

## 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

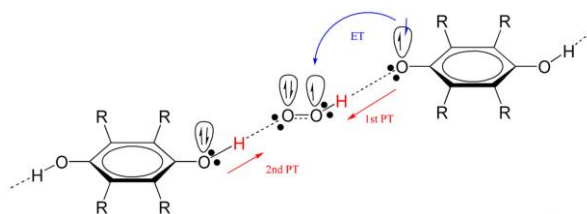
(岐阜薬大<sup>1</sup>、岐阜医療科学大薬<sup>2</sup>) ○中山 辰史<sup>1</sup>・宇野 文二<sup>2</sup>

Study on energy conversion via quantum tunneling of proton-coupled electron transfer (<sup>1</sup>Department of Pharmacy, Gifu Pharmaceutical University, <sup>2</sup>Department of Pharmacy, Gifu University of Medical Science) ○Tatsushi Nakayama,<sup>1</sup> Bunji Uno<sup>2</sup>

Living organisms achieve highly efficient energy conversion through quantum tunneling of proton-coupled electron transfer (PCET) reactions. Among them, the 2PCET (concerted two-proton coupled electron transfer) reaction between superoxide ( $O_2^{\cdot-}$ ) and hydroquinone ( $H_2Q$ ) derivatives exhibits particularly efficient electron transfer<sup>1,2)</sup> and is expected to be used industrially as a new energy conversion technology. In this study, we aimed to elucidate the factors that further improve the efficiency of the 2PCET reaction between  $H_2Q$  derivatives and  $O_2^{\cdot-}$  using electrochemical and computational methods. We analyzed the 2PCET reaction between electrogenerated  $O_2^{\cdot-}$  and methyl and chloro substituted  $H_2Q$  derivatives in DMF solvent, and observed that the 2PCET reaction was promoted by both of the substituents. The electronic inductive effect ( $I$  effect) of electron-donating/withdrawing substituents suppresses/promotes proton transfer and promotes/suppresses electron transfer ( $+I/-I$ ), resulting in a net leveling of  $I$  effect and enhanced resonance effect for the 2PCET.

**Keywords :** *proton-coupled electron transfer, superoxide radical anion, electrochemistry, computational chemistry, hydroquinone derivatives*

生物は、プロトン電子共役移動 (PCET) 反応の量子トンネルを介した高効率なエネルギー転換を実現している。その中で、スーパーオキシド ( $O_2^{\cdot-}$ ) とハイドロキノン ( $H_2Q$ ) の間の 2PCET (2 プロトンと 1 電子の協奏移動) 反応<sup>1)</sup>は、特に効率的な電子移動を具現化し、新規のエネルギー転換技術として産業活用が期待される。当研究は、電気化学・計算化学手法を用い、 $H_2Q-O_2^{\cdot-}$ 間の 2PCET 反応を更に効率化する要素を解明する。DMF 溶媒中で酸素の一電子還元により電解生成させた  $O_2^{\cdot-}$ とメチル基・クロル基を置換した  $H_2Q$  類の 2PCET 反応を解析し、置換基効果により効率化する様子を観測した。電子供与性/吸引性の置換基の電子誘起効果 ( $I$  効果) は、プロトン移動を抑制/促進し電子移動を促進/抑制するが、PCET 反応では  $I$  効果が水平化により相殺され、共鳴効果 ( $R$  効果) が作用していることが明らかとなった。



1) Reactivities of 1,2-, 1,3-, and 1,4- Dihydroxynaphthalenes toward Electrogenerated Superoxide in *N,N*-Dimethylformamide through Proton-coupled Electron Transfer. T. Nakayama, B. Uno, *Electrochim.Acta.* **2022**, 436, 141467.