

2 精密高分子錯体の合成と構造

2.1 一次元 π 共役高分子錯体

はじめに ポリアセチレンやポリチオフェンなどの π 共役有機高分子は「導電性高分子」と呼ばれ、2000年にノーベル化学賞受賞の対象となった。分子鎖全体に発達した π 共役系に基づくエネルギーバンド構造をもつが、電荷をもたない中性状態においては、バンドギャップをもち、“導電性”ではない。しかし、化学的または電気化学的に酸化しないしは還元的なドーピングを行うと、ソリトン、ポーラロン、パイポーラロンのような伝導電子を生じ、金属的な性質を示す。この電子物性は光学特性や磁性とも絡んでいるため、基礎研究だけでなく、電池、コンデンサ、有機EL、高分子LED、有機トランジスタ、プリンタブル回路などへの応用展開も行われてきた。

本稿では、この π 共役有機高分子に関連した化学構造をもつ金属錯体を π 共役高分子錯体と呼び、その構造や性質、機能について紹介する。具体的には、図2-1に示した化学構造をもつ高分子であり、大きく2つのタイプに分かれる。タイプIは、主鎖が π 共役有機高分子であり、ペンダント型に金属原子が結合

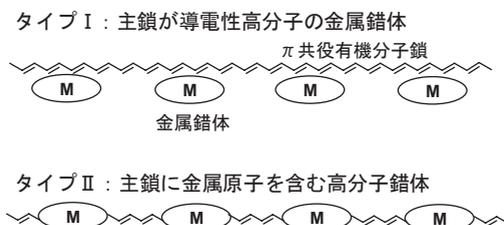


図2-1 π 共役高分子錯体の分類

2 精密高分子錯体の合成と構造

している。一方、タイプ II は、主鎖に金属原子が含まれており、 π 共役鎖が金属を介して連結している (図 1-3 参照)。この 2 つのタイプでは電子構造が大きく異なる。タイプ I では、“導電性高分子”がもつバンド構造が基本で、それに金属 d 軌道と絡んだ性質が予想されるが、タイプ II では、金属サイトが π 共役リンカーによってつながれており、金属サイト間の電子やエネルギーの移動や磁氣的相互作用が共役の程度によって変化する。両タイプの高分子錯体の例は枚挙にいとまがないが、紙面が限られているので、代表的な物質に焦点を絞り、合成や性質、機能を紹介する。

2.1.1 側鎖に金属を含む π 共役高分子錯体

主鎖が π 共役鎖からなる高分子を配位子とする金属錯体には、高分子配位子と金属が σ 結合によって錯形成している場合と π 結合している場合とがある。前者には、芳香環の窒素原子が金属に配位した錯体が多く、後者はベンゼン環などのアレーン配位子の錯体が多い。合成法を大別すると、1) ピロールなどのヘテロ元素を含む重合基に金属錯体を結合し、電解酸化などの重合反応を行う方法、2) π 共役有機高分子そのものを原料の配位子として錯形成反応を行う方法、3) 錯形成反応により重合させる方法、などが挙げられる。

(1) ポリアーレン錯体

導電性高分子と呼ばれるポリフェニレンやポリピロールなどの π 共役高分子錯体 (図 2-2) においては、金属が結合することにより、 π 共役有機高分子のみとは異なる特徴が現れる。例えば、上記 2) に該当するポリビピリジルと $\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2$ との反応で得られる σ 配位錯体、**1** は、サイクリックボルタモグラム (CV) ではブロードな 3 段のレドックスピークが現れ、フリーのポリビピリジルや単核の例である $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ とは大きく異なっており、 π 共役系を介した強い電子相互作用を持つことを示している¹⁾。またこの高分子錯体は、メタノールの酸化的カルボニル化反応の触媒となる。Yaniger らにより報告された $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_3$ がポリフェニレンに π 配位した不溶性の高分子錯体 **2, 3** は、導電率が 10^{-4} Scm^{-1} であり、フリーのポリフェニレンに比して 4 桁上昇する²⁾。

2.1 一次元 π 共役高分子錯体

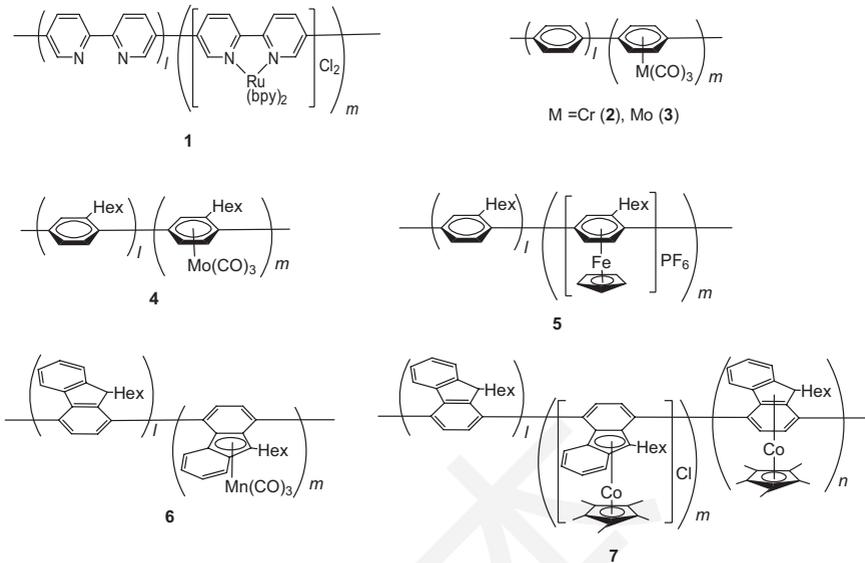


図 2-2 タイプ I の π 共役高分子錯体

有機溶媒に可溶なポリ (*n*-ヘキシルフェニレン) (PHP), ポリ (*n*-ヘキシルインデン) (PHI), ポリ (*n*-ヘキシルフルオレン) (PHF) を配位子とする Mo, Fe, Mn, Co, Rh 錯体も報告されている (図 2-2)^{3,7)}。これらは配位子が有機溶媒に可溶なので, 上記 2) の方法を用いて均一溶液反応で合成される。すべてのアレーンユニットを金属に配位させることは難しいが, 導入される金属サイトの量は反応条件により可変である。これらのポリアリーレン錯体は有機溶媒に可溶で成膜性が良く, 精製, 同定および基板コーティングが容易であり, 詳細な物性測定に適している。例えば, これらの特性として「 π 共役-レドックス混合伝導」が示された³⁾。フリーの PHP のレドックス特性は CV ではドーブされた導電性高分子の電荷担体であるポーラロンの生成に伴う酸化波が 0.8 V vs. Ag^+/Ag より貴な電位領域に現れる。これに対し, PHP-Mo(CO)₃ (4) ではより卑な 0.5 V で準可逆な酸化波が現れる。この酸化電位は, 単核錯体 (η^6 -arene) Mo(CO)₃ と同じであり, ポーラロン生成に伴う可視吸収スペクトル変化を伴わないにもかかわらず, 導電率が上昇する。このことは金属錯体サイトの酸化

2 精密高分子錯体の合成と構造

体の生成により、「 π 共役-レドックス混合伝導」が発現したことを示す。この現象は、PHP-[FeCp]PF₆ (**5**)、PHF-Mn(CO)₃ (**6**)、PHF-[Co(C₅Me₅)]Cl (**7**) でも観察された。ポリアレーン錯体の特性のもう 1 つの例は、蛍光特性の錯形成による改変である。蛍光強度は錯形成によって弱まるが、蛍光波長は、金属と高分子配位子の電子相互作用に依存して、フリーな配位子に比して長波長側 (**5**, **6**) にシフトする場合と、短波長側 (**4**, **7**) にシフトする場合の両方がある^{5,7)}。

(2) π 共役メタラサイクル高分子

既述した合成法 3) 錯形成反応により重合させる方法を用いて合成される π 共役高分子錯体の例として、メタラサイクル高分子が挙げられる。ピロールやチオフェンのような導電性高分子の基本ユニットであるヘテロ五員環のヘテロ原子としてコバルトやジルコニウムのような遷移金属原子を持つメタラシクロペンタジエンを π 共役リンカーで連結した構造からなる。メタラシクロペンタジエン環を作る方法として、2 個のアセチレンと金属原子の反応が知られているので、共役ジアセチレンを用いるメタラサイクリング重合法 (図 2-3) により、一次元高分子が合成できる。

コバルタシクロペンタジエンについては、1 個の CpCo(PPh₃)₂ と 2 個のアセチレン、R¹C≡CR² および R³C≡CR⁴ の反応で CpCo(CR¹=CR²-CR³=CR⁴)(PPh₃) が合成される。この反応を式 (1) のように HC≡C-Ar-C≡CH (Ar = アリーレン基) に適用すれば、ポリ (アリーレンコバルタシクロペンタジエニレン) が得られる。実際に、この方法を用いて様々な化学構造の高分子錯体、例えば **8** ~ **11** が合成されている⁸⁾。ジアセチレンとして MeC≡C-p-C₆H₄-C≡CMe, R⁵C≡C-p-C₆H₄-C₆H₄-p-C≡CR⁵ (R⁵=Me, COMe, Bu) や MeC≡C-2,5-C₄H₂S-C≡CMe を用いる CpCo(PPh₃)₂ との反応や、ヘキシルシクロペンタジエニル基

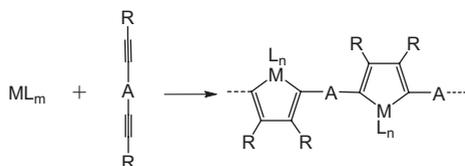


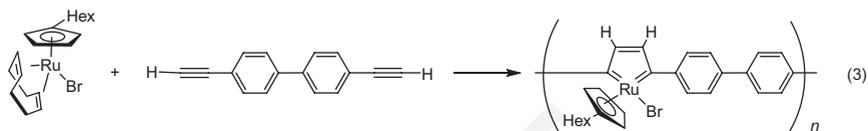
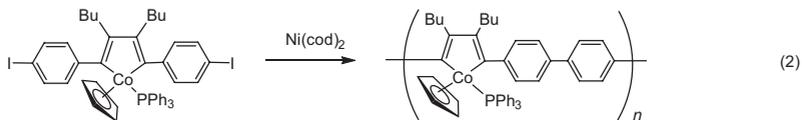
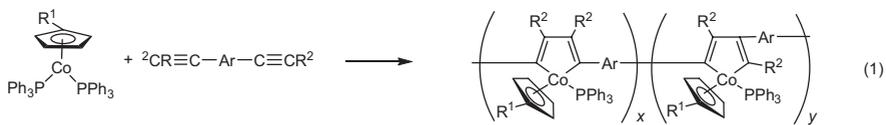
図 2-3 メタラサイクリング重合法

(hexCp) を配位子とする出発原料 (hexCp)Co(PPh₃)₂ を用いる反応で分子量が 10 万を越す可溶性の高分子錯体 **12** ~ **18** が得られる⁹⁾。この合成法の課題は、 π 共役に適した 2, 5 位で連結した構造が 100% 立体選択的に得られないことであるが、置換基の高さを利用すると、選択性がかなり高くなる。

コバルタシクロペンタジエン高分子の物性としては、ユニークな性質として電子スペクトル、レドックス特性、導電性、光伝導性などが報告されている⁹⁾。可視吸収スペクトルでは 500 ~ 600 nm に吸収端をもち、バンドギャップ E_g は 2.1 ~ 2.3 eV で、ポリチオフェン (2.0 eV) と同等である。電極に被覆した高分子は Bu₄NClO₄-CH₂Cl₂ 中で -0.2 ~ -0.3 V vs. フェロセニウム/フェロセンに可逆な酸化波を示すが、単核錯体との比較から π 共役系というよりもコバルタシクロペンタジエン部位に基づくレドックスである。この酸化の電位と酸化体の熱力学的及び化学的安定性はコバルタシクロペンタジエン上の置換基に依存し、アルキル基の場合には酸化電位が負で、酸化体の安定性が高い。酸化波の形状は単核錯体に比較して明確にブロードで、錯体ユニット間の π 共役鎖を通した電子交換相互作用が存在することを示す⁹⁾。コバルタシクロペンタジエン高分子の電子伝導性は、中性 (非ドーブ状態) では室温で $10^{-12} \sim 10^{-6}$ S cm⁻¹ であるが、ヨウ素 (I₂) ドープによって 10^{-4} S cm⁻¹ に上昇する。また興味深いことに、光照射によって、導電率が 4 桁上昇し、顕著な光伝導性を示す。

上記のコバルト錯体と同様な構造のルテニウム錯体については、結合長から判断して、ルテナシクロペンタジエンよりルテナシクロペンタトリエンと見なした方がよい構造をとる。このルテニウム錯体は 1 個の CpRuBr(COD) と 2 個のアセチレンから生成するが、アセチレンとしてエチニルベンゼンを用いた場合には、2, 5 位にフェニル基をもつ構造が極めて選択的に得られる。この点がコバルト錯体の場合と異なっており、完全に π 共役した高分子錯体の合成に適している。実際に、(hexCp)RuBr(COD) と 4,4'-ジエチニルビフェニルとのジクロロメタン中 0 °C の反応で、分子量が最大 2 万ほどの高分子錯体ポリ(ビフェレンシクロペンタトリエニレン) **19** が得られている (図 2-4, 式 (2))¹⁰⁾。この高分子ルテニウム錯体の紫外可視吸収スペクトルでは、単核のルテナシクロペンタトリエンに比較して、 $\lambda_{\max} = 694$ nm の LMCT バンドを除いて、全体に長波長シフトを示す。さらに CV においては、単核錯体と同様な $E^0 = -1.01$

2 精密高分子錯体の合成と構造



19

図 2-4 ポリコバルタシクロペンタジエニレン，ポリルテナシクロペンタトリエニレンの合成

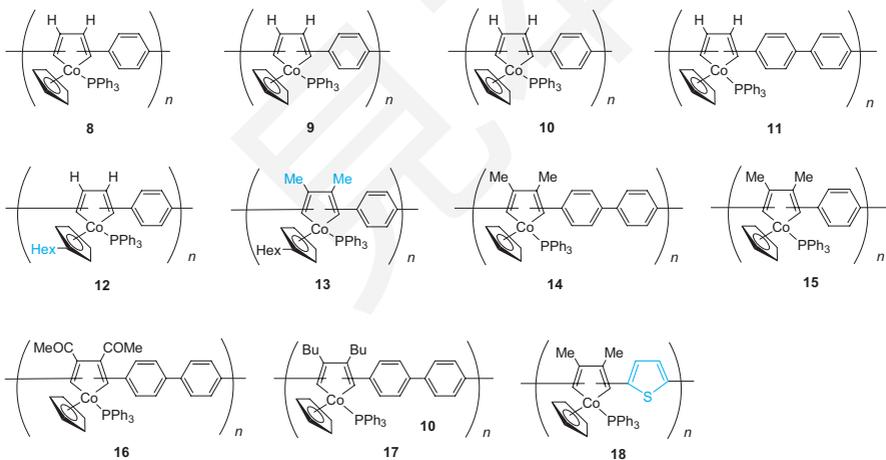


図 2-5 ポリコバルタシクロペンタジエニレンの代表例

V vs. フェロセニウム/フェロセンに可逆な還元波を示す。その波形は単核錯体より明白にブロードであり、 π 共役系が拡大していることを示す。興味深いのはこの高分子錯体の還元状態における磁氣的性質である。4 K における THF

ガラス中の高分子ルテニウム錯体の EPR スペクトルは、単核錯体の還元体のスペクトルと大きく異なり、 $g = 2$ に加えて $g = 4$ にシグナルが現れる。これは π 共役鎖を通してルテナサイクル部位間に強磁性相互作用が働いていることを示す。

2.1.2 主鎖に金属を含む π 共役高分子錯体

(1) ポリフェロセニレンと関連するメタロセン高分子

主鎖に金属を含む高分子錯体は、架橋配位子と金属が結合しているため、合成するには、1) 錯体の 2 個の配位子の末端を結合して重合させる方法と 2) 錯形成を重合反応に用いる方法がある。1) の代表例はポリメタロセニレンであり、ポリ(1,1'-フェロセニレン) **20** (図 2-6) の場合は、ジハロフェロセンの Ni(0) 錯体触媒によるカップリングなどの方法で合成されている。フェロセンが黄色なのに対して、ポリフェロセニレンはオレンジから暗褐色を呈している。中性状態（還元体）のポリフェロセニレンの電子伝導性は低く、 $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 以下である^{11,12)}。紫外可視吸収スペクトルやメスバウアースペクトルから d 軌道はフェロセン 3 単位くらいまでしか非局在化していないことが観測されている^{13,14)}。しかしフェロセンは可逆なレドックス種であり、例えば *p*-ベンゾキノン/HBr で化学的に酸化（ドーピング）したサンプルでは、1800 ~ 1850 nm に原子価間電荷移動 (IVCT) 遷移が現れる¹²⁾。導電率は I_2 や TCNQ でドーピングしたサンプルについて調べられているが、 10^{-8} Scm^{-1} から 10^{-2} Scm^{-1} までの様々な値が報告されている^{11,15)}。理論計算では、電子が被占された最高のバンドは d 軌

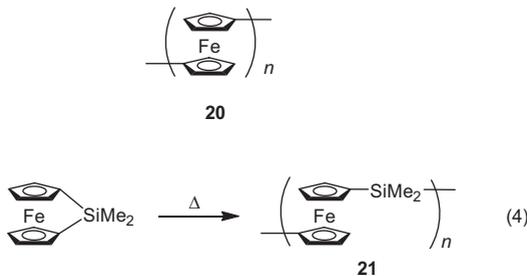


図 2-6 共役フェロセン高分子の代表例

2 精密高分子錯体の合成と構造

道によるものではなく、 π バンドであり、また伝導機構はFe(II)とFe(III)サイトの電子ホッピングであると解釈されている。

フェロセンの二核錯体のビフェロセニレンの1電子酸化体(ビフェロセニウム(1+))は、ロビン・デイのクラスIIの混合原子価錯体の代表的な分子であり、2段階1電子反応を示すことから、オリゴフェロセニレンおよびポリフェロセニレンのレドックス挙動はレドックス核数の増加に伴ってレドックス特性がどのように変化するのかを理解する上の基本例となるため興味深い。重合度の高いポリフェロセニレンのCVにおいては、フェロセンに比較して明確にブロードな酸化還元波を示し、レドックス核間相互作用の存在を示す。オリゴフェロセニレン**22**に関しては、7核錯体までのレドックス挙動が詳細に検討され、隣接核間電子相互作用モデルで解釈された¹⁶⁾。このモデルでは、還元体Redと酸化体Oxの3通りの隣接関係、Red-Red, Ox-Red, Ox-Oxの相互作用エネルギー u_{RR} , u_{OR} , u_{OO} の線形結合を用いて電気化学ポテンシャルを表現する方法を用いる。ヘプタフェロセニレンまでのオリゴマーでは、 $-0.2 \sim +0.4$ V vs. フェロセニウム/フェロセンに核数より1つ少ない酸化波が現れ、それらの式量電位は上記の最近接核間相互作用だけでは説明できず、もう1つ隣の核との相互作用 u_{OXR} (XはOxでもRedでもよい)まで考慮することにより、再現できることが示された(図2-7)。その大きさは、 $u_{OX} = -10.5$ kJ mol⁻¹, u_{OXR}

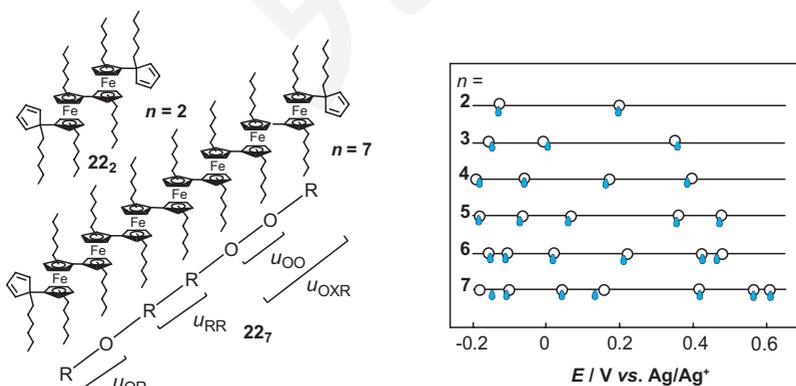


図2-7 オリゴフェロセニレン**22**のレドックス電位(○)と隣接核間相互作用モデルによるシミュレーション(●) ($u_{OR} = -10.5$, $u_{OO} = 9$, $u_{RR} = 0$, $u_{OXR} = -3.7$ kJ mol⁻¹).

= -3.7 kJ mol^{-1} であり、上述の紫外可視吸収スペクトルやメスバウアースペクトルにより d 軌道が 3 単位まで広がっていることと一致している。

ポリフェロセニレンの類縁体として、ヘテロ元素 (Si, Ge, P など) で架橋したフォロセノファンの開環重合法 (ROP) で合成されるフェロセン高分子がある。ここでは代表例のポリ (フェロセニルシラン) **21** (図 2-6) について紹介する¹⁷⁾。このポリマーはシリコン架橋フェロセンを真空中で封管したチューブにいれ、 130°C で 1 時間加熱する固体反応により得られる。副生成物がないので、きわめて高純度で高分子量 (5×10^5) の生成物が得られる。また様々な置換基を導入することも可能である。 π 共役ではないが、ケイ素は σ 共役をするので、フェロセンサイト間には電子相互作用がある。その相互作用 u_{OR} は -4 kJ mol^{-1} , $u_{\text{OXR}} \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ とフォロセニレンよりは小さいが¹⁶⁾、混合原子価状態を発現し、オリゴマーの CV では多段階電子移動を起こす¹⁸⁾。このポリ (フェロセニルシラン) は高温処理で Fe, Si, C からなるセラミックスや機能性ソフトマテリアルになることを利用して、様々な電子材料への応用展開がなされている¹⁹⁾。

(2) ポリ (メタロイン) : 金属-炭素 σ 結合をもつ共役高分子錯体

金属-炭素 σ 結合をもつ共役高分子錯体である金属ポリインが様々な遷移金属 (Cu, Pt, Pd, Ni, Rh, Fe, Ru, Os) について合成されている。代表例 **23** ~ **26** を図 2-8 に示す。直線型の主鎖からなる固い構造であり、例えば、銅錯体高分

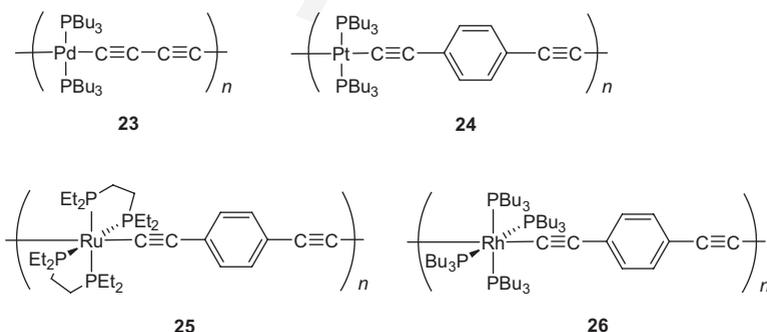


図 2-8 ポリ (メタロイン) の代表例

2 精密高分子錯体の合成と構造

子は塩化銅(II)とブタジインの反応、白金錯体高分子は $trans\text{-}(\text{PBu}_3)_2\text{MCl}_2$ と $trans\text{-}(\text{PBu}_3)_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ との縮合反応、 $trans\text{-}(\text{PBu}_3)_2\text{MCl}_2$ と有機スズ化合物 ($\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{C-A-C}\equiv\text{CSnMe}_3$) (A は *p*-フェニレンなどの芳香族リンカー) との反応などにより合成される^{20,21)}。白金錯体高分子は、三次の非線形光学特性²²⁾ やリオトロピック液晶になる²³⁾ などの機能性が見出されている。また配位子の π^* 軌道と金属の最低空軌道との混成が起り、 π 電子が主鎖全体に広がっていることが理論計算で明らかにされており²⁴⁾、その高いキャリア移動特性を用いる光電池の作製²⁵⁾ などが行われている。

(3) ビス(テルピリジン)錯体高分子、ビス(ジピリナト)錯体高分子：金属-窒素結合をもつ共役高分子錯体

トリス(ピピリジン)金属やビス(テルピリジン)金属などの六配位八面体形ポリピリジン錯体はウエルナー型錯体の代表例である。中心金属が Fe, Co, Ru, Os など場合には可逆なレドックス特性を示し、特にルテニウム錯体やオスミウム錯体は強い発光特性をもつ。2個のテルピリジンを π 共役鎖で連結した2方向配位子を用いると、リジッドな構造の一次元高分子が生成する。それらはレドックス反応によって色が大きく変わるため、エレクトロクロミック材料として研究されている(4-1を参照)。またこのレドックス活性な共役ワイヤを電極基板上に逐次的に組み上げてつくった系の電子移動・輸送特性が分子エレクトロニクスの観点で解析されている。電気化学的な手法と理論解析によって、分子鎖内レドックス伝導、超長距離電子輸送能、電子輸送における表面ジャンクション効果、末端レドックスユニット効果、分子鎖形状効果など、 π 共役レドックス分子ワイヤの電子移動・電子輸送の系統的、定量的な特性が解明されている²⁶⁾(図2-9)。

亜鉛ポルフィリンの環構造を2つに分割した構造のビス(ジピリナト)亜鉛はかなり強い光吸収能をもち、分子デザインによって強い発光特性も示す。2個のジピリナト配位子を π 共役鎖で連結した2方向配位子を用いると、上記と同様にリジッドな構造の発光性の一次元高分子が生成する。このビス(ジピリナト)亜鉛高分子に関しては、超音波を用いて単一分子ワイヤ²⁷⁾ に分離できること²⁷⁾、配位子の軸不斉を用いてキラリティを導入することによって円

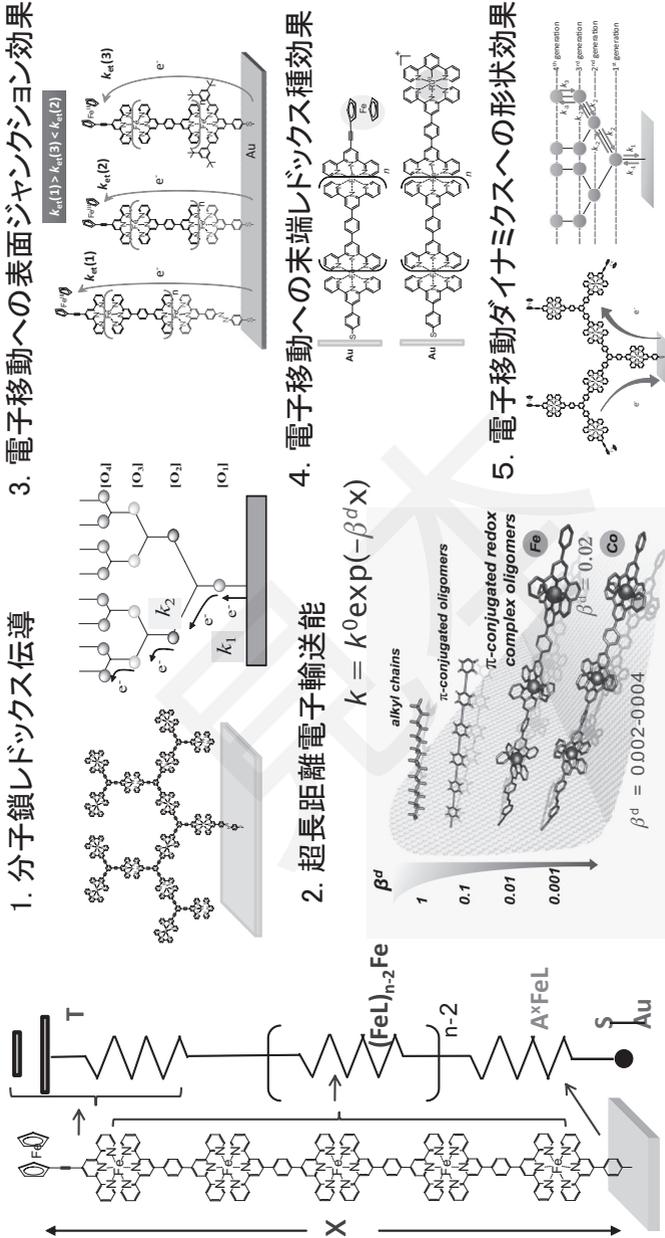


図 2-9 π 共役ビス (テルピリジン) 錯体ワイヤの電子移動・輸送特性

2 精密高分子錯体の合成と構造

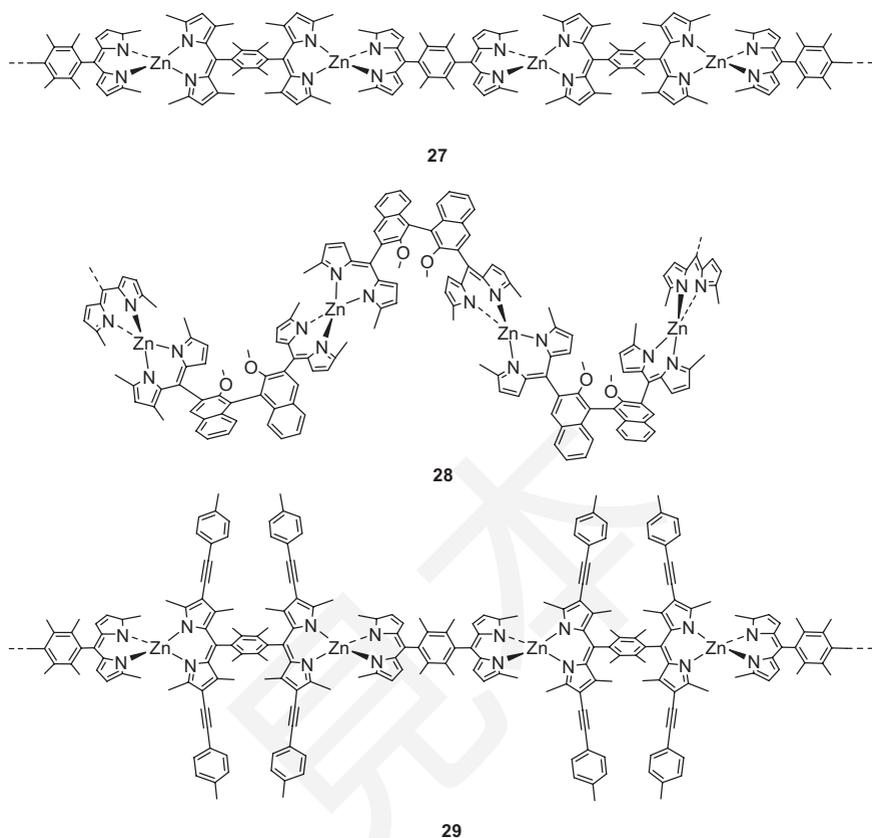


図 2-10 π 共役ビス (ジピリナト) 亜鉛高分子

偏光発光 (CPL) 特性を発現する単一分子ワイヤ **28** が得られること²⁸⁾, ヘテロ配位子を用いて発光収率が增大したナノワイヤ **29** が得られること²⁹⁾ などが報告されている。

2.1.3 おわりに

π 共役高分子錯体は, その研究の歴史は半世紀以上と長く導電性高分子の研究が全盛だった前世紀末には, バルク材料としての合成, 特性の研究が活発だっ

た。今世紀に入り、さまざまな機器分析法や微細加工技術の発達とともに、その電子、光機能を生かしたナノテクノロジー、ナノサイエンスの研究が注目されるようになってきた。金属錯体の構造的、化学的および物理的特徴を生かすことによって、さらに興味深い π 共役高分子錯体の研究展開が期待される。

参考図書・文献

- 1) T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4832.
- 2) S. I. Yaniger, D. J. Rose, W. C. McKenna, E. M. Eyring, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2529.
- 3) H. Funaki, K. Aramaki, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **1992**, 2065.
- 4) H. Nishihara, H. Funaki, T. Shimura, K. Aramaki, *Synth. Metals*, **1993**, *55*, 942.
- 5) H. Funaki, K. Aramaki, H. Nishihara, *Synth. Metals*, **1995**, *74*, 59.
- 6) H. Nishihara, J. Matsuda, T. Hirao, K. Aramaki, *Synth. Metals*, **1995**, *69*, 551.
- 7) J. Matsuda, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 1477.
- 8) H. Nishihara, T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, K. Aramaki, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 752.
- 9) T. Shimura, A. Ohkubo, N. Matsuda, I. Matsuoka, K. Aramaki, H. Nishihara, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1307.
- 10) M. Kurashina, M. Murata, T. Watanabe, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12420.
- 11) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Polym. J.*, **1981**, *13*, 255.
- 12) E. W. Neuse, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1981**, *A16*, 3.
- 13) R. A. Kretchmer, R. Glowinski, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 2661.
- 14) R. L. Clough, P. Mison, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 2252.
- 15) D. O. Cowan, J. Park, C. U. Pittman, Jr, Y. Sasaki, T. K. Mukherjee, N. A. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 5110.

2 精密高分子錯体の合成と構造

- 16) H. Nishihara, M. Murata, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2005**, *15*, 147, and the references therein.
- 17) R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 5358, and the references therein.
- 18) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, and W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12683.
- 19) G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Mater.*, **2011**, *10*, 176, and the references therein.
- 20) K. Sonogashira, S. Takahashi, N. Hagihara, *Macromolecules*, **1977**, *10*, 879.
- 21) S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 187.
- 22) C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *Polymer*, **1987**, *28*, 553.
- 23) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 3.
- 24) G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 732.
- 25) L. Xu,; C.-L.Ho, L. Liu,; W.-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, 233, and the references therein.
- 26) R. Sakamoto, K.-H. Wu, R. Matsuoka, H. Maeda, H. Nishihara, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 7698, and the references therein.
- 27) R. Matsuoka, R. Toyoda, R. Sakamoto, M. Tsuchiya, K. Hoshiko, T. Nagayama, Y. Nonoguchi, K. Sugimoto, E. Nishibori, T. Kawai, H. Nishihara, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 2853.
- 28) R. Aoki, R. Toyoda, J. F. Kögel, R. Sakamoto, J. Kumar, Y. Kitagawa, K. Harano, T. Kawai, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16024.
- 29) R. Toyoda, R. Sakamoto, N. Fukui, R. Matsuoka, M. Tsuchiya, H. Nishihara, *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, eaau0637.