

電子移動過程に関する研究の変遷

安井伸郎

電子移動は、電極反応のみならず、無機化学や有機化学においても、さらには生体内でもあまねく生起する基本的な化学反応のひとつである。こうした電子移動の過程を記述する先駆的な理論が、1956年 Marcus によって提出された¹⁾。その後、この理論はさまざまなかたちに進化し、現在では電子移動を巡る複雑な現象をより定量的に記述できるようになっている。

本稿では、Marcus 以来今日に至るまでの電子移動過程研究の道筋を、文献を参照しながら概観してみたい。

(1) 古典論

電子供与体 (D) と電子受容体 (A) の間に強い相互作用のない状態での電子移動、いわゆる外圏型電子移動は、始状態 R と終状態 P のエネルギーが等しいところで起こる。すなわち、両状態のエネルギーポテンシャル曲線をそれぞれ描いたとき、電子移動の活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger はこれらポテンシャル曲線の交点の高さで表される。両ポテンシャル曲線をそれぞれ、放物線 $y = \lambda x^2$ および $y = \lambda(x-1)^2 + \Delta G$ で近似すれば、簡単な数学的取り扱いにより式(1)が得られる。ここで、 ΔG は2つの状態の自由エネルギー差であり、 λ は再配向エネルギーと呼ばれる量である。 ΔG^\ddagger は遷移状態理論(式(2))により電子移動の反応速度定数 k に結びつけられる。こうして Marcus は、最終的に、反応の自由エネルギー変化 ΔG と電子移動速度定数 k を結びつけた式(3)を得た¹⁾。

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta G + \lambda)^2 / (4\lambda) \quad (1)$$

$$k = Z \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) = \kappa \nu \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (2)$$

$$k = \kappa \nu \exp \left[\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4 k_B T \lambda} \right] \quad (3)$$

ここで、 $Z (= \kappa \nu)$ は衝突係数、 κ は透過係数、 ν は振動ファクターと呼ばれる量、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。

式(3)は、 $-\Delta G = \lambda$ のとき電子移動速度が最大になることを表している。さらに注目すべきは、吸熱である領域 ($\Delta G > 0$) だけでなく、逆に発熱である領域 ($\Delta G < 0$) においても電子移動速度が遅くなるということである。前者の領域を「正常領域」、後者を「逆転領域」という。逆転領域の存在は、エネルギー的に有利になればなるほど反応が遅くなることを意味し

ており、化学者の直感とまったく相容れないものであった。このため、果たして Marcus の予言通り逆転領域は存在するのか、長く論争の的になってきた。

Rehm と Weller は、種々の一重項光励起増感剤とアミンなどの消光剤の組み合わせで、後者から前者への電子移動による蛍光消光の速度を測定し、この消光速度（すなわち、電子移動速度）と自由エネルギー変化 ΔG との関係を調べた²⁾。1970 年の報文に報告された彼らの結果によると、吸熱領域（Marcus の「正常領域」）では予想通り ΔG が次第に小さくなるにつれ、すなわち吸熱の度合いが小さくなるにつれ、速度が速くなっていく。そして、速度の増加は ΔG が -0.2 eV になったあたりで頭打ちとなる。これは、溶液内における反応種の拡散速度で決まる値以上に反応は速くならないためである（拡散律速）。さて、これを過ぎると今度は ΔG は負に大きくなってきて、いわゆる「逆転領域」に入る。しかし、Rehm と Weller は、この領域での反応速度の減少を観測できず、速度は拡散律速の速度を保ったままであった。同様の速度論的挙動は、他の系でも観測された^{3-6, 7a, b)}。このことは、Marcus の予言した「逆転領域」が架空のものであることを示唆しているようにも思われた。

(2) 分子内電子移動による理論の検証

1980 年代に入ると、電子供与体 (D) と電子受容体 (A) をスペーサー (S) でつないだ分子 D-S-A を用いて分子内電子移動の検討が行われるようになった。この方法の有利な点は、適当な S を選ぶことにより A-D 間の距離を一定の値に固定できることにある。Miller はステロイド骨格を S とし芳香環とキノン類を持つ分子を合成し、パルスラジオリシス（電子衝撃）によって芳香環に生じたアニオンラジカル (D) からキノン類 (A) への電子移動速度を測定した。その結果、Marcus の予測通り、大きく発熱 ($\Delta G \ll 0$) である領域（すなわち逆転領域）で電子移動速度の減少が見られた⁸⁾。Marcus 理論の正当性が実験的に証明されたわけである。その後、逆転領域における速度減少が逆電子移動 (=電荷再結合; charge recombination) でしばしば観測されるなど⁹⁻²⁰⁾、「Marcus の逆転領域」の存在は揺るぎないものとなった。

それでは、Rehm と Weller の実験（上述）で逆転領域が観測されなかったのは何故か。この問題については長い間、多くの研究者によって検討がなされてきたが、今では、大きく発熱である領域では供与体と受容体の距離が大きいかほど効率よく反応することに関係していると考えられている^{7a-c, 21-23)}。上述の電荷再結合の場合、正方向の電子移動で生じたラジカルイオン対の中での短距離電子移動であることに注目すべきである。

これら逆転領域における電子移動の速度論的挙動は、Marcus 理論に量子力学の概念を導入した拡張理論によって、さらにうまく記述される。このことについては後述する

(3) 電子遷移における断熱性の問題

電子移動は始状態 R と終状態 P のエネルギーポテンシャル曲線の交点で起こるが、その電子遷移は必ずしも 100% の確率で起こらない。電子遷移の確率が 100% の場合を断熱的 (adiabatic) といい、確率が 100% 以下の場合を非断熱的 (non-adiabatic) と言う。すなわち、式(2) で $\kappa=1$ のとき断熱的電子移動、 $\kappa<1$ のとき非断熱的電子移動となる。非断熱性の程度は、始状態 R と終状態 P の電子エネルギーカップリングの大きさを表す電子カップリングマトリクスエレメント H_{AB} で表される。式(3) を H_{AB} を用いて書き直すと、式(4) のようになる。

$$k = (2\pi/\hbar) |H_{DA}|^2 (4\pi k_B T \lambda)^{-1/2} \exp \left[-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4 k_B T \lambda} \right] \quad (4)$$

H_{AB} の大きさを制御することを目論んで供与体 (D) と受容体 (A) の空間配置や距離を固定したさまざまなタイプの分子が設計され、実験的検討がなされている^{24~34)}。また、種々の供与体-受容体の組み合わせで、電子移動速度を計算によって求める試みもなされている³⁵⁾。

(4) 半古典的取り扱い、および量子力学的取り扱い

初めて提出された Marcus の理論では、電子移動速度と自由エネルギー差との関係を記述するのに遷移状態理論における活性化エネルギーの考え方をういていた。このような古典的な取り扱いは、ゼロ点エネルギーが相対的に無視できなくなる低温での電子移動に適用できない。低温における電子移動を正確に描出するためには、遷移状態理論を用いずに遷移確率を求める必要がある。

電子移動の速度定数 k は、始状態-終状態相互作用のカップリングマトリクスエレメント H_{DA} とフランク・コンドン因子 (FC) の積で与えられる。FC を求めるためには電子移動にカップルした振動の振動数を知る必要があるが、これらの振動数のすべて、または一部を量子力学的に計算することができる。振動の一部を量子論的に取り扱う半古典的モデルがいくつか提出されたが³⁶⁾、Bixon と Jortner らが提出したモデルでは、低振動数の溶媒振動は古典的に扱い、高振動数の内部振動モードを量子的に扱っている。このモデルによると、電子移動の速度定数 k は式(5) で表される^{7a, b, 8, 10, 37~41)}。

$$k = (2\pi/\hbar) |H_{DA}|^2 (4\pi k_B T \lambda_s)^{-1/2} \exp(-S) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G + \lambda_s + n\hbar\omega)^2}{4 k_B T \lambda_s} \right] \quad (5)$$

$$S = \lambda_v/\hbar\omega$$

ここで、 λ_s , λ_v はそれぞれ溶媒 (外部) および振動 (内部) 再配向エネルギーである。

式(5)に基づいて電子移動速度を予測し、実験値との比較を行うことにより電子移動過程における量子効果が論じられている⁴²⁻⁴⁵)。このような量子効果の発現として興味深いのは、電子移動という、水素原子移動のない過程における重水素同位体効果である^{38b, 46-51})。反応に直接関与しない C-H 結合振動の項が式(5)に含まれるため、この結合に基づく同位体効果が予測され、実際こうした重水素効果が実験的に観測された^{38b, 50, 51})。

一方、逆転領域の速度減少の程度 ($\log k - \Delta G$ プロットの傾き) は正常領域でのそれより緩いことが実験的に明らかになってきた^{8b, 11b, 12, 14, 16})。このような現象は、Marcus の古典理論 (式(3)) には合わず、式(5) のような半古典理論を用いることによって定量的に記述することができる。さらに近年では、長距離電子移動^{53, 54})、供与体と受容体の空間配置⁵⁵)、溶媒依存性^{50, 56-58})、立体効果 (後述)⁵⁹) などに関する諸問題が式(5) を用いて議論されている。

(5) 電子移動速度の距離依存性

始状態と終状態の電子カップリングマトリクスエレメント H_{AB} は、供与体 (D) と受容体 (A) の距離 r_{DA} が大きくなるにつれ減衰する。その依存性は式(6) で表される。

$$|H_{AB}|^2 = |H_{AB}|_0^2 \exp(-\beta r_{DA}) \quad (6)$$

H_{AB} が小さくなれば、式(4) または式(5) に従って反応速度が小さくなる。同一分子内に供与体 (D) と受容体 (A) を持ち、D と A の距離が変化するように設計された一連の分子 D-S-A で分子内電子移動速度を測定して β 値が求められている^{17, 19, 25, 32, 34, 54, 60-64})。興味あることに、スペーサー (S) が電子を伝えやすい共役系の場合には β 値が小さい (距離の増加に対する速度の減少度が小さい) ことが見いだされた⁶⁴)。両端に受容体 (A) と SH 基を持つアルカンチオールは、SH 基で金など金属の陰極表面に吸着する。この化合物で、アルキル鎖の長さを変えることによって陰極 (供与体 D として働く) と A との距離を制御し、同様の検討が行われている⁶⁵⁻⁶⁹)。

一方、長い S (スペーサー) を持った分子 D-S-A 内で起こる長距離電子移動にも興味を持たれている⁷⁰⁻⁷⁶)。

(6) 後続反応を伴う電子移動

電子移動が吸熱のとき、生成するラジカルイオンが後続反応を起こすならば、その速度は Marcus 理論や Rehm-Weller 理論で予測される値よりも大きくなる。例えば、アリアルハライド Ar-X への電子移動で生成するラジカルアニオンは C-X 結合の開裂を起こしハライドアニオン X⁻ を放出する。この過程でエネルギーが解放されるので、そのぶん電子移動が容易に進行するようになる。このような開裂的電子移動 (dissociative ET) は、古くから数多く研

究されている^{77, 78)}。陰極を供与体とする陰極還元で、共有結合開裂を伴う場合の機構に関しては、Maran らの広汎な研究^{60, 79)}をはじめ多くの研究がある^{80~86)}。また、パルスラジオリシスで発生したアルキルハイドラジカルアニオンの C-X 結合開裂についても、重要な知見が得られている^{87, 88)}。

Savéant らは開裂的電子移動に関して組織的かつ広範な研究を続け、結合開裂エネルギーを考慮したモデルを提唱した⁸⁹⁾。さらに Savéant は、結合生成を伴う会合的電子移動 (associative ET) についても言及している^{89a)}。

Schuster らは、後続反応を伴う電子移動を「不可逆電子移動」という範疇で解釈した^{90~93)}。すなわち、反応を Horiuchi-Polanyi 則を基に解析し、電子移動速度 k と自由エネルギー変化 ΔG の関係式(7)を得た⁹⁰⁾。

$$k = K_{12}k_i \exp(-\alpha \Delta G/RT) \quad (7)$$

ここで、 K_{12} は供与体と受容体の会合錯体の生成定数、 k_i は $\Delta G = 0$ のときの反応速度定数である。

式(7)で、 α ($0 < \alpha < 1$) は電子移動過程の不可逆性を表すパラメーターと見なせる。後続反応としては、O-O 結合^{90, 94)}、C-C 結合^{95, 96)}、N-O 結合^{93, 97)}、N-N 結合⁹⁸⁾、I-I 結合⁹⁹⁾などの共有結合の開裂^{100~102)}が多く報告されているが、これだけでなく、逆に C-O 結合生成¹⁰³⁾や P-O 結合生成¹⁰⁴⁾など結合の生成を伴う場合や、プロトン移動¹⁰⁵⁾、第二の電子移動¹⁰⁶⁾を伴う電子移動もこの範疇で解析できる。

ただし、式(7)は古典的取り扱いに基づく近似式であることに注意したい。近年では、開裂的電子移動をより定量的に記述するため、量子力学を考慮に入れた半古典的な取り扱いもなされている^{89b, 107)}。

(7) 電子移動過程における立体効果

電子移動においては、しばしば、供与体 (D) と受容体 (A) の間で形成される会合錯体が仮定されている^{98, 108~110)}。実際 Kochi らは、TCNQ または TCNE とそのアニオンラジカルとの間の電子移動に先だって生成される会合錯体を単離し、X 線で構造決定したと述べている^{108g)}。さらに彼らは、フェノチアジンとそのカチオンラジカルとの間の電子移動の過程で近赤外領域に吸収を持つ会合錯体を検出している^{108h)}。D または A の立体障害が電子移動に何らかの影響を与えるなら、D-A 間距離が短い緊密な錯体を作っていることになる⁵⁹⁾。顕著な例としては、アレンからキノン類への電子移動で、アレン上のアルキル置換基が大きくなると電子移動の機構が内圏型から外圏型に変わることが報告されている^{108f)}。立体障害による電子移動速度の減少はまた、電子カップリングエレメント H_{DA} の減少として解釈できる^{111, 112)}。

一方、D と A の接近する方向が電子移動機構に及ぼす影響も重要である^{49, 113~115)}。Nelsen

らは、D と A の空間配置を固定した“硬い”分子を種々合成し、その分子内での電子移動を検討している¹¹⁶⁾。一方、電子移動に伴って構造変化を起こすような分子では、これまでの理論の予測とは違った挙動が期待される¹¹⁷⁾。

(8) 結 語

以上、電子移動過程に関して次々と新しい理論が提出されて来たことを見てきた。こうした理論の構築には実験的裏付けが必要である。最近では、ピコ秒 (1 兆分の 1 秒)、さらにはフェムト秒 (1000 兆分の 1 秒) といった極めて短寿命の化学種を観測できる装置が利用可能になっている。電子移動理論の進化は、こうした測定装置の技術革新に負うところが大きい。

これまで確立された理論を基に、現在いくつかの新しい電子移動研究の流れが生まれつつある。その中で二つの流れに注目したい。一つは、電子移動を伴う生体反応の解明、特に DNA の損傷と修復の機構を理解しようというものである。このことはもちろん、発ガン機構の解明と制ガンの可能性に繋がる。もう一つは、半導体や太陽電池パネルの開発に役立つ知見を得ようというものである。これは、人類の抱えるエネルギー問題を解消する一助になるであろう。

以上のことから分かるように、電子移動過程は人類の将来に深く関与している。すなわち、この稿で眺めてきた電子移動過程に関する理論の展開は、決して学問の世界だけにとどまるものではなく、人類の永続的な繁栄に大きく貢献するものであることを強調したい。

文 献

- 1) (a) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978. (b) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979–989. (c) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853–857. (d) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891–899.
- 2) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- 3) Hino, T.; Akazawa, H.; Masuhara, H.; Mataga, N. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 33–37.
- 4) Ballardini, R.; Varani, G.; Indelli, M. T.; Scandola, F.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7219–7223.
- 5) Baggott, J. E.; Pilling, M. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 221–234.
- 6) Burshtein, A. I.; Ivanov, K. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3158–3166.
- 7) (a) Niwa, T.; Kikuchi, K.; Matsusita, N.; Hayashi, M.; Katagiri, T.; Takahashi, Y.; Miyashi, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11960–11964. (b) Inada, T. N.; Miyazawa, C. S.; Kikuchi, K.; Yamauchi, M.; Nagata, T.; Takahashi, Y.; Ikeda, H.; Miyashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7211–7219. (c) Kikuchi, K.; Takahashi, Y.; Katagiri, T.; Niwa, T.; Hoshi, M.; Miyashi, T. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 403–408. (d) Kikuchi, K.; Niwa, T.; Takahashi, Y.; Ikeda, H.; Miyashi, T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5057–5073.
- 8) (a) Miller, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049. (b) Miller, J. R.; Beitz, J. V.; Huddleston, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057–5068. (c) Liang, N.; Miller, J. R.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *117*, 5353–5354.
- 9) Wsielewski, M. R.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Pewitt, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080–1082.

- 10) (a) Gould, I. R.; Ege, D.; Mattes, S. L.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3794–3796. (b) Gould, I. R.; Moser, J. E.; Ege, D.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1991–1993. (c) Gould, I. R.; Moser, J.; Armitage, B.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1917–1919.
- 11) (a) Yonemoto, E. H.; Riley, R. L.; Kim, Y. I.; Atherton, S. J.; Schmehl, R. H.; Mallouk, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081–8087. (b) Yonemoto, E. H.; Saupe, G. B.; Schmehl, R. H.; Hubig, S. M.; Riley, R. L.; Iverson, B. L.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4786–4795.
- 12) Asahi, T.; Ohkohchi, M.; Matsusaka, R.; Mataga, N.; Zhang, R. P.; Osuka, A.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5665–5674.
- 13) Scott, J. R.; McLean, M.; Sligar, S. G.; Durham, B.; Millett, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7356–7362.
- 14) Ishiguro, K.; Nakano, T.; Shibata, H.; Sawaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7255–7264.
- 15) Gaal, D. A.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10956–10963.
- 16) Lewis, F. D.; Kalgutkar, R. S.; Wu, Y.; Liu, X.; Liu, J.; Hayes, R. T.; Miller, S. E.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12346–12351.
- 17) Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617–6628.
- 18) Fukuzumi, S.; Yoshida, Y.; Urano, T.; Suenobu, T.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11331–11332.
- 19) Reid, G. D.; Whittaker, D. J.; Day, M. A.; Turton, D. A.; Kayser, V.; Kelly, J. M.; Beddard, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5518–5527.
- 20) Schuster, D. I.; Cheng, P.; Jarowski, P. D.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Echegoyen, L.; Pyo, S.; Holzwarth, A. R.; Braslavsky, S. E.; Williams, R. M.; Klihm, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7257–7270.
- 21) Kakitani, T.; Mataga, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6277–6283.
- 22) Tachiya, M.; Murata, S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8441–8444.
- 23) Murata, S.; Nishimura, M.; Matsuzaki, S. Y.; Tachiya, M. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 200–206.
- 24) Oevering, H.; Raddon-Row, M. N.; Heppener, M.; Oliver, A. M.; Cotsaris, E.; Verhoeven, J. W.; Hush, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258–3269.
- 25) Smitha, M. A.; Prasad, E.; Gopidas, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1159–1165.
- 26) Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607–2617.
- 27) Kilså, K. K.; Kajanus, J.; Macpherson, A. N.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3069–3080.
- 28) Reid, G. D.; Whitaker, D. J.; Day, M. A.; Creely, C. M.; Tuite, E. M.; Kelly, J. M.; Beddard, G. S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6953–6954.
- 29) Olsson, M. H. M.; Ryde, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7866–7876.
- 30) Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Imahori, H.; Shao, J.; Ou, Z.; Zheng, G.; Ghen, Y.; Pandey, R. K.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Kadish, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10676–10683.
- 31) Rajendran, T.; Thanasekaran, P.; Rjagopal, S.; Gnanaraj, G. A.; Srinivasan, C.; Ramamurthy, P.; Venkatachalapathy, B.; Manimaran, B.; Lu, K.-L. *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.* **2001**, *3*, 2063–2069.
- 32) Lewis, F. D.; Liu, J.; Zuo, X.; Hayes, R.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4850–4861.
- 33) Carra, C.; Iordanova, N.; Hammes-Schiffer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10429–10436.
- 34) Furukawa, Y.; Ban, T.; Hamada, D.; Ishimori, K. Goto, Y.; Morishima, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *125*, 2098–2103.
- 35) Formosinho, S. J.; Arnaut, L. G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 977–986.
- 36) Brunschwig, B. S.; Logan, J.; Newton, M. D.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5798–5809.
- 37) Hammes-Schiffer, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 273–281.
- 38) (a) Buhks, E.; Bixon, M.; Jortner, J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3759–3762. (b) *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3763–3766. (c) Bixon, M.; Jortner, J. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 17–29. (d) Bixon, M.; Jortner, J. *Chem. Phys.*, **1993**, *176*, 467–481.
- 39) Gould, I. R.; Young, R. H.; Moody, R. E.; Farid, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2068–2080.
- 40) Gould, I. R.; Noukakis, D.; Comes-Jahn, L.; Goodman, J. L.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4405–4406.
- 41) Holman, M. W.; Liu, R.; Zang, L.; Yan, P.; DiBenedetto, S. A.; Bowers, R. D.; Adams, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16126–16133.
- 42) Siders, P.; Marcus, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 741–747, 748–752.
- 43) Bader, J. S.; Kuharski, R. A.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 230–236.
- 44) Tanaka, S.; Hsu, C.-P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 11117–11137.
- 45) Spears, K.G.; Shang, H. *J. Phys. J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2668–2680.
- 46) Guarr, T.; Buhks, E.; McLendon, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3763–3767.
- 47) Gould, I. R.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7883–7885.
- 48) (a) Pal, H.; Nagasawa, Y.; Tominaga, K.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11964–11974. (b) Shirota, H.; Pal, H.; Tominaga, K.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3089–3102.
- 49) (a) Doolen, R.; Simon, J.D. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13938–13947. (b) Doolen, R.; Simon, J. D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1155–1156.
- 50) Wiedenfeld, D.; Bachrach, M.; McCleskey, T. M.; Hill, M. G.; Gray, H. B.; Winkler, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8823–8826.
- 51) Gould, I. R.; Farid, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7883–7885.
- 52) Weaver, M. J.; Li, T. T.-T. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1153–1157.
- 53) Liang, N.; Miller, J. R.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8740–8741.
- 54) Pullen, S. H.; Sunder-Martinez, S. L.; Edington M. D.; Harris, A. L. Long, A.; Baldwin, S. W.; Staab, H. A.; Simon, J. D. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10220–10225.
- 55) Striplin, D. R.; Reece, S. Y.; McCafferty, D. G.; Wall, C. G.; Friesen, D. A.; Erickson, B. W.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5282–5291.
- 56) Davis, W. B.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877–7886.
- 57) (a) Napper, A. M.; Head, N. J.; Oliver, A. M.; Shephard, M.; J.; Paddon-Row, M. N.; Read, I. Waldeck, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10171–10181. (b) Liu, M.; Waldeck, D. H.; Oliver, A.; Head, N. J.; Paddon-Row, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10778–10786.
- 58) Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8769–8778.

- 59) Gould, I. R. ; Farid, S. ; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13067–13072.
- 60) Antonello, S. ; Formaggio, F. ; Moretto, A. Toniolo, C. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9577–9584.
- 61) Shin, Y. K. ; Newton, M. D. ; Isied, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3722–3732.
- 62) Khoshatariya, D. E. ; Wei, J. ; Liu, H. ; Yue, H. ; Waldeck, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7704–7714.
- 63) Coe, B. J. ; Jones, L. A. ; Harris, J. A. ; Brunschwigg, B. S. ; Asselberghs, I. ; Clays, K. ; Persoons, A. ; Garin, J. ; Orduna, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3880–3891.
- 64) Davis, W. B. ; Svec, W. A. ; Ratner, M. A. ; Wasielewski, M. R. *Nature*, **1988**, *396*, 60–63.
- 65) Chidsey, C. E. D. *Science*, **1991**, *251*, 919–921.
- 66) Slowinski, K. ; Chamberlain, R. V. ; Miller, C. J. ; Majda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910–11919.
- 67) Smalley, J. F. ; Finklea, H. O. ; Chidsey, C. E. D. ; Linford, M. R. ; Creager, S. E. ; Ferraris, J. P. ; Chalfant, K. ; Zawodzinsk, T. ; Feldberg, S. W. ; Newton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2004–2013.
- 68) York, R. L. ; Nguyen, P. T. ; Slowinski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5948–5943.
- 69) Buoninsegni, F. T. ; Moncelli, M. R. ; Aloisi, G. ; Agostiano, A. ; Guidelli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2231–2237.
- 70) Warman, J. M. ; Smit, K. J. ; de Haas, M. P. ; Jonker, S. A. ; Paddon-Row, M. N. ; Oliver, A. M. ; Kroon, J. ; Oevering, H. ; Verhoeven, J. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1979–1987.
- 71) Zhu, Y. ; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2190–2199.
- 72) (a) Guldi, D. M. ; Maggini, M. ; Scorrano, G. ; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974–980. (b) Polese, A. ; Mondini, S. ; Bianco, A. ; Toniolo, C. ; Scorrano, G. ; Guldi, D. M. ; Maggini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3446–3452.
- 73) Johnston, R. C. ; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2053–2057.
- 74) Andresson, M. ; Linke, M. ; Chambron, J.-C. ; Davidsson, J. ; Heitz, V. ; Hammarström, L. ; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4347–4362.
- 75) Galoppini, E. ; Guo, W. ; Zhang, W. ; Hoertz, P. G. ; Qu, P. ; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7801–7811.
- 76) Malak, R. A. ; Gao, Z. ; Wishart, J. F. ; Isied, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13888–13889.
- 77) Ashby, E. C. ; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421.
- 78) Kimura, N. ; Takamuku, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2433–2437.
- 79) (a) Workenitn, M. S. ; Maran, F. ; Wayner, D. D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2120–2121. (b) Antonello, S. ; Musumeci, M. ; Wayner, D. D. M. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9541–9549. (c) Antonello, S. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12595–12600. (d) Antonello, S. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5713–5722. (e) Donkers, R. L. ; Maran, F. ; Wayner, D. D. M. ; Workentin, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7239–7248. (f) Antonello, S. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9668–9676. (g) Antonello, S. ; Benassi, R. ; Gavioli, G. ; Taddei, F. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7529–7538. (h) Antonello, S. ; Crisma, M. ; Formaggio, F. ; Moretto, A. ; Taddei, F. ; Toniolo, C. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11503–11513. (i) Antonello, S. ; Daasbjerg, K. ; Jensen, H. ; Taddei, F. ; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14905–14916.
- 80) R-X bond cleavage ; Bard, A. J. ; Merz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2959–2965.

- 81) (a) Ebersson, L. *Acta Chem. Scand.* **1982**, B 36, 533–543. (b) Ebersson, L.; Jönsson, L.; Wistrand, L.-G. *Tetrahedron*, **1982**, 38, 1087–1093.
- 82) Intramolecularly occurring C-C bond cleavage; Phillips, J. P.; Gillmore, J. G.; Schwartz, P.; Brammer, Jr., L. E.; Berger, D. J.; Tanko, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 195–202.
- 83) O-O bond cleavage; Workenitin, M. S.; Donkers, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2664–2665.
- 84) Microwave activation; R-X bond cleavage; Tsai, Y.-C.; Coles, B. A.; Compton, R. G.; Marken, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9784–9788.
- 85) S-C bond cleavage; (a) Houmam, A.; Hamed, E. M.; Still, I. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7258–7265. (b) Houmam, A.; Hamed, E. M.; Hapiot, P.; Motto, J. M.; Schwan, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12676–12677.
- 86) O-O bond cleavage; Donkers, R. L.; Workenitin, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1688–1698.
- 87) Grimshaw, J.; Langan, J. R.; Salmon, G. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 75–81.
- 88) Takeda, N.; Poliakov, P. V.; Cook, A. R.; Miller, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4301–4309.
- 89) Savéant らによる解離的電子移動に関する報文は過去 20 年余りの間に数 10 報が出されており、ここでは最近の数報 (および主要なもの) のみを挙げる。(a) Savéant, J.-M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 455–461. (b) Cardinale, A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13533–13539. (c) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 105–112. (d) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16051–16057. (e) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 126, 16834–16840.
- 90) (a) Koo, J.-Y.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6107–6109. (b) Koo, J.-Y.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4496–4503. (c) Dixon, B. G.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3116–3118.
- 91) Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5851–5853.
- 92) Scandola, F.; Balzani, V.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2519–2523.
- 93) Wölfle, I.; Lodaya, J.; Sauerwein, B.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9304–9309.
- 94) Palmer, A. E.; Lee, S. K.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6591–6599.
- 95) Maslak, P.; Kula, J.; Chateauneuf, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2304–2306.
- 96) (a) Patz, M.; Kuwahara, Y.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *Chem. Lett.* **1997**, 567–568. (b) Fukuzumi, S.; Yukimoto, K.; Ohkubo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12794–12795.
- 97) (a) Lorance, E. D.; Kramer, W. H.; Gould, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15225–15238. (b) Lorance, E. D.; Kramer, W. H.; Gould, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14071–14078.
- 98) Kim, E. K.; Lee, K. Y.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1756–1770.
- 99) Zhong, D.; Zewail, A. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 2602–2607.
- 100) Cleavage of C-Pb bond in the donor, R₄Pb; Gardner, H. C.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1855–1865.
- 101) Bank, S.; Juckett, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 567–573.
- 102) Pierini, A. B.; Vera, D. M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9191–9199.

- 103) Thomas, M. J. ; Foote, C. S. *Photochem. Photobiol.* **1978**, *27*, 683–693.
- 104) Yasui, S. ; Tsujimoto, M. ; Itoh, K. Ohno, A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4715–4720.
- 105) Chan, T. W. ; Bruice, T. C. G. B. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7287–7291.
- 106) Pelizzetti, E. ; Mentasti, E. ; Pramauro, E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2899–2900.
- 107) (a) German, E. D. ; Kuznetsov, A. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6120–6127. (b) German, E. D. ; Kuznetsov, A. M. ; Tikhomirov, V. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9095–9101.
- 108) (a) Wong, C. L. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5593–5603. (b) Fukuzumi, S. ; Wong, C. L. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2928–2939. (c) Howell, J. O. ; Goncalves, J.M. ; Amatore, C. ; Klasinc, L. ; Wightman, R. M. ; Kochil J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968–3976. (d) Rathore, R. ; Hubig, S. M. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11468–11480. (e) Hubig, S. M. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1688–1694. (f) Hubig, S. M. ; Rathore, R. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 617–626. (g) Ganesan, V. ; Rosokha, S. V. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2559–2571. (h) Sun, D. ; Rosokha, S. V. ; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1388–1401.
- 109) Ebersson, L. ; Shaik, S. S. *Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484–4489.
- 110) (a) Yasui, S. ; Itoh, K. ; Tsujimoto, M. ; Ohno, A. *Chem. Lett.* **1998**, 1019–1020. (b) Yasui, S. ; Itoh, K. ; Tsujimoto, M. ; Ohno, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1311–1318.
- 111) Gassman, P. G. ; Silva, S. S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9870–9872.
- 112) Kuciauskas, D. ; Liddell, P. A. ; Hung, L. S.-C. ; Lin, S. ; Stone, S. ; Seely, G. R. ; Moore, A. L. ; Moore, T. A. ; Gust, D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 429–440.
- 113) Sastry, G. N. ; Reddy, A. C. ; Shaik, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1495–1497.
- 114) Sastry, G. N. ; Danovich, D. ; Shaik, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1098–1100.
- 115) Zipse, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1697–1700.
- 116) (a) Nelsen, S. F. ; Ishmagilov, R. F. ; Trieber, II, D. A. *Science*, **1997**, *278*, 846–849. (b) Nelsen, S. F. ; Ismagilov, R. F. ; Gentile, K. E. ; Nagy, M. A. ; Tran, H. Q. ; Qu, Q. ; Halfen, D. T. ; Odegard, A. L. ; Pladziewics, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8230–8240. (c) Nelsen, S. F. ; Trieber, II, D. A. ; Nagy, M. A. ; Konradsson, A. ; Halfen, D. T. ; Splan, K. A. ; Pladziewics, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5940–5946. (d) Nelsen, S. F. ; Weaver, M. N. ; Konradsson, A. E. ; Telo, J. P. ; Clark, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15431–15438.
- 117) Fiddler, H. ; Rini, M. ; Nibbering, E. T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3789–3794.