

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05435

研究課題名(和文)電子移動とプロトン・水素原子移動ではたらく新規な有機光試薬と有機光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of novel organic photo-reagents and organic photocatalysts driven by electron, proton and hydrogen atom transfers

研究代表者

長谷川 英悦 (Hasegawa, Eietsu)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：60201711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ベンズイミダゾリン(BIH-R)/ベンズイミダゾリウム(BI+-R)レドックス対であるヒドロキシアール / アールオキシド置換体(R = ArOH / R = ArO-), トリアールアミン置換体(R = PhNAr₂), 多環アール置換体(R = Ar)に基づく光試薬および光触媒の開発に取り組んだ。そして、BIH-Rと酸素分子による光酸素化, BI+-Rとヒドリド還元剤を利用したBIH-R光試薬の触媒化の成功, BI+-ArO-とN-オキシラジカルとの協働光触媒法の開発, を達成した。また, BI+-PhNAr₂の光誘起分子内電子移動を介する長寿命電荷シフト状態の生成は特筆される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光レドックス触媒による物質変換は、有機合成分野の一大潮流である。また、希少高価で残留懸念がある遷移金属触媒に対して、よりグリーンケミストリーに合致した有機分子触媒が注目されている。代表者が開拓したBIH-Rの光反応研究は幅広い分野に波及した。本研究では、未開拓のBI+-Rに基づく新規光レドックス触媒法を開発した。特にBI+-PhNAr₂では、長寿命電荷シフト状態を経由する新規触媒機構を提案した。加えて、BI+-Rの特異な発光現象を発見した。この光レドックス特性や発光特性から、BI+-Rの人工光合成や有機発光デバイスへの応用も期待され、本研究結果の学術的意義および社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have aimed to develop new photo-reagents as well as photocatalysts for reductive organic transformations based on the redox couples of benzimidazolines (BIH-R) and benzimidazoliums (BI+-R). These includes hydroxaryl substituted BIH (BIH-ArOH) / BI+ aryloxides (BI+-ArO-), triarylamine substituted couples (BIH-PhNAr₂ / BI+-PhNAr₂) and polycyclicaryl substituted couples (BIH-Ar / BI+-Ar). We discovered photo-oxygenation reactions promoted by BIH-R and molecular oxygen under the aerobic conditions. We designed the catalytic version of BIH-R photo-reagent protocol, and then successfully developed a protocol utilizing catalytic BI+-R and stoichiometric hydride donors in which BIH-R is generated in-situ. A novel photocatalytic system composed of BI+-ArO- and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine N-oxyl was also developed. Noteworthy is that the long-lived charge-shifted state is generated via photoinduced intramolecular electron transfer of electron donor-acceptor dyad type BI+-PhNAr₂.

研究分野：有機化学

 キーワード：有機光試薬・光触媒 レドックス対 DFT計算 過渡吸収測定
 メタルフリー還元 電子・水素ドナー ベンズイミダゾリン ベンズイミダゾリウム

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、光誘起電子移動 (Photoinduced Electron Transfer = PET) で駆動する触媒を用いる有機物質変換が爆発的に広がり、有機合成化学分野の一大潮流になっている。一方、グリーンケミストリーに貢献するメタルフリー手法開発のために、遷移金属錯体触媒に代わる有機分子触媒に注目が集まっている。代表者は、これまでに酸化還元補酵素 NADH/NAD⁺ と類似のレドックス特性を有する BIH-R/BI⁺-R に着目して PET 反応研究を推進してきた (図1) (①)。代表者の先行研究の波及効果もあり、近年になって BIH-R の特異な電子・水素ドナー性を生かした多彩な研究 (水素発生, 人工光合成, 太陽電池, 有機トランジスタ, 硫黄酸化物除去, など) が行われるようになってきた。しかし、そのほとんどは基底状態の BIH-R の利用である。そこで、代表者は前例のない BIH-R の光活性化を着想し、光試薬の開発に成功した (②)。一方、それまで酸化体 BI⁺-R の利用は未開拓であつが、ヒドロキシナフチル置換 BIH (BIH-NapOH) の光試薬反応 (③) とその酸化体である双性イオン (ベタイン分子) BI⁺-NapO⁻ の光触媒能を発見した (④)。BI⁺-NapO⁻ は、両イオン部位がレドックス過程に関与する初のベタイン分子光触媒である。本研究では、BIH-R/BI⁺-R レドックス化学の拡張・発展を目指して、新たな光試薬・光触媒反応条件の探索、分子設計に基づく新規光触媒分子の開発、適用還元反応基質の開拓に取り組んだ。

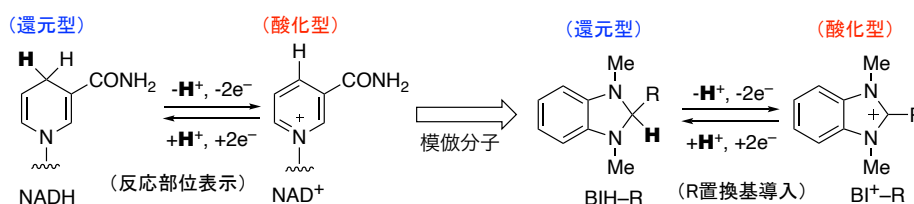


図1 NADH/NAD⁺(天然)とBIH-R/BI⁺-R(人工)のレドックス対

2. 研究の目的

本研究では、三タイプの BIH-R/BI⁺-R レドックス対として、ヒドロキシアリール置換体 (BIH-ArOH/BI⁺-ArO⁻), トリアリールアミン置換体 (BIH-PhNAr₂/BI⁺-PhNAr₂), 多環アリール置換体 (BIH-Ar/BI⁺-Ar) を対象に (図2), 光試薬および光触媒の手法拡張と新規開発を目指し, (1)-(5)の目的を設定した。

- (1) BIH-R 光試薬反応に対する酸素分子の影響を調査する。
- (2) BI⁺-ArO⁻ 光触媒と協働可能な新規物質の探索を行う。
- (3) BI⁺-PhNAr₂ の光誘起分子内電子移動の調査と光触媒機構の解明を行う。
- (4) BI⁺-Ar の光触媒反応の有効な協働物質の探索を行う。
- (5) 転位型ラジカルアニオン反応基質へ BIH-R および BI⁺-R を適用する。

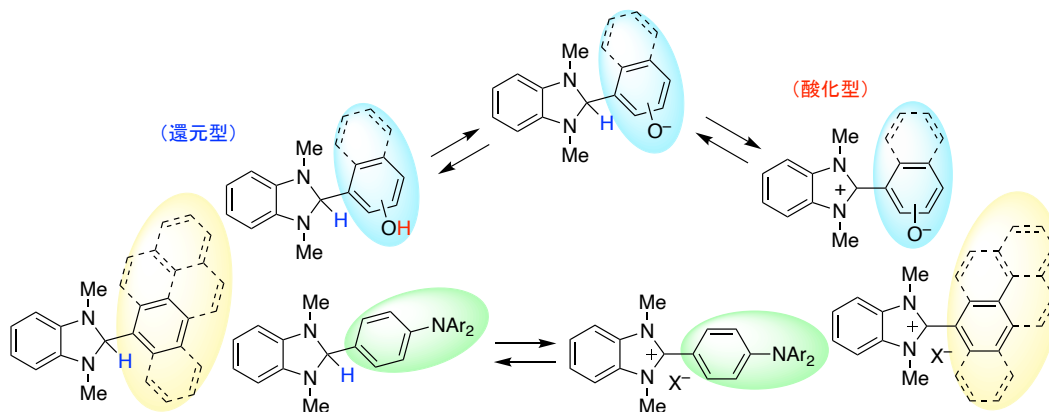


図2 三タイプのレドックス対 (BIH-ArOH/BI⁺-ArO⁻, BIH-PhNAr₂/BI⁺-PhNAr₂, BIH-Ar/BI⁺-Ar)

3. 研究の方法

目的(1)-(5)のために、下記方法を実施した。

- (1) 窒素下または空気下で BIH-R と α-ブromo置換または α-スルホニル置換カルボニル化合物との光反応を行い、反応に対する R 置換基効果, 溶媒効果を調べる。密度汎関数理論 (DFT)

計算も踏まえて光反応過程を考察する。

- (2) ヒドリド還元剤または *N*-オキシラジカル存在下, BI^+-ArO^- による光触媒反応を行う。吸収スペクトルと DFT 計算により分子軌道および電子遷移の情報を得る。
- (3) $BIH-Ph$ またはアミン存在下, $BI^+-PhNAr_2$ の光触媒反応を行う。吸収・発光スペクトルと DFT 計算による分子軌道と電子遷移の情報収集, および時間分解吸収スペクトルによる過渡種の検出と同定を行う。光触媒反応に対する Ar 上の置換基の影響を調べる。
- (4) ヒドリド還元剤存在下, BI^+-Ar の光触媒反応を行う。吸収スペクトルと DFT 計算により分子軌道および電子遷移の情報を得る。

なお, (2)–(4)の光触媒能の調査のために, 代表者が先行研究でラジカルアニオン反応を検討済みの還元的脱スルホニル化 (③) をプローブ反応として利用する。

- (5) C–Br 結合と N–SO₂R 結合を共有する基質の還元的光触媒反応を行う。DFT 計算結果も加えてラジカル中間体の転位反応機構を考察する。

4. 研究成果

- (1) $BIH-R$ 試薬反応～非光反応または光反応への酸素分子の影響～

室温・空気下で $BIH-R$ と α -ジアルキル- α -ブロモカルボニル化合物 (ケトン, エステル) の反応が光照射なしでもスムーズに進行して, 脱ブロモ化・酸化が起こる予想外の事実遭遇した (図 3, *ACS Omega* 2020)。初期生成物は過酸化物でありジメチルスルフィドによる還元でヒドロキシ体に変換される。 α -位のアルキル基がない基質では水素化が優先的に進行したことから, かさ高い $BIH-R$ からかさ高いラジカル中間体への水素原子移動は顕著な立体障害を受けると結論した。また, 空気下での $BIH-Ph$ の光照射によって生じたラジカル (BI^+-Ph) の ESR 測定に初めて成功した。

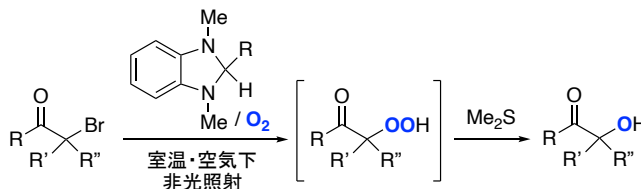


図3 $BIH-R$ による室温・空気下・非光照射条件の酸化

当初予定であった $BIH-R$ の光試薬反応の調査のために, α -ブロモ体より電子受容性の低い α -ジメチル- α -スルホニルケトン を基質とし $BIH-ArOH$ および $BIH-Ar$ と反応させたところ, 期待通り光照射下でのみ反応は進行した。 α -水素化と α -酸化の競合が観測され, 置換基 $ArOH$ および Ar , 溶媒の違いにより生成比が大きく変化することが分かった (図 4, *J. Org. Chem* 2021)。本条件下では過酸化物は得られなかったが, 反応の詳細な経時変化の調査により, 脱離するスルフィン酸イオンが初期に生成する過酸化物を還元することが明らかになった。DFT 計算結果も踏まえ, $BIH-ArOH$ の光励起では, $ArOH$ 部位から BIH 部位への分子内プロトン移動が起こり生じた ArO^- 部位の励起状態が基質へ電子移動する機構を提案した。

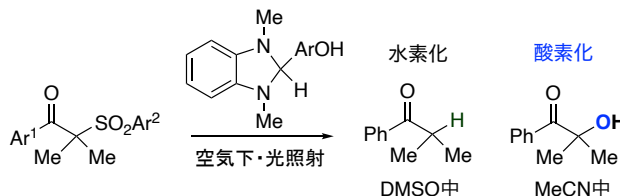


図4 $BIH-ArOH$ による室温・空気下での光酸化

- (2) BI^+-ArO^- 光触媒反応～ヒドリド還元剤, TEMPO の協働～

代表者は, 先に BI^+-NapO^- と $BIH-Ph$ が協働する光触媒法を開発しているが (④), 新たな協働物質としてヒドリド還元剤に着目した。そこで, $NaBH_4$ やピコリンボラン ($pic-BH_3$) により BI^+-ArO^- をヒドリド還元して $BIH-ArO^-$ を発生させ光触媒として利用する方法を検討したところ, 期待した光触媒反応が進行した (図 5, *J. Org. Chem* 2020)。DFT 計算により $BIH-ArO^-$ の HOMO は ArO^- 部位にあり, その励起状態が強力な電子ドナーとして働くためと考えられる。したがって, 反応系内の酸性不純物や水はプロトン化や水素結合により ArO^- 部位の電子ドナー性を低下させると推測され, それを防ぐために塩基 (*t*-BuOK など) を添加すると反応が顕著に加速された。さらに, BI^+-ArO^- の代わりに触媒量の還元型 $BIH-ArOH$ を用いた

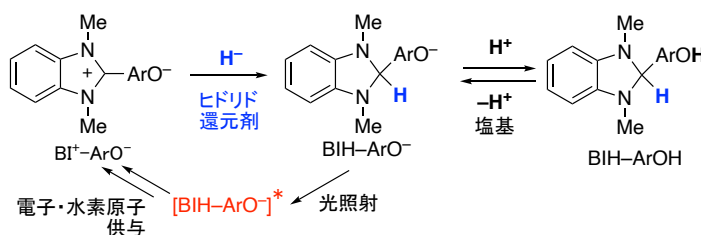


図5 BI^+-ArO^- とヒドリド還元剤の協働光触媒法(電子・水素ドナー光触媒)

場合も光触媒反応はスムーズに進行したことから、系内発生した BI^+-ArO^- が働いたためと推測した。本手法開発により、還元型 $BIH-ArOH$ または $BIH-ArO^-$ 光試薬の触媒化に成功した。

次に、 BI^+-ArO^- と 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) の協働光触媒法を検討した。TEMPO は有効なラジカル捕捉剤であるが、その高い電子ドナー性のためにレドックス

メダイエーターとしても利用される。本光触媒系では、TEMPO は BI^+-ArO^- の励起状態から基質への一電子移動後に生じた BI^+-ArO^{\bullet} から BI^+-ArO^- を再生させる電子ドナーの役割、および基質から生じたラジカル R^{\bullet} の捕捉剤の役割の 2 役を担うと予想した。還元的脱スルホニル化が進行する基質に適用したところ、2 当量の TEMPO を用いた条件で反応は完結し、予想された TEMPO 付加体が高収率で得られた (図 6, *ACS Omega* 2022)。種々の PET 触媒系で TEMPO は利用されるが、2 役を担う例は珍しい。

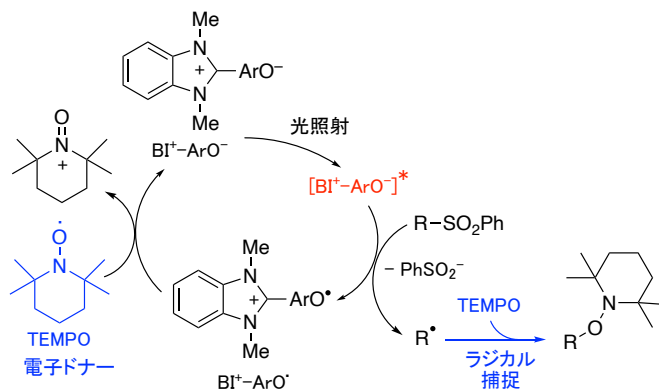


図6 BI^+-ArO^- と TEMPO との協働光触媒法 (2 役演じる TEMPO)

(3) $BI^+-PhNAr_2$ 光触媒反応～分子内電荷シフト状態の生成～

上述の BI^+-ArO^- は電子アクセプター部位と電子ドナー部位を連結した構造を有するダイアド分子である。当初は光誘起分子内電子移動の進行 (BI^+-ArO^- の分子内電子移動では電荷消失によるビラジカル生成) を予想したが、その確認には至らなかった (④)。そこで、電子ドナー骨格として汎用されるトリアリールアミンに着目した。そして、新たなダイアド分子として種々のパラ置換 (Br, Me, MeO) フェニル基を有する $BI^+-PhNAr_2$ を設計・合成した。吸収・発光スペクトル測定と DFT 計算の結果から、光励起により $PhNAr_2$ 部位から BI^+ 部位への電荷移動型電子遷移が起こることが示唆された。そこで、過渡吸収測定を行ったところ無置換体 ($BI^+-PhNPh_2$) では短寿命 (1 ナノ秒未満) の一重項状態から、ブロモ置換体 ($BI^+-PhN(C_6H_4Br)_2$) では三重項状態を経て、それぞれ長寿命 (300 マイクロ秒程度) の電荷シフト状態 ($BI^+-PhN^+Ar_2$) が生成することが示唆された。さらに、光触媒系の協働物質 ($BIH-Ph$, ジイソプロピルエチルアミン = DIPEA) や反応基質 (スルホニル化合物) 存在下での過渡吸収測定から、 $BI^+-PhN^+Ar_2$ が $BIH-Ph$ により拡散速度で一電子還元されて生じるラジカル ($BI^+-PhNAr_2$) が基質に対して電子ドナー触媒として働くことを提案した (図 7, *J. Am. Chem. Soc.* 2023)。 $BI^+-PhNAr_2$ は可視光で駆動する新規な電子アクセプター・ドナー連結型触媒分子であり、 BI^+-R 分子で初の電荷シフト状態の直接観測は、光触媒化学分野のみならず機能分子化学分野における重要な知見である。

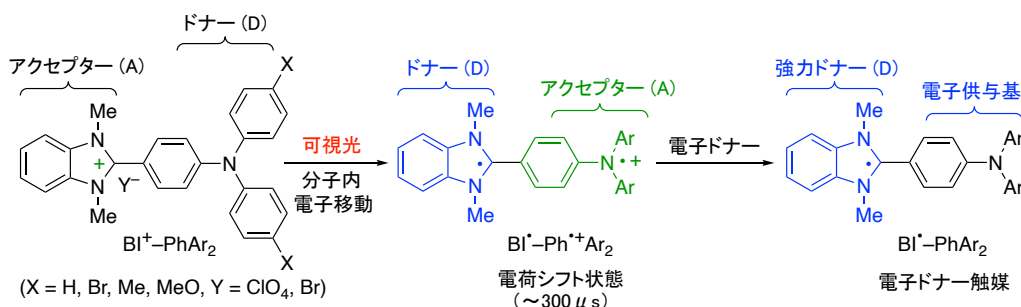


図7 アクセプター・ドナー連結分子 $BI^+-PhNAr_2$ と電子ドナーの協働光触媒系

(4) BI^+-Ar のヒドリド還元剤協働光触媒反応～

代表者が最初に開発した光試薬は多環アリール (ナフタレン, ピレン, アントラセン) 置換 $BIH-Ar$ ($BIH-Ar$) であった (②)。そこで、上記(2)に示した手法によりヒドリド還元剤を協働させ $BIH-Ar$ の光触媒化を試みた (図 8)。まず、 BI^+-Ar への $NaBH_4$ の添加により $BIH-Ar$ の発生を確認した。次に、脱スルホニル化反応に適用したところ、いずれの BI^+-Ar でも光触媒反応は進行した。ナフタレン置換体とピレン置換体は同等であったが、アントラセン置換体は劣る結果であり、光試薬 $BIH-Ar$ の反応傾向と類似していた。比較として、 $BI^+-PhNAr_2$ へも同手法を適用したところ、特にブロモ置換体 ($BI^+-PhN(C_6H_4Br)_2$) が有効であった。さらに、新規ペタイン分子である

硫酸イオン置換体 ($\text{BI}^+-\text{PhOSO}_3^-$) とヒドリド還元剤の協働光触媒法を検討し、既存のベタイン分子 BI^+-PhO より有効であることが示された。これらの成果は論文に投稿中である (*J. Photochem. Photobio.*, 審査後・改訂中)

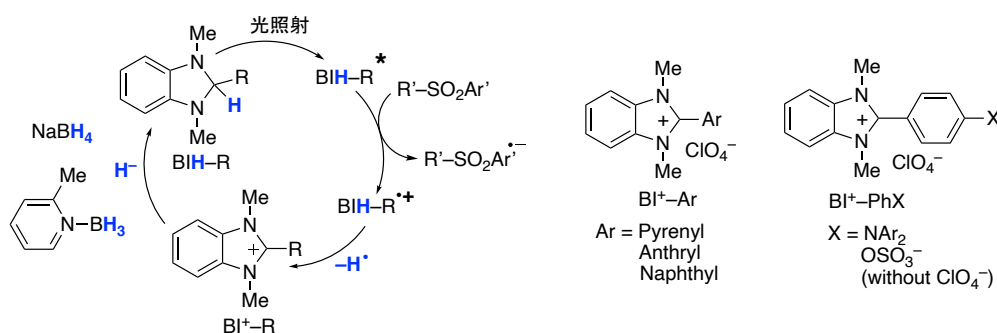


図8 多環アリアル置換 $\text{BI}^+(\text{BI}^+-\text{Ar})$ および他誘導体とヒドリド還元剤の協働光触媒法

(5) 新規ラジカルアニオン基質の開拓～ラジカル Truce-Smiles 転位～

$\text{BIH-R}/\text{BI}^+-\text{R}$ 光試薬・光触媒はカルボニル化合物の $\text{C}_\alpha\text{-Br}$ および $\text{N}_\alpha\text{-SO}_2\text{R}$ 開裂を引き起こす。そこで、遷移金属光触媒によるラジカル Truce-Smiles 転位が報告された基質 (⑤) への適用を検討した。まず、(3)の $\text{BI}^+-\text{PhNAr}_2$ と DIPEA の協働光触媒法の有効性を確認したが (*J. Am. Chem. Soc.* **2023**)、基質一般性に課題が見つかった。そこで、(1)の BIH-R 試薬法および(4)の BI^+-R 光触媒法を適用したところ目的反応が進行した (図9, Synlett, 投稿・審査中)。

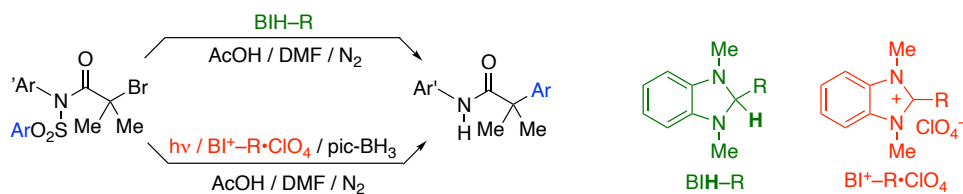


図9 $\text{BIH-R}/\text{BI}^+-\text{R}$ レドックス対を用いる脱スルホニル型Truce-Smiles転位

本反応に関与するラジカル中間体の二酸化硫黄脱離のタイミングに興味を持ち DFT 計算を実施した (図10)。その結果、環化中間体 II からアリアル転移中間体 III を生成した後に二酸化硫黄が脱離してアミドラジカル IV へ至る経路が示された。先行研究で本基質のラジカル Truce-Smiles 転位の反応機構 (協奏的なアリアル転移と二酸化硫黄脱離: $\text{II} \rightarrow \text{IV}$) は提案されているが (⑤)、中間体 III への言及はない。

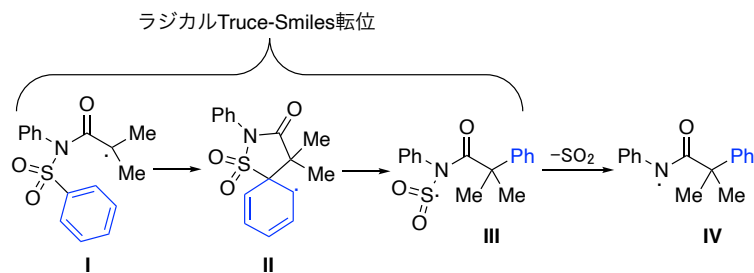


図10 脱スルホニル型ラジカルTruce-Smiles転位の反応機構

(6) その他～本研究途上で試みられた新展開～

$\text{BI}^+-\text{PhNPh}_2$ から蛍光が観測され、蛍光量子収率は塩化メチレン (0.47) と DMSO (0.048) で顕著な違いを示した (*J. Am. Chem. Soc.* **2023**)。共同研究により、粘土上で顕著な発光増強が観測された (2022 年光化学討論会)。一方、 BI^+-NapO は溶液中では無蛍光だが固体状態で発光し、蛍光量子収率は 0.20 と求められた (未発表)。以上より、 BI^+-R の発光機能の開拓が期待される。

<引用文献>

- ① E. Hasegawa, S. Takizawa *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1640.
- ② E. Hasegawa, T. Miura, T. Ikoma, H. Iwamoto, S. Takizawa, et al. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 5494.
- ③ E. Hasegawa, T. Miura, T. Ikoma, H. Iwamoto, K. Wakamatsu, et al. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10813.
- ④ E. Hasegawa, T. Miura, T. Ikoma, H. Iwamoto, S. Takizawa, et al. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3921.
- ⑤ Z. Zhang et al. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3921. 7036.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miyajima Ryo, Ooe Yuuki, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki, Iwamoto Hajime, Takizawa Shin-ya, Hasegawa Eietsu	4. 巻 145
2. 論文標題 Triarylamine-Substituted Benzimidazoliums as Electron Donor - Acceptor Dyad-Type Photocatalysts for Reductive Organic Transformations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10236-10248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c01264	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 長谷川英悦	4. 巻 53
2. 論文標題 還元的有機分子変換のための有機光レドックス触媒	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 66-73
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tanaka Tsukasa, Kiuchi Takehiro, Ooe Yuuki, Iwamoto Hajime, Takizawa Shin-ya, Murata Shigeru, Hasegawa Eietsu	4. 巻 7
2. 論文標題 A Photocatalytic System Composed of Benzimidazolium Aryloxy and Tetramethylpiperidine 1 Oxy to Promote Desulfonylative Oxyamination Reactions of Sulfonylketones	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 4655-4666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c06857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hasegawa Eietsu, Nakamura Shyota, Omori Kazuki, Tanaka, Tsukasa, Iwamoto Hajime, Wakamatsu Kan	4. 巻 86
2. 論文標題 Competitive Desulfonylative Reduction and Oxidation of α -Sulfonylketones Promoted by Photoinduced Electron Transfer with 2-Hydroxyaryl-1,3-dimethylbenzimidazolines under Air	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2556 - 2569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02666	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Eietsu, Yoshioka Naoki, Tanaka Tsukasa, Nakaminato Taisei, Oomori Kazuki, Ikoma Tadaaki, Iwamoto Hajime, Wakamatsu Kan	4. 巻 5
2. 論文標題 Sterically Regulated α -Oxygenation of α -Bromocarbonyl Compounds Promoted Using 2-Aryl-1,3-dimethylbenzimidazolines and Air	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 7651 ~ 7665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c00509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hasegawa Eietsu, Tanaka Tsukasa, Izumiya Norihiro, Kiuchi Takehiro, Ooe Yuuki, Iwamoto Hajime, Takizawa Shin-ya, Murata Shigeru	4. 巻 85
2. 論文標題 Protocol for Visible-Light-Promoted Desulfonylation Reactions Utilizing Catalytic Benzimidazolium Aryloxide Betaines and Stoichiometric Hydride Donor Reagents	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4344 ~ 4353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 岡村 真首, 宮島 亮, 大森一輝, 長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリンとベンズイミダゾリウムのレドックス過程を利用する第三級 α -プロモアミドのラジカル反応
3. 学会等名 第83回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮島亮, 三浦智明, 生駒忠昭, 長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアリアル置換ベンズイミダゾリウム光触媒と種々の協働物質を用いる光触媒法による還元的有機分子変換
3. 学会等名 第83回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森巴完, 中里亮介, 立花宏, 嶋田哲也, 石田玉青, 宮島亮, 長谷川英悦, 高木慎介
2. 発表標題 ドナー基を導入したベンズイミダゾリウム誘導体を粘土ナノシート上に吸着させた際の発光増強および発光色変化
3. 学会等名 第41回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miyajima Ryo, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki, Hasegawa Eietsu
2. 発表標題 Triarylamine Substituted Benzimidazoliums as Electron Donor-Acceptor Dyad Type Cationic Photocatalysts for Reductive Organic Transformations
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Organic Reactions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森巴完, 中里亮介, 立花宏, 嶋田哲也, 石田玉青, 宮島亮, 長谷川英悦, 高木慎介
2. 発表標題 粘土ナノシート上におけるベンズイミダゾリウム誘導体の発光挙動
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮島亮, 三浦智明, 生駒忠昭, 長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアリアルまたは多環アリアル置換ベンズイミダゾリウム光触媒と種々の電子ドナー協働物質を用いた還元的有機分子変換
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮島亮, 大江裕貴, 三浦智明, 生駒忠昭, 長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアリアル置換ベンズイミダゾリウム光触媒による還元的有機分子変換
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮島亮, 木内雄大, 大江裕貴, 田中司, 泉谷徳廣, 長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリンとベンズイミダゾリウムのレドックス対に基づく光還元触媒法 (ヒドリド法)
3. 学会等名 第46回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大森一輝, 宮島亮, 長谷川英悦
2. 発表標題 アリアルベンズイミダゾリンによる第三級 α -プロモカルボニル化合物のラジカル反応
3. 学会等名 第82回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hasegawa Eietsu, Ooe Yuuki, Miyajima Ryo, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki
2. 発表標題 Aminoaryl Substituted Benzimidazolium Photocatalysts for Reductive Transformation of Organic Molecules
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリンとベンズイミダゾリウムのレドックス特性に基づく光還元剤および光還元触媒の開発
3. 学会等名 第81回有機合成化学協会関東支部シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大森一輝，長谷川英悦
2. 発表標題 2-アリール-1,3-ジメチルベンズイミダゾリンによる α -ハロカルボニル化合物からのラジカル発生と酸素分子捕捉・還元の一ポット化
3. 学会等名 第81回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木内雄大，田中司，長谷川英悦
2. 発表標題 可視光吸収触媒ベンズイミダゾリウムアリールオキシドを用いた有機基質の一電子還元によるラジカル中間体発生と捕捉
3. 学会等名 第81回有機合成化学協会関東支部シンポジウム（特別講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮島亮，長谷川 英悦
2. 発表標題 多環アリール置換ベンズイミダゾリンとベンズイミダゾリウムによる可視光利用還元的有機分子変換
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木内雄大, 田中司, 長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリウムアリアルオキシドを光触媒とする協働型光触媒法による炭素ラジカル発生と捕捉
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大森一輝, 長谷川英悦
2. 発表標題 アリアル置換ベンズイミダゾリンによる第三級ハロカルボニル化合物の脱ハロゲン化とラジカル中間体の酸素化
3. 学会等名 第45回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木内雄大, 田中司, 長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリウムアリアルオキシドと2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) の協働型光レドックス触媒法
3. 学会等名 第45回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大江裕貴・三浦智明・生駒忠昭・長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアレーン置換ベンズイミダゾリウム光触媒を用いた 還元的有機分子変換と触媒反応機構
3. 学会等名 2020光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tanaka Tsukasa, Ooe Yuuki, Kiuchi Takehiro, Hasegawa Eietsu
2. 発表標題 A Photo-catalytic System of Benzimidazolium Aryloxy Catalysts and TEMPO to Promote α -Oxyamination Reaction of Carbonyl Compounds
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江裕貴・長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアレーン置換ベンズイミダゾリウム光触媒と電子ドナー協働物質を用いる光触法の開発
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中司・木内雄大・長谷川英悦
2. 発表標題 可視光吸収ベタイン光触媒と種々の協働物質を用いる光レドックス触媒法の開発
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村祥太・長谷川英悦
2. 発表標題 光活性化ヒドロキシアリールベンズイミダゾリウムを用いた α -スルホニル置換ケトンの脱スルホニル化により発生する三級炭素ラジカル中間体の水素化と酸素化の競争反応
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡直輝・長谷川英悦
2. 発表標題 アリール置換ベンズイミダゾリンを用いた -プロモカルボニル化合物の脱プロモ化による三級炭素ラジカル中間体の発生と反応
3. 学会等名 第78回有機合成化学協会関東支部シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡直輝・大森一輝・中湊大成・長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリンを用いた -プロモエステルの還元的脱プロモ化による三級炭素ラジカル中間体の発生と反応
3. 学会等名 2019 ハロゲン利用ミニシンポジウム (第12 回臭素化学懇話会年会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中司・長谷川英悦
2. 発表標題 ペタイン光レドックス触媒とニトロキシルラジカルの協働系と可視光を利用する還元的有機分子変換
3. 学会等名 2019光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江裕貴・長谷川英悦
2. 発表標題 アミノアレーン置換ベンズイミダゾリンおよびベンズイミダゾリウム <small>の</small> 光還元試薬および光触媒への応用
3. 学会等名 第43回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中司・泉谷徳廣・長谷川英悦
2. 発表標題 ベンズイミダゾリウムアリアルオキシドを用いる種々の協働型光触媒法の開発
3. 学会等名 第43回有機電子移動化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	生駒 忠昭 (Ikoma Tadaaki) (10212804)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究協力者	三浦 智明 (Miura Tomoaki) (80582204)	新潟大学・自然科学系・助教 (13101)	
研究協力者	岩本 啓 (Iwamoto Hajime) (80304393)	新潟大学・自然科学系・准教授 (13101)	
研究協力者	滝沢 進也 (Takizawa Shin-ya) (40571055)	東京大学・総合文化研究科・助教 (12601)	
研究協力者	村田 滋 (Murata Shigeru) (40192447)	東京大学・総合文化研究科・教授 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	若松 寛 (Wakamatsu Kan) (60271425)	岡山理科大学・理学部・准教授 (35302)	
研究協力者	高木 慎介 (Takagi Shinsuke) (40281240)	東京都立大学・都市環境科学研究科・教授 (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関