

水溶性ポルフィリン鉄錯体の溶存種の同定 — [Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphine] iron イオンの場合 —

有福 文博*

(平成 18 年 11 月 30 日受理)

Identification of the Solution Species of a Water-soluble Iron Porphyrin Complex — [Tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphine] iron Ion —

Fumihiko ARIFUKU*

(Received November 30, 2006)

Abstract

Iron porphyrin complexes are regarded as model compounds for studying the redox properties in the respiratory-electron-transfer chain in which iron porphyrins act as the reaction sites. As a model compound, [tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphine] iron (Fe-TMPyP), which has positive charge on the periphery of the porphyrin ring in an aqueous solution, was chosen. The equilibria among the species of Fe(III/II)-TMPyP in an aqueous solution and the redox reactions of their central metals were investigated by UV/Vis spectroscopy and electrochemical methods. It has been found that two acid-dissociation equilibria involve three monomeric species of Fe(III)-TMPyP and two additional different species, probably dimeric ones, in the Fe(III)-TMPyP solution at relatively high concentration. An equilibrium between two species of Fe(II)-TMPyP, which have different axial ligands, were also found. The axial-ligand replacement of the Fe(III)-TMPyP ion by cyanide ion and the redox reactions of Fe(III/II)-TMPyP, which are ligated with cyanide ions, were investigated in alkaline aqueous solutions. The heterogeneous electron transfer rate constant values depend on the sum of the softness character of axial ligands.

1. はじめに

ヘモグロビンやミオグロビンは、グロビン部分のイミダゾールの窒素がヘムの第五配位座に配位して、疎水性の部分に囲まれている第六配位座は酸素分子が配位・脱離することによ

り、それらの酸素運搬や貯蔵の機能を発揮している。また、シトクロムCのような電子伝達系を構成するタンパク質やシトクロムP-450のようなオキシゲナーゼとして作用するタンパク質の活性中心もヘムであり、それら軸配位の状況により中心鉄の多様な酸化還元作用が発現し、

* 福岡大学理学部化学教室, 〒 814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1
Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

タンパク質の生理活性機能発現の活性中心となる^{1,2)}。これら生物活性の機能を解明するためには、グロビン蛋白質の役割も明らかにする必要があるが、活性中心のFe(II)ポルフィリンの特性を調べることが、生体内の反応を理解する上で重要である。

ヘム本体のような水溶性ポルフィリンの研究は、19世紀末から天然に存在するhematoporphyrin IX, coproporphyrin, uroporphyrinなどを結晶化することから始まった。これら天然に得られるポルフィリン類は、ピロール環のβ位に置換基を有しているが、1960年代に入ると、それらと異なるタイプの新しい水溶性ポルフィリンがポルフィン環のメソ位に水溶性基、例えばsulfonatophenyl基, carboxyphenyl基, N-methyl-4-pyridyl基, 4-N,N,N-trimethylanilinium基等を置換して合成された。それらは生化学反応の研究に対するモデル物質として多くの化学者や生化学者の興味を引いてきて¹⁾いて、例えば錯体の反応機構^{3,4)}、イオン種の特定化⁵⁻⁹⁾、軸配位子の置換¹⁰⁻¹³⁾、酸化還元反応のメカニズム^{14,15)}など広範囲の研究、および、それらの持つ水溶液中における溶存酸素¹⁶⁻²¹⁾や有機塩素化合物²²⁾の還元などに対する触媒能のような機能の発現の研究が数多く行われてきた。

そこで本稿の主旨は、水溶性ポルフィリン鉄錯体として広いpH領域に渡って安定で、かつ相対的に高い溶解性を持つ[tetrakis(1-methyl-4-pyridino)porphine] iron(III) (以後、Fe(III)-TMPyPと略す)を水溶性ポルフィリンの典型例として選び、水溶液中におけるFe(III)ポルフィリン錯体の溶存状態(イオン種)を明らかにすると同時に、還元されて生成したFe(II)ポルフィリン錯体の溶存状態をも明らかにすることである。これら解明の過程ではFe(III)ポルフィリン錯体の溶存種とその1電子還元されて生成したFe(II)ポルフィリン錯体のイオン種間の電極反応の検討が大きく寄与した。

さらに、鉄ポルフィリン錯体の軸配位子をシアン化物イオンで置換したイオン種の溶存状態およびそれらの電極反応から酸化還元反応の速度に及ぼす軸配位子の効果も議論した。

2. 水溶液中におけるFe(III)-TMPyPイオンの分光光度法および電気化学的検討

2.1 分光光度法

典型的ないくつかのpHの水溶液中におけるFe(III)-TMPyPの近紫外-可視スペクトルをFig. 1に示した。pH 10以上ではスペクトル強度が徐々に減少したので、スペクトルの測定は、それぞれの試料溶液の調製後30分以内に行った。Fig. 1のスペクトルa, c, eに相当する三種の異なるイオン種が、溶液のpHの上昇に従って順に観測され、それらの種間には各々二つの等吸収点の存在が認められた。ここでスペクトルeは、このような高pH溶液中で試料溶液が調製されてから48時間後のスペクトルe'に変化した。このことは、このような強いアルカリ性溶液中では、このイオン種の一部が試料溶液調製後の時間の経過に伴って他の形態の種に分解または変化することを示唆する。

これら三種の溶存種間の平衡を調べるために分光光度法によるpH滴定を行った(Fig. 2)。この結果は、pH滴定曲線に二つの変曲点の存在を示している、pH 4-8に種aとcおよびpH 11-13に種cとeの間にプロトンの移動を伴う平衡の存

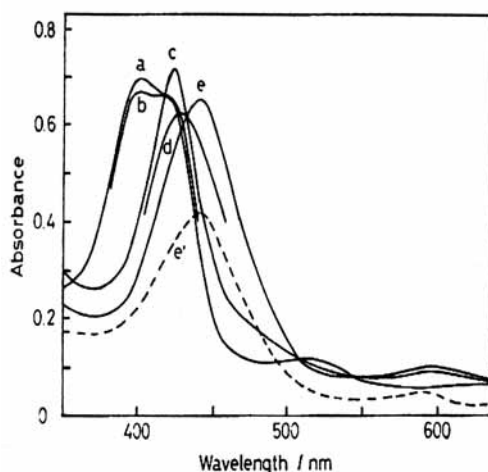


Fig. 1 Absorption spectra of Fe(III)-TMPyP aqueous solution at various pH. Concentration: $7.06 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; pH of solutions : a 1.4, b 4.2, c 7.6, d 11.9, e 13.1, e' 13.1 after 48h; light pass length: 10 mm.

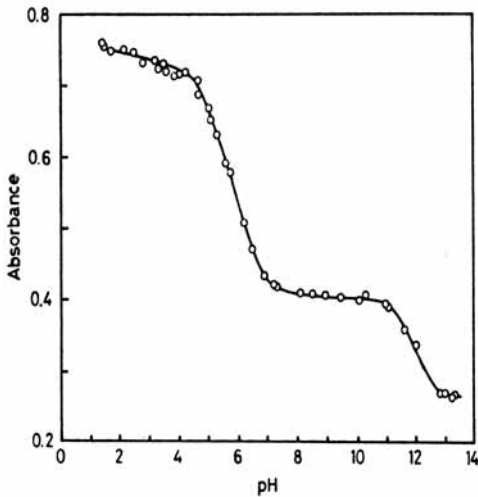


Fig. 2 Spectrophotometric pH titration curve of Fe(III)-TMPyP solution. Concentration: $7.08 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; λ : 403 nm.

在を示唆している。また各々の領域において錯体が $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下の濃度において Beer の法則を適用したところ良い直線関係を示し、ダイマー種の存在を示す証拠は認められなかった。従って酸性溶液中のイオン種 a は Pasternack ら⁹⁾ や Forshey と Kuwana²³⁾ により提案されていた monoaquamonomer か diaquamonomer と考えられる。

これら二つの変曲点を挟む三つの pH 領域に存在するイオン種 a と c 間および種 c と e 間の平衡を仮定して pH 滴定のデータから種間における移動プロトン数 (n) と平衡定数 (K_a) を算出した (Table 1)。この結果からも、これらの平衡は

Table 1 The number of transferred protons (n) and the equilibrium constant (K_a) obtained from pH titration curves

pH	λ nm	$M \rightleftharpoons M'$		$2M \rightleftharpoons D$	
		n	pK_a	n	pK_a
4-8	403	0.9	5.1	1.4	2.9
	424	0.9	5.3	1.2	2.2
	596	1.0	5.9	1.8	5.5
10-14	424	1.0	11.4	1.5	16.6
	440	1.1	13.2	1.6	13.9

M: Monomer, M': Monomer', D: Dimer

異なるモノマー種間において一プロトン移動から成る反応であることを示している。従って、ここで種 c と種 e は、各々 $[\text{Fe(III)-TMPyP(H}_2\text{O)}-(\text{OH})]^{4+}$ と $[\text{Fe(III)-TMPyP(OH)}_2]^{3+}$ と推定される。

2. 2 電気化学的測定

分光光度法で推定した種の、広い pH 領域に渡る水溶液中の電極反応の挙動から、それぞれの溶存種間の電気化学的相関関係を検討した。Fig. 3 は、得られたサイクリックボルタモグラム (CV) の典型的な例を示す。Fig. 4 は、それぞれの還元ピーク電位 ($(E_p)_R$) を溶液の pH に対してプロットした結果を示す。モノマーの還元電極反応 (A) は、pH 5.5 以下では pH に依存しない 1 電子移動のみのもので、pH 5.5 以上で 1 電子と 1 プロトンの両方の付加反応であることを示している。ピーク B は、溶液が高 pH になるに従ってダイマー種²³⁾ が生成することを示唆する。そして、pH 9 の付近を境にして、二つのダイマー種

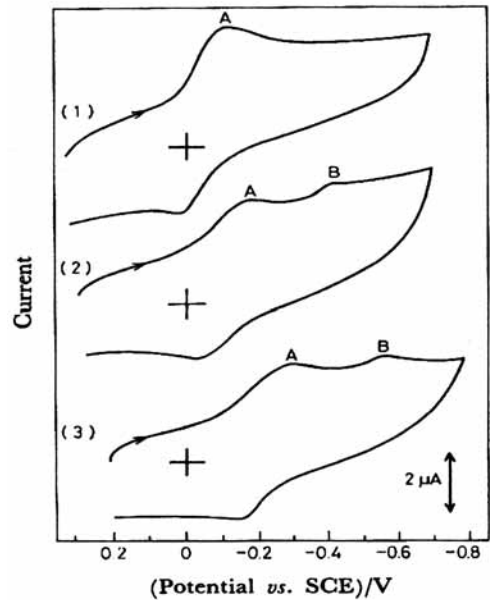


Fig. 3 Cyclic voltammograms of Fe(III)-TMPyP solution. Concentration: $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; scan rate: 0.1 Vs^{-1} ; pH: (1) 4.6, (2) 6.5, (3) 9.4.

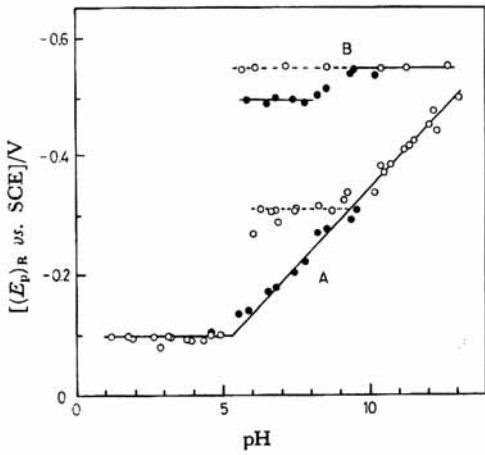


Fig. 4 Plot of $(E_p)_R$ vs. pH for Fe(III)-TMPyP solution.
 ○ : In non-buffered solution,
 ● : in buffered solution.
 Others are the same as in Fig. 3.

の間にもプロトンの移動を伴う平衡が存在することを示唆する。これら三価鉄のダイマー種は、還元された後、再酸化されるときに二価鉄のダイマー種の酸化に相当する電流が観測されなかったこと、および、その後の多重電位掃引においてダイマーの還元波の出現が観測されなかったことから、それぞれ異なるモノマー種に開裂された後、電極近傍にはモノマー種としてのみ存在し、電位掃引を繰り返す時間の間にはダイマー種の再生は起こらないと推定される。

2. 3 分光電気化学的手法

Fe(II)-TMPyP の溶存種の同定は、光透過性薄層電極 (OTTLE, Fig. 5) により三価鉄ポルフィリンの電解還元後生成したイオン種のスペクトルを測定し、すでに推定した Fe(III)-TMPyP のイオン種と対比させて行った。Fig. 6 は、それぞれのスペクトルの Soret 帯のピーク波長を溶液の pH に対してプロットしたものである。この結果は、pH 11 付近を境に二つの二価鉄ポルフィリンのイオン種が存在することを示している。pH 11 より低い溶液中の二価鉄のイオン種の Soret 帯のピーク波長で pH 滴定を行った結果 (Fig. 7), 二つのイオン種の間には 1 プロトン移動の平衡の存在が認められた。

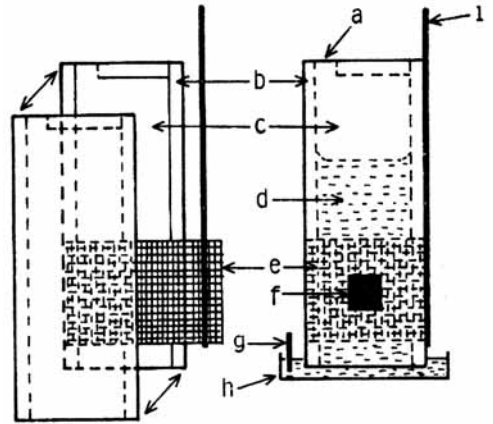


Fig. 5 Optically transparent thin layer electrode: (a) slit for suction application to change solution, (b) teflon tape spacers, (c) microscope slides, (d) solution, (e) transparent gold-minigrid electrode, (f) optical path of spectrophotometer, (g) reference and counter electrodes, (h) Solution cup and (i) Copper lead. Epoxy along the edges holds the cell together.

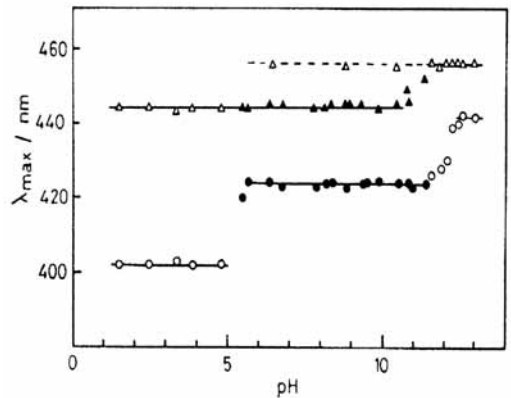


Fig. 6 Wavelength of Soret-band maxima (λ_{max}) vs. pH of Fe(III)-TMPyP solution before and after the reduction on OTTLE. Concentration: $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
 ○, ● : Before the reduction in non-buffered and buffered solutions; Δ , \blacktriangle : after the reduction in non-buffered and buffered solutions, respectively.

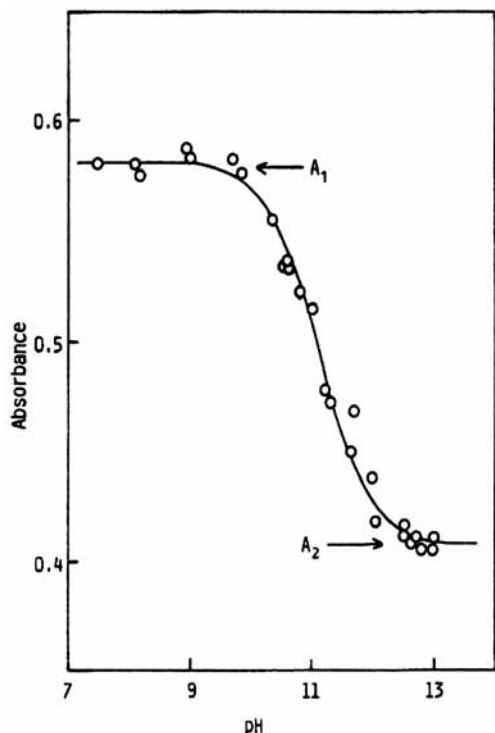


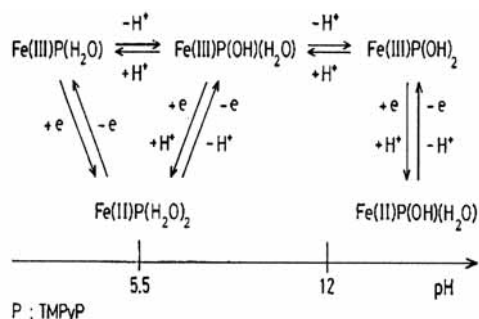
Fig. 7 Spectrophotometric pH titration of Fe(II)-TMPyP.
 Concentration: $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
 λ : 445 nm; light pass length: 10 mm.

2. 4 イオン種間の平衡とそれらの酸化還元反応の図式

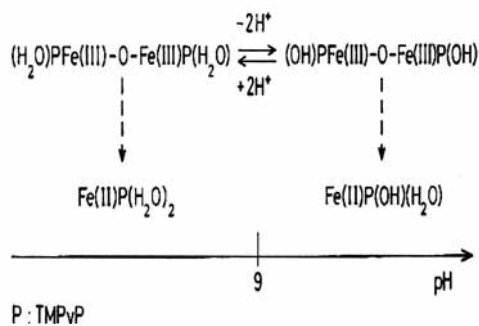
以上の結果から、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度以下の薄い錯体溶液中における溶液の pH 領域ごとに推定された二価と三価の溶存鉄ポルフィリンの間の平衡および酸化還元的相关図を Scheme 1 に示す。

Fe(III)-TMPyP 水溶液の ESR 測定により酸性溶液中では、高スピン種の存在と、高アルカリ性溶液中では、低スピン種の存在を示すシグナルが観測された²⁶⁾。pH の増大に伴って前者のシグナルは小さくなり、後者のそれは大きくなったことから、溶液の pH 変化が軸配位子の置換におよぼす効果も Scheme 1 を支持する。

二つのダイマー種は、それらの還元続く再酸化において電流ピークが観測されなかった μ -oxo dimer^{9,23)} と推定され、Scheme 1 のイオン種の同定と合わせて考察すると Scheme 2 の相関関係が得られる。



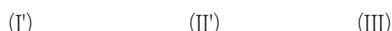
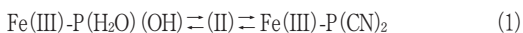
Scheme 1



Scheme 2

3. Fe(III)-TMPyP のシアニ化物イオンによる軸配位子の置換

水分子および水酸化物イオン以外に軸配位する物質としてシアニ化物イオンを選び、pH 11 と pH 13 付近の溶液中に過剰量のそれを添加して得られたスペクトルの経時変化を Fig. 8 に示す。これらの高 pH の溶液中では、それぞれモノヒドロキソモノアクア錯体とジヒドロキソ錯体が主なイオン種として溶存していて、それらの軸配位子がシアニ化物イオンに置換されるに従い Soret 帯のピーク波長の変化と特徴的な Q 帯の形状が観測される。それらの置換反応の速度は、高 pH 溶液中ほど大きく、第一段の置換は第二段のそれより速かった。それらの反応は、pH 11 の溶液中では (1) 式、pH 13 では (2) 式で表される。



ここで、P は TMPyP を表す。

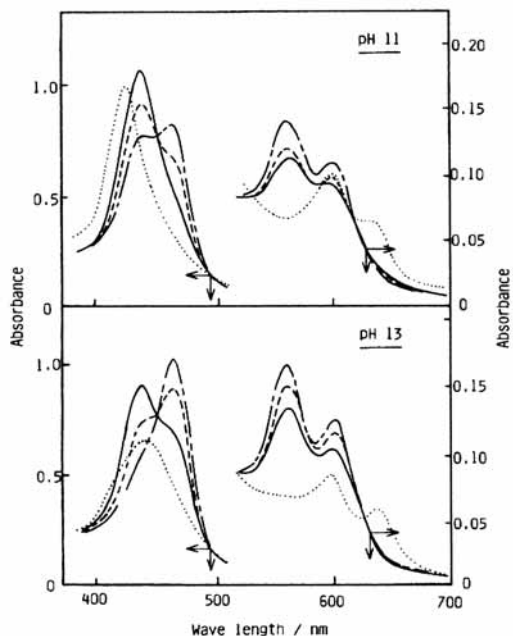


Fig. 8 The time-course of absorption spectra of Fe(III)-TMPyP aqueous solutions after addition of cyanide ion.
: No addition,
 —: 2 min,
 - - : 30 min,
 - · - : 4 h 10 min (pH 11) or 2 h (pH 13).
 Fe(III)-TMPyP: $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 KCN: $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$;
 light pass length: 10 mm.

3. 1 イオン種 II の同定

イオン種 II または II' とイオン種 III との間の平衡関係を、シアン化物イオンの濃度に対する pCN 滴定測定を行なって検討した (Fig. 9). この結果は、イオン種 II と種 II' が明らかに異なることを示すものである. そこで、イオン種 II と II' の間にも平衡が存在することを仮定して pH 滴定を行った (Fig. 10). この結果は、確かにイオン種 II と II' の間に 1 プロトンの移動を伴う平衡の存在を示し、イオン種 II は Fe(III)-TMPyP(H₂O)(CN) と同定された.

3. 2 軸配位子置換のメカニズム

高アルカリ水溶液中における Fe(III)-TMPyP の溶存イオン種の軸配位子に対して添加したシアン化物イオンの置換のメカニズムは Scheme 3

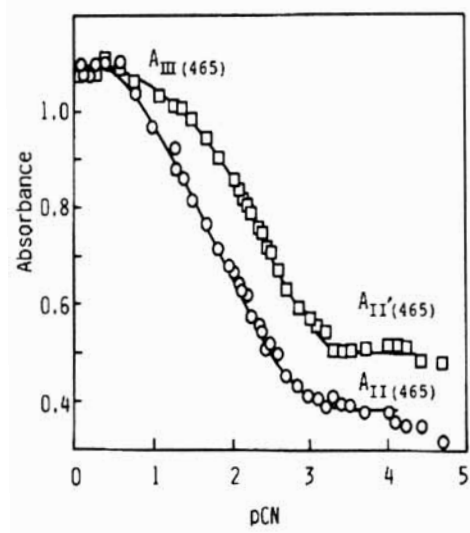


Fig. 9 Spectrophotometric pCN titration curves for Fe(III)-TMPyP in aqueous solutions at pH 11 (○) and 13 (□).
 $A_{II(465)}$: Absorbance of monocyano complex at pH 11.
 $A_{II'(465)}$: Absorbance of monocyano complex at pH 13.
 $A_{III(465)}$: Absorbance of dicyano complex.
 Fe(III)-TMPyP: $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;
 light pass length: 10 mm.

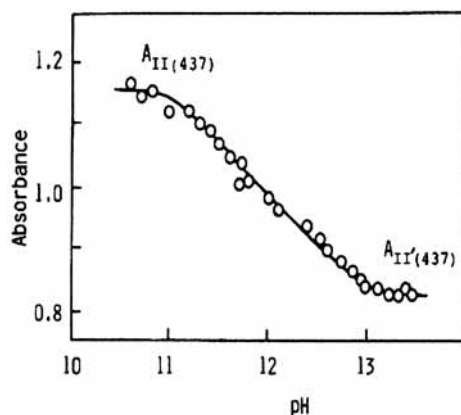
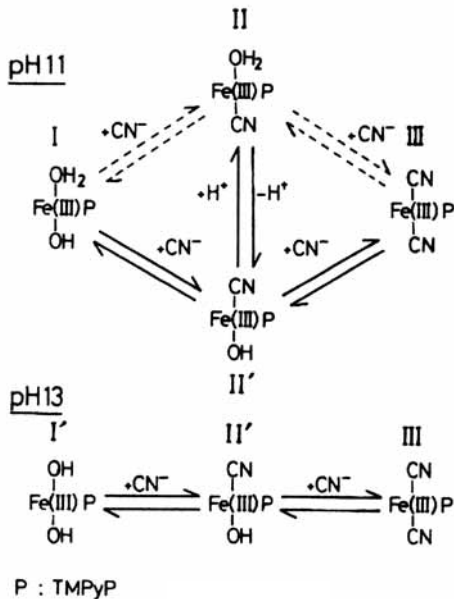


Fig. 10 Spectrophotometric pH titration curve at 437 nm for Fe(III)-TMPyP aqueous solutions containing cyanide ion.
 Fe(III)-TMPyP: $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$;
 KCN: $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$;
 light pass length: 10 mm.

にまとめた。実線は、それら置換の主な経路を、点線は、可能性もあり得る経路を表すものである。pH 13 の溶液中での置換は単純な反応であるが、pH 11 の溶液中においては、まず Fe(III)-TMPyP(H₂O)(OH) にシアン化物イオンが速く置換し Fe(III)-TMPyP(OH)(CN) (II) をまず生成し、生成したイオン種 II' には、速やかなプロトシスが起り Fe(III)-TMPyP(H₂O)(CN) (II) に変化したためイオン種 II のスペクトルのみが観測されたものと考えられる。



Scheme 3

4. Fe(III)-TMPyP の酸化還元反応の不均一電子移動速度に及ぼす軸配位子の効果

4. 1 電極表面のアルミナの除去

電極反応においてグラッシーカーボン (GC) 電極表面に研磨材のアルミナが残存すると、カタコール, NADP, アスコルビン酸等の酸化において触媒として作用したように、正確な電極電位を示さない可能性がある²³⁾。Fig. 11 は、イオンマイクロアナライザー (IMA または二次イオン質量分析計 SIMS)²⁵⁾ により観察した研磨後の電極表面上に分布するアルミナから生じた Al⁺ イオンの二次元像を示している。その触媒効果を除いて正確な Fe(II / III)-TMPyP の酸化還元電

位を得るために研磨後の電極を希硫酸中で超音波洗浄した²⁶⁾。その電極を用いて水溶液中の Fe(III)-TMPyP の還元とそれに次ぐ酸化から得られたピーク電位の差 (ΔE_p) を洗浄時間に対して検討した結果 (Fig. 12), 15 分間の洗浄時間以降 ΔE_p に変化が認められなくなり一定となった。15 分間超音波洗浄後の電極表面を Fig. 11 で示された Al の二次イオンシグナル (Al⁺) 観測と同じ測定感度で分析した結果、もはや Al⁺ は検出できなかった。従って、以後の電位測定に供する GC 電極は、希硫酸中で 15 分間の超音波洗浄を行って調製した。

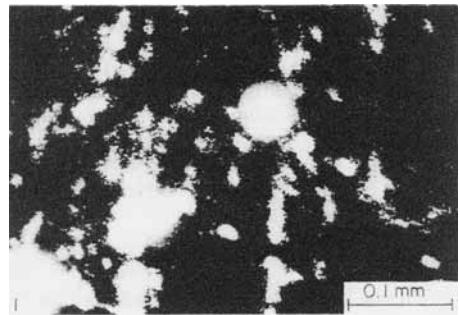


Fig. 11 Specific ion (Al⁺) image of the surface of glassy carbon electrode polished with alumina powder suspensions.

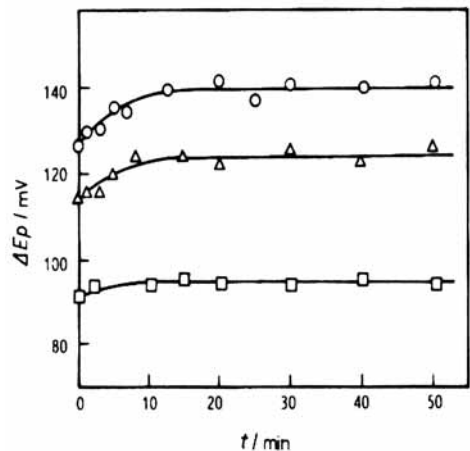


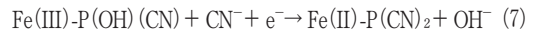
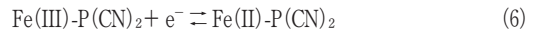
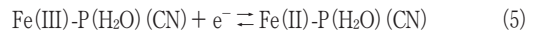
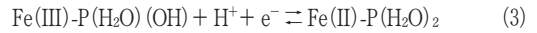
Fig. 12 Peak-potential difference (ΔE_p) of redox reaction in $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Fe(III)-TMPyP at scan rate of 0.1 Vs^{-1} . pH of solutions: ○, 4.00; △, 7.15; □, 12.35.

4. 2 電気化学的測定

水溶液中における Fe(III)-TMPyP の溶存種は水溶液の pH に依存して、それぞれ三つのモノマー種が同定されていて、それぞれのイオンの電極反応がすでに確認されている²⁴⁾ が、シアン化物イオンの配位したイオン種の電極反応を測定して得た結果²⁷⁾ を Fig. 13 と Fig. 14 に示す。それらは、それぞれ pH 10.8 と pH 13.0 の Fe(III)-TMPyP 溶液中にシアン化物イオンを添加して調整した溶液中において得られた典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。これら CV に観測された電流ピーク電位を Fe(III)-TMPyP イオンに対するシアン化物イオン添加割合に対してプロットした結果がそれぞれ Fig. 15 と Fig. 16 である。

ここで Fig. 15 と Fig. 16 のモノマー種の酸化還元反応における電位の走査速度に対する変化を測定し、得られた電流ピーク電位をそれぞれ溶液の pH および Fe(III)-TMPyP に対するシア

ン化物イオンの濃度比に対してプロットして得られた関係を Fig. 17 と Fig. 18 に示す。これらの結果から、それぞれのモノマー種の酸化還元に対して次の反応式が与えられる。



ここで式 (7) の逆反応に相当する酸化波は観測されず、第 2 回目の電位走引から新しい還元ピークがシアン化物イオンの高含有比率溶液中の場合と同じ電位に観測された (Fig. 16, □)。このことは、式 (7) に従って還元された錯体種は、それ以降の酸化還元反応において式 (6) と同じ反応を行うことを示している。

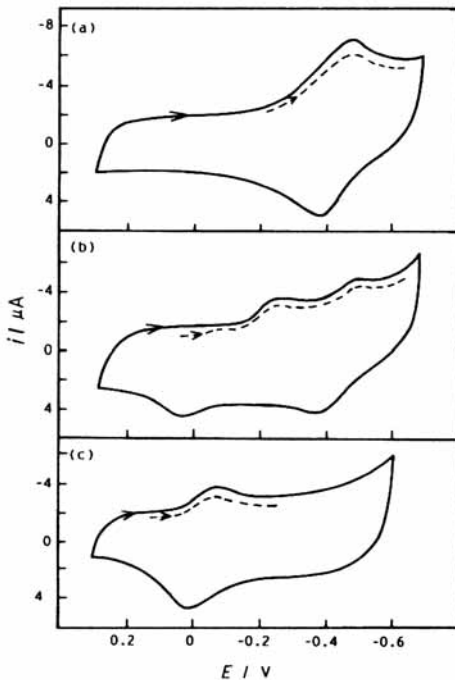


Fig. 13 Cyclic voltammograms of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Fe(III)-TMPyP (pH 10.8) at scan rate of 0.1 Vs^{-1} . $[\text{CN}^-]/[\text{Fe(III)-TMPyP}]$: (a) 0; (b) 30; (c) 5000. Solid line: 1st scan, Dashed line: 2nd scan.

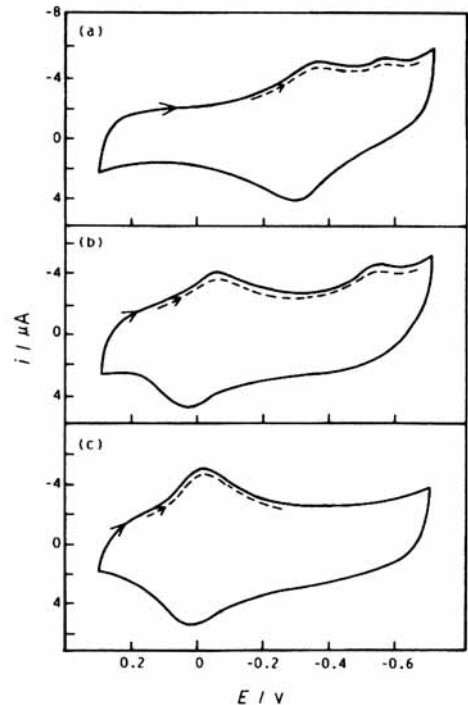


Fig. 14 Same as for Fig. 13, but at pH 13.0.

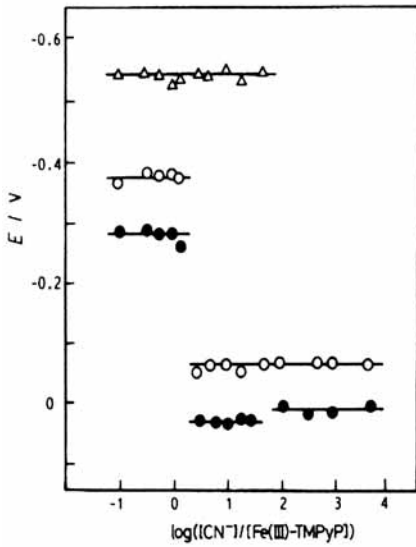


Fig. 15 Reduction (open symbol) and oxidation (solid symbol) peak potential vs. $\log([\text{CN}^-] / [\text{Fe(III)-TMPyP}])$. Concentration of Fe(III)-TMPyP: $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Scan rate: 0.1 Vs^{-1} , pH 10.8.

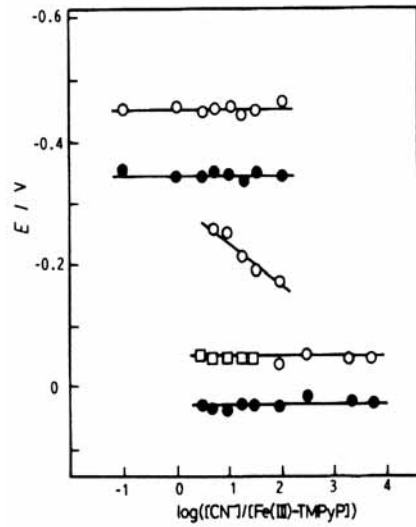


Fig. 16 Same as for Fig. 15, but at pH 13.0. □ : 2nd scan.

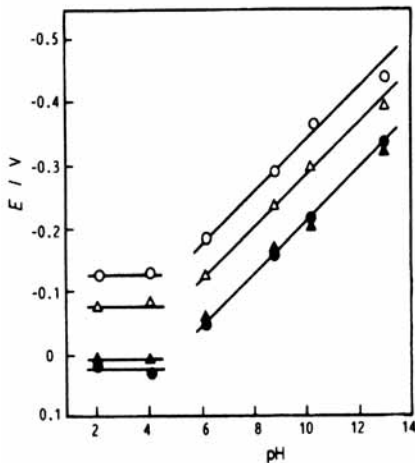


Fig. 17 Reduction (open symbol) and oxidation (solid symbol) potential of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(III/II)-TMPyP}$ vs. pH of CN^- -free solutions. Scan rate / Vs^{-1} : 0.2 (circle), 0.02 (triangle).

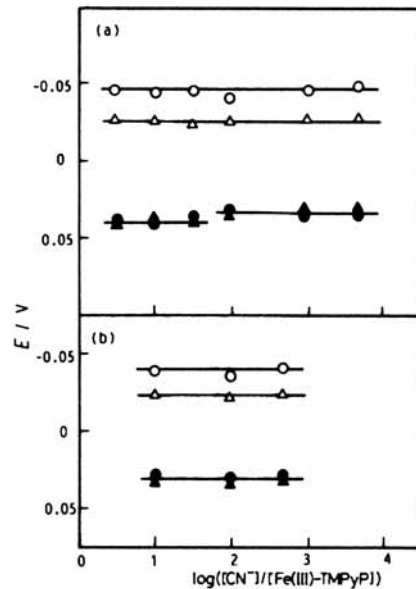


Fig. 18 Reduction (open symbol) and oxidation (solid symbol) potential of $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(III/II)-TMPyP}$ vs. $\log([\text{CN}^-] / [\text{Fe(III)-TMPyP}])$. (a) pH 11.1, (b) pH 13.0. Scan rate / Vs^{-1} : 0.2 (circle), 0.02 (triangle).

式 (7) の反応を除いた式 (3) から (6) までの 4 つの反応の見掛の不均一電子移動速度定数 (k_s') を Fig. 17 と Fig. 18 に得られた電位走引速度に対する酸化のピーク波長と還元のパーク波長の差 (ΔE_p) から Nicholson の式²⁸⁾ を用いて求めた。ここで、Fig. 17 と Fig. 18 の結果は、どの電極反応においても電位の走査速度の増大に対して還元波の電位のみが負側に変化していることを示している。厳密に言えば、この結果は酸化と還元の電子の移動係数が異なることを意味し、Nicholson の式からは標準不均一速度定数を与えないが、これらの k_s' 値は電極反応に対して電位掃引速度に依存する値としての見掛の速度定数と見なすことができる。

それぞれの反応に対して得られた k_s' を Klopman によって導入された配位子の柔らかさの指標²⁹⁾ の和 (ΣEm) に対する関係を得た (Fig. 19)。この結果は、シアン化物イオンの配位数が多くなるに従い k_s' 値が大きくなることを示している。これは、シアン化物イオンの電子吸引力が強いため、シアン化物イオンの配位数に依存して中

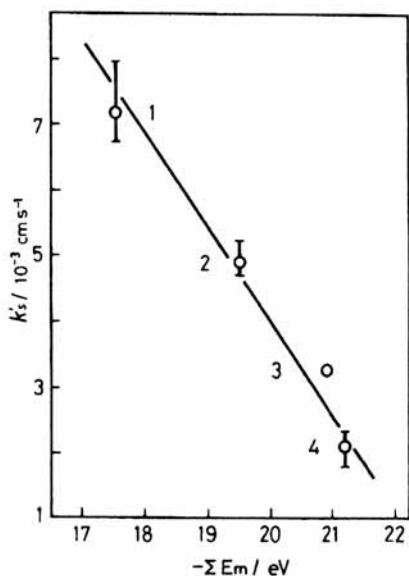


Fig.19 Correlation between electron transfer rate constant (k_s') and the sum of Klopman's softness character of donors (ΣEm).
Axial ligands: 1 (CN)₂, 2 (H₂O)(CN), 3 (OH)₂, 4 (OH)(H₂O).

心金属の電子密度が低下し、主に還元反応のみにその効果が現れたことを示している。

謝 辞

本稿の元となる論文の共著者はもとより実験に協力してくれた卒業生に対して感謝します。なお本稿は、福岡大学理学部化学科談話会(平成18年4月22日)において講演した内容をまとめたものである。

文 献

- 1) K. M. Smith, "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1975).
- 2) D. Dolphin ed., "The Porphyrins", Academic Press, New York (1978).
- 3) P. Hambright, Chemistry of Water Soluble Porphyrins, The Porphyrin Handbook, Vol. 3, Chap. 18, Academic Press, Tokyo (2000)
- 4) P. Hambright and E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, **9**, 1757 (1970).
- 5) P. Hambright and P. B. Chock, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3123 (1974).
- 6) E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, and A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162 (1971).
- 7) H. Baker, P. Hambright, and L. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5942 (1973).
- 8) P. S. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, and E. Spiro, *Inorg. Chem.*, **12**, 2606 (1973).
- 9) R. F. Pasternack, H. Lee, P. Melek, and C. Spencer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1865 (1977).
- 10) F. L. Harris and D. L. Toppen, *Inorg. Chem.*, **17**, 71 (1978).
- 11) E. B. Fleischer, S. Jacobs, and L. Mestichelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2527 (1968).
- 12) E. B. Fleischer and M. Krishnamurthy, *J. Coord. Chem.*, **2**, 89 (1972).
- 13) R. F. Pasternack and M. A. Cobb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 4327 (1973).
- 14) F. L. Harris and D. L. Toppen, *Inorg.*

- Chem.*, 17, 74 (1978).
- 15) R. F. Pasternack and N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 13, 1956 (1974).
 - 16) R. F. Pasternack, M. A. Cobb, and N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 14, 866 (1975).
 - 17) G. Faubert, D. Guar, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2985 (1998).
 - 18) J. Zagal, P. Bindra, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 127, 1506 (1980).
 - 19) C. M. Melendres and X. Feng, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 811 (1983).
 - 20) F. Arifuku, K. Iwatani, K. Ujimoto, and H. Kurihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1661 (1987).
 - 21) F. Arifuku, K. Mori, T. Muratani, and H. Kurihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1491 (1992).
 - 22) E. S. Ribeiro and Y. Gushiken, *Electrochem. Acta*, 44, 3589 (1999).
 - 23) P. A. Forshey and T. Kuwana, *Inorg. Chem.*, 20, 693 (1981).
 - 24) H. Kurihara, F. Arifuku, I. Ando, M. Saita, R. Nishino, and K. Ujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 3515 (1982).
 - 25) F. Arifuku, C. Iwakura, H. Yoneyama, and H. Tamura, *Dennki Kagaku*, 46, 19 (1978).
 - 26) A. Bettelheim, R. Parash, and D. Ozar, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2247 (1982).
 - 27) F. Arifuku, O. Watanabe, K. Ujimoto, and H. Kurihara, *Electrochim. Acta*, 33, 933 (1988).
 - 28) R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37, 1351 (1965).
 - 29) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).

