

所属:岐阜薬科大学

氏名: 中山辰史 

2024 年度 助成
研究 経過 ・ 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	プロトン電子共役移動反応の量子トンネルを使ったエネルギー変換に関する研究
研究の結果	本研究では、電気化学測定、電解分光測定、量子化学計算を中心とした物理化学手法によって、プロトン電子共役移動反応 (proton-coupled electron transfer: PCET) の機構的な解析研究を実施しました。その結果、PCET 反応の原理や反応性に関する重要な知見を得ることができ、研究論文、学会発表、或いはオープンデータへの登録などを通じて、研究成果を公開しました(下記研究発表を参照)。特に、量子トンネル効果を介して効率的に進行する PCET 反応に対する、置換基の電子誘起効果 (electronic inductive effect, <i>I</i> 効果) と共鳴効果 (resonance effect, <i>R</i> 効果) について深く解析し、PCET を置換基により制御する (促進、あるいは抑制する) ための原理・理論を整理しました。 各種実験を通じて得られた主な知見は以下の 4 点です。 1. 本研究で検討した superoxide radical anion (酸素の一電子還元体) と置換 benzen-1,4-diol 類 (hydroquinone) 誘導体、および置換 benzen-1,2-diol (catechol) 誘導体の反応は、すべて 1 つの電子移動 (ET) と 2 つのプロトン移動 (PT) が協奏する 2PCET 機構の量子トンネル効果を介して効率的に進行しました。 2. メチル置換基 (+<i>I</i>, +<i>R</i>)、クロロ置換基 (-<i>I</i>, +<i>R</i>)、およびメトキシ置換基 (-<i>I</i>, +<i>R</i>) が、置換基の数を増やすにつれて、2PCET を熱力学および速度論的に促進する様子が観測されました。 3. 置換基の <i>I</i> 効果は、ET および PT に対してほぼ等しいが逆方向の影響 (ネットレベリング) を与えるため、置換基による協奏的 PT-ET (2PCET) の促進には大きく関与しませんでした。 4. 置換基の <i>R</i> 効果は、<i>I</i> 効果によるネットレベリングの後に発現し、2PCET の促進の主な原動力であることが明らかとなりました。 本研究を通じて、2PCET 反応の重要な機構的洞察が得られるとともに、この反応を活用したエネルギー変換技術の開発に関する知見が得られました。特に、H₂O₂ 生成法の実用化に向けた科学的進展に貢献しました。
研究発表 (実績)	【 論文 】 1. Reactivity of acetaminophen toward the superoxide radical anion electrogenerated in <i>N,N</i>-dimethylformamide, Tatsushi Nakayama, <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i>, 978, 118892, 2024, DOI:10.1016/j.jelechem.2024.118892 2. Electrochemical and Digital Simulation Analyses of Two-Proton-Coupled Electron Transfer Between Superoxide and Hydroquinone: Mechanistic Insights and Kinetic Parameters, Tatsushi Nakayama, <i>Chemistry Select</i>, 9(36), 2024, DOI:10.1002/slct.202403529 3. A DFT Study of Electronic Inductive and Resonance Effects of Substituents on Concerted Two-proton Coupled Electron Transfer between Catechol Derivatives and Superoxide, Tatsushi Nakayama, <i>Journal of Physical Organic Chemistry</i>, 投稿中 4. Salting-out effect of quaternary alkylammonium cations on protein solubility derived from the excluded-volume and hydrophobicity of cations, Tatsushi Nakayama, <i>Journal of Solution Chemistry</i>, 投稿中 【 学会発表 】 1. 日本化学会 第 105 春季年会 (2025) 置換基の電子誘起効果と共鳴効果を使ったプロトン電子共役移動反応の制御に関する研究 ○中山 辰史 1、宇野 文二 2 (1. 岐阜薬科大学、2. 岐阜医療科学大学) 【 open data 】 1. Substituent effects on 2PCET between catechol derivatives and superoxide radical anion, Mendeley Data, tatsushi nakayama, 2025 DOI: 10.17632/XD9YYX3BC7.1

提出期限 : 研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。