

5,5'-ジエチニルインジゴ類およびその Glaser カップリング反応によるポリマーの合成と性質

剣持智志<sup>‡</sup>, 金本和也<sup>†</sup>, 池田富樹<sup>§</sup>, 福澤信一<sup>†</sup>

Synthesis and properties of 5,5'-diethynyl indigos and their polymers using Glaser coupling  
reaction

Satoshi Kenmochi<sup>†</sup>, Kazuya Kanemoto<sup>†</sup>, Tomiki Ikeda<sup>§</sup>, Shin-ichi Fukuzawa<sup>†</sup>

**Abstract:** 5,5'-Ethynylindigo was prepared by Sonogashira cross-coupling reaction of 5-bromo-3-acetoxyindol followed by hydrolysis. *N*-Boc- and *N*-octadecyl-5,5'-diethynylindigos were successfully prepared on treatment of the amino group of the the parent 5,5'-diethynylindigo with Boc<sub>2</sub>O/DMAP and octadecyl bromide/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectively. These compounds were soluble in organic solvent such as chloroform and dichloromethane. Polymerization of these compounds by Glaser coupling reaction of ethynyl groups using the Pd(II)/Cu(I) catalytic system gave the corresponding indigo polymers. Characterization of *N*-boc- and *N*-octadecyl-5,5'-diethynylindigos and their polymers was performed by UV-vis spectra and and cyclic voltammetry measurements.

---

<sup>‡</sup> 中央大学大学院理工学研究科応用化学専攻 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

<sup>†</sup> 中央大学理工学部応用化学科 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

<sup>§</sup> 中央大学研究開発機構 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

## 1. 緒言

インジゴは古くから染料として知られてきたが、近年、有機薄膜トランジスタ中で良好な半導体性能を示すことが明らかにされたため、その誘導体は有機半導体や有機太陽電池の分野においても注目を集めるようになった[1]。インジゴに置換基を導入し官能基化することで  $\pi$  電子系を変化させることが出来るので、目的にかなった分子を合成することが可能である。例えば、ハロゲン基やニトロ基などの電子求引性基を導入して電子不足状態にすることで、インジゴの LUMO を低下させ、電子受容体能を向上させることができる。一方、電子不足のインジゴにチオフェンなどの電子供与性の官能基を導入し、供与体-受容体分子を構築することで  $\pi$  電子系を拡張する方法が知られている ( $\pi$  電子系の拡張で電荷担体の可動性が増大する) [2]。置換基の導入方法として、インジゴのベンゼン環上に臭素が結合したジブromoインジゴとアリアルボランとの鈴木-宮浦カップリング反応やアリアルスズ化合物との右田-小杉-Stille カップリング反応により電子供与性アリアル置換インジゴの合成が達成されている [3]。

以前の研究で、筆者らは、アジド-アルキン環化付加反応による 1,2,3-トリアゾール環合成 (クリックケミストリー) をインジゴへの置換基導入に応用することでインジゴの  $\pi$  電子系の拡張を試みた[4]。クリックケミストリーの前駆体となるエチニル置換インジゴの合成は達成されたが、インジゴの溶解性や基質の立体障害など様々の問題点によりトリアゾール置換インジゴ合成は成功に至っていない。

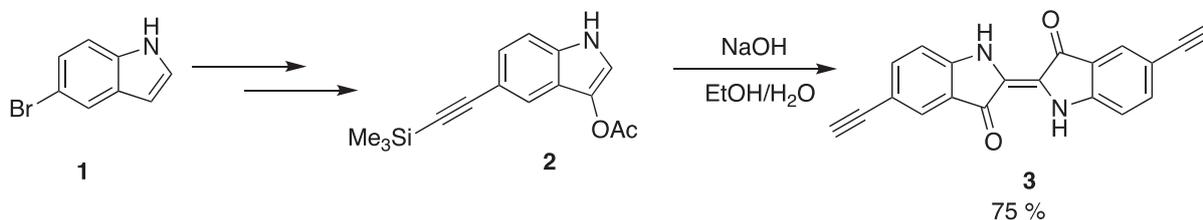
インジゴを含む  $\pi$  共役系ポリマーは半導体、無線自動識別、太陽電池など広くエレクトロニクス分野で期待されている。しかし、インジゴは分子内および分子間における水素結合や、芳香環同士の  $\pi$ - $\pi$  相互作用に起因する結晶性が原因で、インジゴポリマーは有機溶媒に難溶性という問題がある [2]。インジゴに長鎖アルキル基を導入することで有機溶媒への難溶性は克服できるが、インジゴの  $\pi$  共役平面が壊されるので電導性の低下が問題となる [5]。この問題に対する一つの解決策は、まずインジゴ環内の窒素を *tert*-ブトキシカルボニル(Boc) 化し有機溶媒への溶解度を向上させて重合し、その後加熱により Boc 基を除去してインジゴの平面性を維持する方法である [6]。

本研究では、インジゴのベンゼン環にエチニル基を導入した5,5'-エチニル置換インジゴの効率的な合成法の確立とインジゴの有機溶媒に対する溶解性の問題を克服することを検討した。また、5,5'-エチニル置換インジゴをエチニル基同士の Glaser カップリング[7]によりジイン-インジゴポリマーを合成と、モノマーおよびポリマーの分光学的および電気化学的性質について検討を行った。

## 2. 結果と検討

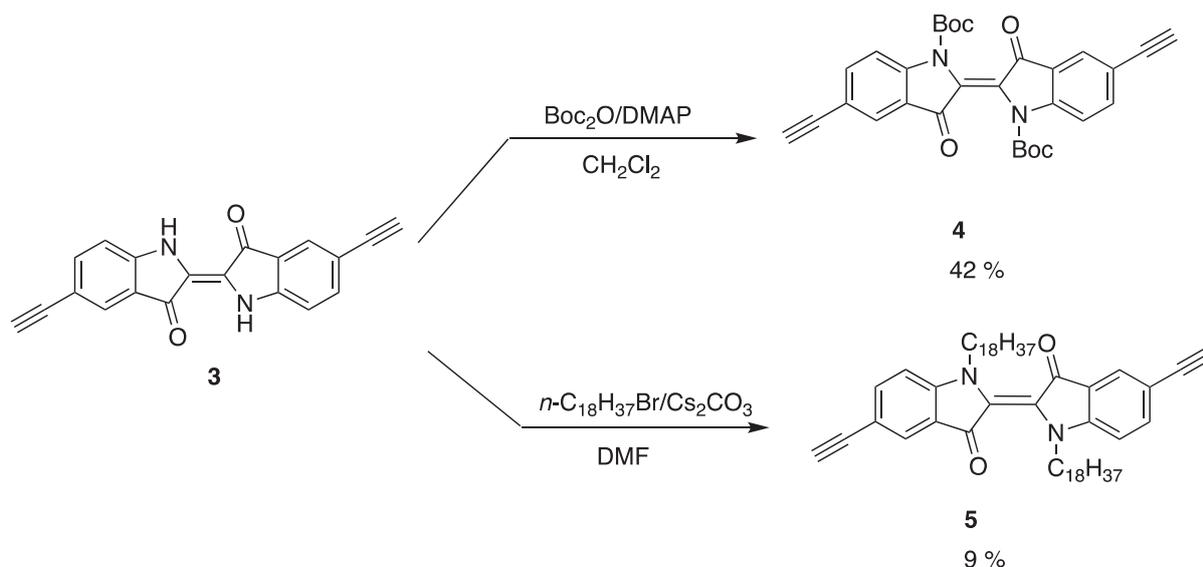
### 2.1. 5,5'-ジエチニルインジゴの合成

筆者らの先行研究に従い、市販の5-ブロモインドール **1** を出発原料として用い、トリメチルシリルアセチレンとの菌頭カップリング反応を経て5-トリメチルシリルエチニル-3-アセトキシインドール **2** を収率 58%で合成した[4]。化合物 **2** を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解処理すると、脱シリル化とアセトキシ基の加水分解反応が進行し、5,5'-ジエチニルインジゴ **3** を収率 75%で得ることができた (Scheme 1)。

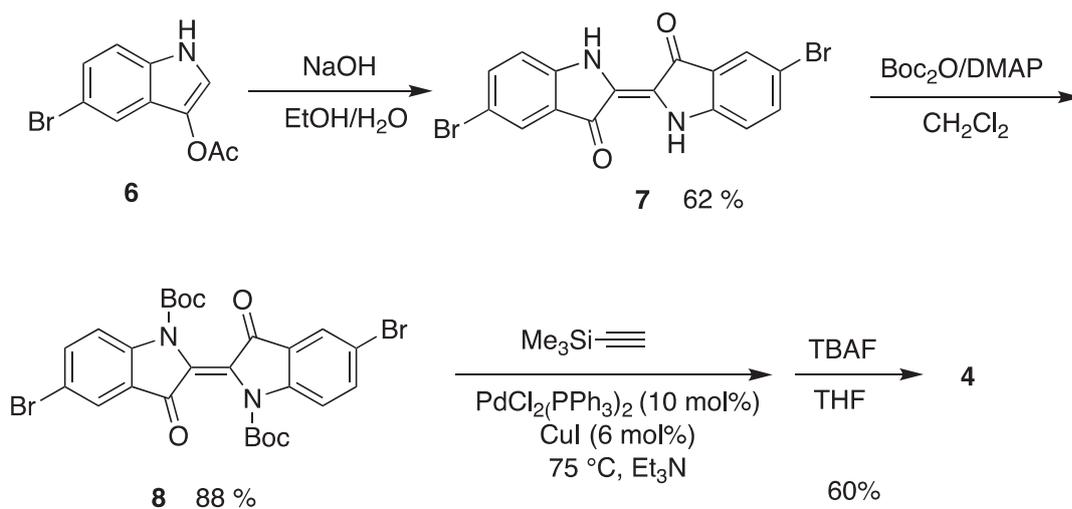


Scheme 1. Synthesis of 5,5'-diethynylindigo

得られた化合物 **3** は多くの有機溶媒に難溶性であるため (塩化メチレン, ジメチルスルホキド (DMSO), およびジメチルホルムアミド (DMF) にはわずかに溶解する), 有機溶媒への溶解性の向上を目的に, アミノ基の *tert*-ブトキシカルボニル (Boc) 化およびオクタデシル (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-) 化を行った。化合物 **3** を二炭酸ジ *tert*-ブチル (Boc<sub>2</sub>O)/4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン (DMAP) で処理すると Boc 化生成物 **4** が収率 42%で得られ, また DMF 中で C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Br/炭酸セシウムと反応させるとオクタデシル化物 **5** が得られた (収率 9%)。化合物 **4** および **5** はクロロホルムに可溶であり <sup>1</sup>H NMR で生成を確認できた (Scheme 2)。

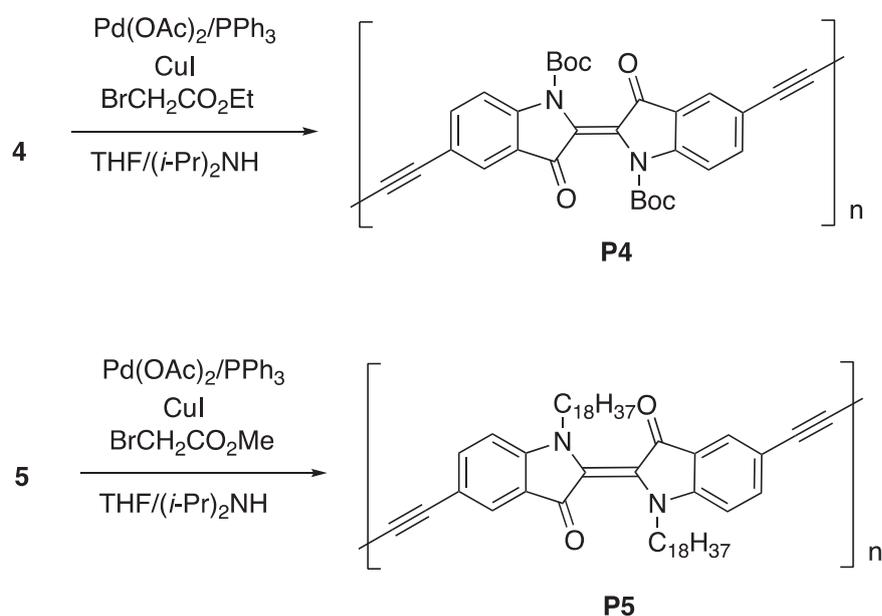

 Scheme 2. Synthesis of *N*-Boc and *N*-octadecyl-5,5-diethynylindigos

化合物 **4** の別合成経路として、5,5'-ジブロモインジゴを先に Boc 化する方法を検討した。すなわち、化合物 **1** から合成した 5-ブロモ-3-アセトキシインドール **6** を塩基性条件で加水分解処理して 5, 5'-ジブロモインジゴ **7** を合成し、これを Boc 化し化合物 **8** を得た。次に、トリメチルシリルアセチレンとの菌頭カップリング、続けてフッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) で脱シリル化を行うことで収率良く化合物 **4** を得ることができた (Scheme 3)。


 Scheme 3. Alternative route to compound **4**

2.2. 化合物 **4** および **5** の Glaser カップリングによりポリマー化

末端アルキンのホモカップリング反応は Glaser カップリングと呼ばれ、通常は塩化第二銅や酢酸第二銅などの銅塩を用いる [6]。近年、Zhang らの開発した Pd(II)/Cu(I) 触媒系は末端アルキンのホモカップリング反応生成物を高収率 (>99%) で与えることが報告されている [8]。従って、本研究では Zhang らの Pd(II)/Cu(I) 触媒系を一部変更して、化合物 **4** および **5** のカップリングによるポリマー化を検討した (Scheme 4)。

Scheme 4. Polymerization of *N*-Boc and *N*-octadecyl-5,5'-diethynylindigos by Glaser coupling

窒素雰囲気下、触媒量の酢酸パラジウム、トリフェニルホスフィン、ヨウ化銅(I)および *N,N*-ジイソプロピルアミンをシュレンク管に入れ、化合物 **4** の THF 溶液を触媒混合物に加えた。ここに、ブromo酢酸エチルを加え、室温で数時間反応を行った。反応の進行とともに、溶媒に不溶の赤褐色の固体が沈殿した。この沈殿物を GPC により解析したところ、 $M_w = 2.6 \times 10^3$ ,  $M_n = 1.1 \times 10^3$  で分散度は  $M_w/M_n = 2.3$  であった。この結果から生成物 **P4** は化合物 **4** の 2 – 5 量体のオリゴマーであると判断できる。反応が進行するにつれポリマーの重合度が増大し、その結果ポリマーが溶媒に不溶化し沈殿として析出した。析出したポリマーは反応系内に残っているモノマーと反応することができなくなったので、重合が停止したと推測される。一方、化合物 **5** を同じ触媒

系で反応させたところ、反応開始数時間で沈殿の析出は見られなかった。24 時間反応の後も沈殿の析出はなく、溶媒の THF を除去すると紫色の固体 **P5** が残った。これを GPC により質量分布分析を行うと  $M_n = 5.4 \times 10^3$ ,  $M_w = 1.8 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3.3$  であり、化合物 **5** のポリマーが生成していることが確認できた。

### 2.3. インジゴ類の紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル

合成した化合物 **3**, **4**, および **5** をそれぞれ塩化メチレンに溶かし、紫外・可視吸収スペクトル (UV-vis) 測定をおこなった。それぞれの塩化メチレン溶液と UV-vis スペクトルの測定結果を Figure 1 に示す。化合物 **3**, **4** および **5** の最大吸収波長  $\lambda_{max}$  は、それぞれ 613 nm, 558 nm, および 677 nm に観察された。化合物 **3** はプレーンインジゴの  $\lambda_{max}$  (600 nm) とほぼ一致し[1], また化合物 **4** の  $\lambda_{max}$  は短波長シフトしているが, *N*-Boc 化インジゴの  $\lambda_{max}$  が 545 nm に短波長シフトすることを考慮すると[5], この値は妥当であると考えられる。一方, 化合物 **5** は長波長シフトしたが, これはアルキル基の電子供与性に基づくと考えられる。モノマー **5** をポリマー化(**P5**) することで  $\lambda_{max}$  はさらに長波長シフト (708 nm) することが確認できた (Figure 2)。これは, おそらくジイン結合によりインジゴの  $\pi$  共役系が拡張されたと推察される[10]。

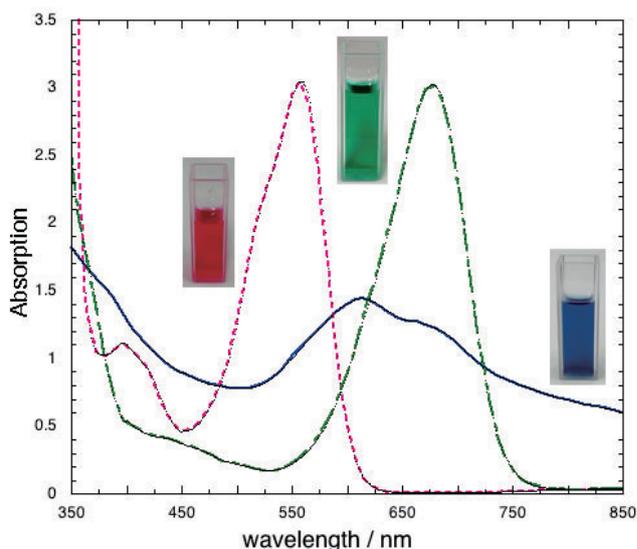
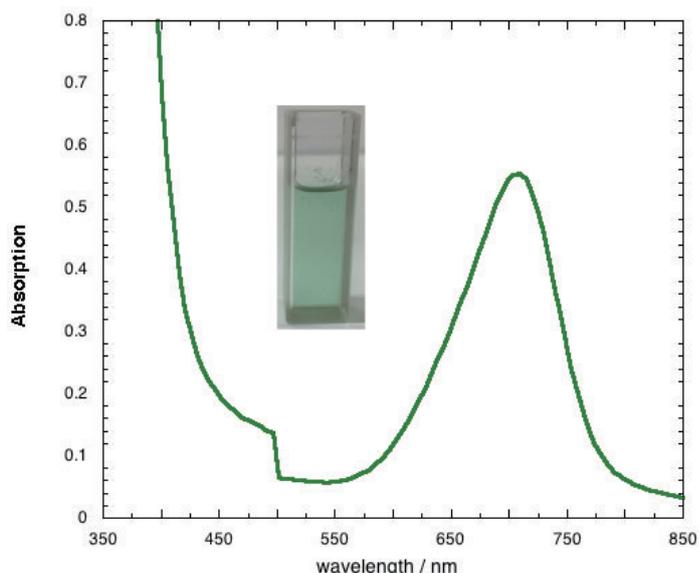


Figure 1. UV-vis spectra of 5,5'-ethynylindigos

— **3**, - - - **4**, - · - **5**

Figure 2. UV-vis spectra of **P5**

#### 2.4. インジゴ類のサイクリックボルタグラム (CV) 測定

化合物 **5** とそのホモカップリング重合後のポリマー**P5** のサイクリックボルタグラム (CV) を THF 中, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> を電解質に用い, フェロセンを参照電極として測定した (Figure 3 と 4)。化合物 **5** の酸化還元電位 (+0.7 eV, -1.1 eV) より, HOMO, LUMO およびエネルギーギャップは, それぞれ -5.5 eV, -3.7 eV, および 1.8 eV と算出された。これは, 化合物 **5** の  $\lambda_{\max}$  (677 nm) より算出されるエネルギーギャップ  $E_g = 1.8$  eV と一致している [1]。プレーンインジゴの HOMO, LUMO, およびエネルギーギャップは, それぞれ -5.5 eV, -3.8 eV, および 1.7 eV と類似の値であり, 化合物 **4** はインジゴ同様に電子受容体として作用すると予想される。一方, ポリマー**P5** の  $\lambda_{\max}$  (708 nm) より算出されるエネルギーギャップ  $E_g = 1.7$  eV と計算され, CV の結果から計算された HOMO, LUMO, およびエネルギーギャップは, それぞれ -5.5 eV, -3.9 eV, および 1.6 eV (酸化還元電位は +0.7, -0.9 eV) であり, これらの値は矛盾しない。これらの結果から, ポリマー化によりエネルギーギャップが低下することが示唆された。

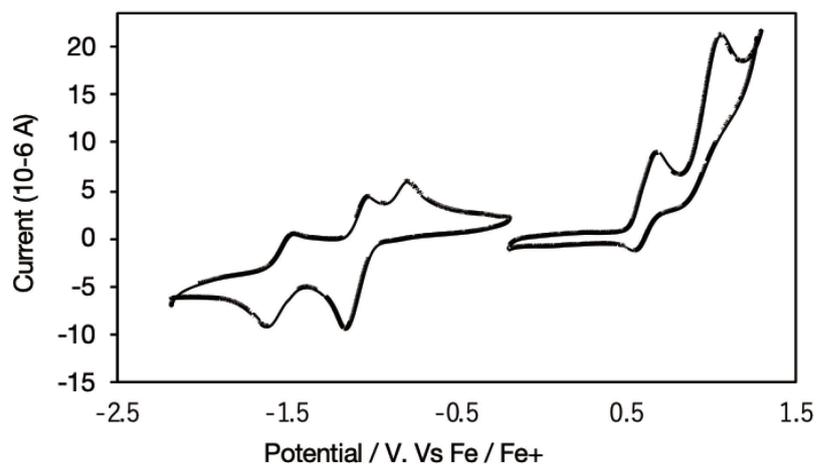


Figure 3. Cyclic voltammetry of **5** (monomer)

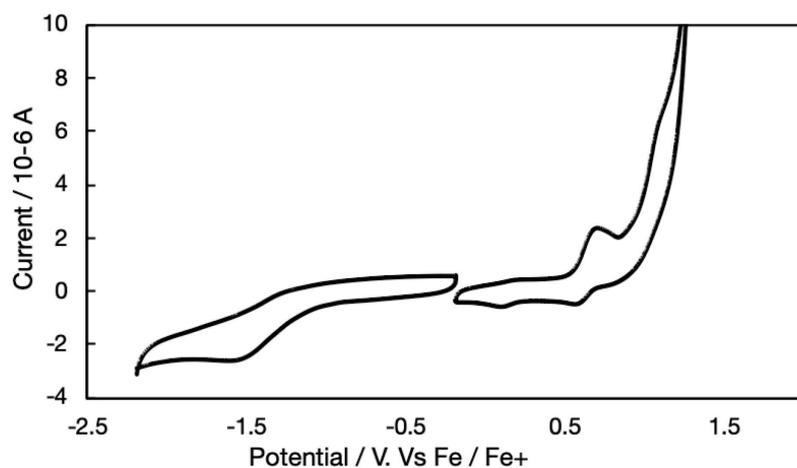


Figure 4. Cyclic voltammetry of **P5** (polymer)

### 3. 結論

5,5'-ジブロモインジゴとシリルアセチレンとの菌頭カップリングを用いる 5,5'-エチニルインジゴの合成法を確立した。このアミノ基を Boc 化またはオクタデシル化することにより有機溶媒への溶解度を向上させ、NMR や UV-vis スペクトルの測定が可能となった。*N*-オクタデシル-5,5'-エチニルインジゴは Pd/Cu 触媒系を用いることで、エチニル基の Glaser カップリングによるポリマー化が進行した。このポリマーは、塩化メチレンなどの有機溶媒に可溶であったので、UV-vis スペクトルや CV 測定を行った。これらの測定結果より、ポリマー化によりエネルギーギャップが低下する傾向が示唆された。

## 4. 実験

### 4.1. 一般的注意事項

$^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは、Varian Mercury 400 装置を用い、重水素化クロロホルム溶媒中、テトラメチルシラン(TMS)を内部標準として測定し、化学シフトは TMS からの  $\delta$  値で表した。UV-vis スペクトルは、HITACHI U-2900 装置により測定した。CV は、BAS ALS-620E 装置を用いて、THF 中、0.1 M TBAPF<sub>6</sub> を電解質に用いフェロセンを参照電極として測定した。生成物の単離精製はカラムクロマトグラフィー (Silica Gel PSQ 60B, 富士シリシア)を用いて行った。無水テトラヒドロフランとジエチルエーテルは市販品を用いた。薬品類は市販品を精製せずにそのまま用いた。

### 4.2. 菌頭カップリングによる 5-トリメチルシリルエチニル-3-アセトキシインドール **2** の合成

窒素雰囲気下で 300 mL 3 口フラスコに、文献記載の方法で合成した 5-ブロモ-3-アセトキシインドール(2.54 g, 10.0 mmol), 脱気したトリエチルアミン(100 mL), CuI (114 mg, 0.60 mmol, 6 mol%), Pd(OAc)<sub>2</sub> (112 mg, 0.50 mmol), Ph<sub>3</sub>P (262 mg, 1.00 mmol, 10 mol%), トリメチルシリルアセチレン (4.20 mL, 30.0 mmol)を順次加えて、19 時間加熱還流した。酢酸エチルを加えて反応溶液を希釈し、セライトを通して沈殿物をろ過し、エバポレーターでろ液の溶媒を除去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, CHCl<sub>3</sub>)で褐色の残渣を精製して **2** を得た。白色固体; 収量, 2.14 g (7.9 mmol), 収率 79%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.95-7.84 (br s, 1H), 7.75-7.72 (m, 1H), 7.38 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H), 7.34-7.30 (m, 1H), 7.25-7.23 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 0.26 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  169.0, 133.0, 130.8, 127.0, 122.3, 120.1, 114.8, 114.5, 111.7, 106.8, 91.9, 21.3, 0.4 ppm.

### 4.3. 5,5'-ジエチルインジゴ **3** の合成

化合物 **2** (1.03 g, 3.80 mmol)とエタノール (60 mL)を 100 mL のなす型フラスコに入れて、次いでそこに 1 M NaOH 水溶液 (75 mL)を加えた。室温で 2 h かくはん後、青色の沈殿 **3** が生成した。これを濾取し、水で数回洗った後に、デシケータに入れ減圧下で乾燥した。青色固体; 収

量 0.44 g (1.42 mmol), 収率 75%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.68 (s, 2H), 7.60 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.33 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 4.11 (s, 2H), and NH signals are not observed; IR (KBr) 3279 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2977, 2931, 2360, 2337, 2104 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ), 1724, 1634 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1615 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1612, 1510, 1479, 1440, 1367, 1290, 1153, 1064, 1006, 837, 761, 669, 574  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI-TOF):  $[\text{M}]^+$  calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$  309.0664, found 309.0675.

#### 4.4. 化合物 **3** の Boc 化 : *N*-boc-5,5'-ジエチルインジゴ **4** の合成

化合物 **3** (155 mg, 0.50 mmol) をナス型フラスコに入れ, ここに塩化メチレン (30 mL), 次いで DMAP (70.6 mg, 0.58 mmol),  $\text{Boc}_2\text{O}$  (624 mg, 2.80 mmol) を加えた。TLC で反応を追跡しながら, 室温で 19 h 反応した。溶媒をエバポレーターで除き, 残渣を silica gel カラムクロマトグラフィーで (*n*-ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) 精製すると化合物 **4** が得られた。赤色固体; 107 mg (0.21 mmol), 収率 42%,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.97 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.71 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 3.10 (s, 2H), 1.61 (s, 18H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  183.0, 149.9, 148.8, 139.7, 128.1, 125.2, 123.1, 118.6, 117.0, 85.5, 82.2, 78.3, 77.4, 28.4; IR (KBr) 3296.7, 2973.7, 2932.2, 1739.5, 1684.5, 1614.1, 1582.3, 1473.4, 1434.8, 1394.3, 1370.2, 1337.4, 1306.5, 1202.4, 1138.8, 1109.8, 1079.9, 1006.7, 907.3, 834.1, 812.8, 778.1, 753.1, 700.0, 675.9, 635.4, 583.4  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI-TOF):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2\text{Na}$  533.1689, found 533.1683.

#### 4.5. 化合物 **3** のオクタデシル化 : *N*-octadecyl-5,5'-ジエチルインジゴ **5** の合成

化合物 **3** (155 mg, 0.50 mmol) をナス型フラスコに入れ, ここに DMF (2.5 mL) を加え, 次いで  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Br}$  (500 mg, 1.50 mmol) と  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (665 mg, 2.00 mmol) を加えて, 室温で 17 h 反応を行った。10 mL の水を加えて反応をクエンチし, 20 mL の酢酸エチルで 3 回抽出した。 $\text{MgSO}_4$  で抽出液を乾燥,  $\text{MgSO}_4$  をろ過した後, エバポレーターで溶媒を除いた。残渣を PTLC (*n*-ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) で精製すると化合物 **5** が得られた。緑色固体; 収量 36.7 mg (0.045 mmol), 収率, 9%;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.83 (s, 2H), 7.61 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.08 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 4.21 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 3.06 (s, 2H), 1.60-1.49 (m, 6H), 1.30-1.14 (m,

58H), 0.87 (t,  $J = 6.7$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  184.5, 151.7, 138.4, 128.1, 125.6, 121.8, 114.8, 111.4, 82.8, 76.9, 48.0, 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 27.1, 26.9, 22.1, 14.1; IR (KBr) 3276.5, 1728.9, 1584.2, 1351.9, 1300.8, 1199.5, 1157.1, 1010.5, 894.8, 816.7, 762.7, 722.2, 685.6, 645.1, 579.5, 510.1, 496.6, 419.4  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI-TOF):  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  calcd for  $\text{C}_{56}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$  837.6274, found 837.6266.

#### 4.6. *N*-*boc*-5,5'-ジエチルインジゴ **4** のポリマー化：P4 の合成

10 mL バイアル瓶に,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.6 mg, 7.1  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PPh}_3$  (4.3 mg, 16  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CuI}$  (4.7 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ),  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (22  $\mu\text{L}$ , 0.16 mmol), THF (0.5 mL) を入れ, 窒素置換した. さらに, *N*-*Boc*-5,5'-ジエチルインジゴ **4** (26.8 mg, 0.52 mmol),  $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (5.8  $\mu\text{L}$ , 0.61 mmol) を加えて室温で 24 時間かくはんした. 反応の進行とともに, 溶媒に不溶の赤褐色の固体が沈殿した. この沈殿をろ過することで赤色固体の **P4** (29.2 mg) を得た.

#### 4.7. *N*-*octdec*-5,5'-ジエチルインジゴ **5** のポリマー化：P5 の合成

10 mL バイアル瓶に,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2.0 mg, 8.9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PPh}_3$  (4.0 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CuI}$  (3.6 mg, 19  $\mu\text{mol}$ ),  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (8.6  $\mu\text{L}$ , 61  $\mu\text{mol}$ ), THF (0.5 mL) を入れ, 窒素置換した. さらに, *N*-*octdecyl*-5,5'-ジエチルインジゴ **5** (16.4 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (3.0  $\mu\text{L}$ , 32  $\mu\text{mol}$ ) を加えて室温で 24 時間かくはんした. 反応液をクロロホルムに溶解させ, 水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後  $\text{MgSO}_4$  で乾燥した. 溶液をろ過後, エバポレーターで濃縮, 真空乾燥するとに深緑色の固体 **P5** (14.6 mg) が得られた.

## 5 参考文献

- [1] (a) E. D. Głowacki, G. Voss, N. S. Sariciftci, *Advanced Materials*. **25**, 6783-6800, 2013. (b) E. D. Głowacki, G. Voss, L. Leonat, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Israel Journal of Chemistry* **52**, 540-551, 2012.
- [2] E. D. Głowacki, D. H. Apaydin, Z. Bozkurt, U. Monkowius, K. Demirak, E. Tordin, M.

Himmelsbach, C. Schwarzinger, M. Burian, R. T. Lechner, N. Demitri, G. Vossa, N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 8089-8097, 2014.

[3] (a) C. Liu, S. Dong, P. Cai, P. Liu, S. Liu, J. Chen, F. Liu, L. Ying, T. P. Russel, F. Huang, Y. Cao, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 9038-9051, 2015. (b) I. V. Klimovich, A. V. Zhilenkov, L. I. Kuznetsova, L. A. Frolova, O. R. Yamilova, S. I. Troyanov, K. A. Lyssenko, P. A. Troshin, *Dyes and Pigments* **186**, 108966-108973, 2021.

[4] 山崎達郎, 浅野陽佑, 古橋昂大, 原口亮介, 所雄一郎, 福澤信一, 中央大学理工学研究所論文集, **24**, 29-35, 2018.

[5] C. Guo, J. Quinn, B. Sun, Y. Li, *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 5226-5232, 2015.

[6] E. D. Głowacki, G. Voss, K. Demirak, M. Havlicek, N. Sünger, A. C. Okur, U. Monkowius, J. Gąsiorowski, L. Leonat, N. S. Sariciftci, *Chemical Communications* **49**, 6063-6065, 2013.

[7] K. S. Sindhu, G. Anilkumar, *RSC Advances* **4**, 27867-27887, 2014.

[8] A. Lei, M. Srivastava, X. Zhang, *Journal of Organic Chemistry* **67**, 1969-1971, 2002.

[9] J. H. L. Ngai, G. Y. Chang, X. Gao, X. Zhou, A. D. Henhdsbee, Y. Li, *RSC Advances* **9**, 26230-26237, 2019.

## 6. 謝辞

本研究は中央大学理工学研究所共同研究費の補助を受けて行った。