

일산화탄소탈수소화효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원에 미치는 pH와 온도의 영향

신준원 · 김유성 · 이상희 · 이상필 · 이호준 · 임미란 · 송지은 · 신운섭*

서강대학교 화학과, 바이오융합기술 협동과정, BK 무기 및 생체재료사업팀

(2007년 10월 23일 접수 : 2007년 10월 30일 채택)

Effect of pH and Temperature on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Carbon Monoxide Dehydrogenase

Jun Won Shin, Yousung Kim, Sang Hee Lee, Sang Phil Lee, Hojun Lee, Miran Lim, Jieun Song, and Woonsup Shin*

Department of Chemistry and Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Inorganic and Bio-Materials Center of BK21, Sogang University, Seoul, 121-742 Korea

(Received October 23, 2007 : Accepted October 30, 2007)

초 록

일산화탄소탈수소화효소를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원 반응의 최적화를 위해 pH와 온도의 영향을 살펴보았다. pH는 이산화탄소의 환원반응 용이성과 효소의 안정도 효과가 함께 반영되는 6.3에서 최적의 조건을 보였고, 온도는 이산화탄소의 용해도가 적어지더라도 효소의 활성이 가장 좋은 60도에서 최적 조건을 보였다. 일산화탄소탈수소화효소의 안정성 및 활성이 가장 중요한 조건임을 알 수 있었다.

Abstract : The effects of experimental variables for the electrochemical reduction of carbon dioxide by Carbon Monoxide Dehydrogenase (CODH) were investigated. It shows the pH optimum at 6.3 where the feasibility of electrochemical reduction and the stability of CODH compromise each other. The optimum temperature for the reduction was at 60°C where the enzyme shows the optimum activity although the solubility of carbon dioxide decreases as increasing temperature.

Keywords : Carbon dioxide, Reduction, CODH, Electrocatalysis

1. 서 론

이산화탄소(CO₂)는 대기 중에 4번째로 많은 기체로서(0.05% (w/w)), 더 이상 산화할 수 없는 안정한 유기물이다. 대부분의 식물체에서는 광합성 과정을 통해 이산화탄소를 탄수화물이나 녹말 등의 다른 유기물로 변환시켜서 신진대사나 성장에 필요한 에너지원으로 사용한다. 또한 이산화탄소의 환원 물질 중 하나인 일산화탄소(CO)는 반응성이 좋기 때문에 여러 가지 유기합성에 있어서 중요한 선구물질(precursor)로서 사용된다. 그러나 일산화탄소는 유독하므로 저장이나 운반에 많은 어려움이 있는 반면, 이산화탄소는 안정하고 풍부하며 쉽게 구할 수 있는 장점이 있기 때문에 이산화탄소를 효과적으로 활성화 시켜서 에너지원 혹은 유기물에 필요한 탄소의 공급원으로 이용하기 위한 방법들이 많이 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 이산화탄소를 활성화시키는 대표적인 방법 중 하나가 전기화학적 환원에 의해 CO, formate, formaldehyde, methanol, methane 등을 만드는 것이다.

각 환원반응과 생성물들의 형식전위(formal potential, mV vs. NHE, pH = 7)는 다음과 같다.⁴

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-520 mV
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$	-610 mV
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-480 mV
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-380 mV
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-240 mV

금속전극에서 직접적인 환원의 경우 수소발생에 큰 과전압을 가지는 Sn, In, Cd, Pb, Hg 등의 금속에서는 주로 CO와 formate가 주생성물로 발생하는데, 구리 전극을 사용하면 CH₄나 ethylene이 생성물로 나온다.³⁻⁷ 수용액에서는 촉매 없이 금속전극을 이용하여 이산화탄소를 환원시키면 대부분 1~2 V의 과전압이 필요하다. 또한 수소발생에 큰 과전압을 가지지 않는 금속전극을 사용할 경우에 있어서는 이산화탄소의 환원 보다는 부반응물인 수소 발생이 먼저 일어남에 따라 이산화탄소의 환원은 효율적으로 일어나지 못하게 된다. 그렇기 때문에 전극과

*E-mail: shinws@sogang.ac.kr

이산화탄소 사이를 매개하는 금속화합물이나 효소 등의 선택성이 좋은 촉매의 개발이 중요하다.

금속화합물(metal-cyclams, metal-phthalocyanines, metal-bipyridine, metal-porphyrin 등)을 촉매로 사용했을 경우에도 CO나 formate가 주생성물이 되는데, Ni cyclam²⁺이 가장 유망한 system으로 알려져 있다.⁸⁻¹¹⁾ 전류효율 (current efficiency)도 90% 이상이고, 수소의 발생도 거의 없지만, 약 -1.0 V vs. NHE에서 전극반응이 일어나기 때문에 약 400~500 mV의 과전압이 필요하게 되어 전체적인 에너지 효율은 많이 낮아지게 된다. 또한 많은 경우 수용액에서 사용하기 어려운 단점도 가지고 있다.

수용액 상에서 사용할 수 있는 생촉매를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 환원도 관심을 가지고 진행되고 있는데, 효소는 일반적으로 선택성(selectivity)과 촉매효과가 뛰어나기 때문에 반응의 에너지효율을 증대시키기 위해서 많이 이용되고 있다. 효소는 자연에서 얻어지는 것이기 때문에 환경오염의 염려가 거의 없을 뿐만 아니라, 효소의 종류에 따라 선택적으로 생성물의 종류를 바꿀 수 있기 때문에 많은 가능성을 가지고 있다. 최근에 CO₂를 활성화하기 위해 isocitrate dehydrogenase(ICDH)를 사용하여 isocitric acid로 Pyruvate Dehydrogenase(PDH)를 이용하여 Pyruvic acid로 또한, formate dehydrogenase(FDH)와 methanol dehydrogenase(MDH)를 사용하여 formate나 methanol로 전기화학적으로 환원시킨 경우들이 보고되어 있다.^{12,13)} 최근에 본 연구실에서는 *Moorella thermoacetica* (*Clostridium thermoacetum*)으로부터 추출된 Carbon Monoxide Dehydrogenase (CODH)를 이용하여 효율적이면서 선택적으로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환할 수 있음을 보인 바 있다.¹⁴⁾ 본 논문에서는 이러한 변환에 있어서 pH, 온도 등에 관한 최적 조건을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 CODH는 대표적인 혐기성 세균으로 아세트산만을 생산하는 호모아세트젠(homoacetogen)인 *Moorella thermoacetica* (*Clostridium thermoacetum*) (ATCC 35608)을 혐기적 조건에서 배양한 후 분리하여 정제하였는데, glove box 내에서 수용성 물질의 crude extract를 만든 후 ion exchange 2회와 hydrophobic interaction 1회, 총 세 step의 column chromatography법을 이용하였다. 효소의 활성 측정은 일산화탄소를 기질로 methyl viologen이 환원됨에 따라 보이는 604 nm에서의 시간당 흡광도 증가를 이용하였다. 효소용액을 농축할 때는 stirred ultrafiltration cell(Amicon, Inc. 8200)의 YM 30 membran과 centricon (Amicon, Inc. Centricon -50)을 사용했다. 농축된 효소는 (~10 mg/mL) 적당량씩으로 나누어서 액체질소로 얼려 사용하기 전까지 보관하였다. CODH는 미량의 산소에 의해서도 효소활성에 치명적인 손상을 입는 혐기성 효소이므로 모든 전기화학실험은 glove box(Vacuum Atmosphere Co, HE-243-2, MO-20-SSG purifier) 안에서 진행되었다. 전기분해 cell은 불순물에 의한 영향이 가장 작도록 작업전극, 기준전극이 vycor tip으로 대전극과 분리된 2-compartment cell을 사용하였고, 작업전극이 있는 쪽은 1 mM methyl viologen이 녹아 있는 0.1 M 인산완충용액(pH 7.0) 3.0 mL을, 대전극 쪽은 0.1 M 인산완충용액(pH 7.0) 만으로 채웠다. 작업전극으로 금전극의 경우에는 깃발모양 (16 mm×6 mm)과 disc 전극 (지름 2 mm)을 사용하였고 기준전극은 Ag/AgCl(3 M NaCl, BAS)을 사용하였다. 기준전극의 내부에서 Cl⁻ 이온이 나와 용액이나 전극이 오염되

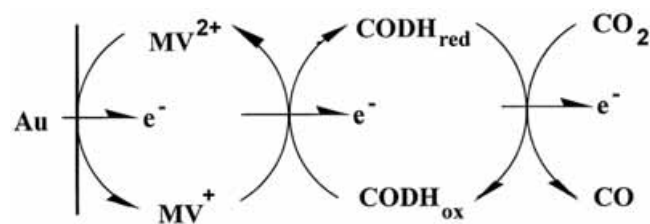
는 것을 막기 위해 double junction 형태로 고안해서 그 끝 부분을 vycor tip으로 막아 주었다. 이 기준전극은 +0.200 V vs. NHE로서 모든 전위는 NHE를 기준으로 기술하였다. 전극은 O-ring 이 있는 adaptor(Ace Glass Co. 5027-20)를 사용하여 기체가 새어나가거나 들어오지 않도록 cell에 연결하였다. 이산화탄소는 주사바늘을 이용하여 septum을 통해 포화시켰는데, 작업전극 쪽을 약간 열어 놓아 이산화탄소가 흘러가며 충분히 용액과 기체상이 포화된 후에 작업전극 쪽을 닫고 주사바늘을 뺐다. 이와 같이 모든 실험은 이산화탄소로 포화된 닫힌 계에서 실행하였다. pH에 따른 전기화학실험은 이산화탄소로 포화된 인산완충용액에 2.5 M H₃PO₄을 소량씩 첨가시켜서 pH를 낮췄고, pH를 높일 경우에는 2 M KOH을 사용하였다. CODH를 작업전극 쪽에 주입하기 전에 methyl viologen에 대한 순환전압전류 그래프를 그려서 모든 연결이 제대로 되었는지 확인하였고, methyl viologen을 전기분해하여 약간 환원시킨 후 적당량의 CODH를 작업전극 쪽에 주입하였다. 이것은 효소를 주입하기 전에 혹시라도 존재할 수 있는 용존산소를 환원형의 methyl viologen으로 없애 효소의 산소에 의한 손상을 최소화하려는 것이다. 전기분해 중의 CO₂, CO 등 기체상의 생성물 및 반응물을 gas chromatography(Varian 3700)를 이용하여 분석하였다. 시료는 gas tight syringe를 사용하여 100~200 µL씩 glove box에서 채취한 후 glove box 밖으로 가지고 나와 GC에 주입했다. 분석에 사용된 gas chromatography에서는 Pora Q column과 thermal conductivity detector를 사용하였다. 또한 LC를 이용하여 혹시 생성될지 모르는 formate 및 유기산 등 수용액상의 물질을 분석하였다. 시료는 centricon을 이용하여 효소를 제거한 후 혹시 남아 있을지 모르는 단백질은 주사기 필터 (Whatman PVDF)를 이용하여 제거하였다. 이때 사용된 liquid chromatography는 YoungIn Model 910이었고, Aminex, HPX-87H (7.8×300 mm, Bio Rad) column과 UV detector (215 nm, YoungIn M-720)를 사용하였고, 0.05 M H₂SO₄ 용액으로 0.6 mL/min의 속도로 용출하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. CODH의 이산화탄소 환원 촉매로서의 역할

본 연구에서는 이산화탄소의 일산화탄소로의 환원전위($E^{\circ} = -520$ mV at pH 7.0)와 유사한 값을 갖는 methyl viologen ($E^{\circ} = -440$ mV)을 전자전달체(mediator)로 이용하여 Scheme 1과 같이 CODH를 이용한 전기화학적 이산화탄소의 환원반응을 고찰하였다.

제일 먼저 금전극상에서의 이산화탄소 환원을 CV를 이용하여 관찰하였다 (Fig. 1). 전자전달체인 MV²⁺의 0.1 M의 인산완충용액(pH = 7.0)에서의 순환 전압전류 곡선은 Fig. 1(a)에서

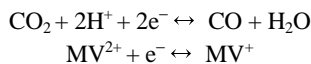


Scheme 1. Electrocatalytic Reduction of CO₂ by CODH.

보이는 것처럼 전형적인 가역적인 형태를 보인다. 이 용액을 이산화탄소로 포화시키면 MV^{2+}/MV^+ 와 관련된 산화/환원 봉우리는 변하지 않지만 -600 mV 이하의 전류가 다소 증가하는 것이 관찰되는데 (Fig. 1 (b)), 이것은 이산화탄소의 포화에 따른 용액의 pH가 낮아짐에 따른 것으로 설명할 수 있다. 실제로, pH = 7.0인 인산완충용액에 이산화탄소를 포화시키면 pH = 6.3으로 떨어지게 된다. CODH를 첨가해 주게 되면 -600 mV 근처의 전류가 크게 증가하는데 (Fig. 1(c)), 이것은 CODH에 의한 이산화탄소의 환원전류로 설명할 수 있다. CODH 없는 경우는 이산화탄소 환원의 과전압이 매우 크기 때문에 오히려 수소의 환원이 먼저 일어나고, 이것에 가려서 이산화탄소의 환원은 관찰될 수가 없었는데, CODH의 존재로 인해 수소이온의 환원에 따른 수소발생보다 더 쉽게 이산화탄소의 환원이 일어나 그에 따른 전류 흐름이 관찰되는 것으로 설명할 수 있다. 이 경우 이산화탄소는 일산화탄소로 선택적으로 환원됨을 이미 보고한 바 있다.¹⁴⁾

3.2. pH가 촉매반응에 미치는 영향

아래 식에서 보는 것과 같이 이산화탄소의 환원 반응은 pH의 영향을 받지만 MV^{2+} 의 환원은 pH의 영향을 받지 않는다.



본 실험에서는 pH 6.3을 기준으로 pH가 변함에 따라 CODH를 촉매로 하는 이산화탄소의 전기화학적인 환원반응이 어떻게 영향 받는지에 대해 알아보았다. pH 6.3에서 이산화탄소의 환원에 의한 형식 전위는 -480 mV ($-520 + (0.7 \times 60)$) 이고 전자

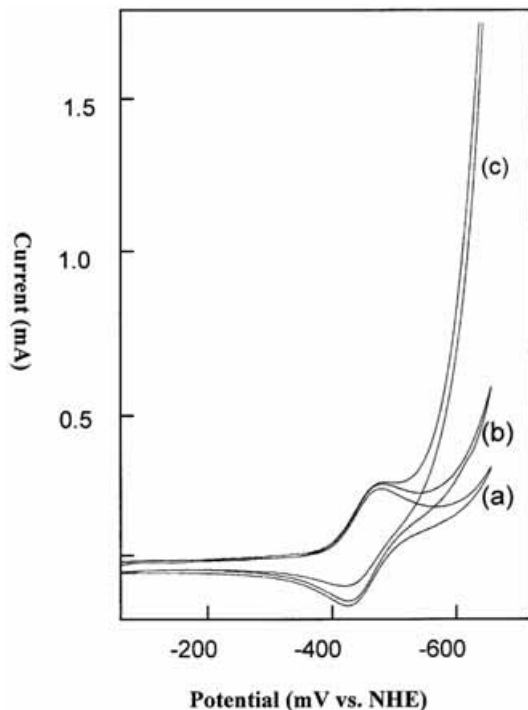


Fig. 1. Cyclic voltammograms of CO_2 reduction by CODH (0.1 M phosphate buffer pH 7.0, 1.0 mM MV^{2+}) at gold electrode. (a) without CODH, under N_2 (b) under CO_2 without CODH, (pH 6.3) (c) with CODH (0.50 mg/mL), scan rate = 10 mV/sec.

전달체로 사용하는 methyl viologen의 형식전위는 -440 mV로서 두 전위의 비슷한 영역에 있기 때문에 적당한 전자전달체로 사용할 수 있다. pH 변화는 위의 두 반응 중 이산화탄소의 환원에만 영향을 줄텐데, pH가 낮을수록 환원된 전자전달체로부터의 전자전달이 용이해지므로 환원반응은 빠르게 일어날 것으로 예측할 수 있다. 그러나 효소의 활성도 또한 pH의 함수이기 때문에 무조건적으로 pH를 낮춘다고 촉매반응이 잘 일어나는 것은 아니다. 일반적으로 효소활성의 pH에 의한 영향은 종 모양의 형태를 보이며 특정 pH에서 최적활성을 나타내게 된다. 이러한 pH에 따른 전자전달효과 및 효소의 활성도를 관찰하기 위해 pH 6.9부터 2.5 M인산을 첨가시켜 주면서 pH를 0.3씩 낮추어 주면서 pH 5.7까지 순환 전압전류 곡선을 비교하여 관찰해 보았다 (Fig. 2). methyl viologen의 산화 환원 봉우리는 예측된 바와 같이 pH에 따른 전위나 전류크기의 변화가 거의 없다. 순환 전압전류곡선에서 pH가 낮아짐에 따라 이산화탄소의 환원전류는 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 pH가 낮아지면 이산화탄소의 환원전위가 양전위 방향으로 이동함에 따라 전자전달체와 효소 간의 전자전달이 빠르게 진행되고 그 만큼 빠르게 이산화탄소를 환원시키는 것으로 설명할 수 있다.

pH 변화에 따른 반응생성물의 종류 및 전류효율을 알아보기 위해 pH = 6.0, 6.3, 6.6에서 각각 -570 mV의 정전위에서 전기분해하여 보았다. 개략적으로 pH를 1 만큼 낮추었을 때 전위는 60 mV 만큼 양의 방향으로 이동하기 때문에 pH 6.0에서는 pH 6.3일 때 보다 약 20 mV 정도 양의 전위에서 전기분해를 해주어야 하지만 pH 6.3에서의 실험에서 -570 mV ~ -595 mV 부근에서는 큰 차이를 보이지 않았기 때문에 pH 6.3에서와 마찬가지로 -570 mV의 전위에서 전기분해를 하였다. 마지막으로 pH 6.6에서는 -595 mV에서 전기분해를 하였다 (Fig. 3).

각 pH에 대해서 2시간 동안 전기분해했을 때 pH 6.3에서 가장 전하량이 컸다. 순환 전압전류곡선을 보면 pH 6.0에서 가

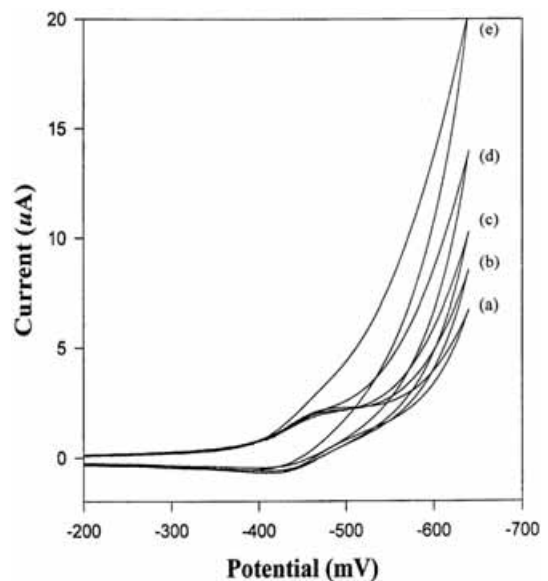


Fig. 2. Effect of pH on the electrochemical CO_2 reduction by CODH (0.50 mg/mL) (a) pH 6.9 (0.1 M phosphate buffer, CO_2 saturated, 1 mM MV^{2+}), (b) pH 6.6, (c) pH 6.3, (d) pH 6.0, (e) pH 5.7 (pH was adjusted by adding 7~8 μ L of 2.5 M H_3PO_4 successively from pH 6.9).

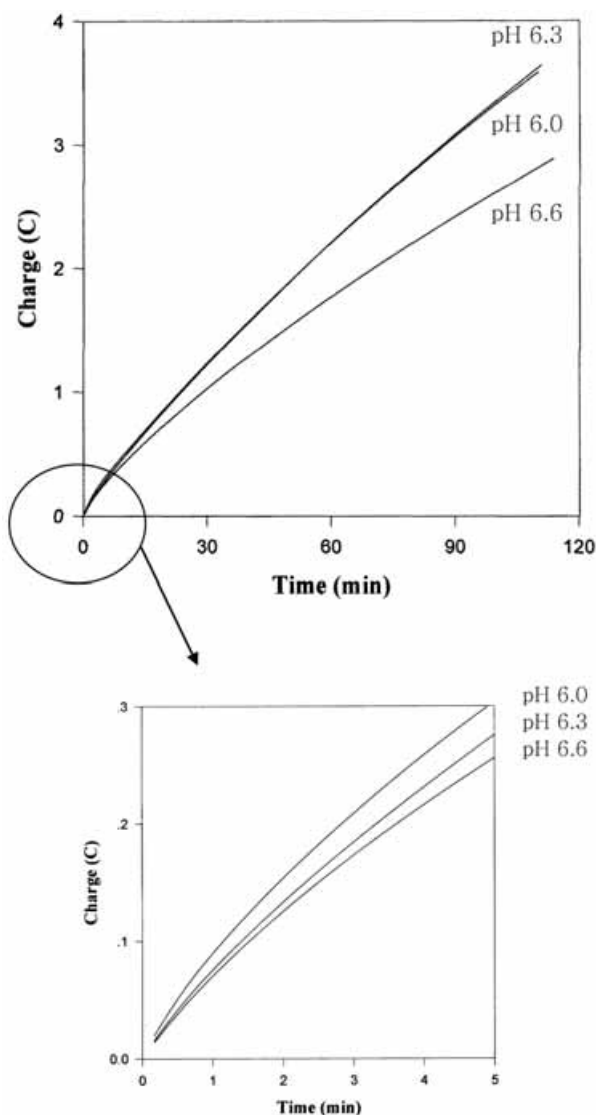


Fig. 3. Effect of pH on the charge consumption during CO₂ reduction by CODH.

장 촉매효과가 클 것이라는 예상을 할 수 있는데, 초기에는 pH 6.3에서 보다 많은 전류가 흐르지만 전기분해를 시작하지 약 한 시간 후부터는 이러한 경향이 역전되는 것을 알 수 있었다. 또한, 생성된 일산화탄소의 양도 pH 6.3에서 보다 적음을 알 수 있었다. 각 pH에서 전류효율을 측정하여 비교한 결과 pH 6.3에서는 전류효율이 95%인 반면 pH 6.0의 경우에는 60%로 전류효율이 급격하게 떨어짐을 관찰할 수 있었다. pH 6.3과 pH 6.6에서의 전기분해 결과를 고찰해 보면 순환 전압전류곡선에서 예상했던 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 전기분해 초기에서부터 마지막까지 일관되게 pH 6.3에서 많은 전류가 흐르고 생성된 일산화탄소의 양도 많다. 위의 두 가지 경우에서 전기분해 초기의 전하량과 2시간 이후의 전하량 그리고 전류효율을 고려하면 다음과 같은 추론을 할 수 있게 된다. pH 6.0의 경우 초기에는 순환 전압전류 곡선과 일치하게 pH 6.3에서 보다 많은 전류가 흐르게 되지만, 시간이 지남에 따라 activity를 상실하게 되고 촉매작용에 의한 일산화탄소의 생성 보다는 수소의 생성

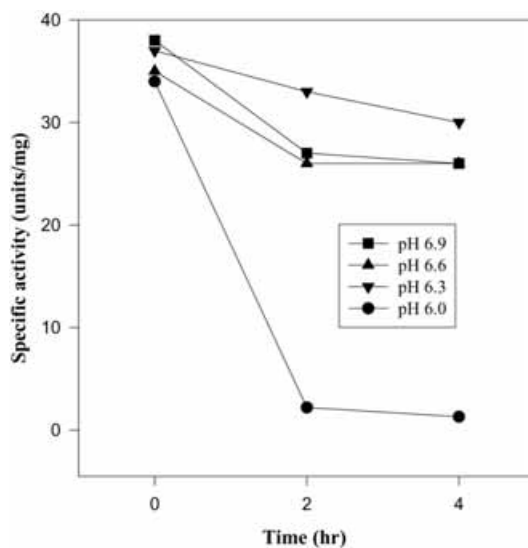


Fig. 4. Changes of CO oxidation activities upon incubating CODH at different pH.

이 주로 일어나는 것이다. 그리고 pH 6.3이상의 경우는 전류효율이 90%이상으로 activity를 크게 상실하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 잠정적인 결론을 내린 후에 이것을 뒷받침할 만한 실험을 아래와 같이 효소의 활성과 연관하여 진행하였다. 위의 실험과 같은 용액을 pH 5.7에서 pH 6.9까지 0.3 pH 간격으로 만들어 CODH를 넣은 후 2시간 간격으로 CO oxidation activity를 측정하였다(Fig. 4).

전기분해 중 이러한 실험을 병행할 수도 있으나 전기분해 중 용액을 채취해서 activity를 측정할 경우 syringe을 사용하여 용액을 채취하기가 용이하지 않고, 용액의 양이 일정하게 유지될 수 없기 때문에 곤란하였다. pH 6.0에서 pH 6.9까지의 영역에서는 초기에 activity가 큰 차이를 보이지 않았으나 2시간 이후에는 pH 6.0용액에서의 activity는 급격하게 상실된 반면, pH 6.3이상 용액에서는 pH 6.0 용액에 비해 감소의 폭이 적었다. 즉 pH 6.0이하의 용액에서는 효소가 안정치 못하고 짧은 시간에 activity를 상실함을 나타내주고 이것이 이산화탄소 환원의 반응속도가 떨어지고 전류효율이 나빠지는 가장 중요한 요인임을 알 수 있었다. pH가 낮아질수록 methyl viologen과 CO₂의 환원전위가 가까워져서 전자전달체를 매개로 한 촉매반응 속도가 빨라질 것으로 예상되지만, pH가 낮아질수록 CODH의 안정도가 감소하므로 이 두 가지가 최적화되는 pH 6.3에서 이산화탄소 환원의 촉매효과가 가장 좋음을 확인할 수 있었다.

3.4. 온도가 촉매작용에 미치는 영향

Fig. 5는 온도를 바꾸어 관찰한 CODH에 의한 이산화탄소 환원의 순환 전압전류곡선이다. 온도가 높아질수록 이산화탄소의 환원전류가 커지고, 환원전위는 양전위 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 기체의 용해도는 온도가 올라갈수록 낮아지는데, 본 실험의 경우에는 오히려 온도가 올라갈수록 반응이 수월해짐을 관찰하였다. 온도의 영향에 가장 큰 요인으로 작용하는 것은 촉매로 사용하는 CODH 자체의 열적안정성이다. *Clostridium thermoaceticum*의 배양 온도 조건이 55°C~58°C이고, 이 온도에서 CODH는 최적의 활동도를 갖기 때문에 이 부근의 온도에서 이산화탄소의 환원은 빠르게 진행될 것으로 예

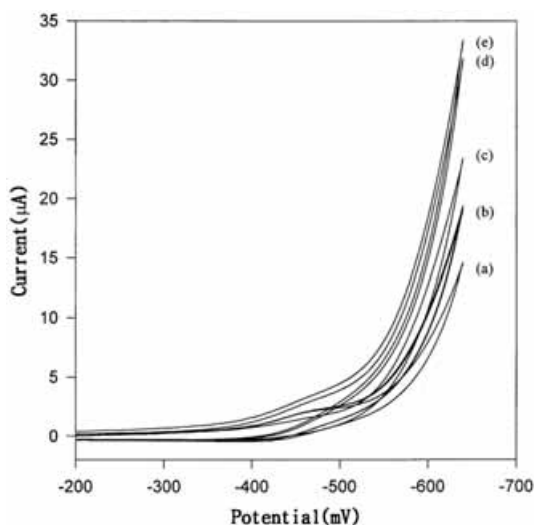


Fig. 5. Cyclic voltammograms at different temperature (0.1 M phosphate buffer, CO_2 saturated, 1 mM MV^{2+} , CODH 0.50 mg/mL, scan rate 10 mV/sec (a) 22°C (b) 40°C (c) 50°C (d) 55°C (e) 60°C.

측할 수 있고, 실제적으로 관찰되었다. 40°C와 50°C에서 10°C 온도를 증가시켰을 때 전류의 증가보다 50°C부터 55°C까지 5°C를 올려 주었을 때 더 많은 전류의 증가를 보이는데, 이는 효소의 활동도가 가장 활발한 온도 영역에서 촉매 반응이 활발히 진행되고 있다는 것을 말해 준다.

4. 결 론

순환 전압전류법과 일정 전위 전기분해를 통해서 pH에 관한 실험을 한 결과 CODH에 의한 이산화탄소의 환원은 pH 6.3에서 가장 적절하다는 것을 알았다. CODH는 pH 6.0이하의 용액에서는 시간이 지남에 따라 activity를 크게 상실하여 촉매 반응이 저하되고, 높은 pH에서는 이산화탄소환원의 전위가 음전

위 방향으로 이동하여 전자전달체와의 전자전달이 용이해지지 않았다. 온도를 올려 줌에 따라 CODH에 의한 이산화탄소의 환원 전류는 증가하였는데, 고온에서 활성이 뛰어난 효소의 활성도에 따른 결과임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 기초과학연구지원사업(KRF-2004-C00355)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. W. M. Ayers, "Catalytic Activation of Carbon Dioxide", Vol. 363, American Chemical Society, Washington, DC (1988).
2. J. P. Collins, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, 93, 245 (1989).
3. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23, 728 (1987).
4. Martin, M. H. "Chemical Fixation of Carbon Dioxide", 67, CRC Press (1993).
5. M. Azuma, K. Hoshimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakuta, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1772 (1990).
6. D. W. DeWulf, T. Jin, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1686 (1989).
7. K. W. Frese Jr., S. Leach, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 259 (1985).
8. M. Beley, J.-P. Collin, R. Ruppert, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7461 (1986).
9. E. Fujita, D. J. Szalda, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4870 (1988).
10. M. Hammouch, D. Lexa, M. Momenteau, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 8455 (1991).
11. H. C. Hurrell, A.-L. Mogstad, D. A. Usifer, K. T. Potts, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.*, 28, 1080 (1989).
12. K. Sugimura, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2361 (1989).
13. S. Kuwabata, R. Tsuda, H. Yoneyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 5437 (1994).
14. W. Shin, S. H. Lee, J. W. Shin, S. P. Lee, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14688 (2003).