

クロスカップリングを利用するフェナセン型分子の合成と 電子エネルギーデバイスへの応用

岡山大学異分野基礎科学研究所

西原 康師

1. はじめに

近年、有機電子デバイスが次世代のエレクトロニクスとして注目されている。特に、高効率な $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール移動度を有する有機電界効果トランジスタ (OFET)¹ および 10% の変換効率を超える有機薄膜太陽電池 (OPV)² の実現のためには、優れた半導体特性を有する π 共役系有機分子の創製が重要な課題である。有機半導体材料は、フレキシブル、軽量、低コスト、大面積化が容易であるなどの特長をもつ。さらに、熱による構造変化も小さいために熱安定性が高く、薄膜中において過度の結晶化が進行しにくいため、均一な薄膜形成が可能といった側面も併せ持っている。

ベンゼン環が直線的に並んで縮環しているアセン型分子とは対照的に、アームチェア一型に縮環したフェナセン分子は、大気安定性かつ優れた p 型半導体材料として様々な電子エネルギーデバイスへの応用が期待されている（図 1）。ピセンは、ベンゼン環が五つアームチェア一型に縮環した炭化水素であり、極めて高性能なトランジスタ動作が実現できることから、新規エレクトロニクス材料として注目を集めている³。無置換ピセンの合成法はいくつか報告されているが、ピセンに置換基を導入するための一般的な合成例が少ないため、置換基を有するピセン誘導体の合成やその物性評価に関する研究は、新しい有機電子材料を探索するために重要である。特に、溶液プロセスを使うデバイス作製を目指す際には、置換基の導入による可溶化は必須である⁴。

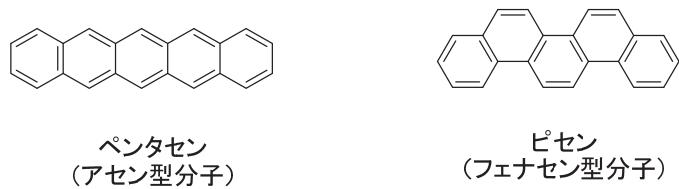


図 1 : アセン型分子とフェナセン型分子

本講演では、新規有機電子デバイスを創製するために、様々な置換基を有するピセンおよび骨格内にヘテロ環を導入したピセン誘導体の合成、特にクロスカップリング反応を利用した効率的な合成法の開発と合成した π 共役系有機分子の有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池素子としての特性に関する最近の研究成果について紹介する。

2. 新規フェナセン型分子の合成および有機電界効果トランジスタ特性の評価

2-1. クロスカップリングを用いる置換ピセンの合成

ピセンに代表されるフェナセン型分子は、優れた大気安定性を有し、剛直かつ高い平面性を持った多環芳香族炭化水素 (PAHs) であり、優れた半導体特性を示す。しかし、その有用性にもかかわらず、ピセン誘導体の報告例は少ない。これは、合成が多段階反応で、煩雑であることが大きな障害となっているためである。このような問題を解決するために、目的化合物の効率的な合成手法を開発し、その特性を評価できれば、新たな材料系を開拓することが可能である。本研究においては、これまでに報告されている様々な合成手法を基に、精密有機合成を駆使することでフェナセン型分子を母体とした高性能材料の開発に成功した。具体的には、図2に示すように、多置換ピセン誘導体を (Z)-アルケニルボロン酸ピナコールエステルと 1,4-ジクロロ-2,3-ジヨードベンゼンの鈴木-宮浦カップリングとそれに続くパラジウム触媒による直截的な炭素-水素結合の活性化を伴うダブル環化反応により様々な置換基を有するピセンを合成した^{5,6}。

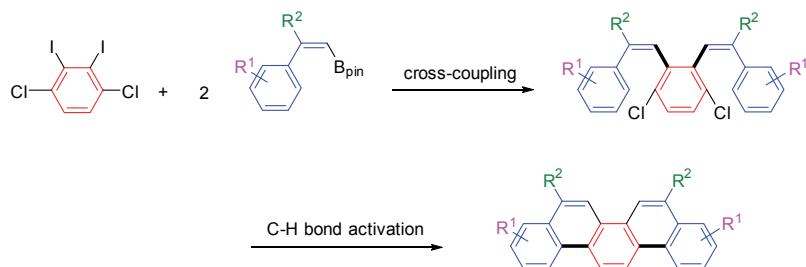


図2：クロスカップリングを利用した置換ピセンの合成

一般的には長鎖のアルキル基を導入して溶解度を向上させる手法が取られるが、アルキル基をピセンのどの位置に導入すれば、移動度が向上するかという系統的な研究はこれまでなされていなかった。そこで、様々な位置にメトキシ基を導入したピセン誘導体を上記の反応により合成した（図3）。その結果、メトキシ基の位置によって単結晶のパッキング構造は、1次元 π -スタッキングから3次元ヘリンボーン構造に至るまで幅広く構造の変化が観測され、メトキシ基を3,10位に導入したピセンの移動度が最も高くなることを明らかにした^{7,8}。

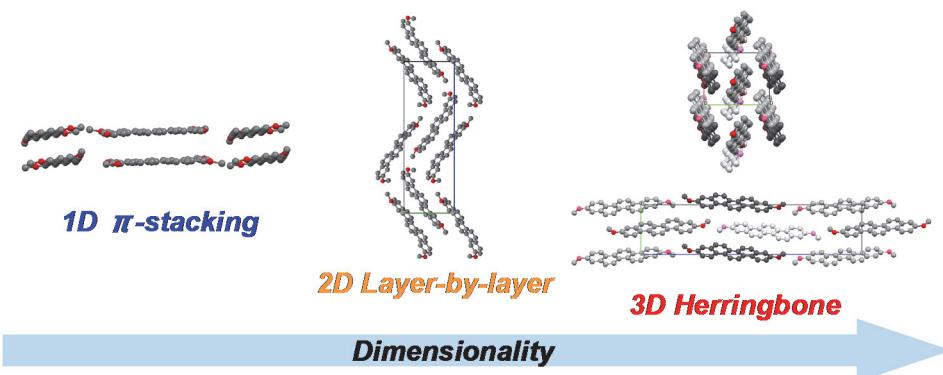


図3：メトキシ基の位置によるピセン分子の構造変化

2-2. フェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) の開発

ベンゼン環のみで構成されるピセンなど多環芳香族炭化水素よりもさらに高性能な OFET 材料を開発するための手法としては、ヘテロ芳香環を縮環させることが効果的である。特に、含硫黄多環芳香族化合物は、より原子半径が大きく極性の高い硫黄原子の存在により、より密な充填構造が可能となるほか、分子間相互作用の増大による移動度の向上が期待できる。さらに、アルキル基を分子骨格に導入することも、高性能な材料を開発するための重要な手法である。そこでわれわれは、骨格の末端にチオフェン環を有する縮合多環芳香族化合物の合成をおこない、優れた FET 特性を示す材料の開発に取り組んだ。その結果、ピセンにおける両末端のベンゼン環をチオフェン環に置き換えたフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン（以下、PDT）を先の合成法を適用することで合成することに成功した。その電界効果トランジスタ特性を評価したところ、F4TCNQ を挟み込むことで、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで移動度が向上した⁹。しかし、この合成法では、6 段階という多段階反応で、かつ収率も 3% に留まっていた。そこで、収率の向上や大量合成が可能な効率的な新たな合成経路を開発することにした。3-ホルミルチオフェンの 2 位をホウ素または亜鉛で官能基化した誘導体を出発物質として、1,4-ジブロモベンゼンとの鈴木ー宮浦カップリングまたは根岸カップリングをおこなうことで、ジアルデヒドを合成した。続くエポキシ化、ルイス酸触媒による分子内環化反応により、PDT の短工程かつ大量合成を達成した（図 4）¹⁰。

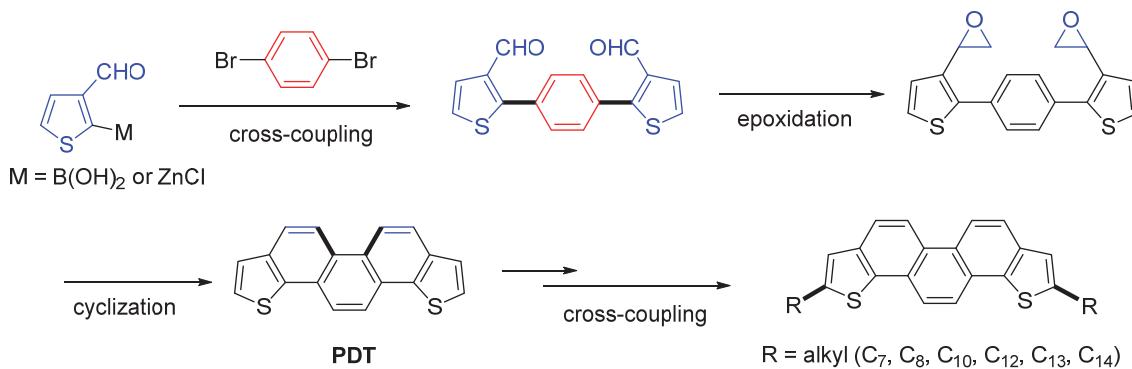


図 4 : PDT の新規合成法

さらに、ファスナー効果による移動度の向上を目的として、アルキル誘導体 ($\text{C}_n\text{-PDT}$) の合成にも成功した。合成した化合物の分光・電気化学特性などの物理化学特性を調査し、 $\text{C}_n\text{-PDT}$ は深い HOMO レベルを有し、大気安定性に優れていることが分かった。次に、 Si/SiO_2 基板上に得られた 6 種類のアルキル置換 PDT および金を順に真空蒸着することで OFET 素子を作製した。測定の結果、アルキル置換 PDT を用いた素子は典型的な p 型 FET 特性を示し、特に、C12 置換 PDT を用いた素子は最大で $1.75 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール移動度を示した。さらに、高誘電率の絶縁膜を用いて C12 置換 PDT を用いて作成した薄膜の FET 特性を評価した結果、 HfO_2 を用いた場合に、移動度 $2.19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と特性の向上がみられ、しきい電圧も -12 V と小さく、低電圧駆動が可能であった¹¹。フレキシブル基板上に作製した素子は移動度 $2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と低い値であったが、素子作製条件を最適化することにより、さらに高性能な FET 素子の作製が可能

であると考えている。また、今回合成した C_n -PDT は、クロロホルムやトルエンなどの有機溶媒への溶解性が高いため、スピントロトコート法などの溶液法を用いた素子作製をおこない、デバイス特性を評価することも可能だと考えている。

2-3. フェナントロジチオフェン (PDT) 誘導体の合成および構造-特性相関の調査

高性能な有機半導体材料を開発するためには、硫黄原子を導入する位置が極めて重要である。本研究では、PDT の構造異性体であるフェナントロ[2,1-*b*:7,8-*b'*]ジチオフェン (PDT-2) とそのドデシル誘導体 (C_{12} -PDT-2) の合成をおこない、理論計算による電子状態や基礎物性などの調査をおこなった。その結果、 C_{12} -PDT-2 の電子状態は C_{12} -PDT とは異なっており、 C_{12} -PDT-2 の HOMO の軌道の形状は、 $20\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以上の高い移動度を示すことが報告されている C_{14} -ピセン¹² に類似していることがわかった（図5）。

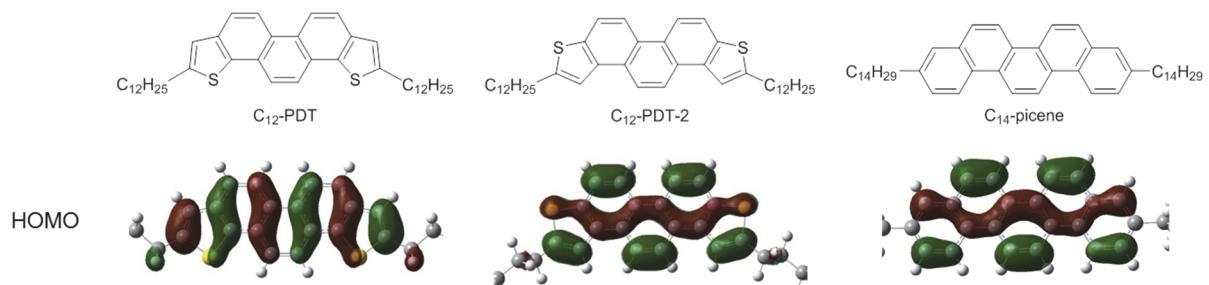


図5： C_{12} -PDT, C_{12} -PDT-2 および C_{14} -ピセンの HOMO の軌道の形状

そこでまず、2-ホルミル-3-チエニルボロン酸を出発物質として、前述した合成法を用いることにより、PDT-2 を合成し、チオフェン環の α 位に臭素を導入した後、9-BBN と末端アルケンのヒドロホウ素化により調製したアルキルボランを作用させることで C_{12} -PDT-2 を合成した。物理化学特性および理論計算による解析の結果、PDT と PDT-2 の電子構造は本質的に異なることが分かった。実際に、FET 素子を作製した結果、 SiO_2 絶縁膜上に作製した素子においては、最大移動度 $0.80\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ と C_{12} -PDT よりも低い値を示したが、高誘電率の絶縁膜である ZrO_2 や PZT 上に素子を作製することで、最大移動度は $5.6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ を示し、低電圧駆動も同時に達成することができた。この $5.6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ という移動度は、多結晶薄膜の FET 素子において極めて高い値であり、 C_{12} -PDT-2 がトランジスタ材料として極めて有用であることを示している。さらに、薄膜構造を XRD および AFM 測定により調査した結果、いずれも高結晶性かつ連続的なグレインをもつ良好な膜質を形成していた¹³。

3. PDT 骨格を導入したドナー・アクセプター (D-A) 型ポリマーの合成と有機薄膜太陽電池特性の評価

3-1. イソインジゴ (IID) 系ポリマー

半導体ポリマーを用いた有機薄膜太陽電池 (OPV) は、近年目覚ましい発展を遂げている。しかしながら、実用化を考慮すると、さらなる高性能材料を開発する必要がある。ドナー・アクセプター (D-A) 型ポリマーは、高性能有機デバイス実現のため、最も有用な分子設計指針の一つである。これは、D-A 型ポリマーが極めて強い分子間相互作用を持つことに起因するが、溶解性を保持するためには長鎖で嵩高い可溶性側鎖の導入が必要となる。さらに、側鎖の長さや形状、組み合わせにより薄膜中におけるポリマーの結晶性や分子配向は大きく変化するため、高性能材料開発において、側鎖の最適化は必要不可欠である。

そこで、高性能太陽電池材料開発を目的として、われわれが独自に開発した PDT 骨格を持つ新規ドナー・アクセプター型ポリマーの合成を開始した¹⁴。PDT とイソインジゴ (IID) 系ポリマーにおいて、異なるアルキル側鎖を有する 5 種の PDT-IID 系ポリマーを合成し、アルキル側鎖の形状および長さが特性に及ぼす影響を調査した(図 6)。長鎖のアルキル側鎖を持つ **1DT** 以外のポリマーは、いずれも十分な溶解性を示し、より長鎖のアルキル側鎖を持つ **12DT** および **HDHD** はより高い溶解性を持つことが分かった。これに対して、短いアルキル側鎖を持つ **12OD** および **BOBO** は、より強い分子間相互作用を持つことが分かった。また、得られたポリマーは、いずれも 800 nm までの幅広い吸収を持ち、算出した HOMO レベルは -5.4 eV 程度と予想通り深い HOMO レベルを持つことが分かった。これらのポリマーを用いて従来型太陽電池および逆型太陽電池素子を作製し、その特性を評価したところ、より長鎖のアルキル側鎖を持つ **12DT** および **HDHD** は、非常に大きな相分離構造を形成したため、光電変換効率は低かった。これに対し、**12OD** および **BOBO** では良好な太陽電池特性を示し、それぞれ最大 5.0% および 5.3% の高い変換効率を達成した。また、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定より、特性に差が生じた原因を解析した結果、分岐一分岐アルキル側鎖を持つ **BOBO** は直鎖一分岐アルキル側鎖を持つ **12OD** よりも太陽電池に有利な face-on 配向の割合が高いことが分かった¹⁵。

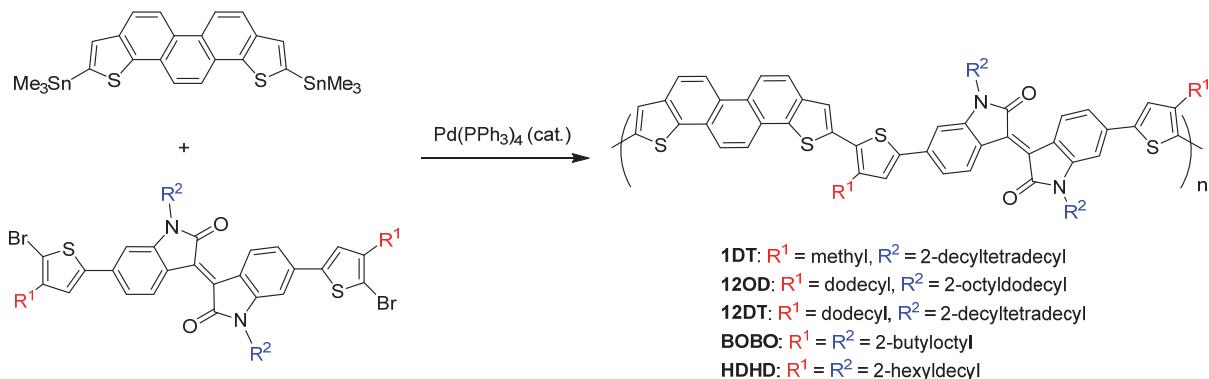


図 6 : PDT-イソインジゴ (IID) 系ポリマー

さらに、上記の PDT-IID 系ポリマーの中で良好な特性を示した **12OD** および **BOBO** を用い、

可溶性側鎖の違いがトランジスタ特性に及ぼす影響について調査した。典型的なボトムゲート－トップコンタクト型トランジスタ素子に応用したところ、**12OD** は **BOBO** よりも 3 倍ほど高い $0.16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高いホール移動度を示した。詳細な GIWAXS 測定より、トランジスタに用いる $n^+ \text{-Si/SiO}_2$ 基板上では、**12OD** は完全な edge-on 配向をしたのに対し、**BOBO** は回折強度が極めて弱く、ほぼアモルファス様の薄膜を形成していた。これは、立体的により嵩高い分岐アルキル側鎖の本数が多いことで、効果的なポリマー主鎖同士の重なりが阻害されたためであり、特性に大きな影響を及ぼすことが分かった¹⁶。

3-2. ベンゾチアジアゾール (BT) 系ポリマー

次に、PDT 系ポリマーの規則性を向上させるため、代表的な C_{2v} 対称のアクセプターであるベンゾチアジアゾール (BT) にフルオロ基を導入した新規ポリマーの開発をおこなった (図 7)。得られたポリマー **P1** を用いて作製した逆型太陽電池素子の光電変換効率は最大で 3.8% であり、低バンドギャップポリマーとしては低い値であった。その理由は、太陽電池に不利な edge-on 配向がより支配的になり、効果的なキャリアの輸送および取り出しが妨げられたことに起因する¹⁷。

そこで次に、溶解性の向上と分子配向の改善を目的に、PDT の 4,7 位に長鎖アルキル基を新たに導入した新規 PDT 系ポリマー **P2**, **P3** を合成し、それらの基礎物性および太陽電池特性を評価した。

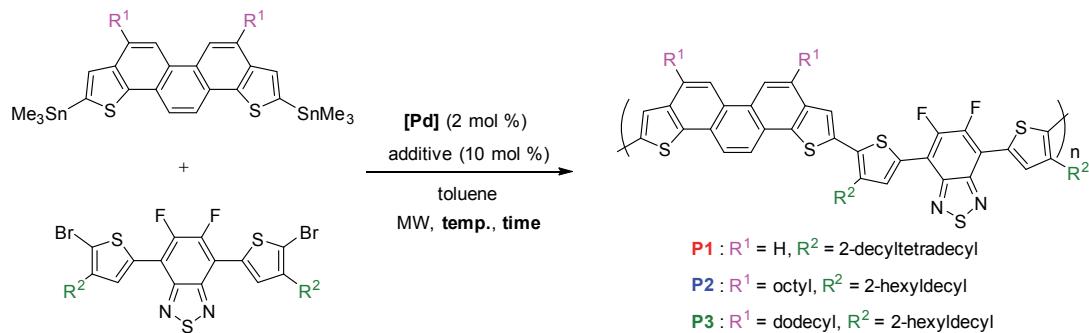


図 7 : PDT-ベンゾチアジアゾール (BT) 系ポリマー

PDT にアルキル基を導入したポリマー **P2**, **P3** は、当初の期待通り溶解性が大幅に向上了、クロロベンゼンに可溶な成 分としてそれぞれ 97%, 95% の収率で得た。また、高温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて算出した **P2**, **P3** の数平均分子量は、それぞれ 46.1 kDa, 47.1 kDa であり、大幅に分子量が改善し

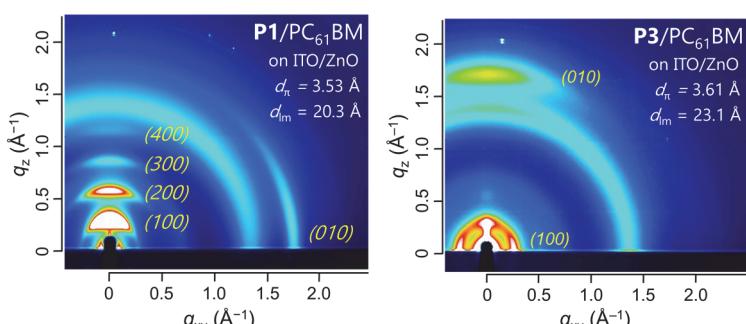


図 8 : P1/PC₆₁BM および P3/PC₆₁BM 薄膜の GIWAXS 像

た。**P2**, **P3** を用いて作製した素子は、それぞれ最大で 6.6%, 6.4% の光電変換効率を示し、**P1** (3.8%) と比較して著しく性能が向上した。これらの要因を調べるために、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定をおこなった (図 8)。**P1** は太陽電池に不利な edge-on 配向を形成したのに対し、**P3** は短い π - π スタック間距離を維持したまま、太陽電池に有利とされる face-on 配向を形成した。そのため、**P3** を用いた素子は、キャリアの取り出しおよび輸送の効率が大きく向上し、高い変換効率を達成したと考えている。

3-3. ポリマーの分子量が薄膜構造および太陽電池特性に及ぼす影響

上記のように、フェナントロジチオフェン (PDT) とイソインジゴ (IID) またはベンゾチアジアゾール (BT) を組み合わせた新規半導体ポリマーを開発してきた。これらのポリマーは、いずれも比較的分子量が低く、太陽電池に不利な edge-on 支配的な配向を示したほか、前者は低い結晶性、後者は低い溶解性が問題であった。そこでこれらの問題点を解決するため、重合条件の最適化によって分子量を改善するとともに、溶解性または結晶性の向上を目的に新たな可溶性側鎖の導入や置換位置を変えた半導体ポリマーの合成をおこなった。さらに、可溶性側鎖の数や置換位置、分子量が太陽電池特性に及ぼす影響を調査した。

それぞれ対応するモノマーを用い、右田一小杉-Stille カップリングによる共重合反応により、目的ポリマーを合成した。以前開発した **IID-1** は、モノマー純度の向上によって分子量の改善に成功した。また、新規ポリマーである **IID-2** および **BT-2** は、ヨウ化銅(I) を添加剤として加えることで高分子量化を達成した (図 9)。

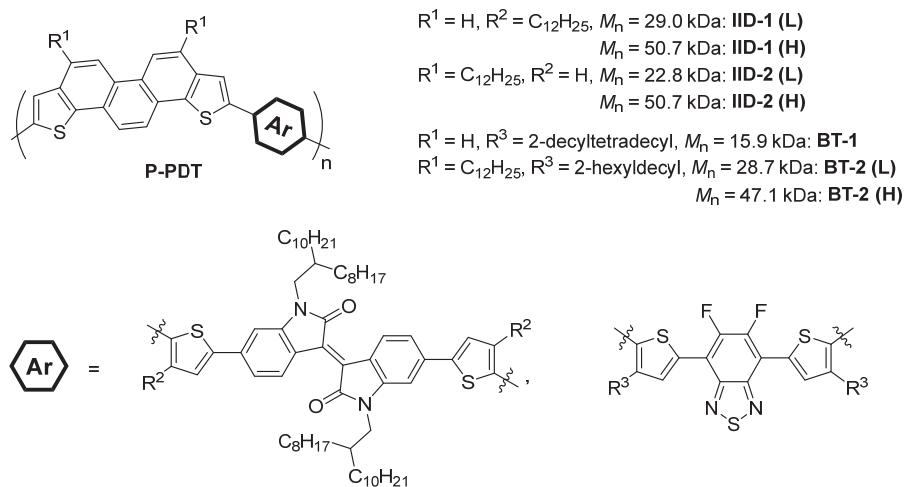


図 9：ポリマーの高分子化

続いて、作製した逆型太陽電池特性との相関を調査するため、ITO/ZnO 基板上における高分子量体ポリマーと可溶性フラーレン誘導体 (PC₆₁BM) との混合薄膜の微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定をおこなった。最適化した条件において、すべてのポリマーは、適切な相分離構造を形成したため、太陽電池特性は分子配向に強く依存する。PDT-IID 系ポリマーの場合、より

立体反発が少ない位置に側鎖を導入した **IID-2 (H)** は、高温溶液中で完全に凝集が緩和しないほど強い相互作用を持つため、高い結晶性の薄膜を形成したが、ランダムに配向していることが分かった。これに対し、低い結晶性であった **IID-1** は、分子量の増加によって高結晶性の face-on 配向へと変化しており、この太陽電池に有利な配向の形成により効果的なキャリア輸送が可能となつたため、**IID-2 (H)** (PCE = 4.3%) よりも高い変換効率 (PCE = 5.9%) を示した。一方、PDT-BT 系ポリマーにおいては、新たな側鎖の導入によって合成した **BT-2 (H)** の分子間相互作用が **BT-1** よりも弱くなった反面、**BT-1** とは対照的に高規則性の face-on 配向を形成した。その結果、**BT-1** (PCE = 3.8%) よりも高い 6.4% の変換効率を達成した¹⁸。

4. おわりに

本研究では、ピセンの類縁体であるフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン (PDT) の効率的な合成法を開発し、アルキル置換 PDT およびその異性体である PDT-2 を新たに合成し、それらのトランジスタ特性について評価をおこなった。その結果、最大で $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のホール移動度および低電圧駆動を達成することができた。さらに最近、本合成法が PDT 以外のフェナセン型分子にも適用することができることを明らかにし、縮環数を 9 まで拡張した含硫黄多環芳香族化合物の合成に成功している^{19,20}。

一方、有機薄膜太陽電池素子への応用を目的として、PDT 部位を主鎖に組み込んだ、新規ドナー・アクセプター (D-A) 型半導体ポリマーを開発した。PDT 系ポリマーの大きな問題点であった低い溶解性と分子量、エネルギーレベルや混合薄膜における相分離構造の改善を目的として、可溶性側鎖を容易に導入することが可能な代表的な強いアクセプターユニットである、IID や BT と組み合わせた半導体ポリマーを合成した。さらに、強い分子間相互作用の維持、適切な薄膜構造の構築を目的に、導入する可溶性側鎖を最適化し、高性能デバイスの開発をおこなった結果、最大で 6.6% の光電変換効率を達成できた。加えて、合成した種々の化合物の分光・電気化学特性などの基礎物性や FET 特性、薄膜構造などを詳細に調査し、構造-物性相関を解明した。

謝辞

今回紹介した研究成果は、岩崎真之助教、森 裕樹助教（岡山大基礎研）ならびに精力的に研究を遂行してくれた学生諸君の不断の努力により得られたものであり、ここに深く感謝いたします。また、X 線結晶構造解析では、中島清彦教授（愛教大化学）、熱重量分析 (TGA)、示差走査熱量 (DSC) の測定では、坂巻功一博士 ((株) ADEKA)、サイクリックボルタシメトリー (CV) の測定では、菅 誠治教授、光藤耕一准教授（岡山大院自然）、原子間力顕微鏡 (AFM) の測定では、池田直教授（岡山大院自然）、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) の測定では、尾坂 格教授（広島大院工）、小金澤智之博士 (JASRI) に大変お世話になりました。また、本研究は科学技術振興機構 (JST) の A-STEP, ALCA, ACT-C、文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (元素ブロック)、徳山科学技術振興財団、岡山工学振興会、松籟科学技術振興財団、東電記念財団、内藤泰春科学技術振興財団、中国電力技術研究財団からの支援を受けて実施したものであり、ここに深謝いたします。

参考文献

- 1 Yao, J.; Yu, C.; Liu, Z.; Luo, H.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 173–185.
- 2 (a) Vohra, V.; Kawashima, K.; Kakara, T.; Koganezawa, T.; Osaka, I.; Takimiya, K.; Murata, H. *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 403–409. (b) He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y. *Nat. Photon.* **2015**, *9*, 174–179. (c) Hu, H.; Jiang, K.; Yang, G.; Liu, J.; Li, Z.; Lin, H.; Liu, Y.; Zhao, J.; Zhang, J.; Huang, F.; Qu, Y.; Ma, W.; Yan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14149–14157.
- 3 Okamoto, H.; Kawasaki, N.; Kaji, Y.; Kubozono, Y.; Fujiwara, A.; Yamaji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10470–10471.
- 4 Kubozono, Y.; He, X.; Hamao, S.; Teranishi, K.; Goto, H.; Eguchi, R.; Kambe, T.; Gohda, S.; Nishihara, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3806–3819.
- 5 Chang, N.; Chen, X.; Nonobe, H.; Okuda, Y.; Mori, H.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3558–3561.
- 6 Chang, N.; Mori, H.; Chen, X.; Okuda, Y.; Okamoto, T.; Nishihara, Y. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1257–1259.
- 7 Mori, H.; Chen, X.; Chang, N.; Hamao, S.; Kubozono, Y.; Nakajima, K.; Nishihara, Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4973–4983.
- 8 Chen, X.; Nishinaga, S.; Okuda, Y.; Zhao, J.; Xu, J.; Mori, H.; Nishihara, Y. *Org. Chem. Front.* **2015**, *3*, 536–541.
- 9 Nishihara, Y.; Kinoshita, M.; Hyodo, K.; Okuda, Y.; Eguchi, R.; Goto, H.; Hamao, S.; Takabayashi, Y.; Kubozono, Y. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19341–19347.
- 10 Hyodo, K.; Nonobe, H.; Nishinaga, S.; Nishihara, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4002–4005.
- 11 Kubozono, Y.; Hyodo, K.; Mori, H.; Hamao, S.; Goto, H.; Nishihara, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2413–2421.
- 12 Okamoto, H.; Hamao, S.; Goto, H.; Sakai, Y.; Izumi, M.; Gohda, S.; Kubozono, Y.; Eguchi, R. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5048.
- 13 Kubozono, Y.; Hyodo, K.; Hamao, S.; Shimo, Y.; Mori, H.; Nishihara, Y. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38535.
- 14 Mori, H.; Suetsugu, M.; Nishinaga, S.; Chang, N.; Nonobe, H.; Okuda, Y.; Nishihara, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2015**, *53*, 709–718.
- 15 Nishinaga, S.; Mori, H.; Nishihara, Y. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2875–2885.
- 16 Nishinaga, S.; Mori, H.; Nishihara, Y. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 998–1000.
- 17 Mori, H.; Nonobe, H.; Nishihara, Y. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1549–1558.
- 18 Mori, H.; Hara, S.; Nishinaga, S.; Nishihara, Y. *submitted*.
- 19 Hyodo, K.; Toyama, R.; Mori, H.; Nishihara, Y. *ACS Omega* **2017**, *2*, 308–315.
- 20 Hyodo, K.; Hagiwara, H.; Toyama, R.; Mori, H.; Soga, S.-i.; Nishihara, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 6089–6092.