アミン添加による2次元有機無機ハイブリッド材料の高品質結晶合成

Size and Quality Enhancement of 2D Metal-Organic Chalcogenolates by Amine Addition

桜田智明*・William A. Tisdale** Tomoaki Sakurada and William A. Tisdale

2次元材料は次世代エレクトロニクス材料として有望であるが、結晶サイズや構造欠陥が原因と なり、十分な性能が得られないことが課題であった。我々は、Metal-Organic Chalcogenolate (MOC)という材料系のうち、青色発光を示すAgSePhの高品質結晶合成手法の開発に成功した。 溶液の合成反応系にアミンを添加することで、従来手法では数マイクロメートル程度であった結晶 サイズをミリメートルサイズまで向上可能であることを見出した。得られた結晶は、従来手法で得 られたものよりも長い発光寿命を示し、色純度も高く、光学材料としてより高い性能を示した。 我々は、反応のメカニズム解明を検討し、アミンが反応速度の抑制による結晶成長の促進と、活性 種形成による反応の促進という2つの役割を担っていることを見出した。本手法により、AgSePh のみならず、異なる有機配位子を用いた新規MOC、AgSePhMeの合成が可能であり、本手法が汎 用的に他のMOC合成に適用可能な優れた手法であることを示すことができた。

Two-dimensional (2D) organic-inorganic hybrid materials have attracted great attention for their potential in optoelectronic applications. However, crystal size and/or defects often limit the performance. In this study, we present a new synthetic method to improve the size and optical properties of AgSePh, a blue luminescent 2D material classified as Metal-Organic Chalcogenolates (MOCs). The average lateral size of AgSePh microcrystals was increased from <5 μ m to 1 mm by introducing amines in the reaction conditions. The obtained crystals have a longer photoluminescence lifetime with higher color purity by suppressing mid-gap emission. We investigated the reaction mechanism by ⁷⁷Se-NMR spectroscopy. We found that amines play two roles as (i) a coordination ligand to promote the growth of large crystals by reducing the reactivity of Ag⁺ ions and (ii) a reactant to form a key reactive intermediate. Finally, by demonstrating the growth of single crystals of AgSePhMe, a new member of the 2D MOC family, we show that the amine-assisted crystal growth method is generally applicable to other 2D MOCs.

^{*}AGC株式会社 材料融合研究所 有機材料部 複合化部材T **Massachusetts Institute of Technology

1. 緒言

有機無機ハイブリッド材料は、分子設計、構造制御 により発光特性や電気化学特性を制御できるため、 種々の用途への応用が検討されている。特に、近年で は、2次元材料において特徴的な励起子挙動、光との 相互作用が報告され、発光材料として活発に研究され ている⁽¹⁾。これまでに、ハロゲン化鉛ペロブスカイ ト⁽²⁾ や遷移金属カルコゲン⁽³⁾ などが研究対象とさ れてきたが、近年、有機カルコゲンと金属イオンから なる配位性高分子(Metal-Organic Chalcogenolate, MOC)においても発光性の材料が報告され、注目が 高まっている⁽⁴⁾。

銀や金などの11族金属とチオールやセレノールな どの有機カルコゲンは、金属とカルコゲンの共有結合 に加え、金属-金属相互作用により、安定な配位性高 分子を形成する⁽⁵⁾。金属種と有機化合物の組み合わ せによる構造の制御が可能であり、フェニルセレン化 銅(CuSePh、1次元構造)⁽⁶⁾、フェニルセレン化銀 (AgSePh、2次元平面構造)⁽⁷⁾、安息香酸メチルチオ レート金(AuSPhCOOMe、2次元平面構造)⁽⁸⁾ など が報告されている(Fig. 1)。



Figure 1. Crystal structures of CuSePh, AgSePh, AuSPh COOMe, Cu, Ag, Au, Se, S, C, and H atoms are depicted by blue, gray, orange, green, yellow, brown, and cream spheres, respectively.

2018年、Hohmanらにより、AgSePhが青色発光を 示すことが報告された⁽⁴⁾。AgSePhは、銀-セレンの 平板構造の上下をベンゼン環が挟んだ厚み約1.4 nm の2次元平面構造をしており(Fig. 1)、この2次元構 造由来の、約400 meVの高い励起子束縛エネルギー による量子閉じ込め効果により、半値幅が狭く、高い 色純度の発光を生じる。ほかにも吸収、発光の面内異 方性を示し⁽⁹⁾、高い化学的安定性を有するなど、次 世代の発光材料候補として高い注目を受けている。

有機カルコゲン-金属化合物は、一般に金属イオン と有機カルコゲンを混合し、加熱することで合成され るが、安定な金属-カルコゲン結合が速やかに形成さ れることと、生成物が溶媒に不溶であることにより、 結晶を大きく成長させることは困難であった⁽⁵⁾。

AgSePhは、2002年に銀のトリフェニルホスフィン 錯体とベンゼンセレノールのリチウム塩を用いた禁水 反応による合成が報告された⁽⁷⁾。Hohmanらは硝酸 銀水溶液とジフェニルジセレニド(Ph₂Se₂)のトル エン溶液を180 ℃で1時間加熱することでAgSePhが 得られることを報告したが⁽⁴⁾、得られた結晶は数マ イクロメートルの粉末状の微結晶であった。AgSePh の半導体材料としての利用には、大きく、欠陥の少な い高品質な結晶が必要である。加えて、粉末状の微結 晶は構造決定が難しく、そのことが、材料設計上の課 題になっていた。

我々は、合成系にアミンを添加することで、AgSePh 結晶の大きさと品質が向上することを見出した。アミ ン種、基質濃度、溶媒、反応条件を最適化すること で、ミリメートルサイズの結晶を得ることに成功し た。この合成条件で得られた結晶は、従来法で合成し たAgSePhと比較して長い発光寿命と低エネルギー由 来の発光の抑制が確認されており、発光材料としてよ り高い性能を示した。さらに、セレンを核種とした核 磁気共鳴分析 (⁷⁷Se-NMR) により、反応系中でのア ミンの役割を解明した。本手法はAgSePhのみなら ず、他の2次元MOCにも適用可能であることが明らか となり、有機カルコゲンの構造の異なる新規MOCで あるAgSePhMeを合成することに成功した。

2. 実験

2.1. 合成

2.1.1. 2相系でのAgSePhの合成

アミンを用いたAgSePhの合成はオートクレーブを 用いて行った。3 mMの硝酸銀溶液(純水、28-30 wt%アンモニア水、40 wt%メチルアミン水溶液また は68 wt%エチルアミン水溶液の4種類)3 mLと3 mMのPh₂Se₂(トルエン溶液)3 mLをPTFE製の反 応容器に封入し、オートクレーブ中、180 ℃で1時間 加熱を行った後、室温で徐冷した。得られた結晶は純 水と2-プロパノールで洗浄後、窒素ガスで風乾した。

2.1.2. 均一系でのAgSePhの合成

硝酸銀のプロピルアミン溶液(3 mM)10 mLと Ph₂Se₂のトルエン溶液(3 mM)10 mLを混和し、室 温で3-5日静置し、結晶を生成させた。得られた結晶 は、純水と2-プロパノールで洗浄後、窒素ガスで風乾 した。プロピルアミンよりもアルキル鎖の長いブチル アミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミンを用いても 同様に目的物の結晶が得られた。

2.1.3. N-プロピルフェニルセレナミドの合成

既報を参考に合成した⁽¹⁰⁾。グローブボックス中、 フェニルセレニルクロライド(0.057 g, 0.3 mmol)の 重トルエン溶液(2 mL)に、プロピルアミン(0.035 g, 0.6 mmol)を加えた。黒褐色の溶液が黄色に変化し、 無色透明の沈殿が生じた。得られた溶液をPTFEフィ ルターでろ過し、追加の精製をせずに濾液の⁷⁷Se-NMRを測定した。

2.1.4. ビス1,2- (4-メチルフェニル) ジセレニドの 合成

マグネシウム (2.64 g, 110 mmol) と脱水テトラヒ ドロフラン (100 mL) およびヨウ素の小片を300 mL

の3つ口フラスコ中、窒素雰囲気で20分間攪拌した。 茶褐色の溶液が無色になったことを確認後、4-ブロモ トルエン (3.4 g, 20 mmol) を一度に加え、10分間攪 拌した。反応液の温度上昇を確認した後、残りの4-ブ ロモトルエン (13.7 g, 80 mmol) の脱水テトラヒド ロフラン溶液(50 mL)を20分かけて滴下した。滴下 後、反応液を50 ℃で1時間加熱攪拌し、氷冷した。続 いてセレン (7.9 g, 100 mmol) を1度に加え、セレン が溶解し、反応液が赤褐色になったのを確認後、室温 で1時間攪拌した。反応液をセライト濾過し、1 Mの 塩酸水100 mLを加えた。有機層をジクロロメタン (50 mL×3) で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナ トリウムで脱水した。ロータリーエバポレーターで有 機溶媒を除去したのち、n-ヘキサンを展開溶媒として 用いたシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。ジ クロロメタン/n-ヘキサンを用いて再結晶を行い黄色 粉末9.6 gを得た (収率56%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.50 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7.08 (d, 4H, J =7.9 Hz), 2.35 (s, 6H).

2.1.5. AgSePh、AgSePhMeの単結晶合成

AgSePhの単結晶は、-20 ℃に冷却した硝酸銀の プロピルアミン溶液 (20 mM) 5 mLとPh₂Se₂のトル エン溶液 (20 mM) 5 mLを混合し、-20 ℃で4週間 静置することで得られた。AgSePhMeは-20 ℃に冷 却した硝酸銀のプロピルアミン溶液 (15 mM) 5 mL とビス1,2- (4-メチルフェニル) ジセレニドのトルエ ン溶液 (15 mM) 5 mLを混合し、-20 ℃で4週間静 置することで得られた。

2.2. 物性測定

2.2.1. 発光スペクトル測定

結晶の発光スペクトルは、波長405 nmの半導体レ ーザー(Picoquant, LDHDC0405M)を対物レンズを 通して<1 µmに集光した励起光で試料を励起し、分 光器(Princeton Instrument SP-2500)を用いて測 定した。

2.2.2. 時間分解発光測定

時間分解発光測定は発光スペクトル測定と同一の測 定系を用い行った。励起光に波長405 nmのフェムト 秒パルスレーザー(76 MHz)を用い、時間分解単一 光子検出器を用いて各時間における発光の格子数を測 定した。

2.2.3. 吸収スペクトル測定

吸収スペクトルは分光光度計(Cary 5000)を用い て拡散反射率分光法によって測定した。結晶サンプル を1wt%となるよう臭化カリウムと混合し、粉砕する ことでサンプルを調製した。100%の臭化カリウムを 基準とし、クベルカ-ムンクの式によって変換するこ とで吸収スペクトルを計算した⁽¹¹⁾。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

ここで、F(R)は、クベルカ-ムンクの関数であり、Rは100%の臭化カリウムを基準とした相対反射率である。

3. 結果と考察

3.1. アミンの添加による発光特性向上

我々は、アミン水溶液を水相溶媒として用いること で、純水を用いた場合に比べて、大きいAgSePhの結 晶が得られることを見出した(Fig. 2a)。水相の溶媒 に純水を用いた場合には得られるAgSePhの結晶の長 辺は約2 μmであったのに対し、アンモニア水を用い ることで約20 μmに向上した。さらに、メチルアミン 水溶液、エチルアミン水溶液を溶媒とした場合には、 それぞれ約30 μm、>200 μmの結晶が得られた(Fig. 2a)。

アミンを用いて合成して得た結晶の発光スペクトル は、純水から得たものと同一であった(Fig. 3a)こ とから、いずれの合成条件においても同一の結晶構造 のAgSePhが得られたと考えられる。

アルキル鎖長が3以上のアミンを用いることで、均 一溶媒系となり、室温でのAgSePhMe合成が可能と なった(Fig 2b)。アルキル鎖長3~6の範囲の検討の 結果、いずれのアミンを用いてもAgSePhが合成され たことを確認した。合成条件を最適化することで、長 辺が1 mm超の結晶が得られ、テープ剥離法により単 結晶薄膜を得ることができた。



Figure 2. (a) Schematic illustration of a reaction mixture for a hydrothermal reaction (left) and bright-field optical micrographs (right) showing an increase in lateral size upon amine addition. (b) Schematic illustration of a reaction mixture for a single-phase reaction (left), image of the resulting reaction product (middle), and a polarized optical micro graph of an isolated crystal (right). Copyright 2021 American Chemical Society

発光寿命測定を行い発光特性を評価した。純水の代 わりにアンモニア水を用いることで発光寿命は93 ps から193 psに向上した (Fig. 3c,d)。メチルアミン水 溶液とエチルアミン水溶液を用いた場合の発光寿命は 136 psと73 psであり、アンモニア水を用いた場合に 比べて短くなった。発光寿命の差は結晶欠陥の量の違 いと関連し、結晶成長速度が速いほど結晶欠陥が多く なると考え、室温でAgSePhの析出挙動を観察した。 エチルアミン水溶液、純水、メチルアミン水溶液、ア ンモニア水の順で結晶析出が確認され、想定したよう に発光寿命の長さと同じ順であった。メチルアミン水 溶液、エチルアミン水溶液を用いた系では、アンモニ ア水に比べ、有機層との相溶性が向上し、結晶析出が 速く、欠陥の多い結晶が生成し、寿命が短くなったと 考えている。アミン種を変えた検討の結果、アルキル 鎖長が3以上の、水を含まないアミンを用いることで 結晶成長速度を抑制できることが明らかとなり、プロ ピルアミンを用いて得られた結晶はアンモニア水を用 いて合成した結晶と同程度の発光寿命を示した(Fig. 3d)。

発光特性に対するアミンを用いることのもう一つの 利点として、低温での低エネルギー発光の抑制が挙げ られる。純水を用いて合成したAgSePhは5 Kで500-700 nmにおいて、ブロードな発光が観測された一方、 アンモニア水を用いて合成したAgSePhでは、励起子 由来のシャープな発光のみが観測された(Fig 3b)。 アミン添加し、かつ結晶成長を制御して得られた AgSePh結晶は、この低エネルギー発光の抑制によ り、長い発光寿命を示したと考えられる。低エネルギ ー由来の発光は、合成の際に生じた欠陥準位や自己束 縛励起子が原因と考えられる。



Figure 3. (a) Room-temperature photoluminescence (PL) spectra of AgSePh crystals prepared using water (H₂O), aqueous ammonia (NH₃/H₂O), aqueous methylamine (MeNH₂/H₂O), aqueous ethylamine (EtNH₂/H₂O), and propylamine (PrNH₂). (b) Comparison between PL spectra at 5 K of AgSePh crystals prepared in H₂O and in NH₃/H₂O showing the suppression of broad luminescent features at >500 nm in the latter. (c) Time-resolved PL decays of AgSePh crystals along with the decay due to instrument response function (IRF). (d) Extracted PL lifetimes. Copyright 2021 American Chemical Society

3.2. 反応メカニズムの解析

本反応におけるアミンの役割を解明するため、アミ ン濃度および基質濃度が結晶生成速度に与える影響を 評価した。ここでは、反応メカニズム解明のため、均 一系のプロピルアミン/トルエン溶媒を用いた。基質 の濃度が1.5 mMの場合には、AgSePhの結晶生成に 最低3日を必要とした一方、10 mMの基質を用いると、 20分で結晶が生成した(Fig. 4a)。基質濃度10 mM で、溶媒中のアミンの割合を50 vol%から75 vol%に 増やすと結晶生成速度は低下し、結晶生成まで3時間 を要した。これらの結果から、本反応においてアミン は、反応を抑制することが示唆され、原因としては、 銀との錯形成⁽¹²⁾を考えている。



Figure 4. (a) Images of reaction mixtures showing the dependence of crystal formation rate on the solu tion concentration and the percentage by volume of PrNH₂ in the combined PrNH₂-toluene solu tion. (b) ⁷⁷Se-NMR spectra of the reaction mix ture and its individual components. (c) Proposed mechanism to form AgSePh from AgNO₃, Ph₂Se₂, and PrNH₂. Copyright 2021 American Chemical Society

続いて、セレンを核種とした核磁気共鳴分析(⁷⁷Se-NMR)により、より詳細に反応メカニズム解析を行った。重トルエンを溶媒としてPh₂Se₂、硝酸銀、プロピルアミンを同物質量混合すると黄色結晶が生じた。反応液の⁷⁷Se-NMRを測定したところ、Ph₂Se₂ (463.15 ppm)に加え、726.69 ppmに新たなシグナルが観測された(Fig. 4b, 紫)。一方で、Ph₂Se₂と硝酸 銀またはPh₂Se₂とプロピルアミンを混合した場合に は、黄色結晶も生じず、また、⁷⁷Se-NMRにおいても Ph₂Se₂のシグナルのみが観測された(**Fig. 4b, 緑、 橙**)。

銀イオン、アルキルアミン存在下、ジスルフィドが スルフェンアミドを与えることが報告されていること から⁽¹³⁾、我々はその類似反応として、Ph₂Se₂とプロ ピルアミンが反応したセレナミドが新たなシグナルを 示した副生成物として生成していると考えた。そこ で、フェニルセレニルクロライドとプロピルアミンを 混合した反応溶液の⁷⁷Se-NMRを測定すると、729.62 ppmにフェニルプロピルセレナミド由来と考えられ るシグナルが観測された(Fig. 4b, 茶)。以上の検討 より、我々は本反応機構について、Ph₂Se₂とプロピ ルアミンの反応を銀イオンが促進し、セレナミドが生 じ、残りのセレノレートと銀イオンが反応することで AgSePhを形成していると考えている(Fig. 4c)。

3.3. 単結晶を用いた結晶構造解析

最後に、結晶合成条件の最適化を検討した。-20 ℃ に冷却した硝酸銀のプロピルアミン溶液(20 mM) とPh₂Se₂のトルエン溶液(20 mM)を混合し、同温 で4週間静置することで、単結晶X線構造解析に使用 可能な大きさ(各辺約200 µm×200 µm×20 µm)の 結晶を得ることができた。



Figure 5. (a) Images of AgSePh and AgSePhMe single cry stals used for structural determination. (b) Crystal structures of AgSePh and AgSePhMe. Ag, Se, C, and H atoms are depicted by purple, orange, black, and cream spheres, respectively. (c) Pho toluminescence spectra of AgSePh and AgSe PhMe. (d) Absorption spectra obtained by diffuse reflectance spectroscopy of AgSePh and AgSe PhMe, with an inset showing the zoomed-in view to excitonic absorption peaks. Copyright 2021 American Chemical Society 単結晶X線構造解析の結果、AgSePhは単斜晶系空 間群P2₁/cに帰属される単層厚み約1.4 nmの結晶であ ることが明らかとなった(Fig. 5a,b)。この空間群は これまでの報告⁽⁷⁾であるC2/cと異なる結果ではある が、合成方法、測定温度等の条件が異なることが理由 であると考えている。

続いて、フェニル基を4-メチルフェニル基に置換し たAgSePhMeを合成した。原料として1.2-ビス(4-メ チルフェニル)ジセレニドを用い、最適化したAgSePh 合成条件と同様の条件でAgSePhMeの単結晶を得た。 単結晶構造解析の結果、AgSePhMeもAgSePhと同 一の空間群P21/cに帰属され、単層の厚みは約1.7 nm であった(Fig. 5a,b)。AgSePhMeはAgSePhと同じ ピーク波長の青色発光を示したが、ピークの半値幅は 約19 nmとAgSePhに比べて広かった。吸収スペクト ルのピーク波長はAgSePhが429 nmに、AgSePhMe は433 nmにそれぞれ位置し、わずかにシフトしてい ることが確認された(Fig. 5d)。

4. 結言

今回我々が開発したアミン添加による合成法により、従来手法に比べ、より大きいAgSePh結晶を得ることが可能となった。さらに、得られた結晶は、低温での低エネルギー発光が抑制され、長い発光寿命を示すことから、発光材料としてより高品質であることが示された。本手法におけるアミンは、(i) 銀イオンに配位し、反応を抑制する、および(ii) ジセレニドと反応し、活性種を生成するという2つの役割を担っていることが示された。加えて、従来の合成法と比較して、禁水条件や高温条件が必要ない、より汎用な手法であると言える。

本手法は、構造の異なる配位子への適用が可能な一 般的な手法であり、新規MOCであるAgSePhMeの合 成を可能にした。本手法により、新規MOCの合成の 幅が広がり、より性能の高い化合物が報告されること が期待される。

本研究はJ. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 20256.に報告した内容に基づいており、詳細はそちらを参考いただきたい。今回の研究を端緒とし、有機配位子の構造を制御することで、発光特性の制御、発光の量子収率の向上が可能であることを見出しており、現在、論文投稿準備中である。

5. 謝辞

本研究は私がMassachusetts Institute of Techno logy留学中に検討した内容であり、指導教官である William A. Tisdale教授に感謝いたします。また、本 研究を主導したWatcharaphol Paritmongkol博士(現 トロント大学博士研究員)を始めとするTisdale研究 室の皆様、大学のスタッフの方々、および、留学を支 えてくださったAGCの方々に謝意を表します。

This work was supported by the U.S. Army

Research Office under Award Number W911NF-20-1-0200. This work made use of the MRSEC Shared Experimental Facilities at MIT, supported by the National Science Foundation under award number DMR-08-19762.

一参考文献一

- Mauck, C. M.; Tisdale, W. A. Excitons in 2D Organic-Inorganic Halide Perovskites. *Trends Chem.* 2019, *1*, 380.
- (2) Smith, M. D.; Connor, B. A.; Karunadasa, H. I. Tuning the Luminescence of Layered Halide Perovskites. *Chem. Rev.* 2019, *119*, 3104.
- (3) u, L; Fan, X.; Yin, T.; Wang, H.; Li, Y.; Liu, F.; Li, J.; Zhang, H.; Xie, H. Inorganic 2D Luminescent Materials: Structure, Luminescence Modulation, and Applications. *Adv. Optical Mater.* 2020, *8*, 40.
- (4) Schriber, E. A.; Popple, D. C.; Yeung, M.; Brady, M. A.; Corlett, S. A.; Hohman, J. N. Mithrene Is a Self-Assembling Robustly Blue Luminescent Metal-Organic Chalcogenolate Assembly for 2D Optoelectronic Applications. ACS Appl. Nano Mater. 2018, 1 (7), 3498–3508. https://doi.org/10.1021/ acsanm.8b00662.
- (5) Veselska, O. d10 Coinage Metal Organic Chalcogenolates: From Oligomers to Coordination Polymers. *Coordination Chemistry Reviews* 2018, 355, 240.
- (6) Low, K.-H.; Li, C.-H.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Chan, S. L.-F.; Che, C.-M. Homoleptic Copper (I) Phenylselenolate Polymer as a Single-Source Precursor for Cu₂Se Nanocrystals. Structure, Photoluminescence and Application in Field-Effect Transistor. *Chem. Sci.* 2010, *1* (4), 515–518. https:// doi.org/10.1039/C0SC00212G.
- (7) Cuthbert, H. L.; Wallbank, A. I.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. Synthesis and Structural Characterization of [Cu₂₀Se₄ (M₃-SePh)₁₂(PPh₃)₆] and [Ag(SePh)]_∞. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2002, 628 (11), 2483-2488. https://doi.org/10.1002/1521-3749 (200211) 628:11<2483:AID-ZAAC2483>3.0CO;2-U.
- (8) Lavenn, C.; Guillou, N.; Monge, M.; Podbevšek, D.; Ledoux, G.; Fateeva, A.; Demessence, A. Shedding Light on an Ultra-Bright Photoluminescent Lamellar Gold Thiolate Coordination Polymer [Au(p-SPhCO₂Me)]_n. Chem. Commun. 2016, 52 (58), 9063-9066. https://doi.org/10. 1039/C5CC10448C.
- (9) Maserati, L.; Refaely-Abramson, S.; Kastl, C.; Chen, C. T.; Borys, N. J.; Eisler, C. N.; Collins, M. S.; Smidt, T. E.; Barnard, E. S.; Strasbourg, M.; Schriber, E. A.; Shevitski, B.; Yao, K.; Hohman, J. N.; Schuck, P. J.; Aloni, S.; Neaton, J. B.; Schwartzberg, A. M. Anisotropic 2D Excitons Unveiled in Organic-Inorganic Quantum Wells. *Mater. Horiz.* 2021, 8 (1), 197–208. https://doi.org/10.1039/C9MH01917K.
- (10) Hiroi, K.; Sato, S. Asymmetric Synthesis with Organo-Selenium Compounds: A Facile Entry to Optically Active 4-Substituted 2-Cyclohexenones by Asymmetric Sele

nenylation of Ketones with Chiral Selenenamides. *Syn* thesis **1985**, 635. https://doi.org/10.1055/S-1985-34139.

- Kubelka, P.; Munk, F. An Article on Optics of Paint Layers.
 Z. Technol. Phys. 1931, 12, 593.
- (12) Schmidbaur, H.; Schier, A. Argentophilic Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54 (3), 746–784. https://doi.org/10.1002/anie.201405936.
- (13) Craine, L.; Raban, M. The Chemistry of Sulfenamides. Chem. Rev. 1989, 89, 24.