
電子移動ストップフロー法による
超短寿命溶液内活性種の分光検出と反応解析

(研究課題番号: 13640602)

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 小山 宗孝

(京都大学 国際融合創造センター 助教授)

電子移動ストップフロー法による
超短寿命溶液内活性種の分光検出と反応解析

(研究課題番号: 13640602)

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 小山 宗孝

(京都大学 国際融合創造センター 助教授)

はしがき

本研究報告書は、文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（C）（2））により平成13年から15年度にわたって行った「電子移動ストップフロー法による超短寿命溶液内活性種の分光検出と反応解析」（課題番号：13640602）に関する研究成果をまとめたものである。

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。

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、最近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きた。しかし、溶媒中で生成する活性種の反応ダイナミクスを明確に捉えるためには、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なうことが重要であり、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える。

本課題において研究代表者は、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」という測定・解析法を創案して研究をすすめた。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」という新しい原理に基づいて、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。

本補助金により、この3年間、「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、短寿命活性種の分光検出や反応解析に関して予期した以上の研究成果を得ることができた。特に、従来の電気化学的解析では明確には区別しにくかったカチオンラジカルの二量化反応に及ぼす中性分子の影響に関して、電子移動ストップフロー法の特性を活かして種々の新しい知見を得ることができた。

本研究報告書は、これらの研究成果をまとめたものであるが、成果の記述に関しては概要にとどめた。詳細に関しては、添付した論文を参照いただければ幸いである。また折角の機会なので、研究発表については本研究に直接関係ないものも記載するとともに、この期間にいただいた本補助金以外の助成等も記載して、研究代表者の3年間の研究活動のまとめとさせていただいた。

研究代表者は、平成13年4月から京都大学国際融合創造センター創造部門という新しい環境で研究を開始し、現在3年が経過しようとしている。本研究補助金は、丁度この期間にいただいたものであり、実際に「基盤」として有意義に活用できました。深く感謝申し上げます。また、本報告書に記載いたしました他の研究・渡航・招へい助成にも感謝いたします。

最後になりましたが、国際融合創造センターおよび工学研究科化学系専攻の関係各位、および、本研究に携わった学生・博士研究員の方々に深く感謝申し上げます。

研究組織

研究代表者： 小 山 宗 孝 （京都大学 国際融合創造センター 助教授）

交付決定額

平成13年度	1, 8 0 0 千円
平成14年度	1, 4 0 0 千円
平成15年度	8 0 0 千円
総 計	4, 0 0 0 千円

研究発表

（１）学会誌等

1. Kinetics and mechanisms of the reactions of the electrogenerated tetramethoxythianthrene cation radical and dication with methanol and pyridine derivatives in acetonitrile, Munetaka Oyama, Teruo Sasaki and Satoshi Okazaki, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2*, (2001) 1005 – 1010.
2. Mechanistic discrimination of the reaction of 1-aminopyrene cation radical using an electron transfer stopped-flow method. Decay reaction accelerated by neutral molecules, Munetaka Oyama, Toshihiro Higuchi and Satoshi Okazaki, *Electrochemistry Communications*, **3** (2001) 363-366.
3. Spectroscopic detection and kinetic analysis of short-lived aromatic amine cation radicals using an electron transfer stopped-flow method, Munetaka Oyama, Toshihiro Higuchi and Satoshi Okazaki, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2*, (2001) 1287 – 1293.
4. Electrochemical Analysis of Ion-Pair Formation Reactions Involving Organic Dianions Using Differential Pulse Voltammetry, Kazuto Miyoshi, Munetaka Oyama and Satoshi Okazaki, *Electroanalysis*, **13** (2001) 917 – 922.
5. Anion-controlled electrocrystallization of perylene cation radical salts, Munetaka Oyama, Yuhei Nitta and Satoshi Okazaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **511** (2001) 88 – 93.
6. Reduction of *p*-benzoquinone in the presence of phospholipid molecules in a lipophilic environment at the thin benzonitrile layer modified electrode, Hyun Park, Toshihiro Higuchi, Satoshi Okazaki and Munetaka Oyama, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **518** (2002) 27 – 32.

7. Electron Transfer Stopped-Flow Method. Its Validity for Spectrochemical Analysis of Electrogenerated Cation Radicals,
Munetaka Oyama and Toshihiro Higuchi,
Journal of the Electrochemical Society, **149**, (2002) E12 – E17.
8. An Intermediate State of the Triphenylamine Cation Radical Revealed Using an Electron Transfer Stopped-Flow Method,
Munetaka Oyama, Toshihiro Higuchi and Satoshi Okazaki,
Electrochemical and Solid State Letters, **5**, (2002) E1 – E3.
9. Apparent acid-base reaction between the *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine cation radical and the neutral molecule in acetonitrile,
Munetaka Oyama, Masashi Goto and Hyun Park,
Electrochemistry Communications, **4** (2002) 110 – 114.
10. Spectroscopic detection of short-lived anthracene derivative cation radicals using an electron transfer stopped-flow method with the tris(2,4-dibromophenyl)amine cation radical,
Munetaka Oyama, Jun Matsui and Hyun Park,
Chemical Communications, 2002, 604 – 605.
11. Electrooxidative Desorption of Mg^{2+} -Chloranil Dianion Salt Promoted by Solution Electron Transfer Mediators,
Munetaka Oyama,
Electroanalysis, **14** (2002) 277 – 280.
12. Competitive electrochemical deposition of barium salts of chloranil analogous anion radicals. Correlation with reactivity in homogeneous solution,
Munetaka Oyama and Hyun Park,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **523** (2002) 79 – 85.
13. Remarkable 3-methyl substituent effect on the cyclization reaction of diphenylamine derivative cation radicals in acetonitrile,
Hyun Park and Munetaka Oyama,
Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2, (2002) 1335 – 1339.
14. Kinetics of the Decay Reactions of the *N,N*-Dimethyl-*p*-Toluidine Cation Radical in Acetonitrile. Acid-Base Interaction to Promote the $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ Bonding,
Masashi Goto, Hyun Park, Koji Otsuka and Munetaka Oyama,
Journal of Physical Chemistry A, **106** (2002) 8103 – 8108.
15. The Electro-oxidation of *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidine in Acetonitrile: a Microdisk Voltammetry Study,
Neil V. Rees, Oleksiy V. Klymenko, Richard G. Compton and Munetaka Oyama,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **531** (2002) 33 – 42.
16. Reaction of the triphenylamine cation radical with pyridine in acetonitrile. Electrochemical responses vs. decay reactions in homogeneous solution,
Munetaka Oyama and Miyako Kambayashi,
Electrochemistry Communications, **4** (2002) 759 – 763.

17. Electrochemical and Electron Transfer Behaviors of *o*-Chloranil with the Presence of Mg^{2+} in Acetonitrile,
Hyun Park and Munetaka Oyama,
Electroanalysis, **14** (2002) 1269 – 1274.
18. Study of the fluorescence of perylene cation radical salts with a near field optical setup,
Ruggero Micheletto, Jun Matsui, Nobuki Yoshimatsu, Munetaka Oyama and Satoshi Okazaki,
Colloid and Polymer Science, **280** (2002) 1067 – 1074.
19. 有機溶媒中での電気化学測定,
小山宗孝,
Electrochemistry, **70** (2002) 564- 567.
20. 2 2 章 ナノ電極,
小山宗孝,
化学フロンティア 7 ナノマテリアル最前線 (平尾一之編), 化学同人, (2002) 167- 171.
21. Spectroelectrochemical approach for analysing the reaction kinetic of N,N-dimethyl-p-anisidine cation radical with the neutral molecule in acetonitrile,
Munetaka Oyama and Masashi Goto
Indian Journal of Chemistry A, **42** (2003) 733 – 738.
22. Kinetics and mechanisms of the reactions of 9-substituted anthracene cation radicals with water or methanol in acetonitrile,
Jun Matsui, Hyun Park, a Koji Otsuka and Munetaka Oyama,
Journal of Electroanalytical Chemistry, **558** (2003) 49 – 57.
23. Substituent effect on the reactions of diphenylamine derivative cation radicals in acetonitrile,
Munetaka Oyama, Hyun Park and Tomonari Imabayashi,
in “*Mechanistic and Synthetic Aspects of Organic and Biological Electrochemistry*”, (2003)
129 – 132. The Electrochemical Soc., Inc.
24. ナノ電極,
小山宗孝,
化学装置 3 月号, 工業調査会 (2003) 62 – 64.
25. 電子移動ストップフロー法というコンセプト,
小山宗孝,
Review of Polarography, **49** (2003) 93 – 102.
26. Electrochemistry in Mesoporous TiO_2 Phytate Films: Adsorption, Mobility, and Membrane Memory Effects,
Katy J. McKenzie, Frank Marken, Munetaka Oyama, Catherine Mark and Julie Macpherson,
Electroanalysis, **16** (2004) 89 – 96.
27. Spectroscopic investigation of oxidation products of ortho- or meta- substituted aniline derivatives in acetonitrile using an electron-transfer stopped-flow method,
Munetaka Oyama and Kazunori Kiriara,
Electrochimica Acta, in press.

28. Spectroscopic observation of the dimerisation reactions of 9-phenylcarbazole cation radical in acetonitrile,
Munetaka Oyama and Jun Matsui,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, in press.

(2) 学会発表

1. 電子移動ストップフロー法による芳香族アミンカチオンラジカルの分光検出と反応解析,
小山宗孝,
第25回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2001年6月 京都.
2. Electrochemical-Microscopic Analysis of Formation Processes of Conducting Organic Radical Salts,
Munetaka Oyama,
IUPAC 38th Congress, July 2001, Brisbane, Australia.
3. Spectroscopic Detection and Kinetic Analysis of Short-Lived Aromatic Cation Radicals Using an Electron Transfer Stopped-Flow Method,
Munetaka Oyama,
2001 Joint International Meeting, 200th Meeting of The Electrochemical Society, 52nd Meeting of The International Society of Electrochemistry, September 2001, San Francisco, U. S. A.
4. Effects of Precursor Molecules on the Reactions of Aromatic Amine Cation Radicals,
Munetaka Oyama,
Electrochem 2001, September 2001, Loughborough, U. K.
5. Kinetic Analysis of the Dimerization of *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidine Cation Radical Using the Electron Transfer Stopped-Flow Method,
Hyun Park, Masashi Goto and Munetaka Oyama,
The 88th Annual Meeting of the Korean Chemical Society, October 2001, Pusan, Republic of Korea.
6. Complex Formation of Mg^{2+} with *o*-Chloranil Anion Radical and Its Redox Property,
Hyun Park and Munetaka Oyama,
The 88th Annual Meeting of the Korean Chemical Society, October 2001, Pusan, Republic of Korea.
7. *N,N*-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカルの二量化反応に関する速度論的解析,
後藤 正嗣・Hyun Park・小山 宗孝,
第34回酸化反応討論会, 2001年11月 名古屋.
8. アントラセン誘導体カチオンラジカルと水、メタノールとの反応解析,
松井 純・Hyun Park・小山 宗孝,
第51回有機反応化学討論会, 2001年11月 相生.
9. ジメチルトルイジンカチオンラジカルの二量化反応解析による塩基性の評価,
後藤 正嗣・Hyun Park・小山 宗孝,
第47回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2001年12月 大阪.
10. 電子移動ストップフロー法による短寿命アントラセン誘導体カチオンラジカルの分光検出
松井 純・Hyun Park・小山 宗孝,
第47回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2001年12月 大阪.

11. アルコール溶媒中の求核反応における添加アミンの作用,
木下知己・木村道生・服部吉高・和田聡覚・岡崎隆男・竹内賢一・小山宗孝,
日本化学会第81春季年会, 2002年3月 東京.
12. ブロモジメチルアニリンカチオンラジカルの分光検出と反応解析,
小山 宗孝・樋口敏弘,
電気化学会第69回大会, 2002年4月 仙台.
13. Electron-Transfer Stopped-Flow Method for the Spectroscopic Detection and Kinetic Analysis of
Cation Radicals,
Munetaka Oyama, Hyun Park, Masashi Goto, Jun Matsui,
201st The Electrochemical Society Meeting, May 2002, Philadelphia, U. S. A.
14. 電子移動反応をトリガーとした化学反応解析,
小山宗孝,
第63回分析化学討論会, 2002年5月 姫路.
15. 電子移動ストップフロー法によるメチルアントラセンカチオンラジカルの反応性の比較,
松井 純・大塚浩二・小山宗孝,
第26回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2002年6月 岡山.
16. 芳香族アミンカチオンラジカルの反応に及ぼす中性分子の影響 (依頼講演),
小山宗孝・Hyun Park・松井 純・後藤正嗣,
2002年 電気化学秋季大会, 2002年9月 厚木.
17. 金ナノ粒子の構造成長に及ぼす共存アニオンの影響,
上林みやこ・富田佑輔・小山宗孝,
第46回日本学術会議材料研究連合講演会, 2002年9月 京都.
18. Spectroscopic analysis of the reactions of short-lived aromatic cation radicals using an electron
transfer stopped-flow method,
Munetaka Oyama,
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2002, Düsseldorf,
Germany.
19. Kinetic analysis of the reactions of anthracene derivative cation radicals with water or methanol in
acetonitrile,
Jun Matsui, Hyun Park and Munetaka Oyama,
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2002, Düsseldorf,
Germany.
20. Acid-base reaction between the N,N-dimethyl-p-toluidine cation radical and the neutral molecule,
M. Goto, H. Park and Munetaka Oyama,
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2002, Düsseldorf,
Germany.
21. Electrochemical and Spectroscopic Behavior of Some Organic Compounds
Hyun Park and Munetaka Oyama,
2003 Winter Seminar of Electrochemistry Division, The Korean Chemical Society, February 2003,
Pusan, Republic of Korea.

22. Effects of pyridine on the reactions of aromatic amine cation radicals,
Miyako Kambayashi and Munetaka Oyama,
PITTCON 2003, March 2003, Orlando, U. S. A.
23. Mechanistic Analysis of the reactions of cation radicals using an electron transfer stopped-flow method,
Munetaka Oyama,
PITTCON 2003, March 2003, Orlando, U. S. A.
24. 電子移動ストップフロー法を用いたテトラアリアル-1,3-フェニレンジアミンカチオンラジカル類の物性測定,
三田修一・矢野将文・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第83春季年会, 2003年3月 東京.
25. 非対称 π 系をもったカルバゾール、フェノチアジン置換-1,4-フェニレンジアミン類の設計・合成・物性測定,
吉兼祐介・矢野将文・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第83春季年会, 2003年3月 東京.
26. ピリジンペンダントトリアリアルアミン類の合成・物性・亜鉛ポルフィリンとの錯生成挙動,
井上和俊・矢野将文・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第83春季年会, 2003年3月 東京.
27. 非対称な *p*-, *m*-テトラアリアルフェニレンジアミンの合成と物性,
矢野将文・石田豊・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第83春季年会, 2003年3月 東京.
28. Substituent Effect on the Cyclization Reactions of Diphenylamine Derivative Cation Radicals in Acetonitrile,
Munetaka Oyama, Hyun Park and Tomonari Imabayashi,
203rd The Electrochemical Society Meeting, April-May 2003, Paris, France.
29. 化学調製法による金ナノ微粒子の構造成長と制御,
小山宗孝・上林みやこ,
日本材料学会第52期学術講演会, 2003年5月 東京.
30. カルバゾール誘導体カチオンラジカルの二量化反応に関する速度論的解析,
小山宗孝・松井純・今林知柔・井上和俊・矢野将文・辰巳正和,
第27回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2003年6月 札幌.
31. ピリジンペンダントトリアリアルアミン類の合成および亜鉛ポルフィリンへの配位挙動,
井上和俊・矢野将文・辰巳正和・小山宗孝,
第27回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2003年6月 札幌.
32. 電子移動ストップフロー法によるテトラアリアル-*m*-フェニレンジアミンオリゴカチオン類の物性測定,
矢野将文・三田修一・辰巳正和・小山宗孝,
第27回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 2003年6月 札幌.

33. Analysis of the reactivity of aniline derivative cation radicals using an electron transfer stopped-flow method,
Munetaka Oyama, Kazunori Kirihara and Masashi Goto,
54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2003, Sao Pedro, Brazil.
34. アニリン誘導体の酸化重合反応に及ぼす置換基効果の解析,
小山宗孝・桐原一哲,
日本分析化学会第52年会, 2003年9月 仙台.
35. 金ナノロッドの化学調製と電極界面修飾に関する検討,
上林みやこ・小山宗孝,
日本分析化学会第52年会, 2003年9月 仙台.
36. エチレンジオキシチオフェンの酸化重合過程に関する分光化学的研究,
星子賢二・樋口敏弘・小山宗孝,
第49回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2003年11月 山口.
37. 電子移動ストップフロー法によるテトラアリール-m-フェニレンジアミンオリゴカチオン類の物性測定,
矢野将文・松下浩介・古家照幸・三田修一・辰巳正和・小山宗孝,
第49回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2003年11月 山口.
38. Novel Method to Attach Gold Nanoparticles on Indium Tin Oxide Surface,
Miyako Kambayashi, Jingdong Zhang and Munetaka Oyama,
2nd ISE Spring Meeting, March 2004, Xiamen, People's Republic of China.
39. Electrochemical Characteristics of Indium Tin Oxide Electrodes Modified with Gold Nanoparticles Using a Novel Attachment Approach,
Jingdong Zhang, Miyako Kambayashi and Munetaka Oyama,
2nd ISE Spring Meeting, March 2004, Xiamen, People's Republic of China.
40. 電子移動ストップフロー法によるテトラアリール-m-フェニレンジアミンオリゴカチオン類の物性測定,
矢野将文・松下浩介・古家照幸・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第84春季年会, 2004年3月 西宮.
41. 電気化学・光化学的活性な官能基をもつテトラアリールメタフェニレンジアミン類の合成,
矢野将文・石田豊・平村好廉・古家照幸・米澤正範・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第84春季年会, 2004年3月 西宮.
42. ピリジンペンダントトリアリールアミン類および亜鉛ポルフィリン錯体の合成、物性測定
井上和俊・矢野将文・辰巳正和・小山宗孝,
日本化学会第84春季年会, 2004年3月 西宮.
43. Spectroscopic Study on the Reactivity of p-Substituted N,N-Dimethylaniline Cation Radicals in Acetonitrile,
Jingdong Zhang and Munetaka Oyama,
205th The Electrochemical Society Meeting, May 2004, San Antonio, U.S.A. (予定)

44. Electrochemical measurements of biological compounds using gold nanoparticles-modified indium tin oxide electrodes,
Jingdong Zhang, Miyako Kambayashi and Munetaka Oyama,
ESCAS 2004, 10th International Conference of Electroanalysis, June 2004, Galway, Ireland. (予定)
45. Spectroscopic analysis of the reaction processes of the ethylenedioxythiophene cation radical in acetonitrile,
Kenji Hoshiko and Munetaka Oyama,
55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2004, Thessaloniki, Greece. (予定)

(3) その他の講演等

1. Novel Stopped Flow Electrochemical Method,
Munetaka Oyama,
Department of Chemistry Seminar, July 2001, Warwick University, U.K.
2. Electrolysis Stopped-Flow Method and Electron Transfer Stopped-Flow Method,
Munetaka Oyama
Department of Chemistry Seminar, October 2001, Xiamen University, People's Republic of China.
3. 短寿命有機イオンラジカルストップフロー分光検出,
小山宗孝,
関西分析研究会平成13年度第2回例会, 2001年10月 京都.
4. アセトニトリル中での有機カチオンラジカル反応解析
小山宗孝
第99回物理化学セミナー, 2002年10月 京都.
5. Electron Transfer Stopped-Flow Method for Analysing the Reactions of Aromatic Amine Cation Radicals,
Munetaka Oyama,
Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Seminar, March, 2003, Oxford University, U.K.
6. Electron Transfer Stopped-Flow Method for Analysing the Reactions of Aromatic Amine Cation Radicals,
Munetaka Oyama,
Chemistry Department Seminar, March, 2003, Loughborough University, U.K.
7. Electron Transfer Stopped-Flow Method for Analyzing the Reactions of Short-Lived Cation Radicals Generated in Acetonitrile,
Munetaka Oyama,
Department of Chemistry Seminar, July, 2003, Pusan University, Republic of Korea.
8. Electron Transfer Stopped-Flow Method for the Spectroscopic Detection and Reactions Analysis of Short-Lived Cation Radicals in Acetonitrile,
Munetaka Oyama,
Chemistry Department Seminar, July, 2003, Pohang University of Science & Technology, Republic of Korea.

その他の研究助成金

1. 平成12～13年度 三菱財団 自然科学研究助成,
超短寿命溶液内活性種として生成する有機イオンラジカルの新規分光解析法の開発.
2. 平成14年度 京都大学学術研究奨励金,
金ナノロッドの化学調製と界面配向制御.

海外派遣助成

1. 平成13年度 徳山科学技術振興財団 国際交流助成,
第38回国際純正及び応用化学会議出席,
平成13年6月29日から7月5日, ブリスベーン オーストラリア.
2. 平成13年度 日本学術振興会 特定国派遣研究者 英国A短期,
チャンネルフロー電解法による導電性有機ラジカル塩の構造成長過程の解析,
平成13年7月14日から8月14日, オックスフォード大学 英国.
3. 平成13年度 文部科学省 国際研究集会派遣研究員,
第200回米国電気化学会・第52回国際電気化学会2001合同大会出席,
平成13年9月1日から9月9日, サンフランシスコ 米国.
4. 平成13年度 文部科学省 国際研究集会派遣研究員,
電気化学2001出席,
平成13年9月14日から9月21日, ロフボロー 英国.
5. 平成14年度 文部科学省 国際研究集会派遣研究員,
第201回米国電気化学会出席,
平成14年5月11日から5月20日, フィラデルフィア 米国.
6. 平成14年度 文部科学省 国際研究集会派遣研究員,
第53回国際電気化学会出席,
平成14年9月14日から9月22日, デュッセルドルフ ドイツ.
7. 平成14年度 文部科学省 海外研究動向開発調査にかかる調査研究員,
ナノマテリアル電気化学に関する研究開発動向の調査,
平成15年3月3日から4月5日, オハイオ州立大学・オックスフォード大学・
ロフボロー大学 米国・英国.
8. 平成15年度 日本学術振興会 特定国派遣研究者 韓国短期,
電子移動反応で生成する有機イオンラジカル分光化学解析に関する共同研究,
平成15年7月22日から8月10日, 釜山国立大学・浦項工科大学 韓国.
9. 平成15年度 文部科学省 国際研究集会派遣研究員,
第54回国際電気化学会出席,
平成15年8月29日から9月8日, サンペドロ ブラジル.
10. 平成16年度 日本学術振興会 特定国派遣研究者 インド短期,
電子移動ストップフロー法の応用に関する共同研究. 生体関連物質の反応解析への展開,
平成16年9月, インド工科大学ルーキー校・ボンベイ校 インド. (予定)

招へい助成

1. 平成15年度 京都大学教育研究振興財団 第1号事業 外国人研究者招へい助成（短期），
中国 厦門大学化学科 Xi Chen 副教授の招へい，
極微量分析を可能にするための新しいゾルゲル型電気化学発光計測デバイスの開発に関する
共同研究，
平成15年8月12日から平成15年9月9日．
2. 平成15年度 日本学術振興会 外国人招へい研究者（短期）事業，
インド インド工科大学ルーキー校化学科 Rajendra N. Goyal 教授の招へい，
電子移動ストップフロー法の応用に関する共同研究．生体関連物質の反応解析への展開，
平成15年12月3日から平成16年1月21日．

研究成果の概要

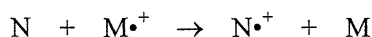
有機電極反応は、電極界面での電子授受により、カチオンラジカルやアニオンラジカルなどの不安定中間体を、酸化還元試剤が存在しないクリーンな条件下で生成できる大きな特長がある。そのため電解法は、不安定中間体の反応機構及び反応速度の解析に有効であり、得られる知見は反応制御や機能性物質の高選択性合成などにも応用できる。

しかし、有機イオンラジカルが関与する反応に関しては、その検出よりもむしろ合成収率を基に反応機構が議論される場合が多い。電解生成活性種の検出や同定、さらには溶液内電子移動反応や化学反応の解析は、現在非常に重要な研究課題であり、それを可能にする方法論の開発は現代解析化学に課せられた命題のひとつである。

本研究では、溶液内電子移動をトリガーとして反応を開始して分光計測を行うという新しい原理に基づいた電子移動ストップフロー分光分析法の開発を行った。これにより、溶液内短寿命活性種が関与する高速反応の解析法を確立させ、化学反応及び電子移動反応の解析を飛躍的に進展させることを目的として研究を進めた。

電子移動ストップフロー法

本研究で開発する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を電解生成して既知濃度の溶液を調製しておき、それを反応開始剤とする。具体的には、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、トリス (4-ブロモフェニル) アミンやトリス (2,4-ジブロモフェニル) アミンのカチオンラジカル ($M^{\bullet+}$) のアセトニトリル溶液を調製し、 $M^{\bullet+}$ に比べて酸化電位が負の化合物 (N) の溶液とストップフロー操作によって混合する。これにより、混合時に電位差によって次式の電子移動反応を拡散律速で定量的に進行させる。



そののち、二液混合・流通停止後、光学セルにおいては $N^{\bullet+}$ の吸収スペクトルや時間減衰の様子を観測・解析できる。

この方法を申請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と比較すると、電解や混合に必要なデッドタイムを最小限に抑えて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るという特徴がある。

これまでには、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。しかし、それらの場合には、酸化剤が後続反応に影響を及ぼすなどの理由で直接的な分光観測は難しく、複雑な反応機構を考慮して解析を行う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電子移動反応を短寿命種生成のトリガーとする。そのため、混合器内で電子移動反応は完了し、中性分子 (M) は生成するものの、短寿命種 ($N^{\bullet+}$) の分光検出や反応解析に影響を及ぼさない。さらには、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 ($N^{\bullet+}$) を生成できるほか、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 $N^{\bullet+}$ 対 N の比を正確に制御して反応機構を解析できる、などの特徴がある。

本研究では、短寿命カチオンラジカルの分光検出や反応解析に対して、電子移動ストップフロー法がどの程度有効かを示すために、以下に示す種々の反応系で測定・解析を行った。

1. 短寿命芳香族アミンカチオンラジカルの二量化反応解析

まず、電子移動ストップフロー法を用いて、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およびジフェニルアミンカチオンラジカルの吸収スペクトル測定と反応解析について検討した。その結果、どちらのカチオンラジカルも10ミリ秒程度で消失してしまうものの、その吸収スペクトル測定が本法の原理により可能であった。

また、その減衰過程を速度論的に解析した結果、カチオンラジカルの二量化反応がカチオンラジカル間の結合が律速段階となって進行する機構、および $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高速反応速度を精確に決定できた。さらに、この反応では中性分子は二量化反応速度には影響を及ぼさず、後続する二量体の酸化状態間の平衡にのみ影響を及ぼすことを明らかにした。

(*Electrochemistry Communications*, **2** (2000) 675-678.)

(*Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2*, (2001) 1287-1293.)

2. トリフェニルアミンカチオンラジカルの中性分子共存下での安定化状態

トリフェニルアミンカチオンラジカルの二量化反応に関しては60年代から多数の研究があるが、電子移動ストップフロー法を用い大過剰の中性分子共存下でカチオンラジカルを生成して吸収スペクトルを測定すると、カチオンラジカル単独とは全く異なった吸収スペクトルが得られることがわかった。この詳細に関して解析した結果、過剰の中性分子との相互作用によって一種の安定化状態が生成していることを明らかにした。

(*Electrochemical and Solid State Letters*, **5**, (2002) E1-E3.)

3. トリフェニルアミンカチオンラジカルの二量化反応に及ぼす塩基の影響

トリフェニルアミンカチオンラジカルの生成時に塩基が共存すると、サイクリックボルタンメトリーにおける電位電流応答には変化が見られないのに対して、電子移動ストップフロー法では、プロトン引き抜き反応によりカチオンラジカルが急速に減衰する様子が観測できた。このように、電気化学応答には現れない反応の存在が、電子移動ストップフロー法によって観測できることを明らかにした。

(*Electrochemistry Communications*, **4** (2002) 759-763.)

4. *m*-メチルジフェニルアミンカチオンラジカルの二量化による環化反応解析

ジフェニルアミンカチオンラジカルと比較して、*p*-メチルジフェニルアミンカチオンラジカルの反応性は明らかに低下するが、*m*-メチルジフェニルアミンカチオンラジカルの減衰反応はむしろ早く進行することを、電子移動ストップフロー測定により明らかにした。また、この反応過程を解析することにより、メチル基のメタ位への導入によって反応経路が変化し、環化を伴う二量化反応が進行することを明らかにした。

(*Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2*, (2002) 1335-1339.)

5. *m*-置換ジフェニルアミンカチオンラジカルの検出と反応機構

m-クロロジフェニルアミンカチオンラジカルの反応では、ジフェニルアミンカチオンラジカル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進行することを明らかにした。メトキシ基は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が、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が短寿命になるものと考えられる。

(*"Mechanistic and Synthetic Aspects of Organic and Biological Electrochemistry"*, (2003) 129 – 132.)

6. *N,N*-ジメチル-*p*-ブロモアニリンカチオンラジカル反応の二量化反応解析

N,N-ジメチル-*p*-ブロモアニリンカチオンラジカル反応では、ブロム基が脱離して二量体のベンジジンが生成する。この反応に関しては、中性分子が共存せずカチオンラジカルのみが生成する条件下では、ベンジジンダイカチオンの生成がカチオンラジカル減衰とともに明瞭に観測されるのに対し、大過剰の中性分子共存下では、中性分子が求核的にカチオンラジカルと反応して、ダイカチオンを経由せずにベンジジンカチオンラジカルが直接生成することがわかった。

(*Journal of the Electrochemical Society*, **149**, (2002) E12 – E17.)

7. *N,N*-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカル反応の二量化反応解析

N,N-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカル反応では、パラ位のメチル基のプロトンが脱離し二量体を生成することが知られている。電子移動ストップフロー法をこの反応解析に適用した結果、中性分子が共存しない条件下でカチオンラジカルのみを定量的に生成した場合にはカチオンラジカルが非常に安定に存在することがわかった。これに対して、中性分子が共存するとカチオンラジカル減衰が顕著になり、中性分子濃度の増加に伴って反応が加速される結果が得られた。このことから、中性分子が塩基として働き、カチオンラジカルからプロトンを引抜くことで二量化が進行する機構を明らかにできた。

(*Electrochemistry Communications*, **4** (2002) 110 – 114.)

(*Journal of Physical Chemistry A*, **106** (2002) 8103 – 8108.)

8. *N,N*-ジメチル-*p*-アニシジンカチオンラジカル反応の二量化反応解析

N,N-ジメチル-*p*-アニシジンカチオンラジカルは、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジンカチオンラジカルと同様に、中性分子との酸塩基反応で二量化することを反応機構解析から明らかにした。また、メトキシ基によるカチオンラジカル安定化に関しては、メチル基の場合との反応速度の違いとして明示できた。

(*Indian Journal of Chemistry A*, **42** (2003) 733 – 738.)

9. *o*-および *m*-トルイジンおよびアニシジンの分光検出

o-トルイジンカチオンラジカルに関して電子移動ストップフロー法による分光検出を試みた結果、パラ位で二量化したベンジジン誘導体の酸化状態の吸収スペクトルが観測できた。このことは、混合器内でカチオンラジカル二量化反応が急速に進行し完了することを示している。また、その他の *m*-トルイジンやアニシジンのカチオンラジカルに関しては明瞭な可視吸収スペクトルは測定できず、反応が二量化で停止しない複雑な後続反応を示唆する結果が得られた。

(*Electrochimica Acta*, in press.)

10. アミノピレンカチオンラジカルの重合初期過程の反応解析

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が、その反応初期過程を電子移動ストップフロー法によって解析した。その結果、中性分子が共存せずカチオンラジカルのみが生成する条件下では、カチオンラジカル間の二量化反応が進行するのに対して、中性分子が共存するとそれ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がわかった。

(*Electrochemistry Communications*, **3** (2001) 363-366.)

11. 9-フェニルカルバゾールカチオンラジカルの二量化反応解析

9-フェニルカルバゾールカチオンラジカルの二量化反応は、トリフェニルアミンカチオンラジカルに比べて極めて早く進行することを明らかにした。この二量化反応は、中性分子が関与する複雑な機構で進行し、中性分子濃度により観測される時間分解吸収スペクトルも大きく変化する。

(*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, in press.)

12. アントラセンカチオンラジカルの分光検出

電子移動ストップフロー法の適用限界を検討するために、アセトニトリル中で微量の水と反応し不安定であるアントラセンカチオンラジカルの、生成直後の時間分解吸収スペクトルを測定した。その結果、数ミリ秒で減衰するこのカチオンラジカルに対しても本法での可視吸収スペクトル測定は充分可能であり、本法の検出能が 1000V/s 以上程度的高速掃引ボルタンメトリー法に対応することを明らかにした。

(*Chemical Communications*, 2002, 604 – 605.)

13. 9-置換アントラセンカチオンラジカルの求核反応解析

アセトニトリル中での 9-置換アントラセンカチオンラジカルと水またはメタノールとの求核反応に関して、反応速度及び反応機構を明らかにした。特に、これらのアントラセン誘導体カチオンラジカルでは、置換基の種類によって反応速度が変化するだけでなく、反応機構にも変化がみられることがわかった。

(*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **558** (2003) 49 – 57.)

14. クロラニル誘導体アニオンラジカルのストップフロー生成と陽イオンとの錯形成反応

デカメチルフェロセンなどのフェロセン誘導体との電子移動反応を利用して、クロラニル誘導体アニオンラジカルを生成し、共存する陽イオンとの錯形成反応を解析した。特に、電気化学応答と溶液内での反応性の相関や、錯形成による還元電位の変化について明らかにした。

(*Journal of Electroanalytical Chemistry*, **523** (2002) 79 – 85.)

(*Electroanalysis*, **14** (2002) 1269 – 1274.)

以上が研究成果の概要である。このほかにも、ピレン誘導体カチオンラジカル、*N*-メチルアニリン誘導体カチオンラジカル、チオフェン誘導体カチオンラジカルなども対象として研究を行ったが、現時点では投稿中または研究が現在進行中であるため、結果の記述は割愛する。

次項に以下の論文を添付する。内容的に近いものをまとめて、前項の「研究成果の概要」中の記載順と一致させたため、年代順にはなっていない。また、印刷中の論文は本冊子では割愛した。

Electrochemistry Communications, **2** (2000) 675-678.

Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2, (2001) 1287 – 1293.

Electrochemical and Solid State Letters, **5**, (2002) E1 – E3.

Electrochemistry Communications, **4** (2002) 759 – 763.

Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2, (2002) 1335 – 1339.

“*Mechanistic and Synthetic Aspects of Organic and Biological Electrochemistry*”, (2003) 129 – 132.

Journal of the Electrochemical Society, **149**, (2002) E12 – E17.

Electrochemistry Communications, **4** (2002) 110 – 114.

Journal of Physical Chemistry A, **106** (2002) 8103 – 8108.

Indian Journal of Chemistry A, **42** (2003) 733 – 738.

Electrochemistry Communications, **3** (2001) 363-366.

Chemical Communications, 2002, 604 – 605.

Journal of Electroanalytical Chemistry, **558** (2003) 49 – 57.

Journal of Electroanalytical Chemistry, **523** (2002) 79 – 85.

Electroanalysis, **14** (2002) 1269 – 1274.

Review of Polarography, **49** (2003) 93 – 102.