a stopped-flow apparatus, so that any changes in the absorption spectra are observed in an optical cell after stopping the solution flow. In this account, the principle and actual procedures of the ETSF method are described first. Then, some successful results obtained using the ETSF method in observing the absorption spectra and analyzing the reaction mechanisms are summarized for the reactions of poly-aromatic cation radicals and aromatic amine cation radicals. The former includes anthracene and pyrene derivative cation radicals formed in acetonitrile, and the latter includes aniline, *N*-methylaniline, *N,N*-dimethylaniline and diphenylamine derivative cation radicals formed in acetonitrile. Finally, as interesting examples that the ETSF analysis cannot give straightforward results, time-resolved absorption spectra observed for the oxidation processes of *N,N*-dimethyl-*o*-toluidine and *N,N*-dimethyl-*m*-toluidine in acetonitrile are shown and discussed.

**Keywords** : stopped-flow method; electron transfer reaction; aromatic cation radical; reaction analysis; visible absorption spectroscopy.

## 1 緒 言

有機化合物の電子移動反応によって生成するイオンラジカルなどの短寿命不安定中間体の検出と反応解析は、多岐にわたる溶液内化学反応プロセスを理解するために重要である。また、実用的には、例えば合成化学分野では、短寿命活性種の反応性を正確に理解して反応制御に応用すれば

機能性物質の高選択的合成が可能になるほか、電解合成分野では、活性種の反応性を基にして基質濃度や電解条件を最適化できるなど、種々の波及効果も期待できる。

しかし、従来の電気化学法を基にした分光検出法では、電極表面で生成した活性種を対象にするという特性上、光路長が短い、短寿命種に適用しにくい、後続化学反応及び後続電子移動反応の影響を受けやすい、などの問題点があり、観測対象は比較的安定な電解生成種に限定されていた。また、固液界面の反応である電極反応では、濃度勾配

<sup>1</sup> 京都大学国際融合創造センター：606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

を考慮した複雑な反応解析が必要であった。

一方、短寿命活性種の分光検出には、古くはガラスマトリックスによる安定化や、近年ではレーザー励起による過渡分光測定など種々の方法が用いられている。しかし、これらの方法は、分光検出には有効であるが、活性種が局部的に生成するため複雑な後続化学反応を明確にとらえるのは難しい。

溶液中での電子移動によって生成する短寿命活性種の反応ダイナミクスを明確にとらえるためには、生成する活性種の検出や解析を、濃度勾配がない均一溶液内で行うことが非常に重要であり、そのための方法論の確立は、高度化した現代分析化学においても重要な命題であると考えられる。

著者らのグループでは、このような解析を可能にするために、「電子移動ストップフロー法 (electron-transfer stopped-flow method)」という測定・解析法を創案して研究を進めている。

この方法は、「ストップフロー法の二液混合時に、拡散律速で進行する溶液内電子移動反応をトリガーとして不安定活性種を生成する」という原理に基づいて、溶液中で生成する短寿命活性種の分光検出や反応解析を可能にするものである。

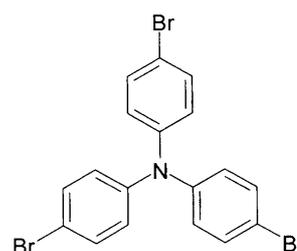
この4年ほど「電子移動ストップフロー法」という方法論に関して重点的に研究を遂行した結果、アセトニトリル溶媒中における有機芳香族化合物カチオンラジカルの反応という非常に特化した分野ではあるが、電子移動反応で生成する短寿命活性種の分光検出や反応解析に関して、多少まとまった研究成果を得ることができた<sup>1)~18)</sup>。

本総合論文では、まず、この「電子移動ストップフロー法」の概略を説明した後、これまでに得られた分光検出や反応解析に関する代表的な研究成果を紹介する。更に、分光検出の結果から複雑な反応が予測される例として、*N,N*-ジメチル-*o*-トルイジン及び *N,N*-ジメチル-*m*-トルイジンをアセトニトリル中で一電子酸化した場合の吸収スペクトルの時間変化を報告する。

## 2 電子移動ストップフロー法の概略

電子移動ストップフロー法では、まず、安定なイオンラジカル種の一定濃度の溶液を調製しておき、それを電子移動反応の開始剤として使用する。

具体的には、例えばアセトニトリル溶媒中でカチオンラジカルを生成し測定する場合には、トリス(4-ブロモフェニル)アミンカチオンラジカル (TBPA<sup>•+</sup>) のアセトニトリル溶液を、電解又は市販の SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩 (Aldrich 製) を用いて調製し、吸収極大波長 705 nm での吸光度を基に濃度を調整・検定しておく。



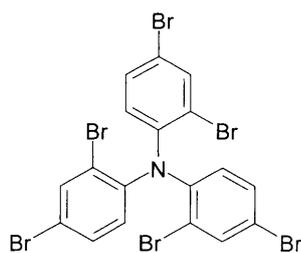
TBPA

この TBPA<sup>•+</sup> のアセトニトリル溶液を、TBPA<sup>•+</sup> に比べて酸化電位が負の化合物 (ここでは N とする) のアセトニトリル溶液と、通常のストップフロー装置を用いて混合する。このとき混合後の平衡は、TBPA<sup>•+</sup>/TBPA と N<sup>•+</sup>/N の酸化電位の差 ( $\Delta E$ ) によって式(1) のように決定されるので、例えば、 $\Delta E$  が 180 mV の場合には、式(2) の平衡定数は  $10^3$  となり、平衡は大きく右に傾く。また、類似した構造を持つ芳香族分子間の電子移動反応は拡散律速で進行することが知られている<sup>19)</sup> ので、TBPA<sup>•+</sup> と N の混合においても  $\Delta E$  が十分大きければ、式(2) の電子移動反応は拡散律速で定量的に進行するものと考えられる。そのため、ストップフロー法での二液混合・流通停止後に、光学セルでは、N<sup>•+</sup> の吸収スペクトルやその時間減衰の様子を観測できる。

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



TBPA<sup>•+</sup> は、ブロム基の影響で酸化電位が比較的 positive (0.97 V vs. Fe<sup>3+</sup>/Fe) であり、かつ安定に存在するため、電子移動ストップフロー法での反応開始剤として最初に検討したカチオンラジカルである<sup>1)</sup>。しかし、この原理で測定対象を更に拡張するためには、酸化電位がより正であり、かつ安定なカチオンラジカルを用いる必要がある。そこで、トリス(2,4-ジブロモフェニル)アミンカチオンラジカル (TDBPA<sup>•+</sup>)<sup>20)</sup> についても反応開始剤としての使用を検討した。その結果、酸化電位 (1.41 V vs. Fe<sup>3+</sup>/Fe) が TBPA<sup>•+</sup> に比べて 0.44 V 正である TDBPA<sup>•+</sup> についても、アセトニトリル中で安定に存在し、電子移動ストップフロー法の有効な反応開始剤として利用できることが分かった<sup>7)</sup>。



TDBPA

この方法を、著者らがこれまで研究を進めてきた電解ストップフロー法<sup>21)~26)</sup>と比較すると、最低でも数十ミリ秒は必要であった電解や混合に必要なデッドタイムを、ストップフロー本来の1ミリ秒以下に抑えて短寿命カチオンラジカルを生成できる特長がある。そのため、電子移動ストップフロー法では、流通停止直後から吸収スペクトルや吸光度の時間変化を測定でき、格段に短寿命種の高速反応解析が可能になった。

これまでは、金属イオンなどの酸化剤をカチオンラジカルの生成に用いてストップフロー測定が行われた例もある<sup>27)28)</sup>。しかし、それらの場合には、酸化剤がカチオンラジカルの後続反応に影響を及ぼしたり、分光測定の際に妨害になるなどの理由により、カチオンラジカルの分光検出が一般的に行えるわけではなく、反応系に応じた酸化剤の選択や、酸化剤が関与する反応や平衡を考慮した解析などの必要があった。

これに対して、電子移動ストップフロー法では、拡散律速で進行する式(2)のような電子移動反応を短寿命種生成のトリガーとして利用するのが特徴である。そのため、通常デッドタイムと呼ばれる混合器内に溶液が流入し停止するまでの時間で電子移動反応は完了し、その結果として中性分子は生成するが、短寿命種  $N^{\cdot+}$  の分光検出や反応解析に影響を及ぼさない。

また、流通停止後の光学セルでは、あたかも初期条件として一定量の  $N^{\cdot+}$  を生成し、その後続反応を観測・解析できる。更には、定量的混合によって中性分子  $N$  が存在しない条件下で短寿命種  $N^{\cdot+}$  を生成できるだけでなく、中性分子  $N$  が過剰な条件下で部分的に電子移動を起こし  $N^{\cdot+}$  対  $N$  の比を正確に制御した条件の下に反応機構を解析することが可能になる。

電子移動ストップフロー法の創案などに関しては、*Review of Parlarography* 誌の Electrochemical Concepts 欄に記述したもの<sup>29)</sup>も参照いただければ幸いである。

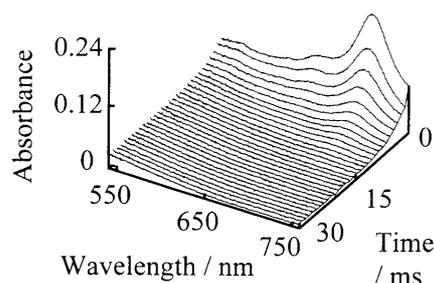


Fig. 1 Dynamic transformation of absorption spectra of anthracene cation radical recorded after mixing of the acetonitrile solution of 0.20 mM TDBPA $\cdot^+$  with the acetonitrile solution of 0.20 mM anthracene<sup>7)</sup>

### 3 多環芳香族化合物カチオンラジカルの分光検出と反応解析

#### 3・1 電子移動ストップフロー法の短寿命カチオンラジカル種に対する検出能

まず、電子移動ストップフロー法では、どの程度短寿命なカチオンラジカルの分光検出が可能かについて述べる。しかし、「短寿命」といっても、ストップフロー法では溶液を混合して反応を開始する関係上、原理的に測定時間領域はミリ秒オーダーとなる。

現在使用しているストップフロー装置（ユニソク製 RSP-601 型）では、最短1ミリ秒間隔で210 nm 範囲の多波長同時吸収スペクトル測定が可能であるが、混合器中で二液が混合し光学セルで停止するまでのデッドタイムもあるので、流通停止後から数十ミリ秒程度の中に、どのように吸収スペクトル変化が観測できるかを基に検出能を評価した。

その結果、典型的な観測例として、アセトニトリル中で微量の水と反応し数ミリ秒で減衰するアントラセンカチオンラジカルに対しても、電子移動ストップフロー法を用いて時間分解可視吸収スペクトル測定が十分可能であることが分かった<sup>7)</sup>。Fig. 1に、この方法で得られたアントラセンカチオンラジカルのアセトニトリル中での時間分解吸収スペクトルを示す。

アントラセンカチオンラジカルは、その検出が高速サイクリックボルタンメトリー法でのひとつの到達目標であったように<sup>30)</sup>、電解生成種の中では非常に短寿命なカチオンラジカルとして知られており、その分光検出は従来の分光電気化学測定法<sup>31)</sup>では到底困難であった。

電子移動ストップフロー法では、アントラセンカチオンラジカルの吸収スペクトルがきちんと観測できるだけでなく、その減衰過程、ひいては反応性も吸収スペクトルの時間変化として明瞭にとらえられることができた。この結果から、本法は、検出能として  $1000 \text{ V s}^{-1}$  以上程度の掃引

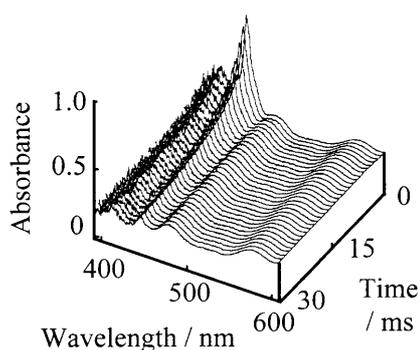
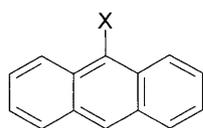


Fig. 2 Dynamic transformation of absorption spectra of pyrene cation radical recorded after mixing of the acetonitrile solution of 0.20 mM TDBPA $\cdot^+$  with the acetonitrile solution of 0.20 mM pyrene<sup>18)</sup>

速度の高速サイクリックボルタンメトリー法に対応する方法であることが分かった<sup>7)</sup>.

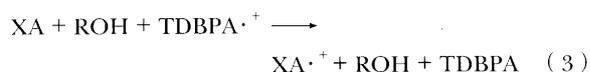
### 3・2 アントラセン誘導体カチオンラジカルの反応解析

アントラセンの9位に置換基を導入した9-置換アントラセンカチオンラジカル(XA $\cdot^+$ )は、置換基の反応部位保護効果などによりアントラセンカチオンラジカルと比較してかなり反応性が低い。そこで、一定量の水又はメタノール(ROH)を添加してXA $\cdot^+$ の減衰を観測することにより、XA $\cdot^+$ の求核反応過程を観測した<sup>12)</sup>。



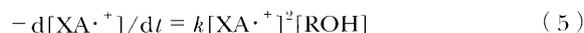
XA

実際、電子移動ストップフロー法では、TDBPA $\cdot^+$ のアセトニトリル溶液とXAとROHを両方含むアセトニトリル溶液を混合することで、式(3)の電子移動反応を進行させてXA $\cdot^+$ を生成し、XA $\cdot^+$ とROHとの反応を容易に解析できる。

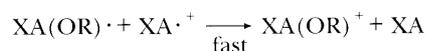
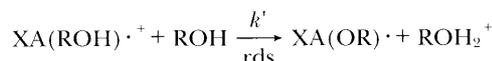
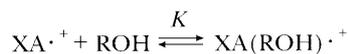


この方法により、フェニル基、プロモ基、ベンジル基、アセチル基、メチル基をアントラセンの9位に導入した一連の誘導体カチオンラジカルにおける反応性や反応機構の違いを測定・解析した。その結果、特に水との反応では、反応速度則が置換基の種類に応じて式(4)又は式(5)

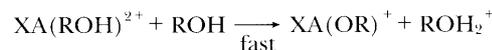
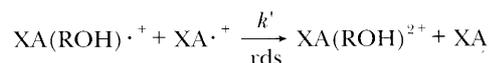
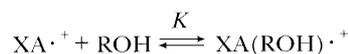
で表されることが分かった。これらの速度則に基づくと、反応機構は置換基によってScheme IとScheme IIのように変化するものと考えられる<sup>12)</sup>。



#### Scheme I



#### Scheme II

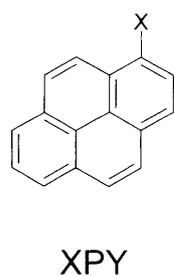


特に、Scheme Iで進行する反応とScheme IIで進行する反応を比較した結果、XA $\cdot^+$ とXA(ROH) $\cdot^+$ の間での電子移動が起こりやすい反応では、反応はXA $\cdot^+$ に対して二次で進行し、反応速度も大きくなるものと考察できた<sup>12)</sup>。

### 3・3 ピレン誘導体カチオンラジカルの反応解析

アセトニトリル中で生成するピレンカチオンラジカルについても、電子移動ストップフロー法を用いて分光検出や反応解析を行った<sup>18)</sup>。電解生成ピレンカチオンラジカルの分光検出に関してはこれまでほとんど報告がないが、電子移動ストップフロー法では、アントラセンカチオンラジカルの場合と同様にTDBPA $\cdot^+$ との混合後に、ミリ秒領域で減衰するピレンカチオンラジカルの吸収スペクトルをとらえることができた<sup>18)</sup>。Fig. 2に、この方法で測定したピレンカチオンラジカルのアセトニトリル中での時間分解吸収スペクトルを示す。

更に、1-置換ピレンカチオンラジカル(XPY $\cdot^+$ )と水との反応についても検討した。その結果、アミノ基、プロモ基、メチル基を導入した場合の反応機構や反応速度の変化についても、それぞれの時間分解吸収スペクトルや吸光度の時間変化を基に解析できた<sup>18)</sup>。



#### 4 芳香族アミンカチオンラジカルの分光測定と反応解析

##### 4・1 芳香族アミンカチオンラジカルの減衰反応

前項で述べたアントラセンカチオンラジカルやピレンカチオンラジカルは、アセトニトリル中に存在する微量の水と反応して短時間で減衰する。これに対して、芳香族アミンカチオンラジカルの反応では、カチオンラジカルどうしの反応や、カチオンラジカルと中性分子の反応によって二量化が進行する場合が多い。前者は RRC (radical-radical coupling) 反応、後者は RSC (radical-substrate coupling) 反応として記述されるが、これらは芳香族アミンカチオンラジカルの二つの典型的な反応様式であり<sup>32)</sup>、機構論的にはそれらの峻別しゅんべつが重要となる。

しかし電極反応では、後続化学反応で生成した二量体の酸化によっても電流が流れることがある。そのため、電位電流応答だけを基にして RRC 反応と RSC 反応を明確に区別するのは、複雑な反応系では非常に難しくなる。

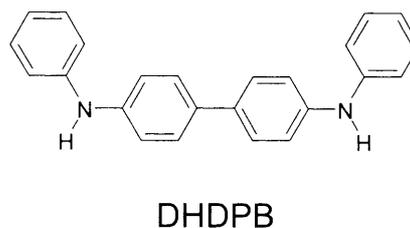
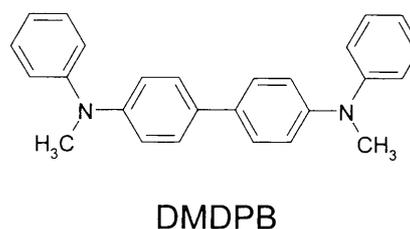
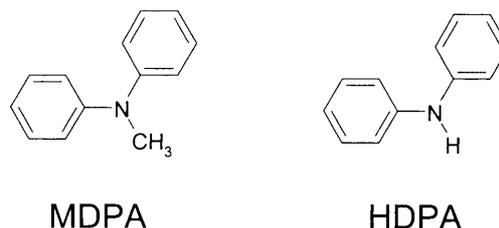
電子移動ストップフロー法では、混合直後に単量体カチオンラジカルの生成を可視吸収スペクトルで確認し、その減衰を基にして反応機構を解析する。また、RSC 反応において特に重要となる中性分子の効果に関しては、中性分子濃度を制御した条件下でカチオンラジカルの減衰反応を解析し解明できるうえ、カチオンラジカルのみを定量的に生成して RRC 反応の進行を確認できる特徴がある。そのため、電子移動ストップフロー法は、RRC 反応と RSC 反応を識別するのに極めて有効である。

そこで、幾つかの芳香族アミン類カチオンラジカルの反応系を対象として、電子移動ストップフロー法での分光検出や反応解析を行った。以下に、その代表的な成果について述べる。

##### 4・2 RRC 反応で進行する二量化反応

まず、アセトニトリル中で生成するメチルジフェニルアミンカチオンラジカル (MDPA<sup>+</sup>) 及びジフェニルアミンカチオンラジカル (HDPA<sup>+</sup>) の可視吸収スペクトル測定と反応解析について検討した<sup>1)2)</sup>。これらの反応に関しては、高速サイクリックボルタンメトリー法でも検討が行われており<sup>33)34)</sup>、反応生成物は二量体であるジメチルジフェ

ニルベンジジン (DMDPB) 及びジフェニルベンジジン (DHDPB) であることが知られている。



電子移動ストップフロー法による測定の結果、TBPA<sup>+</sup>との混合直後には、吸収極大波長が 639 nm の MDPA<sup>+</sup>の吸収ピークと、675 nm の HDPA<sup>+</sup>の吸収ピークがそれぞれ観測できた。これらは、共に 10 ミリ秒程度で消失してしまい、それ以降は二量体カチオンラジカルや二量体ダイカチオンの可視吸収が短波長側に見られるだけであったが、短寿命な MDPA<sup>+</sup>及び HDPA<sup>+</sup>の分光検出が電子移動ストップフロー法により可能であった<sup>1)2)</sup>。

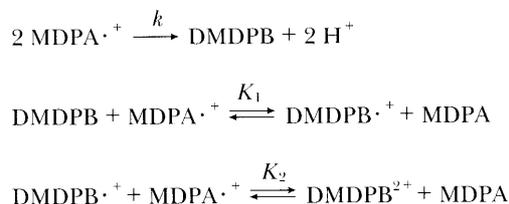
また、その減衰過程を速度論的に解析した結果、MDPA<sup>+</sup>と HDPA<sup>+</sup>の二量化反応は、共に RRC 機構で進行することを明らかにした。このとき速度則は、MDPA<sup>+</sup>を例にとると式(6)で表され、反応速度定数  $k$  は MDPA<sup>+</sup>に対しては  $1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、HDPA<sup>+</sup>に対しては  $1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定できた<sup>1)2)</sup>。

$$-d[\text{MDPA}^{\cdot+}]/dt = k[\text{MDPA}^{\cdot+}]^2 \quad (6)$$

更に、混合比を変えて中性分子共存下で測定を行うことにより、これらの反応では、中性分子は二量化反応速度に影響を及ぼさないことを確認した。しかし、Scheme III に MDPA<sup>+</sup>の例で示すように、中性分子は後続する二量体の酸化状態間の平衡に影響を及ぼす。そのため、最終的

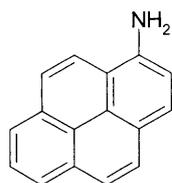
に観測される可視吸収スペクトルにおいては、中性分子濃度に応じて二量体ダイカチオンから二量体カチオンラジカルへの吸収スペクトルの変化が見られた<sup>2)</sup>。

## Scheme III



## 4・3 中性分子により加速される二量化反応・重合反応

アミノピレンは、アセトニトリル中での電解酸化によって導電性ポリマー膜を生成することが知られている<sup>35)</sup>。そこで、単量体カチオンラジカルの分光検出と反応解析という観点から、アミノピレンカチオンラジカル ( $\text{AP}^{\cdot+}$ ) の反応初期過程を対象として、電子移動ストップフロー法による解析を試みた<sup>3)</sup>。



AP

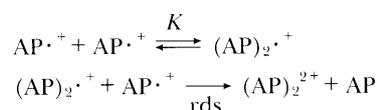
その結果、0.1 mM  $\text{TBPA}^{\cdot+}$  のアセトニトリル溶液と 0.1 mM AP のアセトニトリル溶液を混合し、中性分子が共存せずに  $\text{AP}^{\cdot+}$  のみを定量的に生成した条件下では、 $\text{AP}^{\cdot+}$  の減衰は式(7)の速度則で進行することが分かった。また、反応速度  $k$  は  $6.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった。この結果は、中性分子 AP が共存しない場合、 $\text{AP}^{\cdot+}$  は RRC 反応により減衰することを示している<sup>3)</sup>。

$$-d[\text{AP}^{\cdot+}]/dt = k[\text{AP}^{\cdot+}]^2 \quad (7)$$

これに対して、中性分子 AP が共存すると  $\text{AP}^{\cdot+}$  の減衰は明らかに加速される結果が得られた<sup>3)</sup>。その条件下で得られた  $\text{AP}^{\cdot+}$  の減衰曲線を解析したところ、速度則は式(8)で表され、反応速度は  $1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  であった。この結果は、Scheme IV のように中性分子が触媒的に反応に作用して、二量化反応が顕著に加速されることを示している。

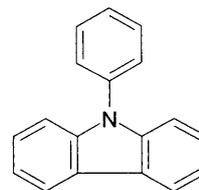
$$-d[\text{AP}^{\cdot+}]/dt = k[\text{AP}^{\cdot+}]^2[\text{AP}] \quad (8)$$

## Scheme IV



また、9-フェニルカルバゾールカチオンラジカル ( $\text{PCZ}^{\cdot+}$ ) の二量化反応についても電子移動ストップフロー法を用いて検討した<sup>15)</sup>。この反応に関しては、単純な RRC 反応による二次反応速度の見積もりがこれまでに報告されているだけであるが<sup>36)</sup>、電子移動ストップフロー法では、 $\text{AP}^{\cdot+}$  の場合と同様に、中性分子 PCZ の共存下で  $\text{PCZ}^{\cdot+}$  の減衰が加速される様子が観測できた。このときの速度則は、 $\text{AP}^{\cdot+}$  の場合と同様に式(9)で表されるが、その反応速度  $k$  は  $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  と決定でき、 $\text{PCZ}^{\cdot+}$  の高い反応性が明らかになった。

$$-d[\text{PCZ}^{\cdot+}]/dt = k[\text{PCZ}^{\cdot+}]^2[\text{PCZ}] \quad (9)$$

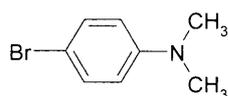


PCZ

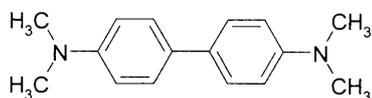
$\text{AP}^{\cdot+}$  の反応と  $\text{PCZ}^{\cdot+}$  の反応の違いは、中性分子が共存しないときに  $\text{PCZ}^{\cdot+}$  の減衰過程が単純な速度則では記述できないことであつた<sup>15)</sup>。この結果は、 $\text{PCZ}^{\cdot+}$  の場合、RRC 機構による二量化反応が進行しにくくなっていることを示している。

## 4・4 中性分子との求核反応で進行するプロモ基の脱離を伴う二量化反応

$N,N$ -ジメチル-*p*-プロモアニリンカチオンラジカル ( $\text{DMABr}$ ) の二量化反応では、プロモ基が脱離して二量体のテトラメチルベンジジン (TMB) を生成する<sup>36)</sup>。この反応についても、電子移動ストップフロー法を用いて  $\text{TBPA}^{\cdot+}$  と  $\text{DMABr}$  を混合することにより、可視吸収スペクトルの変化を観測した<sup>4)</sup>。

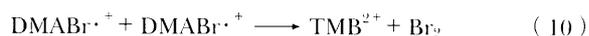


DMABr



TMB

その結果、DMABr と TBPA $\cdot^+$  を 1 : 1 で混合して DMABr $\cdot^+$  を定量的に生成した場合には、DMABr $\cdot^+$  の 500 nm 付近の可視吸収の減衰に伴って、TMB $^{2+}$  の 466 nm の吸収が増加する様子が等吸収点を持って観測できた<sup>4)</sup>。このことは、中性分子 DMABr が共存しない条件下では、式(10)の反応が進行することを示している



これに対して、中性の DMABr がアセトニトリル溶液中の共存する条件下では、吸収ピークの増大は見られず、DMABr の濃度によって複雑な時間分解吸収スペクトルを示した<sup>4)</sup>。また、DMABr が大過剰の混合条件では、可視吸収スペクトルに変化は見られず、流通停止直後から TMB $\cdot^+$  の可視吸収が観測されるだけであった<sup>4)</sup>。

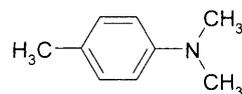
この結果に関しては、式(11)のように中性分子 DMABr が求核的に DMABr $\cdot^+$  に攻撃する反応により、TMB $^{2+}$  を経由せずに TMB $\cdot^+$  が生成する反応経路が出現し、それが高速で進行するために、複雑な時間分解吸収スペクトルが観測されるものと考察できた<sup>4)</sup>。また、このような求核反応の存在に関しては、Br $^-$  を系内に添加して競争反応を観測することにより確認した<sup>4)</sup>。



#### 4・5 中性分子が塩基として作用して進行する二量化反応

*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカル (DMT $\cdot^+$ ) の反応では、メチル基のプロトンが脱離し C-C 結合した二量体が生成することが電解酸化法を用いた検討によって報告されている<sup>37)</sup>。しかし、DMT $\cdot^+$  の反応性や反応機構に関しては、電気化学法では十分には解明されていない<sup>37),38)</sup>。そこで、電子移動ストップフロー法で TBPA $\cdot^+$  と DMT を反応させ、DMT $\cdot^+$  を生成することにより分光

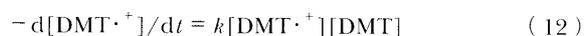
検出と反応解析を行った<sup>6)9)</sup>。



DMT

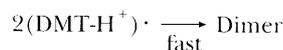
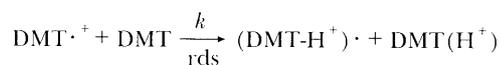
その結果、アセトニトリル中で中性分子が共存しない条件で DMT $\cdot^+$  のみを定量的に生成した場合には、470 nm に極大を持つ DMT $\cdot^+$  の吸収が 10 秒程度観測してもほとんど減衰しない様子が観測できた<sup>6)9)</sup>。つまり、DMT $\cdot^+$  は、DMT が共存しないと非常に安定に存在することが分かった。

これに対して、中性の DMT が共存するとその濃度増加に伴って DMT $\cdot^+$  の減衰が顕著になり、反応が加速される結果が得られた。DMT $\cdot^+$  の減衰曲線を解析した結果、反応の速度則は式(12)で表されるように、カチオンラジカル、中性分子に対して、共に一次で進行することが分かった。また、このときの反応速度  $k$  は  $6.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった<sup>6)9)</sup>。

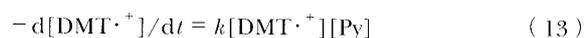


この反応に関しては、酸としての性質を持つ DMT $\cdot^+$  に、中性の DMT が塩基として作用してプロトン移動が起こり、それにより生成した中性ラジカルの二量化が急速に進行しているものと考えられる (Scheme V)。

#### Scheme V



このような中性分子の塩基としての作用は、当然考えられるものの、これまであまり知られていない反応機構である。そのため、反応機構に関する確証を得るために、DMT $\cdot^+$  とピリジン誘導体の反応を系統的に解析した<sup>9)</sup>。その結果、ピリジン (Py) との反応では式(12)と同様の式(13)の速度則が得られ、反応速度定数  $k$  は  $2.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定できた。また、各種ピリジン誘導体に関しては、塩基としての強度に応じた反応速度が観測された。



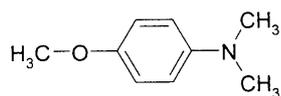
そのため、DMT $\cdot^+$ の二量化に関しては、ピリジン誘導体との反応の類似性に基づいて、中性分子 DMT が塩基として作用し DMT $\cdot^+$  からプロトンを引き抜く Scheme V の機構で反応が進行することを明らかにできた<sup>9)</sup>。

電極反応で DMT $\cdot^+$  を酸化生成すると、その近傍にはバルクから供給される DMT が必ず存在する。そのため、DMT の電気化学応答は可逆にはならず、Scheme V の反応機構も知られていなかった<sup>37)38)</sup>。電子移動ストップフロー法では、DMT $\cdot^+$  を単独で生成してその安定性から RRC 反応が起こらないことを確認できたことが独特な成果であり、DMT $\cdot^+$  と DMT との反応に着目して反応機構を提示できたことも、本法の特性によるものである。

なお、Scheme V の反応機構に基づけば、DMT の電気化学酸化応答もうまく説明できることが、後に微小電極を用いた電気化学測定によって裏付けられており、決定された反応速度定数も一致している<sup>39)</sup>。

更に、*N,N*-ジメチル-*p*-アニシジンカチオンラジカル (DMA $\cdot^+$ ) に関しても、DMT $\cdot^+$  と同様に、中性分子との酸塩基反応で二量化することを同様の方法で明らかにできた<sup>11)</sup>。この場合、速度則は DMT $\cdot^+$  と同様に式(14)で表されるが、反応速度定数  $k$  は中性分子との反応で  $8.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、ピリジンとの反応で  $1.9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と、DMT $\cdot^+$  に比べて 1/100 程度の値であった<sup>11)</sup>。これらの値は、メトキシ基によるカチオンラジカルの安定化を反映している。

$$-d[\text{DMA}\cdot^+]/dt = k[\text{DMA}\cdot^+][\text{DMA}] \quad (14)$$

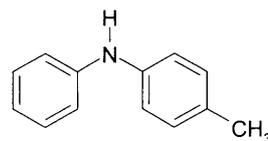


DMA

#### 4.6 RRC 反応で進行する環化二量化反応

ジフェニルアミンカチオンラジカル (HDPA $\cdot^+$ ) と比較して、*p*-メチルジフェニルアミンカチオンラジカル (*p*MeDPA $\cdot^+$ ) の反応性が低下することも電子移動ストップフロー法を用いて明らかにした<sup>8)</sup>。*p*MeDPA $\cdot^+$  の反応では二量体のベンジジンが生成するが、その反応速度則は HDPA $\cdot^+$  の場合と同様に式(15)で表され、反応速度定数は  $2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった<sup>8)</sup>。

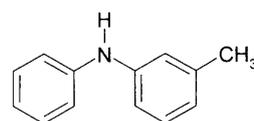
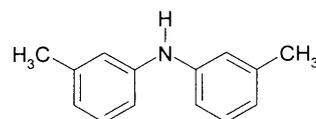
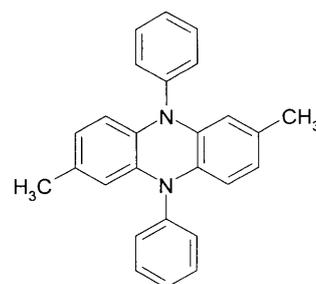
$$-d[*p*\text{MeDPA}\cdot^+]/dt = k[*p*\text{MeDPA}\cdot^+]^2 \quad (15)$$

*p*MeDPA

しかし、*p*MeDPA $\cdot^+$  の反応の場合、HDPA $\cdot^+$  の反応との違いとして、中性分子が大過剰共存すると反応が加速される様子が見られた<sup>8)</sup>。

そのようなパラ位のメチル基による安定化よりも興味深い現象として、*m*-メチルジフェニルアミンカチオンラジカル (*m*MeDPA $\cdot^+$ ) や *m,m'*-ジメチルジフェニルアミンカチオンラジカル (*mm'*MeDPA $\cdot^+$ ) の減衰反応は、HDPA $\cdot^+$  と比較して早く進行することが分かった<sup>8)</sup>。

これらの反応の加速に関しては、メチル基のメタ位への導入によって反応経路が変化し、ジヒドロジフェニルフェナジン骨格を持つ化合物 (*p*MeDPPZ) が環化を伴う二量化反応で生成した理由による。この環化二量化反応は、反応機構的には中性分子の影響を受けずに RRC 反応で進行する単純な二量化反応であり、二次反応速度定数は *m*MeDPA $\cdot^+$  で  $8.7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、*mm'*MeDPA $\cdot^+$  で  $1.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった<sup>8)</sup>。

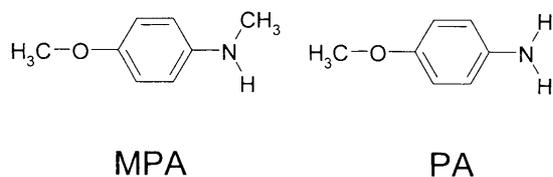
*m*MeDPA*mm'*MeDPA*m*MeDPPZ

更に、同様にメタ位を置換した誘導体に関して検討をすすめた結果、*m*-クロロジフェニルアミンカチオンラジカルの反応は、HDPA $\cdot^+$ の場合と同様にベンジジン構造を生成する二量化が進行するのに対して、*m*-メトキシジフェニルアミンカチオンラジカルの反応は、ストップフロー法では検出できないほど極めて急速に反応が進行することが分かった<sup>15)</sup>。

メトキシ基は、4・5で述べたように、通常カチオンラジカルを安定化することが知られている。しかし、メタ位のメトキシ基はメチル基と同様に環化反応を促進してカチオンラジカルの反応性を高くしているものと考えられる。

#### 4・7 反応に及ぼす *N*-メチル基の影響

*N,N*-ジメチル-*p*-アニジンカチオンラジカル (DMA $\cdot^+$ ) の安定性や中性分子との反応に関しては4・5で述べたが、*N*-メチル基が反応性及び反応機構に与える影響を明らかにする目的で、*N*-メチル-*p*-アニジンカチオンラジカル (MPA $\cdot^+$ ) 及び *p*-アニジンカチオンラジカル (PA $\cdot^+$ ) についても、電子移動ストップフロー法を用いて解析を行った<sup>17)</sup>。

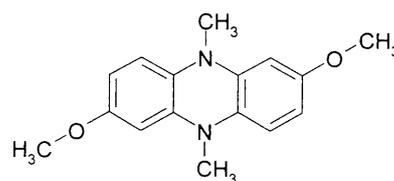


その結果、MPA $\cdot^+$ 、PA $\cdot^+$ どちらの場合も、速度則に関しては、カチオンラジカルを単独で生成した場合は式(16)、中性分子が共存した場合は式(17)のような結果が得られ、DMA $\cdot^+$ とは異なった機構で反応が進行することが分かった。これらの反応は、4・5で示したような機構でなく、むしろ4・3で述べたような中性分子による加速が見られる例であり、Scheme IVと同様な反応機構が考えられる。

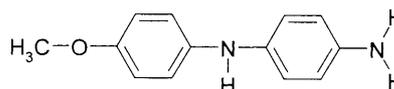
$$-d[\text{MPA}\cdot^+]/dt = k[\text{MPA}\cdot^+]^2 \quad (16)$$

$$-d[\text{MPA}\cdot^+]/dt = k[\text{MPA}\cdot^+]^2[\text{MPA}] \quad (17)$$

しかし、反応生成物に関しては、MPA $\cdot^+$ では環化二量体 (MDMPZ) が生成するが、PA $\cdot^+$ の場合はメトキシ基がひとつ解離したバリアミンブルー (VB) が主生成物であった。この結果は、これらの誘導体では置換基のわずかな違いで反応経路に変化が生じることを示している<sup>17)</sup>。



MDMPZ

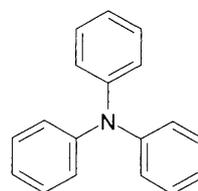
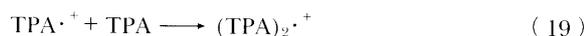
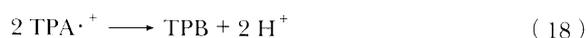


VB

#### 4・8 その他の特徴的な反応

これまで示してきたように、芳香族アミンカチオンラジカルの反応には種々の複雑な様式があり、電子移動ストップフロー法を用いることで、それらの反応機構や反応速度を解明することができた。

このほかにも、アセトニトリル中でのトリフェニルアミンカチオンラジカル (TPA $\cdot^+$ ) の反応においては、1960年代から知られているテトラフェニルベンジジン (TPB) を生成する式(18)の二量化反応<sup>27)40)41)</sup>だけでなく、中性分子が大過剰に共存すると一種の安定化状態が式(19)の反応により生成することを、電子移動ストップフロー法によって明らかにした<sup>9)</sup>。

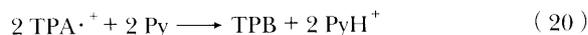


TPA

TPA $\cdot^+$ の647 nmの鋭い可視吸収ピークとは異なり、850 nm付近にブロードな吸収を持つ (TPA) $_2\cdot^+$ の存在は、パルスラジオリシス法による実験で1995年に報告されているが<sup>42)</sup>、電気化学酸化においては全く知られていなかった。それは、TPAが大過剰の条件下でTPA $\cdot^+$ を生成して

分光測定する試みが、電気化学の分野でこれまで行われていなかった理由によるものと考えられる。電子移動ストップフロー法は、このように通常電気化学では対象としないような条件下での測定にも非常に適している。

また、TPA<sup>•+</sup>の生成時に塩基が共存すると、サイクリックボルタメトリーにおける電位電流応答には変化がほとんど見られないのに対して、電子移動ストップフロー法では、プロトン引抜き反応によりカチオンラジカルの吸収が急速に減衰する様子が観測できた<sup>10)</sup>。この理由は、通常の掃引速度で測定した電位電流応答では折り返しの還元掃引時にTPBに由来するピークが観測されるのであるが、その応答が式(20)の反応が急速に進行しても変化しないからである。



このように、通常速度での電気化学測定では違いとして認識できない反応の存在が、電子移動ストップフロー法によって観測できた<sup>10)</sup>。

著者らが以前に用いていた電解ストップフロー法では、二量化反応速度が  $1.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の TPA<sup>•+</sup> の二量化反応解析<sup>23)</sup>が実際の適応限界であり、今回述べたような様々な機構で進行する芳香族アミンカチオンラジカルの興味ある反応は、実質上、解析不可能であった。

その意味で、電気化学反応の詳細を解明するために、溶液内電子移動という電気化学から離れた方法を使用するというのも、ひとつの考え方ではあると思う。

## 5 短寿命芳香族アミンカチオンラジカルの複雑な反応

### 5.1 電子移動ストップフロー法の適用限界

3, 4では、電子移動ストップフロー法によって短寿命カチオンラジカルの可視吸収スペクトルがうまく測定でき、その減衰や生成物の吸収の増加に基づいて反応解析が可能であった、いわば成功例を示した。

しかし、カチオンラジカルの反応性が高すぎて分光検出が不可能な例も多々ある。実際、アニリンカチオンラジカルや *N,N*-ジメチルアニリンカチオンラジカルの分光検出は検討は行ったものの不可能であった。

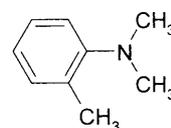
電子移動ストップフロー法自体が、「拡散律速で進行する電子移動反応を起こし、これより遅れて観測される溶液内化学反応過程を解析する方法」といえるので、化学反応が拡散律速に近い反応系では短寿命種の分光検出は困難である。これまでの検討の結果では、二次反応速度として  $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上ぐらいの反応が電子移動ストップフロー法の実用的な適用限界であろう。

しかしながら、短寿命カチオンラジカルが直接的に検出

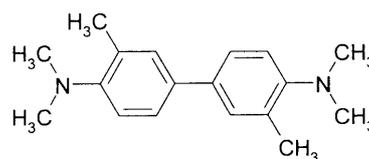
できなくても、後続反応を反映した吸収スペクトルの変化が観測される場合がある。本論文では、それらの観測結果を次に示す。

### 5.2 *N,N*-ジメチル-*o*-トルイジンカチオンラジカル

*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカル (DMT<sup>•+</sup>) の反応に関しては4.5で述べたが、パラ位がメチル基で保護されていない *N,N*-ジメチル-*o*-トルイジンカチオンラジカル (*o*-DMT<sup>•+</sup>) の反応では、二量体の *N,N,N',N'*-テトラメチル-3,3'-ジメチルベンジジン (TMDMB) が生成する。



*o*-DMT



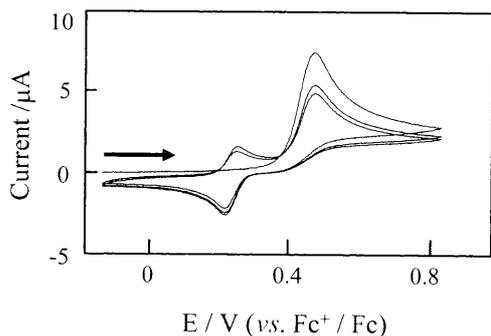
TMDMB

この反応に関して、まず *o*-DMT の電解酸化反応における電位電流応答を測定した。Fig. 3 に *o*-DMT のサイクリックボルタモグラムを示す。 *o*-DMT<sup>•+</sup> の生成に由来する酸化ピークに対応する還元ピークは観測されず、それに比べて負の電位領域に新たな一対の酸化還元ピークが観測された。このピークは、二量化により生成した TMDMB に由来するものである。

次に、 *o*-DMT<sup>•+</sup> の生成電位は TBPA<sup>•+</sup> の生成電位に比べて負であるので、TBPA<sup>•+</sup> を反応開始剤として電子移動ストップフロー測定を行った。Fig. 4A に、0.1 mM *o*-DMT のアセトニトリル溶液と 0.1 mM TBPA<sup>•+</sup> のアセトニトリル溶液を混合して得られた吸収スペクトルの時間変化を示す。

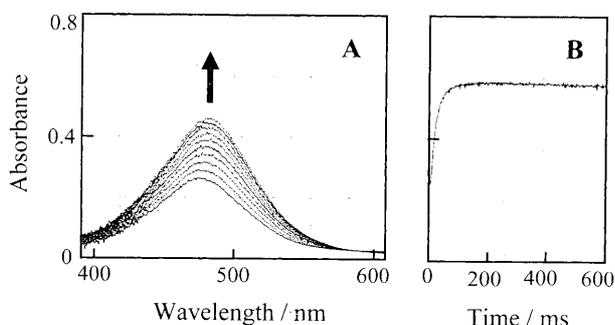
観測された可視吸収が電子移動反応によって定量的に生成した *o*-DMT<sup>•+</sup> のものであれば、吸収ピークが時間とともに減衰の様子が観測できるはずである。しかし、今回の結果では、Fig. 4B に示すように、480 nm のピークは混合直後に増加して一定値となる挙動が見られた。また、この増加に対応して減衰するピークは可視域では長波長側にも見られなかった。

生成する二量体である TMDMB のようにベンジジン骨



**Fig. 3** Cyclic voltammogram of *N,N*-dimethyl-*o*-toluidine (*o*-DMT) in acetonitrile

Concentration of *o*-DMT: 1.0 mM; supporting electrolyte: 0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate; working electrode: platinum disk electrode (diameter: 1.6 mm); scan rate: 100 mV s<sup>-1</sup>

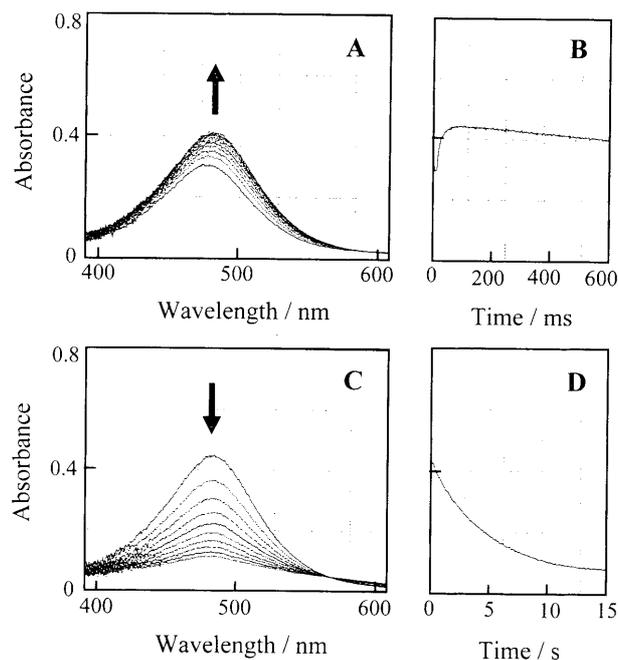


**Fig. 4** Time changes in absorption spectra (A) and absorbance at 480 nm (B) recorded after mixing of the acetonitrile solution of 0.10 mM TBPA<sup>·+</sup> with the acetonitrile solution of 0.10 mM *o*-DMT

Time interval of each spectrum of (A): 2 ms

格を持つ誘導体の多くは、カチオンラジカルになると 480 nm 付近に吸収を持つ。そのため、今回増加して生成が観測された吸収についても、TMDMB<sup>·+</sup>に帰属できる。しかし、その生成反応が Scheme III で表されるような単純な機構で進行するとすれば、同時に単量体カチオンラジカルの減衰も観測されるはずである。そのため、*o*-DMT<sup>·+</sup>の二量化反応はストップフロー法では検出できないほど高速で進行するものの、H<sup>+</sup>が脱離していないような中間的な状態を経由して TMDMB<sup>·+</sup>の生成が遅れて観測されるものと考察できる。

一方、1.0 mM *o*-DMT のアセトニトリル溶液と 0.1 mM TBPA<sup>·+</sup> のアセトニトリル溶液を混合した場合には、Fig. 5 に示すように、480 nm の吸収はいったん増加した後減衰する挙動が見られた。この場合にも他に増加するピークは見られず、また、減衰する時間領域は Fig. 5D に示すように、秒のオーダーであるので、吸光度の減衰は単純

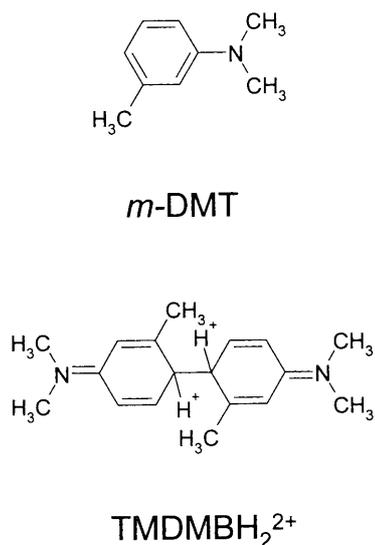


**Fig. 5** Time changes in absorption spectra (A, C) and absorbance at 480 nm (B, D) recorded after mixing of the acetonitrile solution of 0.10 mM TBPA<sup>·+</sup> with the acetonitrile solution of 1.0 mM *o*-DMT  
Time interval of each spectrum of (A): 2 ms; (C) 1 s

な電子移動反応では説明できない。そのため、中性分子 *o*-DMT が共存する条件では、生成した TMDMB<sup>·+</sup> と *o*-DMT との後続化学反応が進行することにより、可視吸収が減衰するものと推定できる。

### 5.3 *N,N*-ジメチル-*m*-トルイジンカチオンラジカル

*o*-DMT<sup>·+</sup> や、その他のベンジジン生成するアニリン誘導体カチオンラジカルの二量化反応と比較して、*N,N*-ジメチル-*m*-トルイジンカチオンラジカル (*m*-DMT<sup>·+</sup>) の反応はかなり異なる。具体的には、*m*-DMT<sup>·+</sup> に関しては、二量化反応によって生成するプロトン付加体 (TMDMBH<sub>2</sub><sup>2+</sup>) が電解酸化により生成単離できることが報告されている<sup>43)</sup>。実際、Fig. 6 に示す *m*-DMT のサイクリックボルタモグラムでは、*m*-DMT<sup>·+</sup> の生成に対応する還元波が見られない点は *o*-DMT<sup>·+</sup> と同じであるが、かなり負側に還元波が出現しており、再酸化掃引時にはそれに対応する酸化が観測されない。この -0.75 V 付近の還元ピークに関しては、TMDMBH<sub>2</sub><sup>2+</sup> の還元によるものと帰属されており、それによって生成する TMDMB の酸化波は、*m*-DMT の酸化に近い正の電位で観測されることが報告されている<sup>43)</sup>。



このように特徴的な反応が報告されている *m*-DMT<sup>•+</sup> に関しても、電子移動ストップフロー法を用いて生成後の吸収スペクトルの時間変化を測定した。その結果、0.1 mM TBPA<sup>•+</sup> のアセトニトリル溶液を、0.1 mM *m*-DMT のアセトニトリル溶液と混合した場合には Fig. 7A の、また、0.2 mM *m*-DMT のアセトニトリル溶液と混合した場合には Fig. 7B の吸収スペクトル変化が観測された。つまり、混合直後に 480 nm 付近に吸収極大が観測されるのは同一であるが、*m*-DMT<sup>•+</sup> を定量的に生成した場合には、510 nm 付近の吸収の増大が見られるのに対して、*m*-DMT が共存する場合には 480 nm の吸収が減衰するのに伴って短波長側の吸収が増加する様子が観測された。

電気化学測定法では、*m*-DMT<sup>•+</sup> と *m*-DMT の反応により二量化が進み、それが電極で酸化される ECE 機構で TMDMBH<sub>2</sub><sup>2+</sup> が生成することが報告されている<sup>43)</sup>。これを基にすると、電子移動ストップフロー法では、Fig. 7B の実験条件では、反応が TMDMBH<sub>2</sub><sup>2+</sup> の生成まで進行せず、TMDMBH<sub>2</sub><sup>•+</sup> のような状態の吸収が観測されていることが考えられる。

その一方、*m*-DMT<sup>•+</sup> 単独では、TMDMBH<sub>2</sub><sup>2+</sup> や TMDMB の酸化状態に起因する可視吸収が観測されるものと推定できる。

## 6 結 語

有機カチオンラジカルのように非水溶媒中での電子移動反応で中間的に生成する状態は、天然物や特定のサンプル中に存在するというわけでもないので、その検出や反応解析のための方法論といっても、分析化学の研究としては、マッチ-ポンプ的印象を持たれるかもしれない。

しかし、酸化還元は化学の根幹といえる反応であるために、それを無機イオンだけでなく有機化合物にも拡張して考えていくためには、やはり、まず一電子を授受した状態

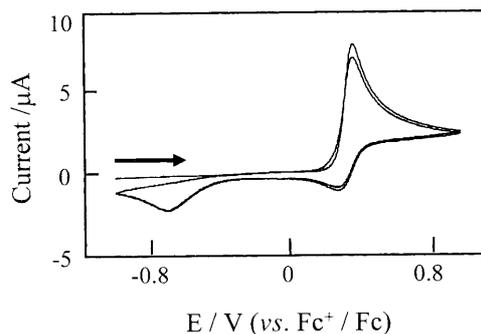


Fig. 6 Cyclic voltammogram of *N,N*-dimethyl-*m*-toluidine (*m*-DMT) in acetonitrile

Concentration of *m*-DMT: 1.0 mM; supporting electrolyte: 0.10 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate; working electrode: platinum disk electrode (diameter; 1.6 mm); scan rate: 100 mV s<sup>-1</sup>

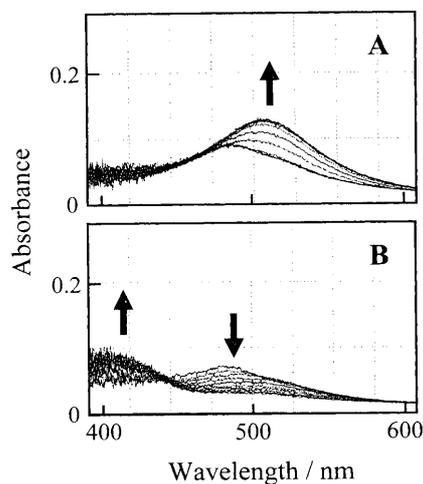


Fig. 7 Time changes in absorption spectra recorded after mixing of the acetonitrile solution of 0.10 mM TBPA<sup>•+</sup> with the acetonitrile solution of (A) 0.10 mM *m*-DMT, and (B) 0.20 mM *m*-DMT

Time interval of each spectrum: 2 ms

をきちんと検出して、その素性を確定させたいと、それがどのように反応していくかを追跡することが重要であり、それがどのようにすれば実現できるか考えることは、ある程度の意義があると思う。

特に電気化学情報は、すべての電子移動反応の進行を電子という単一の情報に落とし込んでしまうので、相補的な情報としての分光検出の重要性は論をまたない。

本稿では、RSC と RRC 反応について簡単に触れたが、1973 年には、プロトン移動を伴う電解還元二量化反応における電位電流応答の“diagnostic criteria”が 25 の機構について報告されており<sup>44)</sup>、それを酸化二量化反応にも適用して詳細な反応機構解析が行われている<sup>45)46)</sup>。

しかし、反応が単一の機構で進行するときには電気化学解析は有用かもしれないが、反応が複雑になり複数の反応が併発するような場合には、多少独善的にいうと、電位電流応答のみによる解析は根拠を失ってしまいかねない。その意味で、本研究のように直接カチオンラジカルを検出して反応過程を解析していくことも重要であろう。

今回の方法は、ストップフロー法における酸化剤として、酸化電位が正の安定なカチオンラジカルを用いただけの方法ではあるが、短寿命カチオンラジカル種の分光検出と反応解析というコンセプトを明確にして実験を行うことにより、カチオンラジカルが関与する種々の反応様式に關しての理解を深めることができたと思う。

また、装置的には、多波長同時検出器を用いた程度で新規性は少ないかもしれないが、「このようなやり方で解析を行うとこのように見えてくる」ということを明示していくことも、分析化学という領域では多少意味があるのではないかと考える。

なお、本論文ではカチオンラジカルを対象とした解析結果をまとめたが、電子移動ストップフロー法では、電子移動反応系を工夫することで還元生成種の反応解析も可能である<sup>47)48)</sup>。

本研究の遂行に関しては、検討初期の段階で三菱財団自然科学研究助成、その後は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。深く感謝申し上げます。また、TDBPAを合成していただいた和光純薬工業(株)に感謝致します。本論文で今回新しく加えたデータは、桐原一哲君が卒業研究の一環として測定したものです。彼を含め実験に協力いただいた当研究グループの研究員及び学生諸氏に感謝します。最後に、本総合論文の執筆に関してご推薦いただいた和歌山大学木村恵一先生に深く感謝申し上げます。

## 文 献

- M. Oyama, T. Higuchi, S. Okazaki: *Electrochem. Commun.*, **2**, 675 (2000).
- M. Oyama, T. Higuchi, S. Okazaki: *Perkin Trans. 2*, **2001**, 1287.
- M. Oyama, T. Higuchi, S. Okazaki: *Electrochem. Commun.*, **3**, 363 (2001).
- M. Oyama, T. Higuchi: *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E12 (2002).
- M. Oyama, T. Higuchi, S. Okazaki: *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, E1 (2002).
- M. Oyama, M. Goto, H. Park: *Electrochem. Commun.*, **4**, 110 (2002).
- M. Oyama, J. Matsui, H. Park: *Chem. Commun.*, **2002**, 604.
- H. Park, M. Oyama: *Perkin Trans. 2*, **2002**, 1335.
- M. Goto, H. Park, K. Otsuka, M. Oyama: *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8103 (2002).
- M. Oyama, M. Kambayashi: *Electrochem. Commun.*, **4**, 759 (2002).
- M. Oyama, M. Goto: *Indian J. Chem. A*, **42**, 733 (2003).
- J. Matsui, H. Park, K. Otsuka, M. Oyama: *J. Electroanal. Chem.*, **558**, 49 (2003).
- M. Oyama, H. Park, T. Imabayashi: "*Mechanistic and Synthetic Aspects of Organic and Biological Electrochemistry*", p. 129 (2003), (The Electrochemical Society).
- M. Yano, Y. Ishida, M. Tatsumi, K. Sato, D. Shiomi, M. Oyama, T. Takui: *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 733 (2004).
- M. Oyama, J. Matsui: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 953 (2004).
- M. Oyama, K. Kirihara: *Electrochim. Acta*, **49**, 3801 (2004).
- M. Goto, K. Otsuka, X. Chen, Y. Tao, M. Oyama: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3980 (2004).
- M. Oyama, J. Matsui: *J. Electroanal. Chem.*, **570**, 77 (2004).
- U. Svanholm, V. D. Parker: *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 1594.
- W. Schmidt, E. Steckhan: *Chem. Ber.*, **113**, 577 (1980).
- 岡崎 敏: 第5版電気化学便覧, 電気化学会編, p. 236 (2000), (丸善).
- 小山宗孝: *Rev. Polarogr.*, **45**, 2 (1999).
- M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki: *Anal. Chem.*, **63**, 1387 (1991).
- M. Oyama, M. Yamanuki, T. Sasaki, S. Okazaki: *Perkin Trans. 2*, **2000**, 1745.
- M. Oyama, T. Sasaki, S. Okazaki: *Perkin Trans. 2*, **2001**, 1005.
- M. Oyama, A. Takei, T. Hoshino, S. Okazaki: *Perkin Trans. 2*, **2000**, 1631.
- R. F. Nelson, R. H. Philp, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 713 (1979).
- C. J. Schlesener, C. Amatore, J. K. Kochi: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7472 (1984).
- 小山宗孝: *Rev. Polarogr.*, **49**, 93 (2003).
- J. O. Howell, R. M. Wightman: *J. Phys. Chem.*, **88**, 3915 (1984).
- W. H. Heineman, F. M. Hawkridge, H. N. Blount: "*Electroanalytical Chemistry*", Vol. 13, Edited by A. J. Bard, p. 1 (1984), (Marcel Dekker, New York).
- M. Schmittel, A. Burghart: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2550 (1997).
- D. Larumbe, I. Gallardo, C. P. Andrieux: *J. Electroanal. Chem.*, **304**, 241 (1991).
- H. Yang, A. J. Bard: *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 87 (1991).
- T. Osaka, K. Hirabayashi, N. Oyama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3423 (1986).
- J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, R. F. Nelson: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 876 (1975).
- R. Hand, M. Melicharek, D. I. Scoggin, R. Stotz, A. K. Carpenter, R. F. Nelson: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 842 (1971).
- E. Ahlberg, B. Helgee, V. D. Parker: *Acta Chem. Scand. B*, **34**, 187 (1980).
- N. V. Rees, O. V. Klymenko, R. G. Compton, M. Oyama: *J. Electroanal. Chem.*, **531**, 33 (2002).
- R. N. Adams: *Acc. Chem. Res.*, **2**, 175 (1969).
- L. S. Marcoux, R. N. Adams, S. W. Feldberg: *J. Phys. Chem.*, **73**, 2611 (1969).
- T. Sumiyoshi: *Chem. Lett.*, **1995**, 645.
- K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, T. Tano: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1573 (1979).
- L. Nadjo, J. M. Savéant: *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 327 (1973).

- 45) C. L. Kulkarni, B. J. Scheer, J. F. Rusling: *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 57 (1982).  
46) K. Nozaki, M. Oyama, H. Hatano, S. Okazaki: *J. Electroanal. Chem.*, **270**, 191 (1989).  
47) M. Oyama, H. Park: *J. Electroanal. Chem.*, **523**, 79 (2002).  
48) H. Park, M. Oyama: *Electroanalysis*, **14**, 1269 (2002).

---

### 要 旨

溶液中での電子移動によって生成する短寿命活性種の反応ダイナミクスを明確にとらえるためには、生成する活性種の検出や解析を、濃度勾配がない均一溶液内で行うことが非常に重要である。著者らのグループでは、このような解析を可能にするために、ストップフロー法の二液混合時に拡散律速で進行する溶液内電子移動反応をトリガーとして短寿命活性種の生成に利用する「電子移動ストップフロー法」という測定・解析法を創案して研究を進めている。本総合論文では、まず電子移動ストップフロー法の概略を説明した後、多環芳香族化合物カチオンラジカル及び芳香族アミンカチオンラジカルの反応系に関してこれまでに得られた研究成果を紹介する。更に、分光検出の結果から複雑な反応が予測される例として、*N,N*-ジメチル-*o*-トルイジン及び *N,N*-ジメチル-*m*-トルイジンをアセトニトリル中で一電子酸化した場合の吸収スペクトルの時間変化を報告する。