

## 第 10 節 フロー法を用いた有機半導体の合成

大阪府立大学 大垣 拓也, 池田 浩

はじめに

有機発光ダイオード (OLED), 有機電界効果トランジスタ (OFET), 有機薄膜太陽電池 (OPV) などの有機半導体デバイスは軽量かつ柔軟性に富み, さらに低コストで大面積化が可能であるなど, 従来の無機半導体デバイスにはない長を有する<sup>1,2)</sup>。これらのデバイスで活性層に用いられるのが有機半導体であり, 電荷輸送機能を発現するための拡張された  $\pi$  電子系をもつ<sup>3)</sup>。電気伝導を担うキャリアが正孔 (ホール) のものを p 型有機半導体とよび, 最高被占軌道 (HOMO) のエネルギー準位が高い電子ドナーである。代表的な材料として, ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT, 図 1) や, 複数のベンゼン環やチオフェン環が縮環した多環芳香族炭化水素 (ペンタセンや DNTT) などが挙げられる。一方, キャリアが電子のものを n 型有機半導体とよび, これらは最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位が低い電子アクセプターであり, フラーレン ( $C_{60}$ , 図 1) やその誘導体が代表例である。

従来, 有機半導体の合成には, バッチ法を用いることが一般的であったが, 最近になってフロー法を用いた効率的な合成がいくつか報告されつつあり, 今後もその重要性が増してくることが予想される。そこで本節では, フロー法を用いた有機半導体合成の中でも, 特に, 光化学反応を利用したフロー合成法に注目し, それを「フロー光化学合成」とよぶこととする。まず, 有機半導体合成に使える光化学反応とフロー光化学合成の特長について概説したのち, 最近のフロー光化学合成による有機半導体の具体的な合成例を紹介する。さらに, 光化学反応以外の手法による有機半導体のフロー合成についても簡単に触れる。

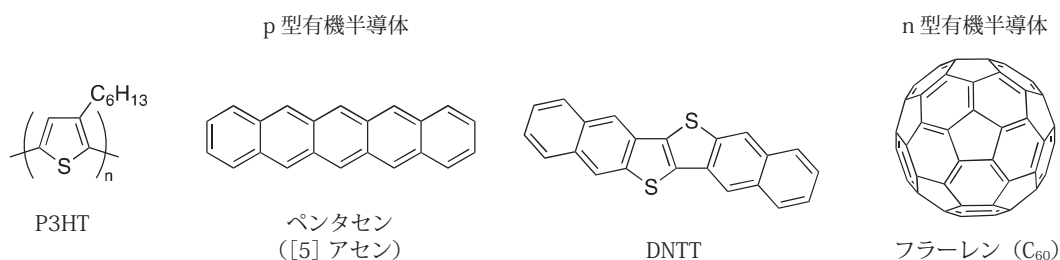


図 1 代表的な p 型および n 型有機半導体

### 1. 有機半導体合成に使える光化学反応とフロー光化学合成の特長

#### 1.1 有機半導体合成に使える光化学反応

新しい有機半導体の材料開発において, 有機合成化学的観点からは, 拡張  $\pi$  電子系骨格をどのようにして構築するかが鍵となる。光化学反応は分子の光励起を発端とし, 通常の熱励起では進行しない反応を起こすことができるので, 拡張  $\pi$  電子系骨格を構築する有力な手法の一つである<sup>4)</sup>。例えば, Z-スチルベン (図 2) を直接光照射すると, E-スチルベンへの光 E/Z 異性化反応と競争して, Z 体の  $6\pi$  光環化反応が進行し, 2 つのベンゼン環の芳香族性を失った不安定なジヒドロフェナントレンが生じる。このとき, 系中にヨウ素や酸素などの脱水素化剤 (酸化剤) が存在すれば, 再芳香族化を伴う脱水素化反応が引き続き起こり, 熱力学的に安定なフェナントレンが生成する。この一連の反応は Mallory 反応<sup>5,6)</sup> として知られ, 有機半導体の基本骨格として有望なフェナントレン型の多環芳香族炭化水素の合成に利用できる。Mallory 反応などは形式上, 分子内 C-H/C-H カップリング反応とみなせ (図 3), 遷移金属触媒反応による C-C 結合形成反応と比較すると, 出発物にボロン酸やハロゲン原子などの官能基化が不要であり, アトムエコノミーの高い反応であるといえる。また, 配向基 (Directing group, DG) を必要とする C-H 官能基化反応と

比べても、光化学反応では、生成物に不要な置換基が残らないという合成上の利点だけでなく、遷移金属触媒由来の残留金属不純物が生じないという利点もある。これは極微量の不純物の影響を受けやすい半導体特性を左右する極めて重要な点であり、光化学反応を用いる最大の魅力である。したがって、光化学反応は、適切な前駆体に対してうまく利用できれば、有機半導体合成の有用な手法となりうる。

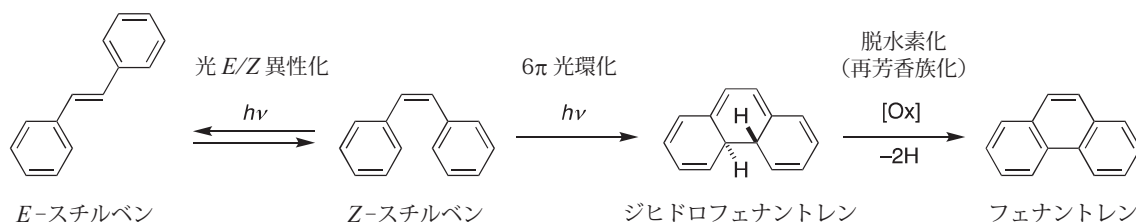


図2 有機半導体合成に利用できる光化学反応の例 (Mallory 反応)

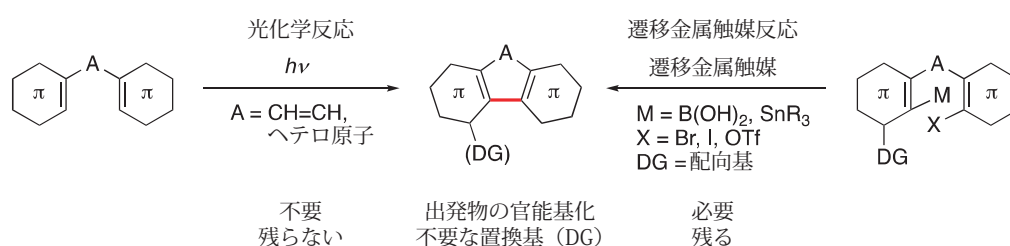


図3 光化学反応による有機半導体合成の利点

## 1.2 フロー光化学合成の特長

実際に光化学反応を行う上で最初に留意すべき点は、溶液中の基質の光吸収である<sup>7)</sup>。Lambert-Beerの法則によると、吸光度  $A$  は、入射光強度  $I_0$  と溶液を透過する光強度  $I$  で定義され (式1)、基質のモル吸光係数  $\epsilon$ 、モル濃度  $c$ 、および光路長  $l$  を用いて表される。このことから  $I_0$  に対して  $I$  は、 $\epsilon$ 、 $c$ 、および  $l$  が増加するにつれて、指数関数的に減少する (式2)。

$$A = -\log(I / I_0) = \epsilon cl \quad (1)$$

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon cl} \quad (2)$$

すなわち、従来のバッチ法による光化学反応 (図4, 上) においては、反応容器の表面近傍の基質は効率よく光励起されるが、反応容器内部の大部分の基質は光励起されず、光が十分に届かない部分の割合が多い。そのため、反応の完結には光照射時間を伸ばして溶液を攪拌するなどして基質の拡散を待たなければならないが、その間に目的生成物が望まない二次反応を起こしてしまう場合がある。

一方、フロー光化学合成で使うマイクロ流路やミリチューブなどのリアクター (図4, 下)<sup>8,9)</sup> では、従来のバッチ法による光化学反応で使う試験管等と比較して、比光照射面積 (容器あるいはリアクターの形状に応じた溶液体積に対して光照射を受ける面積) が大きい。したがって光路長が短く、光が十分に届かない部分の割合が少ないため、結果的に短時間で溶液に対して均一で効率的な光照射が可能になる。そのため、流量の調整によってリアクター中での溶液の滞留時間 ( $t_R$ , すなわち光反応時間) を制御すれば、二次反応が起こる前に目的生成物を反応系外に取り出すことができる。

大量合成を図る上で、従来のバッチ法による光化学反応のスケールアップは、前述の問題のほかに、大きさの異なる容器ごとに最適化が必要などの問題があった。しかし、フロー法では、リアクターのサイズは変えずに単純にその数を並列型に増やすこと (ナンバリングアップ) によって、容易に大量合成ができる。このように、光化学反応とフロー合成の協働的な組み合わせにより、それぞれの利点を最大限に引き出すことができるようになる。

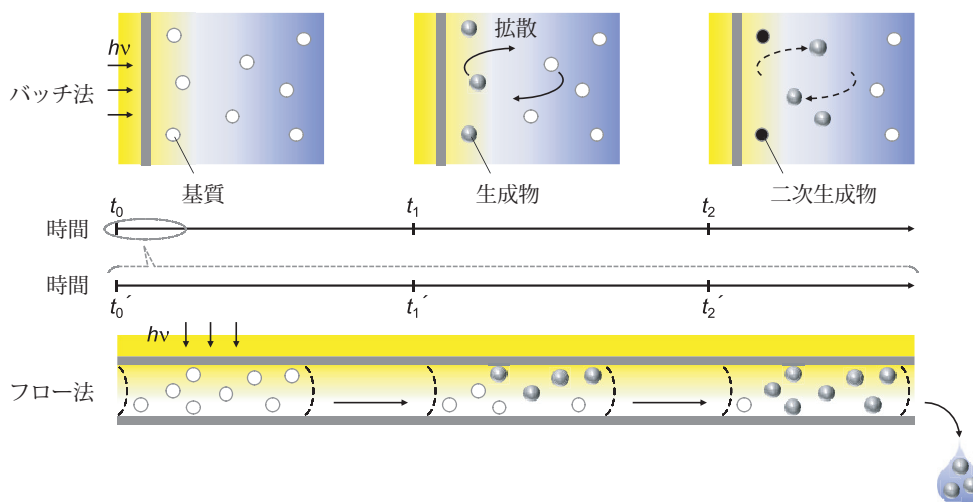
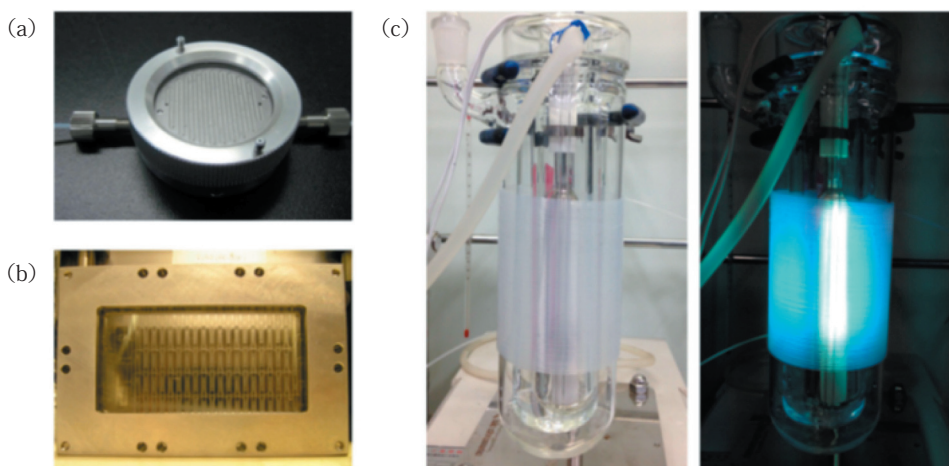


図4 バッチおよびフロー光化学合成の比較

### 1.3 フロー光化学合成の実際

フロー光化学合成には、光源に加えて、光化学反応を行う流路、および反応溶液を送液するポンプが一体化された反応装置（フロー光リアクター）が用いられる。流路としては、プレートタイプ（図 5a, b）とチューブタイプ（図 5c）のリアクターがよく用いられる。前者は、幅および深さが数十  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  サイズの溝状の流路をもつ金属あるいは樹脂製の基板と、石英ガラスあるいはホウケイ酸ガラスの光透過窓を組み立てるタイプのリアクターで、やや高価であるが堅牢であり、容易に流路の洗浄ができるなどのメリットがある。一方、後者はテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) やポリ(テトラフルオロエチレン) (PTFE) などの、紫外光を透過するフッ素樹脂チューブを光源に巻きつけて用いられ、チューブの巻き数を増やして直列型でナンバリングアップ類似の対応ができることや、安価であるため使い捨てができるなどの利点がある。反応溶液の送液ポンプには一般的なフロー合成と同様にシリンジポンプやプランジャーポンプが用いられる。これらのリアクターとポンプは、反応スケールに応じた様々な組み合わせで用いられる。例えば、プレートタイプリアクターとシリンジポンプを組み合わせると、小スケールでの精密なフロー光化学合成が簡便に行えるが、大量合成には高価なリアクターのナンバリングアップが必要となる。一方、チューブリアクターとプランジャーポンプの組み合わせは、リアクターへの連続送液を可能にするため、大量合成に適している。



(a) KeyChem-Lumino (YMC), (b) Dwell デバイス (mikroglas chemtech), および (c) 水銀灯のジャケットの外周に巻きつけた FEP チューブ (照射前と照射中) (文献 8 より許可を得て掲載)

図5 光化学反応に用いられるリアクター

## 2. フロー光リアクターを用いた有機半導体の合成例

### 2.1 テトラチエノナフタレン誘導体のフロー光化学合成と半導体特性

冒頭で述べたように、チオフェン環が縮環した多環芳香族炭化水素は p 型 OFET 材料として注目を集めている。これらの材料は OFET デバイスの性能評価の指標となる正孔移動度が、代表的な無機半導体であるアモルファスシリコン並みの高い値を示すことが報告されている<sup>10)</sup>。著者らは p 型有機半導体としてテトラチエノナフタレン (TTN) 骨格に注目し、溶液塗布法による OFET デバイス作製を行うべく、可溶性を高める置換基としてアルキル基を導入した TTN 誘導体 ( $C_n$ -TTN, 図 6) を設計した。これらの  $C_n$ -TTN について、「理論シミュレーション」、「フロー光化学合成」、および「OFET 作製・評価」の三位一体の研究を展開してきた<sup>11,12)</sup>。ここでは主に、 $C_n$ -TTN のフロー光化学合成とそれらの基礎的な物性に加え、OFET デバイス特性について述べる。

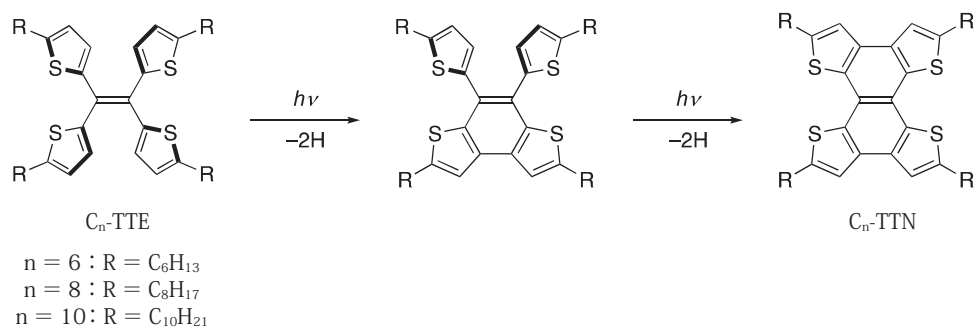


図 6 Mallory 反応による  $C_n$ -TTN のフロー光化学合成

有機半導体としての特性評価はないものの、母体 TTN およびいくつかの  $C_n$ -TTN の光化学合成は、1996 年に Harrit らによって報告されている<sup>13)</sup>。彼らはヨウ素あるいは酸素を脱水素化剤 (酸化剤) として用いて、テトラチエニルエテン誘導体 ( $C_n$ -TTE, 図 6) のバッチ法による Mallory 反応によって  $C_n$ -TTN を合成したが、低収率であった。これに対して、著者らはまず、種々の脱水素化剤 (酸化剤) 共存下でのバッチ法による  $C_n$ -TTE の光化学反応を検討し、*p*-クロラニル (*p*-CA, 図 7) を用いたときに余計な副反応が少なく、短時間で目的の  $C_n$ -TTN が生成することを見出した。この理由は、図 7 に示す 2 つの  $C_n$ -TTN の生成経路が存在するためと考えている。1 つ目は直接光照射から開始される経路で、①  $C_n$ -TTE の一重項励起状態 ( $^1C_n$ -TTE\*) の生成、②  $^1C_n$ -TTE\* の環化による中間体 A の生成、③ *p*-CA の脱水素化剤 (酸化剤) としての作用による A から中間体 B の生成、④ B から同様な環化反応による  $C_n$ -TTN の最終的生成、の各段階からなる。一方、2 つ目は光誘起電子移動から開始される経路で、①  $C_n$ -TTE あるいは *p*-CA の光誘起電子移動によるラジカルイオンペア [ $C_n$ -TTE $^{\cdot+}$ /*p*-CA $^{\cdot-}$ ] の生成、② ラジカルカチオン  $C_n$ -TTE $^{\cdot+}$  の環化によるラジカルカチオン中間体 A $^{\cdot+}$  の生成、③ 脱水素化反応による中間体 B の生成、および④ B からの同様の反応による  $C_n$ -TTN の生成、の各段階からなる。効率の良い  $C_n$ -TTN の生成には、後者の経路が鍵となっていると考えられ、この反応は、現在活発に研究されているフォトレドックス触媒反応<sup>14,15)</sup> と類似した電子移動機構で進行する。

バッチ法で見出した光反応条件を基に、 $C_n$ -TTN のさらなる効率的合成を目指し、フロー光化学合成を検討した。 $C_n$ -TTE と *p*-CA のジクロロメタン溶液をプレートタイプのマイクロ流路に送液して光照射を行なった (図 8, 表 1)。反応条件の違いにより、バッチ法との厳密な比較こそできないものの、アルキル鎖長がいずれの誘導体においても、フロー法では短い光照射時間で、 $C_n$ -TTN の収率の改善が見られた。例えば  $C_6$ -TTE の場合では、 $t_R$  が 1 分で反応は完結し、収率 60% で  $C_6$ -TTN が得られ、有機半導体合成におけるフロー法の有用性が示された。

サイクリックボルタンメトリーにより酸化波のオンセット電位から見積もった  $C_n$ -TTN の HOMO のエネルギー準位はいずれも約 -5.4 eV であり、 $C_n$ -TTN は高い電子ドナー性を有する。しかし、これらは酸素に対しては化学的な安定性をもち、ジクロロメタン溶液を 48 時間放置してもその吸収スペクトルには変化は見られなかった。密度



汎関数理論計算からは、 $C_n$ -TTN の HOMO が TTN 骨格全体に分布することが確認された (図 9a)。特に 4 つの S 原子上への分布が大きいことが注目され、デバイス中における分子間での HOMO の重なりが大きければ、高い正孔移動度が期待できる。また、 $C_6$ -および  $C_8$ -TTN は、ジクロロメタンに対して室温で約  $10 \text{ g L}^{-1}$  の高い溶解度を示した。アルキル鎖の長い  $C_{10}$ -TTN の溶解度は約  $5 \text{ g L}^{-1}$  と若干低下したものの、溶液塗布法による薄膜の作製が十分可能であった。スピコート法で作製した  $C_6$ -TTN の薄膜 OFET デバイス (図 9b, c) の正孔移動度 (飽和領域) は  $3.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  で、 $C_8$ -および  $C_{10}$ -TTN のそれらの値  $1.0 \times 10^{-2}$  および  $2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  よりも高くなった。薄膜 X 線回折法、原子間力顕微鏡解析、および偏光顕微鏡観察の結果から、 $C_n$ -TTN の正孔移動度の違いは結晶粒の大きさの違いによることが示唆された。

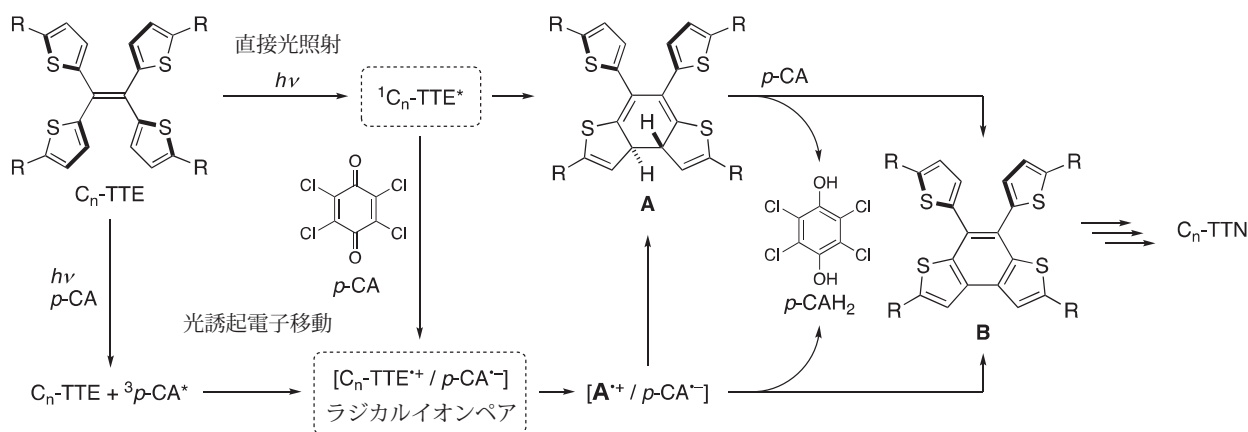


図 7 直接光照射および光誘起電子移動機構による  $C_n$ -TTN 生成の推定反応経路

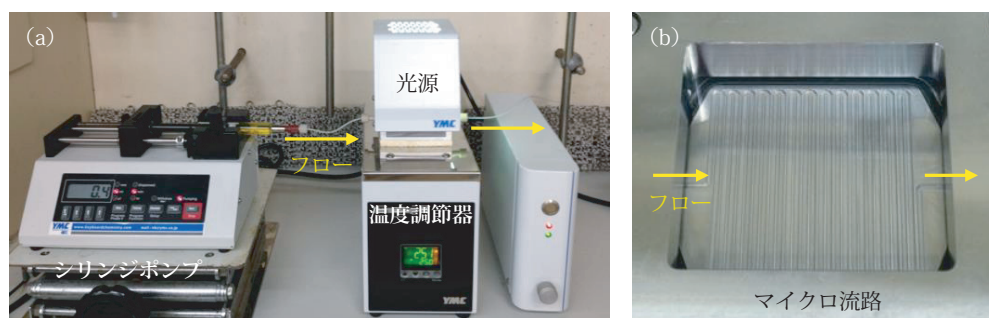


図 8 (a)  $C_n$ -TTN の合成に用いたフロー光リアクターおよび (b) マイクロ流路の拡大図

表 1  $C_n$ -TTN の光化学合成

| $C_n$ -TTE | $h\nu, p\text{-CA}$ | $C_n$ -TTN |
|------------|---------------------|------------|
| n          | 光反応時間               | 収率         |
| 6          | 1 分 (6 時間)          | 60% (40%)  |
| 8          | 1 分 (3 時間)          | 73% (58%)  |
| 10         | 1 分 (3 時間)          | 36% (24%)  |

括弧内はバッチ法の結果

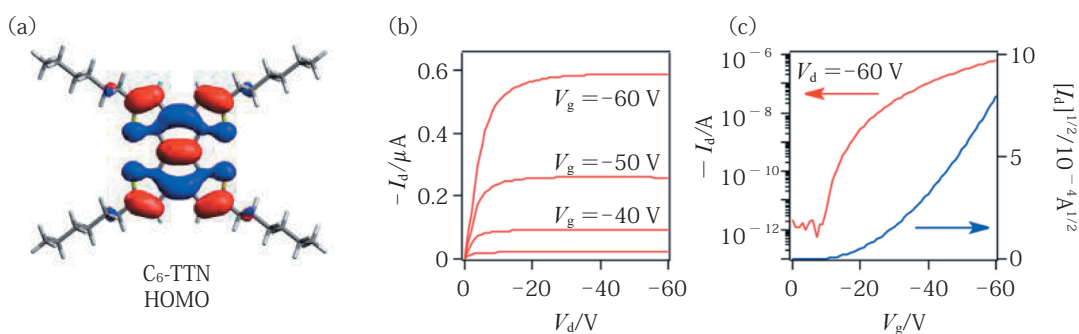


図9 C<sub>6</sub>-TTNの (a) HOMOの分布 (B3LYP/6-31G\*\*), (b) アウトプット特性, および (c) トランスファー特性

## 2.2 [n] フェナセン類のフロー光化学合成

ペンタセン (図1) に代表されるように, n 個のベンゼン環が直線的に縮環した [n] アセンは, 高移動度 p 型 OFET 材料として用いられているが, HOMO の高いエネルギー準位に起因して, 光や酸素に対して化学的に不安定である。一方, アセンと類似の構造で, n 個のベンゼン環がジグザグに縮環した [n] フェナセンは化学的に安定であり, [5] フェナセンであるピセンも高移動度 p 型 OFET 材料となる<sup>16)</sup>。

岡本らは 1,2-ジアリールエテンの Mallory 反応による [n] フェナセン類のフロー光化学合成を 2014 年に報告した (図 10)<sup>17)</sup>。彼らは高圧水銀灯を光源として, そのジャケットの外周に巻き付けた FEP チューブをリアクターに用い, プランジャーポンプで送液するフロー光化学反応系を構築している。フロー法とバッチ法の効率の違いを, 1-メチルフェナントレンの合成反応で比較しており, バッチ法に比べフロー法では収率の向上, 大幅な反応時間の短縮, ひいては Productivity (単位時間当たりの収量, 日本語での表現がまだ確立していないため, ここでは英語のままにした) の増大が見られている。従来のバッチ法による大量合成では 28 時間の反応で生成物の収率は 76%, 収量は 0.44 g であった。これに対し, フロー法による大量合成では 6.7 時間の反応で収率は 92% および収量は 1.83 g であった。このフロー法は [7] フェナセンまでの高次フェナセンの合成にも適用でき, ピセンの場合では収率 92%, Productivity 220 mg h<sup>-1</sup> という効率的な合成が達成された。

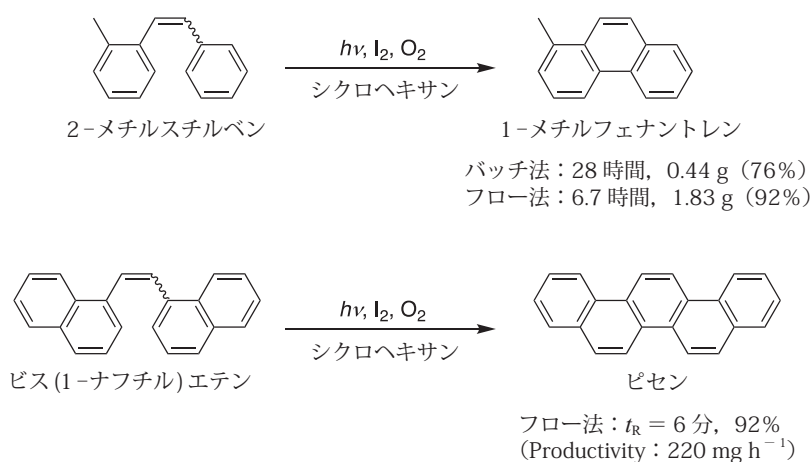


図10 フェナセン類のフロー光化学合成

さらに岡本らは、この [n] フェナセン類のフロー光化学合成をさらに拡張し、一段階前の Wittig 反応からの連続フロー法についても報告した (図 11)<sup>18)</sup>。この方法では、フラスコ (a 部) にある Wittig 反応後の溶液をポンプで送液してシリカゲルカラム (b 部) を通して後処理をし、得られた 1,2-ジアリールエテン中間体を単離することなく、ヨウ素のトルエン溶液 (c 部) と T 型コネクタ部 (d 部) で混合し、高圧水銀灯の外周に巻き付けた FEP チューブ (e 部) でそのまま光化学反応を行なっている。反応条件の最適化により、6 分の  $t_R$  で、[4] フェナセン誘導体である 1-メチルクリセン (1MeCH, f 部) が収率 78% で得られた。さらにこの連続フロー法により、中程度から高収率で置換ピセン誘導体や [6] フェナセンの合成にも成功している。この実験は、後処理を含む熱反応による基質合成とフロー光化学合成を組み合わせたものであり、集積型合成の好例である。

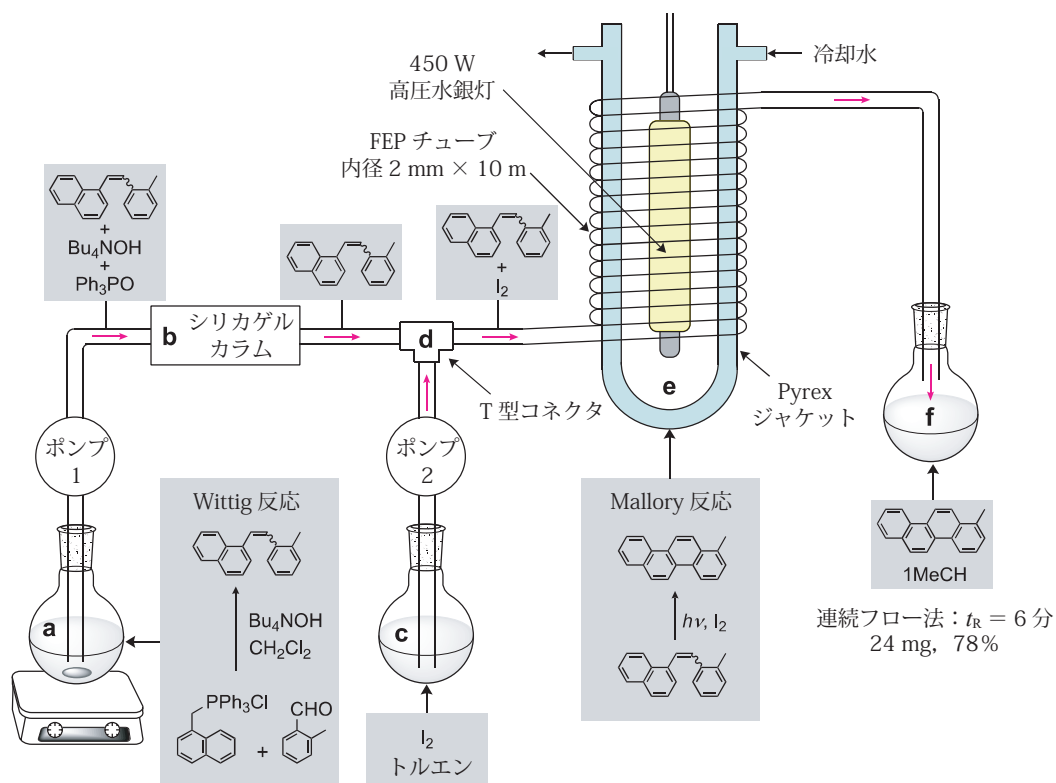


図 11 連続フロー法による [n] フェナセンの集積型合成

### 2.3 フラーレン誘導体のフロー光化学合成

フロー法は n 型有機半導体として有望な C<sub>60</sub> 誘導体の合成にも有用である。[6,6]-フェニル-C<sub>61</sub>-酪酸メチルエステル ([6,6]-PCBM, 図 12) は可溶性 C<sub>60</sub> 誘導体として有機太陽電池の代表的な電子アクセプターとして用いられている。その合成は、①ジアゾアルカンから発生したカルベンの C<sub>60</sub> への [2 + 1] 環化付加による [5,6]-PCBM の生成、② [5,6]-PCBM から熱力学的に安定な [6,6]-PCBM への光異性化、の 2 段階の反応により行われる。福山らは、この 2 段階の反応を連続フロー法により集積化させ<sup>19)</sup>、3.3 時間の総反応時間で、[6,6]-PCBM を収率 37%、Productivity 240 mg h<sup>-1</sup> で合成した。この反応はこれまでに報告されていたフロー法による PCBM 合成<sup>20)</sup> に比べ、高い Productivity を達成している。

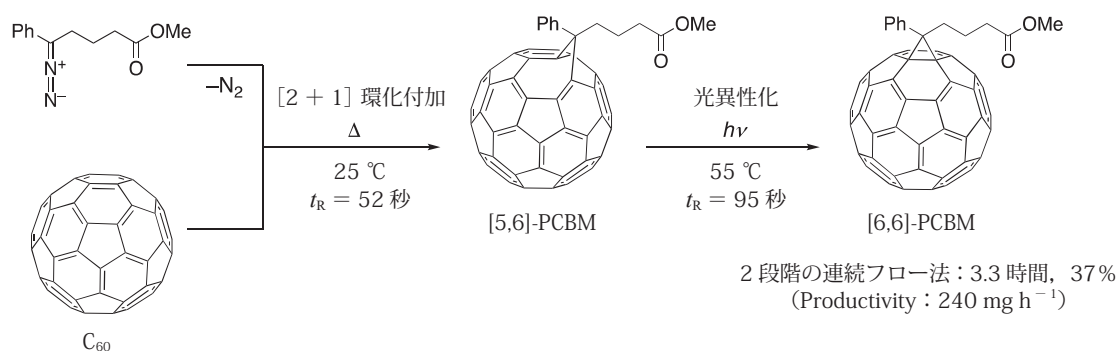


図 12 連続フロー法による C<sub>60</sub> 誘導体の集積型合成

#### 2.4 光化学反応以外でフローリアクターを用いた有機半導体の合成例

前述の [6,6]-PCBM に加えて、有機太陽電池の電子アクセプターとして優れた特性を示す C<sub>60</sub> 誘導体 (IC<sub>60</sub>MA および IC<sub>60</sub>BA, 図 13) は、インデンの C<sub>60</sub> への環化付加反応により合成されるが、未反応の C<sub>60</sub>、目的生成物であるモノ付加体 IC<sub>60</sub>MA、および二次生成物であるジ付加体 IC<sub>60</sub>BA が分離困難な混合物として得られることが問題であった。これに対し、Barham, 則包らは、マイクロウェーブフローリアクターを用いた反応を行い、*t<sub>R</sub>* が 30 秒、総反応時間が 1.2 時間で 1.11 g の IC<sub>60</sub>MA を合成した<sup>21)</sup>。この反応の特長として、①非塩素系の溶媒で高温反応が安全に行える点、②目的生成物 IC<sub>60</sub>MA が優先的に得られる点、③生成物の Productivity が高い点などが挙げられ、フロー系の利点を実証した。

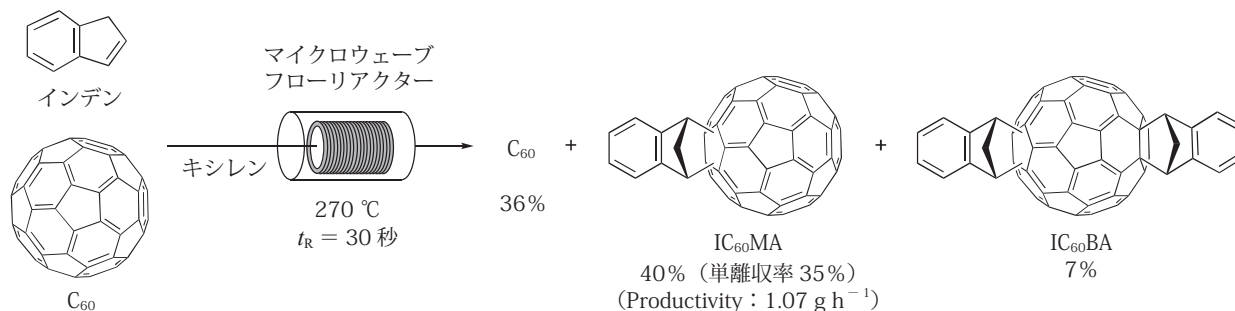


図 13 マイクロウェーブフローリアクターによる C<sub>60</sub> 誘導体の合成

Wong らは、p 型有機半導体の典型的な材料として広く用いられる P3HT を、フロー法を用いて熊田-玉尾カップリング重合により合成した (図 14)<sup>22)</sup>。100 °C に加熱したフッ素樹脂製のコイルリアクター 1 で 2,5-ジブromo-3-ヘキシルチオフェンと *t*-BuMgCl の Grignard 交換反応を行い、Ni 触媒 (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) を混合してステンレス製のコイルリアクター 2 で重合反応を行い、P3HT を収率 40% で得た。フローリアクターを用いることで、バッチ法と比較して反応時間が短縮できるだけでなく、モノマー溶液に対して正確な当量の触媒の添加が可能となり、P3HT の分子量の精密な制御を達成した。この方法で得た P3HT を用いた有機太陽電池は、高純度 P3HT を用いた実デバイスと同様の性能を示し、フロー法が実デバイスに応用可能なポリマー系有機半導体の合成にも適用できることが証明された。



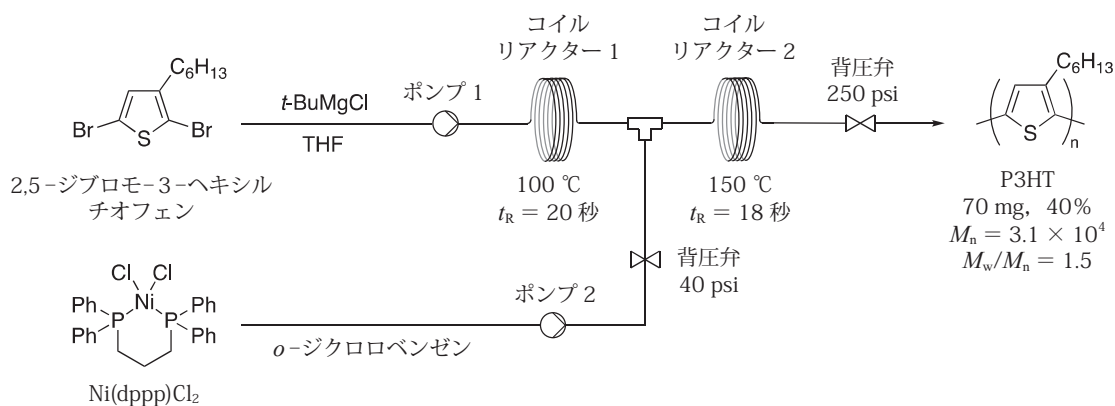


図 14 連続フロー法による P3HT の合成

おわりに

本節では、フローリアクターを用いる有機半導体の合成、特にフロー光化学合成について、最近の研究動向も含めて概説した。従来のバッチ法による光化学合成と比べ、フロー光化学合成は、反応時間、収率において優れているだけでなく、Productivity の観点からも有機合成化学的には有用である。2.1 節で関連性に言及したフォトドックス触媒反応は、光化学の分野で古くから研究されてきた光誘起電子移動反応の知見を基盤とするが、いまや有機合成化学の一分野として大きな発展を遂げている<sup>14,15)</sup>。今後は、このフォトドックス触媒反応とフロー光化学合成の組み合わせにより、新しい魅力的な有機半導体の効率的な開発が期待される。さらに、2.2 節で挙げたいくつかの例のように、遷移金属触媒反応などを含む旧来型の熱反応をフロー光化学合成と集積化させることが一般化できれば、有機半導体合成にとって真に有用な反応プロセスが確立できる。このように、新たな有機合成反応と新たな反応技術の両者の進歩によって、有機半導体の材料開発も大いに加速されるであろう。

謝辞

本小節の執筆にあたり、松井康哲博士（大阪府立大学）、岡本秀毅博士（岡山大学）、西山靖浩博士（和歌山県工業技術センター）にご協力を頂いた。この場を借りて感謝する。

## 文 献

- 1) Qian, Y.; Zhang, X.; Xie, L.; Qi, D.; Chandran, B. K.; Chen, X.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9243-9265
- 2) Wang, Y.; Sun, L.; Wang, C.; Yang, F.; Ren, X.; Zhang, X.; Dong, H.; Hu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1492-1530
- 3) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267
- 4) Albin, A.; Germani, L. Photochemical Methods. In *Handbook of Synthetic Photochemistry*; Fagnoni, M.; Albin, A. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**; pp. 1-24
- 5) Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Org. React.* **1984**, *30*, 1
- 6) Jørgensen, K. B. *Molecules* **2010**, *15*, 4334-4358
- 7) 吉田潤一 編, “フロー・マイクロリアクターの特徴, 有機合成反応への活用法から実例までを解説”, 水野一彦 著, 第 13 章, “光化学反応”, pp. 145-166, **2014**, 化学同人
- 8) Mizuno, K.; Nishiyama, Y.; Ogaki, T.; Terao, K.; Ikeda, H.; Kakiuchi, K. *J. Photochem. Photobiol. C* **2016**, *29*, 107-147
- 9) Cambié, D.; Bottecchia, C.; Straathof, N. J. W.; Hessel, V.; Noël, T. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10276-10341
- 10) Takimiya, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347-4370

- 11) Yamamoto, A. ; Matsui, Y. ; Asada, T. ; Kumeda, M. ; Takagi, K. ; Suenaga, Y. ; Nagae, K. ; Ohta, E. ; Sato, H. ; Koseki, S. ; Naito, H. ; Ikeda, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3168-3176
- 12) 久米田元紀, 山本惇司, 麻田俊雄, 松井康哲, 高木謙一郎, 末永悠, 長柄邦彦, 太田英輔, 大垣拓也, 内藤裕義, 小関史朗, 池田 浩, *色材協会誌*, **2017**, *90*, 233-237
- 13) Fischer, E. ; Larsen, J. ; Christensen, J. B. ; Fourmigué, M. ; Madsen, H. G. ; Harrit, N. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6997-7005
- 14) Skubi, K. L. ; Blum, T. R. ; Yoon, T. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035-10074
- 15) Romero, N. A. ; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166
- 16) Okamoto, H. ; Kawasaki, N. ; Kaji, Y. ; Kubozono, Y. ; Fujiwara, A. ; Yamaji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10470-10471
- 17) Okamoto, H. ; Takane, T. ; Gohda, S. ; Kubozono, Y. ; Sato, K. ; Yamaji, M. ; Satake, K. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 994-996
- 18) Okamoto, H. ; Takahashi, H. ; Takane, T. ; Nishiyama, Y. ; Kakiuchi, K. ; Gohda, S. ; Yamaji, M. *Synthesis* **2017**, *49*, 2949-2957
- 19) Ueda, M. ; Imai, N. ; Yoshida, S. ; Yasuda, H. ; Fukuyama, T. ; Ryu, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 6483-6485
- 20) Rossi, E. ; Carofiglio, T. ; Venturi, A. ; Ndobe, A. ; Muccini, M. ; Maggini, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 725-727
- 21) Barham, J. P. ; Tanaka, S. ; Koyama, E. ; Ohneda, N. ; Okamoto, T. ; Odajima, H. ; Sugiyama, J. I. ; Norikane, Y. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4348-4354
- 22) Seyler, H. ; Subbiah, J. ; Jones, D. J. ; Holmes, A. B. ; Wong, W. W. H. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1492-1500