

電 気 化 学 発 光

Electrochemiluminescence

木 原 哲 昭* 本 多 健 一*

Tetsuaki KIHARA and Kenichi HONDA

光電気化学の一対象として、電極反応による励起分子の生成が興味深い現象である。われわれは各種の芳香族炭化水素化合物を電解したときに発光の生ずることを観測し、これにより電気化学的に励起状態の生ずることを確めた。これはアノードで生成するカチオンラジカルとカソードで生成するアニオンラジカルの消滅反応に基づくもので一種の化学発光と考えることができる。よってこの現象は“電気化学発光 (ECL)”と呼ばれる。以下 ECL に関して多少文献を集めたので紹介する。

1. ま え が き

特殊な条件下で電解を行なうと、電極—溶液界面あるいはその付近の溶液中で発光現象が見られることは古くから知られている。これらについては Kuwana¹⁾ および Ivey²⁾ の総説がある。電解発光は大別すると次の三つに分類される。

- 電極表面に形成された半導体性被膜からの発光
- 電極反応で注入されたキャリアーの再結合に基づく発光 (再結合発光)
- 電極反応に伴う後続化学反応による発光 (電気化学発光)

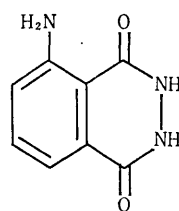
暗い場所で電解研磨を行なうと被膜の絶縁破壊に基づく発光が観察される³⁾。この発光は a の例である。アントラセン単結晶薄板の両面から各々電子とホールを注入すると、それらがアントラセン結晶中で再結合してケイ光を発する⁴⁾ (b の例)。アントラセン電極を介してホール注入側 (カソード) にはヨウ化カリウムとヨウ素との濃い混合液を用い、電子注入側 (アノード) にはアントラセンアニオンラジカルの THF (テトラヒドロフラン) 溶液を用いて、両端に 10~10,000 V を印加する。この発光は一重項励起子 (singlet exciton) に基づく青色光である。電解という特殊な条件下で起る再結合発光も一種の電解発光と考えられる。

c についてはさらに水溶液と非水溶液に分けられ、どちらの場合も後続化学反応によって励起状態が生成するのであるから一般的な電解発光と区別する意味で電気化学発光 (electrochemiluminescence; ECL) と呼ぶことにする。ルミノールをアルカリ性水溶液中で負に極すると発光が見られる⁵⁾。この現象は電解で生成した過酸化水素とルミノールとの化学発光に基づくものと考えられる。その後、Kuwana⁶⁾⁷⁾ はルミノールの電気化学発光に及ぼす酸素と白金酸化物の影響について詳細に検討している。

Shlyapintokh⁸⁾ は平滑白金電極で 0.6 N カセイソーダ

中でフルオレッセンを電解して化学発光を観察した。最近、非水溶液媒中の ECL について、相当議論がなされてきたので、以下重点的に述べる。

近年、脱酸素した非水溶液媒において白金電極を用いて芳香族炭化水素類を交流分極すると、溶液および電極がケイ光を発することは発見された⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。溶媒としては支持塩を溶解する必要があるため比較的誘電率の高い非水溶液媒であるアセトニトリル、ジメチルホルムアミド (DMF) が主に用いられ、また支持塩としては 4 級アンモニウム塩が多く使用されている。発光する芳香族炭化水素類は、アントラセン、ルブレン、パリレン、ピレン等である。発光は電極表面よりもむしろ陰極付近の溶液中で起こるのが特徴であり、発光を起こす化学種は主に励起一重項状態であると考えられる。なお酸素は ECL に対して消光作用をもつ。



ルミノール (I)

Chandross¹²⁾ は 9.10-ジクロロ-9.10-ジフェニルアントラセン (DPACl₂) をジカチオンの供給源とし、9.10-ジフェニルアントラセンアニオンラジカル (DPA⁻) と反応させて励起状態をつかった。この反応は次式であらわされる。



励起状態は 1 電子移行反応によってつくられる。一般に交流電解による ECL の発光化学種はカチオンラジカルとアニオンラジカルとの間の 1 電子移行反応によって生成する励起種である。この反応は消滅反応 (annihilation) と呼ばれ、次式であらわされる。



この反応は非常に速い不可逆な反応であるので拡散支配になると考えられる。励起状態には一重項と三重項があるが、最も簡単な場合、ECL は一重項に基づくケイ光である。当研究室で測定した 9.10-ジフェニルアントラセン (DPA) の ECL を図 1 に示す。これは DPA の一

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

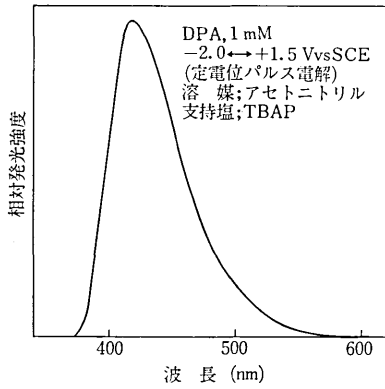


図1 9,10-ジフェニルアントラセンの ECL

重項に基づく。

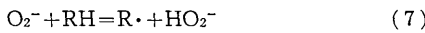
Kuwana¹³⁾らはアントラセンの ECL に及ぼす酸素の影響を三角波法を用いて詳細に検討している。彼らは反応中間体として、イオンラジカルよりもむしろ中性ラジカルを考えて議論している。電解酸化反応



で生成するラジカルが再結合する反応の他に、酸素が共存すると次の反応 (4), (5)

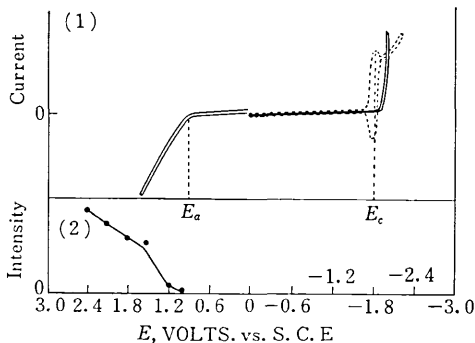


がおこり発光する。酸素、還元時の発光は次の反応 (6), (7)

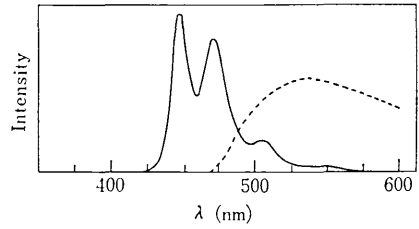


によって生成した R \cdot によるものと考えられる。R \cdot は (4), (5) の反応に従って化学発光する。しかし、これらの反応式のうち第 1 段階の反応 (3) が起こる条件については多少疑問が残る。

Santhanam と Bard¹⁴⁾は DPA $^-$ から電極への 1 電子移行過程による直接励起状態の生成について検討している。この反応は次式 (8) であらわされる。



(1) DPA を含むとき(点線), 含まないとき(実線)のサイクリックボルタモグラム
(2) ECL の相対発光強度
図2 DPA の電流電位曲線と ECL



実線はケイ光スペクトル, 点線は ECL
図3 ペリレンのケイ光と ECL

図2に DPA のサイクリックボルタモグラムとカソード電位 E_c に一定時間保ってからアノード電位 E_a に切換えたときの発光強度電位曲線を示す。ECL 強度は正電位 E_a の増加とともに増加している。(8) 式で励起状態が生成するのであれば発光強度は正電位 E_a に依存しないはずである。この実験から反応 (8) は起こらないものと推定される。Marcus¹⁵⁾はこの直接的励起状態の生成がありえないことを理論的に示した。

2. エキサイマー

Chandross¹⁶⁾はペリレンの ECL が光励起のケイ光より長波長領域にあることを見つけた。図3にペリレンの ECL スペクトルを示す。その長波長領域の ECL が幅広いことからエキサイマーに基づく発光であると解釈される。消滅反応の過程で直接エキサイマーが生成するものと考えられる。この反応は次式で表わされる。



一方、光励起の場合のエキサイマー生成は濃度消光¹⁷⁾に基づき、次式で表わせる。



ECL においても、濃度消光によるエキサイマー生成の可能性はありうる。

Parker¹⁸⁾らは DMF 中の 9, 10-ジメチルアントラセンの ECL について速度論的に検討した結果、その ECL にモノマーとエキサイマーの 2 つの励起状態があることを示した。

アントラセンの ECL スペクトルにもペリレンに似た長波長部分があり、これは始めエキサイマーと考えられていたが、現在、エネルギー移動で説明されている。これは後節で詳述する。

3. Feldberg プロット¹⁹⁾²⁰⁾

Feldberg は、ダブルポテンシャルステップを印加した場合の ECL の光強度と電流、時間、動力学的パラメータとの関係式を数値解析により導いた。図4は電流電位曲線とダブルポテンシャルステップの印加電圧の関係を示している。初め R 種を含む溶液中で電流、零の電位に設定する。時間 t_f の矩形波パルス陽極電位 E_f を印加し、次に時間 t_r の矩形波パルス陰極電位 E_r を印加する。第 1 のステップで、R が R $^+$ に酸化され電極表面

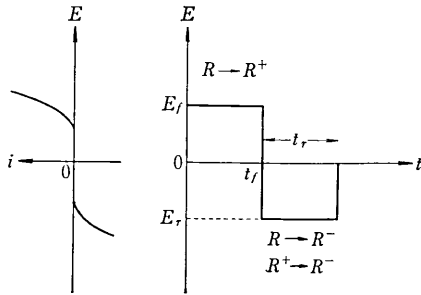
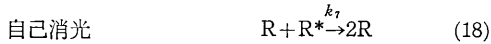
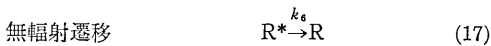
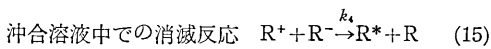
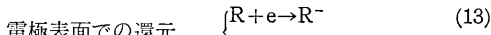
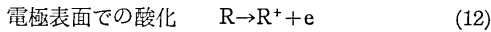


図4 電流電位曲線とダブルポテンシャル印加電圧

の R 濃度が零になり、第2のステップで R と R⁺ が R⁻ にまで還元されて R と R⁺ の電極表面濃度が零になる。第2のステップでは同時に消滅反応が起こり、ECL が光電子増倍管に検知される。各ポテンシャルステップで起こる過程は次式であらわされる。



消滅反応 (15) 式で生成する励起状態が一重項¹R* だけのとき、拡散支配の条件下で次の関係式が成立する。

$$\log w_a = -1.45 (t_r/t_f)^{1/2} + 0.71 \quad (19)$$

ただし、 w_a は光強度 I 、量子収率 ϕ に関係しており、次式で表わされる。

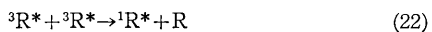
$$w_a = \frac{I t_f^{1/2}}{\phi C_R D^{1/2} A} = \frac{IF}{\pi^{1/2} \phi i_f} \quad (20)$$

I は一重項放射速度 (光子のモル数/秒)、 C_R は R の沖合濃度、 D は拡散定数、 A は電極面積、 F はファラデー定数、 i_f は時刻 t_f での電流である。ここで量子収率 ϕ は次式で定義される。

$$\phi = \frac{k_5}{k_5 + k_6 C_x + k_7 C_R} \quad (21)$$

C_x は消光剤の濃度である。(19) 式に従って $(t_r/t_f)^{1/2}$ に対して $\log w_a$ をプロットすると図5のようになる。 $k_4 t_f C_R$ が増すにつれて勾配が大きくなり、 $k_4 t_f C_R \geq 10^3$ で勾配が -1.45 になることが確かめられる。(19) 式はエキサイマー生成の場合にも成立する。

一方、消滅反応 (15) 式で、三重項³R* が生成し、すぐに三重項-三重項消滅反応 (22)



によって一重項が成立する場合にも、(19) 式に良く似た式 (23) が成立する。

$$\log w_b = -2.09 (t_r/t_f)^{1/2} - \log \beta + 1.45 \quad (23)$$

$\log w$ を $(t_r/t_f)^{1/2}$ に対してプロットすれば、その勾配

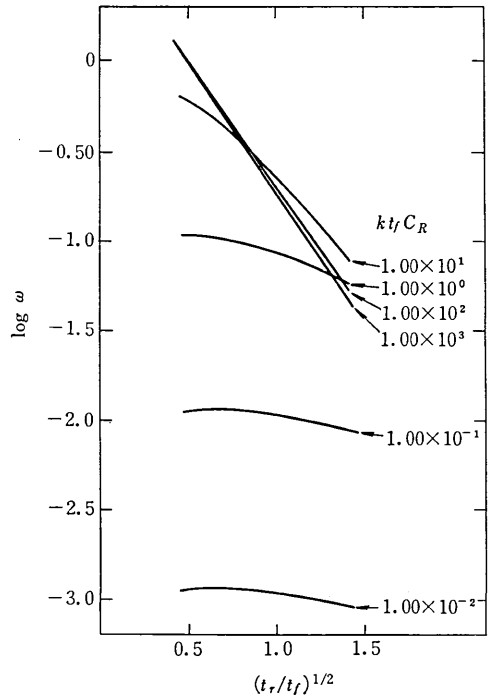


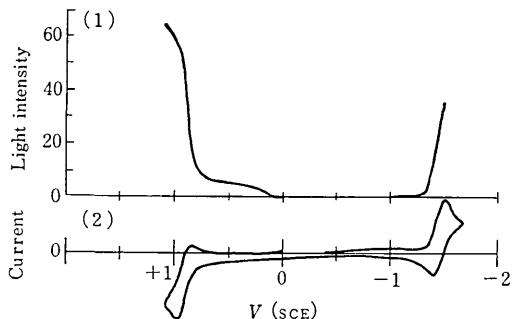
図5 ECL の強度と時間の関係

から三重項-三重項消滅反応の有無を知ることができる。実際上は光電子増倍管の出力 P が I に比例するから、 $\log P t_f^{1/2}$ を $(t_r/t_f)^{1/2}$ に対してプロットすれば良い。ECL は多くの場合、最終的には一重項によるものであるから、三重項を経由するかどうかを知るための一つの情報として、この式が重要になってくる。

4. 前消滅反応

カチオン・アニオン消滅反応の起こりえない低い印加電圧で ECL がみられる場合に、この現象を前消滅反応 (pre-annihilation) と定義する²¹⁾。

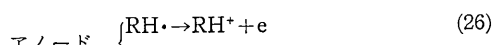
DMF 溶媒中のルブレンのサイクリックボルタモグラムと ECL 強度を図6に示す²²⁾。安定なアニオン・カチオンの生成電位は各々 -1.37 V, $+0.95$ V vs SCE である。光強度は -1.6 V からいろいろな正電位に、+



(1) ECL 強度
(2) サイクリックボルタメトリ-溶媒, DMF
図6 ルブレンの電流電位曲線と ECL

1.0V からいろいろな負電位にステップさせた場合の両方を示す。陽極側で +0.95V より負の電位で発光がみられる。これは前消滅反応の 1 例である。

Zweig²²⁾, Marbin²³⁾らはルブレン, DPA の前消滅反応に基づく ECL の解釈に対して, アニオン分解物を含む次式を与えた。



カソード過程で生成する R^- にプロトン付加が起こり $RH \cdot$ が生成する。次いで, $RH \cdot$ がアノード過程で RH^+ に酸化され, これが R^- に対してアクセプターとして働らく。

Bard¹⁴⁾は DPA の ECL を説明するために, R^- に対するアクセプターとして R^+ 以外に ClO_4^- , Br_2 , $Hg(II)$ を考慮した。Hercules²⁴⁾もベンズニトリル中でカチオンラジカルをアニオン以外のドナーを用いて還元しても化学発光が起こることを確かめている。彼らはドナーとして DMF, 水, *n*-ブチルアミン, トリエチルアミンを用いた。Shioda²⁵⁾はアセトニトリル溶媒中において DPA^+ に対するドナーとして DPA^- , CH_3COOK , CH_3ONa を選び, 化学発光を観察しそのスペクトルをとった。

カチオンラジカルに対して任意のドナー, アニオンラジカルに対して任意のアクセプターがあれば前消滅反応による ECL が起こると考えられる。一般に前消滅反応は次式 (28), (29) であらわされる。

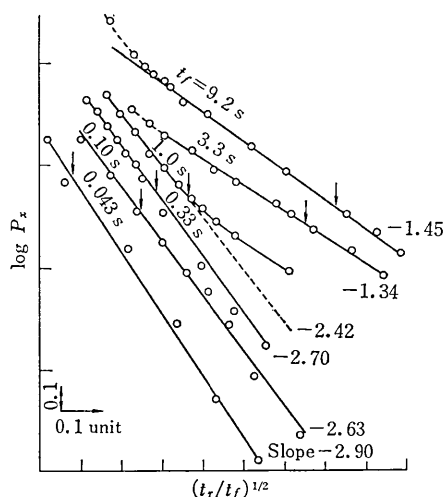


D, A はおのおのドナー, アクセプターをあらわす。

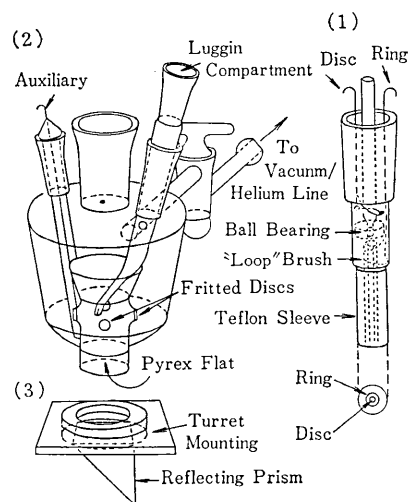
5. 三重項

Zweig²²⁾²⁶⁾らはフェナンスレンがケイ光と異なる緑色の前消滅反応による ECL を示し, これが三重項消光剤で消光されることから, 反応の途中に三重項が生成すると考えた。Sano²⁷⁾らはピレン溶液の直流電解で赤色の ECL を観察し, そのスペクトルからピレンの ECL が三重項に帰属すると考えている。

カチオン・アニオン消滅反応によって励起一重項と三重項のどちらかが生成するはずであるが一重項放射が観察される多くの場合には三重項一重項消滅反応が起こっている可能性がある。これを調べるには先に述べた Feldberg プロットによればよい。ルブレンの ECL は一重項放射であり, 三重項を経由するかどうか不明であったが, Hercules²⁸⁾は Feldberg プロットにより発光-時間曲線を解析して三重項消光を確かめた。O₂, ルブレン自身が三重項消光剤になると考えられる。その Feldberg プロットを図 7 に示す, $t_f < 1 \text{ sec}$. のときに三重項消光がきいているが, 拡散の問題が起こる領域では大きな効



Px: 光電子増倍管の出力
図 7 ルブレンのECL-時間曲線



(1) 電極 (2) セル (3) 補助光学系
図 8 回転リングディスク電極装置

果があらわれない。

Bard²⁹⁾は回転リングディスク電極を用いて ECL を研究している。その装置を図 8 に示す。この電極では簡単に定常状態が得られ, 非ファラディックな効果が無視できるので交流分極法よりも便利である。N, N, N', N'-テトラメチル-*p*-フェニレンジアミン (TMPD) を含むピレン (Py) 溶液を電解すると ECL が観察される。TMPD が酸化されて $TMPD^+$ になり, これが Py^- に対してアクセプターとして働らく。リングとディスクの間の電位差が 2.1V であるのに 3.09eV (400 mμ) のスペクトルが測定された。回転リングディスク定電位法によれば直接一重項の生成はエネルギー的に不可能であることがわかる。

芳香族アニオン A^- とドナー D^+ との間の電子移行反応で遊離されるエネルギーはアセトニトリル中の A^-/A

と D/D^+ 系の半波電位を使って次式から計算できる³⁰⁾.

$$-\Delta H(A^-+D^+) = E(D/D^+) - E(A^-/A) - T\Delta S + \Delta\Delta H(sol) \quad (30)$$

エントロピー項は約 $T\Delta S = 0.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ であり, 溶媒和エンタルピー項は Born の式から $\Delta\Delta H(sol) = 0.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ と求まる. $-\Delta H(A^-+D^+)$ が一重項のエネルギーより大きければエネルギー充分 (energy sufficient), 小さければエネルギー不足 (energy deficient) と定義する.

Faulkner³¹⁾らはエネルギー不足系の ECL に及ぼす三重項消光について検討し, 光放射に対して臨界エンタルピーがあることを確かめた. たとえば電気化学的, 化学的に不活性な三重項消光剤であるトランススチルベン(TS)存在下で, DPA^- と 10-メチルフェノチアジン (MP) カチオン, およびフルオランテン (FLU) アニオンと MP^+ の場合の ECL の励起種を調べたところ, 前者は DPA^* であり, 後者は TS^* と予想された. TS^* は無輻射遷移をするので後者では ECL がみられない. 表 1 にこれらの化合物の半波電位と励起状態の準位を示す. 消滅反応のエンタルピーは発光種の最低三重項に関するものと考えられる.

表 1 半波電位とエネルギー準位

化合物 R	E_p (R/R ⁺)	$-E_p$ (R/R ⁻)	$E(^1R^*)$ eV	$E(^3R^*)$ eV
trans-Stilbene	NO	2.11	3.8	2.0
Fluoranthene	NO	1.70	3.0	2.3
9, 10-DPA	1.3	1.86	3.0	1.8
10-MP	0.90	NR	3.4	2.4

NO: 酸化されない, NR: 還元されない.
 E_p : ピーク電位 (V vo SCE)

また, 彼らは ELU: と MP^+ の系について, TS の cis-trans 異性化反応を利用して電子移行反応の三重項収率³²⁾を求めた. ガスクロマトグラフィを用いて TS の cis 体と trans 体の比から三重項収率が 0.7% であることを決定した.

6. エネルギー移動

アントラセンの ECL スペクトルを図 9 に示す. これにはケイ光と長波長領域の発光がみられる. Bard³³⁾らは

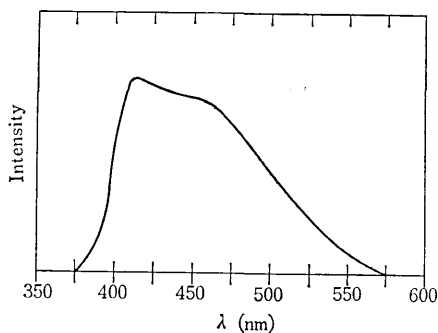
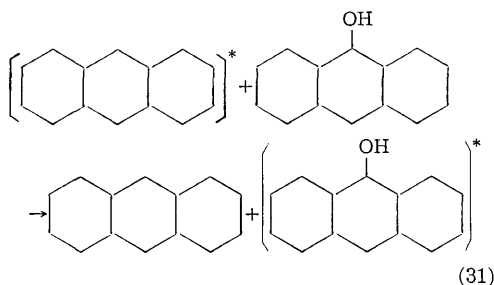


図 9 アントラセンの ECL スペクトル
 溶媒: DMF, 支持塩: TBAP

長波長側の発光はエキサイマーではないと考えた. 陽極で生成するアントラセンカチオンが分解しアントラノールになり, これにエネルギー移動が起こると解釈した. これを次式で示す.



Hercules³⁴⁾らも高感度分光器を用いて, アントラセンの ECL スペクトルを測定し, そのスペクトルにみられる長波長部分の説明として種々のカチオン分解物を含む混合消滅反応 (mixed annihilation) を示唆した. 彼らは ECL と同じ条件で電解し, 種々の生成物を分析確認している. この後続化学反応の過程が系を複雑にしている.

ペリレンの ECL について溶媒依存性³⁵⁾が調べられた. アセトニトリル, ベンゾニトリル溶媒中の ECL を図 10, 11 に示す. アセトニトリル中でみられる ECL の長波長部分がベンゾニトリル中で消失している. エキサイマースペクトルは溶媒に無関係であるからアセトニトリル

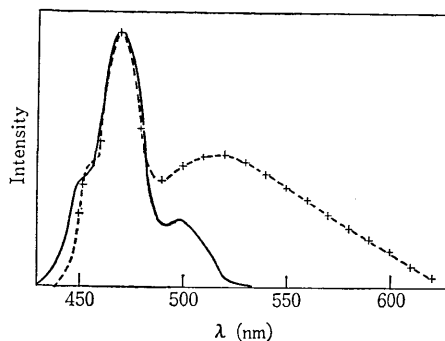


図 10 アセトニトリル中のペリレンのケイ光と ECL
 実線: ケイ光 ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$), 点線: ECL ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$)
 電解条件はアニオンからカチオンの生成するパルス電解

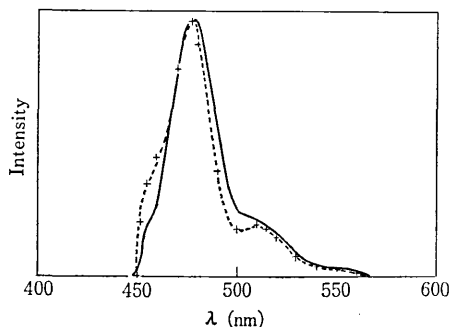


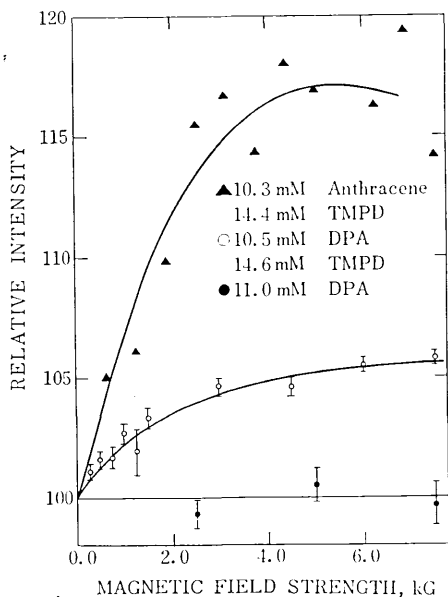
図 11 ベンゾニトリル中のペリレンのケイ光と ECL
 実線: ケイ光 (10^{-3} mol/l), 点線: ECL (10^{-3} mol/l)
 電解条件はアニオンからカチオンの生成するパルス電解

ル中のペリレンの ECL はエネルギー移動に基づくものと考えられる。ベンズニトリルは電気化学の研究で常用される溶媒ではないので溶媒の基礎的な物性をもう少し検討する必要がある。

7. 置換基効果, 磁場効果

Zweig³⁶⁾は ECL に及ぼす置換基効果を定性的に説明している。電子供与基はカチオンを安定化させるが、逆にアニオンを不安定化させる傾向をもつ。置換基によって化合物のエネルギー準位が変わるのでスペクトルの位置に置換基効果が現われてくる。エネルギー準位は反応性にも関係してくるので ECL の量子収率などに置換基効果があらわれるはずである。しかし、置換基効果について速度論的な研究はあまり行なわれていない。

Bard^{37,52)}らは ECL に及ぼす磁場効果を研究した。磁場に対する ECL 強度を図 12 に示す。TMPD⁺ と DPA⁻:



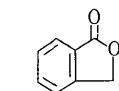
支持塩: TBAP (0.2 mol/l)
図 12 ECL に及ぼす磁場効果

との反応に基づく ECL 強度は磁場 (0~7 kG) が強くなるにつれて大きくなる。DPA⁻ と DPA⁺ の消滅反応に基づく ECL には磁場効果がみられない。前者の場合には途中で、常磁性種が含まれていると考えられる。TMPD-DPA 系のようなエネルギー不足な系では、反応の途中で三重項が生成すると考えられる。

8. 複素環式化合物及び金属錯体の ECL

酸素, 窒素, イオウを含むいくつかの複素環式化合物及び金属錯体についても ECL が報告されている。

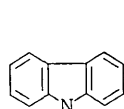
Chandross³⁸⁾ らは *N*-フェニルカルバゾールのラジカルアニオンを酸化するときみられる ECL をリン光に帰属した。Zweig³⁹⁾⁻⁴²⁾ らはイソベンゾフラン(II) とイ



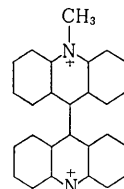
イソベンゾフラン
(II)



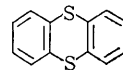
イソインドール
(III)



カルバゾール
(IV)



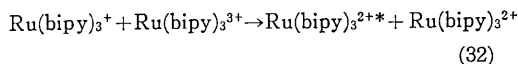
ルシゲニン
(V)



チアンスレン
(VI)

ソインドール(III)のアリル置換体の酸化還元電位, ECL スペクトル, イオンラジカルの安定性および三重項中間体について議論している。Santhanam⁴³⁾はカルバゾール(IV)の ECL に及ぼす支持塩の影響について研究している。Hercules⁴⁴⁾, Tamamushi⁴⁵⁾らはルシゲニンの ECL を研究している。Bard⁴⁶⁾らはチアンスレン(VI)の ECL について報告している。

金属錯体の ECL の例として、ルテニウム(II)錯体⁴⁷⁾, [Ru(bipy)₃Cl₂] が唯一であり、この錯体の ECL はそのケイ光スペクトルと一致する。反応は次式であらわされる。



9. ECL の効率

ECL の効率は生成するアニオンとカチオンのモル数に対する光子のモル数で定義される。ECL 効率を求めるには交流電解のように非フェラディックな電流が入る電解法は使えない。したがって、2 電極を用いる定電流法か定電位法にたよらざるを得ない。

最近、Bard らが回転リングディスク法にアクチノメトリーを適用して ECL の発光効率 Φ_{ecl} を求めた。それは次式で定義される⁴⁸⁾。

$$\Phi_{\text{ecl}} = nFI/id \quad (33)$$

I は光強度, id はディスク電流である。彼らが求めた結果を表 2⁴⁹⁾にまとめる。DPA⁻-DPA⁺ 系の場合、0.1% という数値は、1,000 回の消滅反応のうち励起種が 1 個生成するという物理的意味をもつ。

今後、ECL の効率が種々の方法で測定されることが期待される。

10. む す び

筆者らの研究室では励起分子の関与する電極反応すなわち光電極反応の研究を数年来おこなってきたが、本解

表2 ECL の効率

系	ϕ_{ECL}
DPA ⁻ -DPA ⁺	$<1 \times 10^{-3}$
DPA ⁻ -TMPD ⁺	5×10^{-5}
Rub ⁻ -Rub ⁺	$\sim 7 \times 10^{-5}$
Py ⁻ -Py ⁺	1×10^{-6}
Py ⁻ -TMPD ⁺	7×10^{-6}

DPA: 9, 10-diphenylanthracene

TMPD: tetramethyl-p-phenylenediamine

Rub: rublene

Py: Pyrene

説で述べた電気化学発光は電極反応の結果励起分子が生
成する場合であり、この励起種の失活過程で発光する。

このような現象も、光電気化学の興味ある一分野と考
える。

通常物質の電子励起は電磁波の吸収によっておこな
われるのが大部分であり、したがって螢光の発光もこう
した場合には限られる。化学反応にもとづく発光、すな
わち化学発光については始めに記したが、発光のコント
ロールが困難である。電気化学発光は電位、電流によ
って容易に制御できるから将来の応用としてディスプレ
ーへの利用も考えられるであろう。現状では発光強度
も極めて弱く、実用性からは程遠いが近年ようやく活
発化して来た研究領域であり、今後の発展が期待され
る。

(1972年7月24日受理)

参 考 文 献

- 1) T. Kuwana, "Electroanalytical Chemistry", vol. 1, ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, (1966)
- 2) H. F. Ivey, J. Electrochem. Soc., **108**, 590 (1961)
- 3) Krieg und Lange, Naturwiss., **39**, 208 (1952)
- 4) W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett., **14**, 229 (1965)
- 5) N. Harvey, J. Phys. Chem., **33**, 1456 (1929)
- 6) T. Kuwana, B. Espin and E. T. Seo, J. Phys. Chem., **67**, 2243 (1963)
- 7) T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., **6**, 164 (1963)
- 8) V. Ya. Shlyapintokh, et. al., Zh. Fiz. Khim., **37**, 2374 (1964)
- 9) D. M. Hercules, Science, **145**, 808 (1964)
- 10) R. E. Visco and E. A. Chandross, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5350 (1964)
- 11) E. A. Chandross and R. E. Visco, U.S. 3, 319, 132 (1964)
- 12) E. A. Chandross and F. I. Sonntag, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3179 (1964)
- 13) J. M. Bader and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., **10**, 104 (1965)
- 14) K. S. Santhanam and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **87**, 139 (1965)
- 15) R. E. Marcus, J. Chem. Phys., **43**, 2654 (1965)
- 16) E. A. Chandross, J. W. Longworth and R. E. Visco, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3259 (1965)
- 17) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", p. 301, Wiley-Interscience, London, (1970)
- 18) C. A. Parker and G. D. Short, Trans. Faraday Soc., **63**, 2618 (1967)
- 19) S. W. Feldberg, J. Am. Chem. Soc., **88**, 390 (1966)
- 20) S. W. Feldberg, J. Phys. Chem., **70**, 3928 (1966)
- 21) D. L. Maricle and A. Maurer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 188 (1967)
- 22) D. L. Maricle, A. Zweig, A. H. Maurer and J. S. Brinen, Electrochim. Acta, **13**, 1209 (1968)
- 23) M. D. Malbin and H. B. Mark, Jr., J. Phys. Chem., **73**, 2992 (1969)
- 24) D. M. Hercules, R. C. Lansbury and D. K. Rae, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4578 (1966)
- 25) R. E. Sioda, J. Phys. Chem., **72**, 2322 (1968)
- 26) A. Zweig, D. L. Maricle, J. S. Brinen and A. H. Maurer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 473 (1967)
- 27) M. Sano and F. Egusa, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1490 (1968)
- 28) J. Chang, D. M. Hercules and D. K. Roe, Electrochimica Acta, **13**, 1197 (1968)
- 29) J. T. Maloy, K. B. Prater and A. J. Bard, J. Phys. Chem., **72**, 4348 (1968)
- 30) A. Weller and K. Zachariasse, J. Chem. Phys., **46**, 4984 (1967)
- 31) D. J. Freed and L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2097 (1971)
- 32) D. J. Freed and L. R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., **93**, 3565 (1971)
- 33) L. R. Faulkner and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6284 (1968)
- 34) T. C. Werer, J. Chang and D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc., **92**, 763 (1970)
- 35) T. C. Werer, J. Chang and D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5560 (1970)
- 36) A. Zweig, A. H. Maurer and B. G. Roberts, J. Org. Chem., **32**, 1322 (1967)
- 37) L. R. Faulkner and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **91**, 209 (1969)
- 38) E. A. Chandross and F. I. Sonntag, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1089 (1966)
- 39) A. Zweig, G. Metzler, A. H. Maurer and B. G. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2864 (1966)
- 40) A. Zweig, G. Metzler, A. H. Maurer and B. G. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4091 (1967)
- 41) A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Maricle and A. H. Maurer, Chem. Commun., 106 (1967)
- 42) A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Maricle and A. H. Maurer, J. Am. Chem. Soc., **90**, 261 (1968)
- 43) K. S. V. Santhanam, R. N. O'Brien and A. D. Kirk, Can. J. Chem., **47**, 1355 (1969)
- 44) K. D. Legg and D. M. Hercules, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1902 (1969)
- 45) B. Tamamushi and H. Akiyama, Trans. Faraday Soc., **35**, 491 (1969)
- 46) C. P. Keszthelyi, H. Tachikawa and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1522 (1972)
- 47) N. E. Tokel and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2862 (1972)
- 48) J. T. Maloy, K. B. Prater and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5959 (1971)
- 49) J. T. Maloy and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5968 (1971)
- 50) K. Mori, N. Yamamoto, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2661 (1971)
- 51) T. Matsumoto, M. Sato, S. Hirayama and S. Uemura, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1450 (1971)
- 52) B. Fleet, G. F. Kirkbright and C. J. Pickford, J. Electroanal. Chem., **30**, 115 (1971)
- 53) L. R. Faulkner, H. Tachikawa and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **94**, 691 (1972)