

Accounts of Materials & Surface Research

Electric Polarization Switching via Electron Transfer in Molecular Crystals

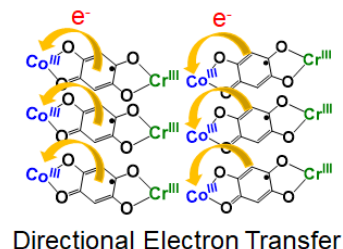
Osamu Sato *, Shinji Kanegawa *

Institute for Materials Chemistry and Engineering
Kyushu University,

744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

sato@cm.kyushu-u.ac.jp, kanegawa@cm.kyushu-u.ac.jp

The design and synthesis of novel molecular compounds with physical properties that can be controlled via external stimuli have attracted considerable attention. We have succeeded in synthesizing several functional compounds of which the electric polarization can be switched via electron transfer processes. A typical example is the [CrCo] heterometallic dinuclear complexes. The [CrCo] complex exhibits thermally-induced electron transfer between the metal and ligands, which involves changes in the molecule's dipole moment. Since the [CrCo] complexes are designed to be oriented in the same direction within the crystal via chiral ligands, intramolecular electron transfer causes the polarization to switch at the crystal level. This polarization switching could also be induced by incident photons. Changes in polarization are normally mediated by ion displacement and molecular reorientation, whereas the polarization switching in the [CrCo] complex is realized via electron transfer. An [FeCo] complex also exhibits polarization switching, the mechanism of which is the sequential dynamic processes of spin transition and electron transfer.



Keyword: Electric Polarization, Electron Transfer, Spin Transition, Pyroelectric, Chiral

Osamu Sato received his Ph.D. degree in 1994 from the University of Tokyo. He started his academic career in 1994 as a researcher at the Photochemical Conversion Materials Project in the Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST). In 1998, he became a director of the Special Research Laboratory for Optical Science in KAST. From 2005, he is a Professor of the Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University. His research interests include the development of molecular magnets, and molecular dielectrics.



Shinji Kanegawa received his Ph.D. degree in 2008 from Kyushu University. He is an Assistant Professor of the Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University from 2008. His research interests include the development of molecular magnets, and molecular dielectrics.



電子移動に基づく分子結晶の分極制御

佐藤治・金川慎治

九州大学 先端物質化学研究所

1. はじめに

物質の分極特性を電場、温度、圧力等により制御できる分極制御物質(強誘電体、焦電体、圧電体)は強誘電メモリー、センサー、環境発電素子をはじめとした幅広い応用を有する。このため、強誘電体を中心に新物質開発、基礎物性の解明およびその応用研究が盛んに行われてきた。分子性の強誘電体や焦電体の開発も大きく進展している¹⁻⁴。これらの物質の分極メカニズム機構は、主にイオン変位、プロトン移動、極性分子の配向変化である。

最近、強誘電体の分極スイッチングの新しい機構として電子移動が注目されている。電子移動をメカニズムとする物質は電子強誘電体と呼ばれている。酸化物では LuFe_2O_4 が代表的な物質である⁵。分子性物質では、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ (TMTTF = tetramethyl-tetrathiafulvalene)⁶、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene)⁷、および TTF-CA (TTF = tetrathiafulvalene, CA = *p*-chloranil)⁸ などが報告されている。電子強誘電体では、電子の自由度を生かした様々な新機能が発現することが期待されている。

電子強誘電体を含めて、これまで多くの強誘電体が開発されてきた。しかし、協同現象である強誘電相転移を示す物質を分子設計に基づいて合理的に開発することは容易ではない。また、強誘電相転移温度を自在に制御することも難しい。このため、設計性に優れた新たな手法による分極制御物質の開発が期待されている。我々は、分子内電子移動の設計と分子配向制御を組み合わせた物質設計手法を提案し、強誘電相転移に依らない新しい分極制御物質の開発を行っている (Figure 1)。この手法は電子移動を示す分子を開発し、配向を揃えて集積化

することにより電子移動に基づく分極スイッチングを実現する手法である。分子レベルでの設計に基づくボトムアップのアプローチであるため、設計の幅が広く多様な分極制御物質の開発が可能である。また、電子移動が分極制御の機構であるため、電子の特性を生かした機能設計が可能である。

本稿ではキラル配位子を利用した分子配向制御に基づくクロム-コバルト複核錯体の合成と金属配位子間電子移動に基づく分極スイッチング特性、および鉄-コバルト複核錯体のスピン転移と電子移動に基づく分極スイッチング特性について紹介する⁹⁻¹²。本稿で扱うことができなかったコバルト原子価異性錯体や鉄スピン転移錯体の分極スイッチング特性については最近の

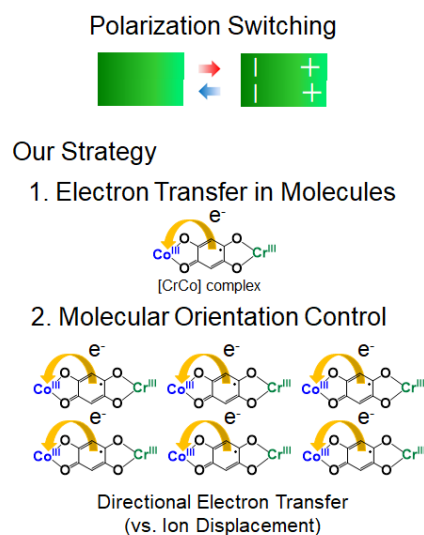


Figure 1. Our strategy to develop polarization switching compounds using electron transfer is the combination of (1) synthesis of molecules that exhibit electron transfer such as [CrCo] dinuclear valence tautomeric complex, and (2) control of the molecular orientation so that electron transfer occurs in the same direction in the crystal.

我々の文献を参照していただきたい^{13,14}。

なお、分極制御物質は分極の変化に伴い表面電荷が変化する。温度変化により誘起される分極変化に基づく電流は焦電流と呼ばれ、センサーや熱電変換素子の動作メカニズムになっている。従って、分極制御物質は本誌の主題である表面・界面化学と密接な関りがある。

2. 電子移動による分極制御

物質中で電子移動が誘起され、分子・原子の価数が変化すれば、磁気、電気、光学特性をはじめ様々な物性が変化する^{15,16}。双極子モーメントもその一つであり、分子内電子移動の前後で大きさや向きが変化する。従って、結晶中で電子移動の方向が同一になるように分子を並べることができれば、電子移動に基づき分極がスイッチする物質を開発することができる。

Figure 1 に分子内電子移動を利用する分極制御物質開発の設計戦略を示した。まず、電子移動を示す分子を開発する。Figure 1 では、金属配位子間電子移動(原子価異性)を示す分子として[CrCo]複核錯体が示されている。ここで例としてとり上げた[CrCo]錯体は第3章で紹介する分子である(第3章参照)。 $[\text{CrCo}]$ 錯体の結晶が中心対称構造を形成する場合、分子内電子移動に伴う双極子モーメントの変化が互いに相殺され、マクロな分極の変化は観測されない。一方、 $[\text{CrCo}]$ 錯体を Figure 1 に示すように配向を揃えて結晶化することにより、分子内電子移動の方向が揃う。Figure 1 の場合、中心の架橋配位子から左側の Co に電子が移動する。このように、方向を制御した電子移動(ベクトルの電子移動)を実現することにより物質の分極スイッチングを実現できる。本研究では、エナンチオピュアな配位子を利用して分子配向を制御し、方向を制御した電子移動を実現した(第3章参照)。

電子移動は光制御、電場制御、スピンの基づく磁場制御が可能でありエキゾチックな分極制御・交差制御を実現できる。電子移動に対するアクセプターとドナーのエネルギー準位を化学修飾により制御することで、電子移動による分極

スイッチング温度を自在に制御できる。電子移動は古典的なイオン変位や極性分子の配向変化と比べて分極変化に伴う構造変化が小さく、分極スイッチングの繰り返し安定性も優れていることが期待される。

分極が変化する動的な電子プロセスは金属配位子間電子移動に限らない。様々な動的な電子プロセスを分極スイッチング機構として利用できる。本稿では、金属配位子間電子移動およびスピン転移(d 軌道内電子移動)をメカニズムにした分極制御の例を紹介する。

3. $[\text{CrCo}]$ 複核錯体の分極スイッチング: 電子移動機構

電子移動による分極制御を実現するために、原子価異性を示すコバルト複核錯体(= $[\text{CoCo}]$ 錯体)に着目した: $[(\text{Co}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth}))(\mu\text{-dhbq})](\text{PF}_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane、dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)¹⁷。SS-cth および RR-cth は、キラルな配位子 cth の SS 体と RR 体を表している。 $[\text{CoCo}]$ 錯体結晶は中心対称構造(空間群: $P2_1/c$)を有している(Figure 2)。温度変化により Co と架橋配位子

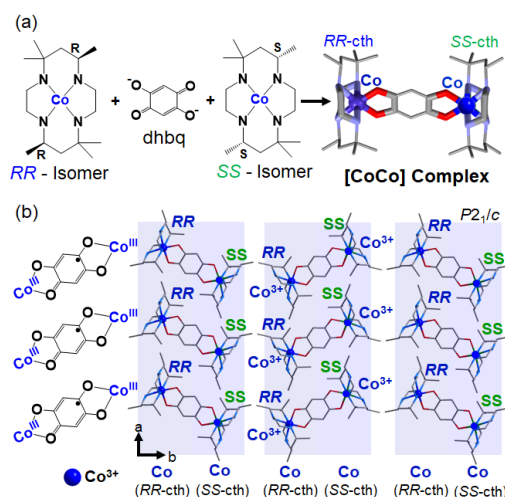


Figure 2. (a) Synthesis of $[\text{CoCo}]$ complex using racemic cth ligand. (b) Schematic illustration of molecular packing of $[\text{CoCo}]$ complex viewed along c axis.

dhbq 間で電子移動が誘起され磁性がスイッチする。また、電子移動により[CoCo]錯体の双極子モーメントが変化するが、中心対称構造を有するため、結晶レベルでの分極の変化はない。

マクロな分極スイッチングを実現するために、上記の[CoCo]錯体を基盤に、極性構造を有し、電子移動により分極が変化する新物質の開発を試みた。[CoCo]複核錯体は(Co(SS-cth))、(Co(RR-cth))、および(μ -dhbq)から構成されている。従って、(Co(SS-cth))の代わりに(Cr(SS-cth))を用いることで、ヘテロな金属からなる [CrCo]複核錯体を選択的に合成できる。また、[CoCo]複核錯体の結晶構造からわかるように、(Co(SS-cth))を選択的に(Cr(SS-cth))に置き換えることにより、[CrCo]錯体の配向が結晶中で b 軸方向に揃った極性結晶が得られると期待できる。

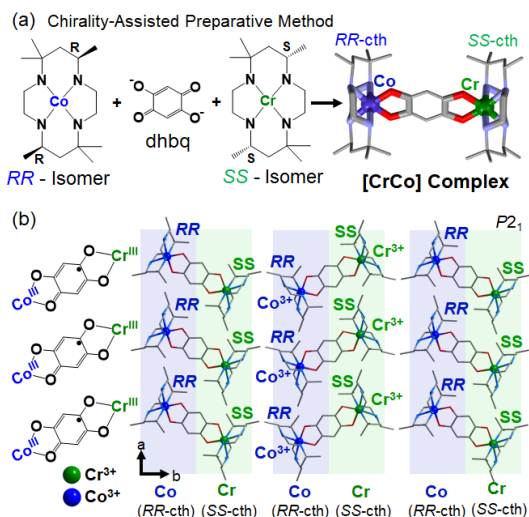


Figure 3. (a) Synthesis of [CrCo] complex using enantiopure cth ligand. (b) Molecular packing of [CrCo] complex viewed along c axis.

[CrCo]複核錯体の極性結晶を開発するために、エナンチオピュアな配位子(SS-cth、RR-cth)を用いて [CrCl₂(SS-cth)]Cl と [Co(AcO)(RR-cth)](PF₆)を合成し、目的の [CrCo] 錯体、[(Cr(SS-cth))(Co(RR-cth))(μ -dhbq)](PF₆)₃、を得た⁹。単結晶構造解析の結果、[CrCo]錯体結晶は極性構造(P2₁空間群)を有し、[Co-配位子-Cr]ユニットの配向が結晶全体で b 軸方向に揃っていることが分かった(Figure 3)。Figure 2b と Figure 3b を比較して分かるように [CrCo]錯体

の結晶構造は、期待通り[CoCo]錯体結晶中の(Co(SS-cth))部位を(Cr(SS-cth))に置き換えた構造になっていた。

得られた[CrCo]錯体結晶中において Co と配位子(dhbq)間で電子移動が起きれば、結晶の分極がスイッチする。そこで、[CrCo]錯体の磁気

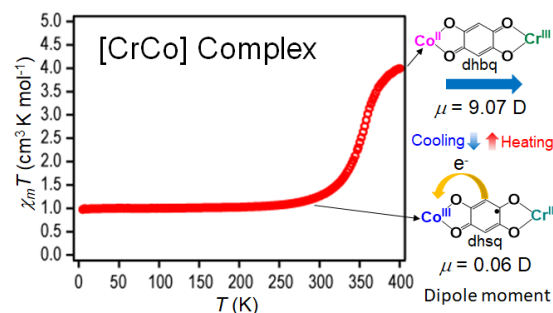


Figure 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility displayed as a plot of $\chi_m T$ vs. T.

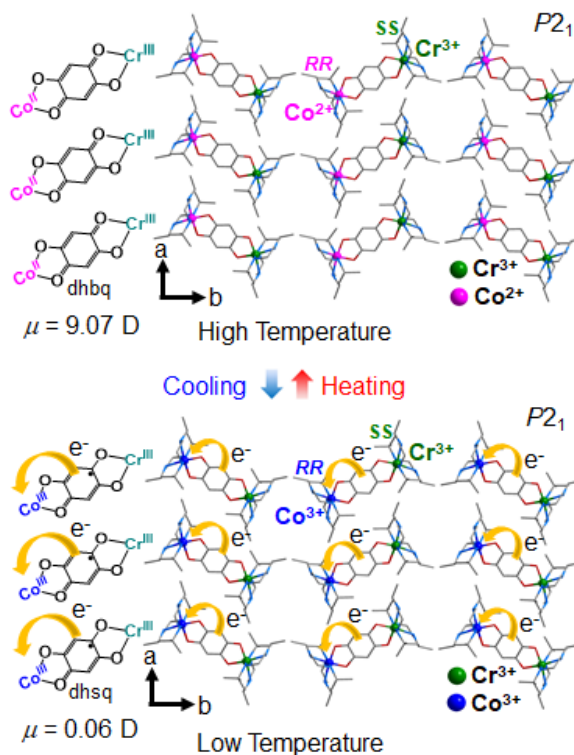
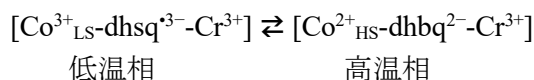


Figure 5. Polarization switching via electron transfer between Co and ligand (dhbq or dhsq).

特性を 400 K から 5 K まで測定した。その結果、Figure 4 に示すように Co-dhbq 間の電子移動が約 360 K で誘起されることが明らかになった。分子内電子移動は次のように表せる。



ここで、“ \rightleftharpoons ”は温度変化により $[\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Cr}^{3+}]$ が $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Cr}^{3+}]$ に可逆に変化することを意味している(dhsq = deprotonated dihydroxysemiquinone, LS = 低スピン, HS = 高スピン)。低温相の $\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}$, dhsq^{3-} , Cr^{3+} はそれぞれ $S = 0$, $S = 1/2$, $S = 3/2$ であり, Cr^{3+} と dhsq^{3-} 間には反強磁性的相互作用が働き $S = 1$ として振る舞う。高温相の $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$, dhsq^{2-} , Cr^{3+} はそれぞれ $S = 3/2$, $S = 0$, $S = 3/2$ であり, Cr^{3+} と $\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}$ 間の磁氣的相互作用は弱い。DFT 計算により、低温相 $[\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Cr}^{3+}]$ の双極子モーメント(μ)は 0.06 D (デバイ)、高温相 $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Cr}^{3+}]$ の双極子モーメントは 9.07 D であることが分かった。上述のように、 $[\text{CrCo}]$ 複核錯体の配向はb軸方向に揃っており、分子内電子移動による双極子モーメントの変化が相殺されず、マクロな分極がスイッチする物質であることが分かった (Figure 5)。

分極の変化を確かめるために、焦電測定を行った。その結果、電子移動が誘起される約 360 K 付近で焦電流が観測された。すなわち分子内電子移動に伴う双極子モーメントの変化により、 $[\text{CrCo}]$ 錯体結晶の分極がスイッチすることが明らかになった。電流値を積分することで分極の変化 ΔP を求めたところ、赤外線検出器として利用されている Triglycine sulfate (TGS) = $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (自発分極 $P_S = 2.2 \mu\text{C cm}^{-2}$) をはじめとした典型的な強誘電体と同じレベルの分極変化を示すことが分かった。¹⁸ 強誘電体と異なり、電子移動の方向が規定されているため、外部から電場を印加することなく、繰り返し可逆な分極変化を誘起できるため、デバイスへの応用の観点から優位性がある。

さらに、 $[\text{CrCo}]$ 錯体の光応答性を検討した¹⁰。古典的なイオン変位や分子配向変化に基づく分極変化に対し、電子移動に基づく分極変化は、光による直接的な分極制御・超高速分極制御が可能である。我々は超高速分光を専門とする研究者との共同研究により、光誘起電子移動

に基づく分極スイッチング速度の評価を行った。室温での赤外吸収のポンププローブ分光により、532 nm の照射により電子移動を 0.5 ps 以下で誘起できることを明らかにした。さらに、フェムト秒時間分解吸収分光を行い、光励起後 $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Cr}^{3+}]$ への変化が約 280 fs で起きることが分かった。これらの結果は、超高速 (280 fs) に分極を光制御できることを示している。

キラルな配位子を利用して極性構造を有する $[\text{CrCo}]$ 錯体の結晶を開発することに成功した。金属配位子間電子移動により分極がスイッチすることを焦電測定により確かめた。電流値から典型的な強誘電体と同じレベルの分極の変化を示すことが分かった。一般に、強誘電体は低温相が分極の大きい極性相であるのに対し、 $[\text{CrCo}]$ 錯体(焦電体)は高温相が大きな分極を有していることが分かった。また、光による分極の超高速制御に成功した。

4. $[\text{FeCo}]$ 複核錯体の分極スイッチング: スピン転移機構と電子移動機構

本研究ではスピン転移と電子移動が逐次的に起こる $[\text{FeCo}]$ 複核錯体の分極スイッチング特性を検討した: $[\text{FeCo}]$ 複核錯体 = $[(\text{Fe}(\text{RR-cth}))(\text{Co}(\text{SS-cth}))(\mu\text{-dhsq})](\text{PF}_6)_3$ ¹¹。 $[\text{FeCo}]$ 複核錯体は $[\text{Fe}(\text{AcO})(\text{RR-cth})](\text{PF}_6)$ と $[\text{Co}(\text{AcO})(\text{SS-cth})](\text{PF}_6)$ を合成し dhsq を含むメタノール溶液中で混合することによって得た。得られた結晶は $[\text{CrCo}]$ 錯体と同形であり、極性構造 (空間群 $P2_1$) を有する。Figure 6 に示すように $[\text{FeCo}]$ 錯

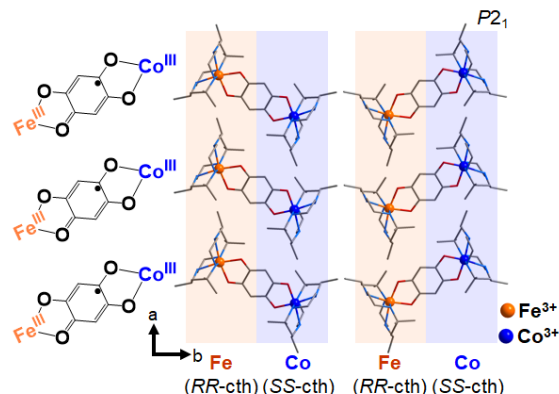


Figure 6. Molecular packing of $[\text{FeCo}]$ complex viewed along c axis.

体は、結晶中で **b** 軸方向に配向している。

Figure 7 に [FeCo] 錯体の磁気特性を示した。約 90 K で Fe^{3+} がスピン転移を示した。スピン転移はメスバウアースペクトルの測定でも確認できた。しかし、メスバウアースペクトルの変化は典型的な Fe^{3+} 錯体の挙動と異なり、Fe と架橋配位子間の共有結合性が強いことが明らかになった。90 K におけるスピン転移挙動は以下のように表せる。

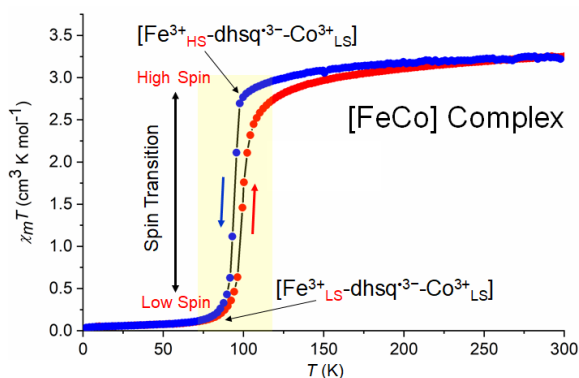
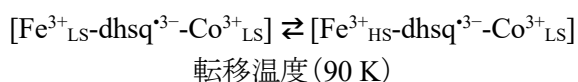
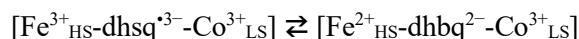


Figure 7. Temperature dependence of magnetic susceptibility displayed as a plot of $\chi_m T$ vs. T .

スピン転移に伴う分極変化を評価するために [FeCo] 錯体の単結晶を用いて焦電測定を行った。Figure 8 に示すように、スピン転移温度付近で焦電流が観測され、90 K における焦電係数 (p) の値は約 $30 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ であった。この結果より、[FeCo] 錯体結晶がスピン転移をメカニズムとしたマクロな分極変化を示すことが分かった。120 K までの電流の積分値から分極の変化は約 $0.48 \mu \text{ C cm}^{-2}$ と求められた。

また、興味深いことに、スピン転移温度以上においても焦電流が観測されることを見出した。Figure 8 に示すよう120 K 以上の温度での焦電係数は約 $3 \text{ nC cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ であった。この機構を解明するために赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、温度上昇により dhsq^{3-} に特徴的な振動に対応する 1480 cm^{-1} の吸収が減少し、 dhbq^{2-} に対応する 1550 cm^{-1} の吸収が増加することが

分かった。この変化は電子移動を示す [CrCo] 錯体の赤外吸収スペクトルの変化と同じであり、 dhbq^{3-} から $\text{Fe}^{3+}_{\text{HS}}$ への電子移動が誘起されていることが示唆された。すなわち、温度上昇と共に電子状態が $[\text{Fe}^{3+}_{\text{HS}}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Co}^{3+}_{\text{LS}}]$ から $[\text{Fe}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhbq}^{2-}\text{-Co}^{3+}_{\text{LS}}]$ に変化していると考えられる。従って、スピン転移温度 (90 K) 以上の電子状態の変化は以下のように表せる。



焦電流の積分により、120 K から 300 K への温

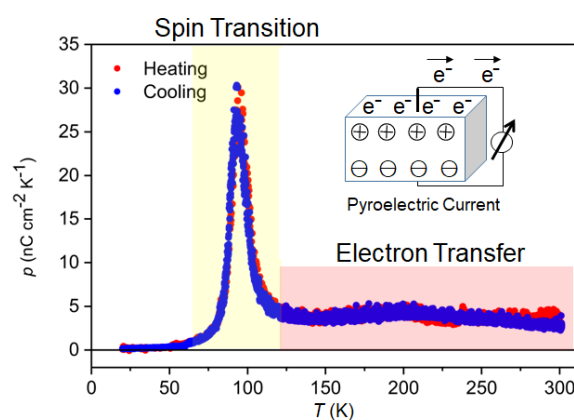


Figure 8. Temperature dependence of pyroelectric coefficient.

度変化に伴う分極の変化は約 $0.67 \mu \text{ C cm}^{-2}$ であると見積もられた。

Fe のスピン転移と Fe-配位子間電子移動による逐次的な電子状態の変化に基づき、分極が可逆にスイッチする新しいタイプの分極制御物質 ([FeCo] 錯体) を開発することに成功した。120 K から 300 K までの幅広い温度範囲においてほぼ一定の焦電流が観測されるという特異な挙動を示すことを見出した。

5. おわりに

電子移動や光誘起長寿命電荷分離の実現に関する研究は人工光合成システムの開発や高効率の触媒開発などの分野で注目されてきた。一方、我々は磁氣的相互作用が働く分子固体中で電子移動や光誘起長寿命電子移動を実

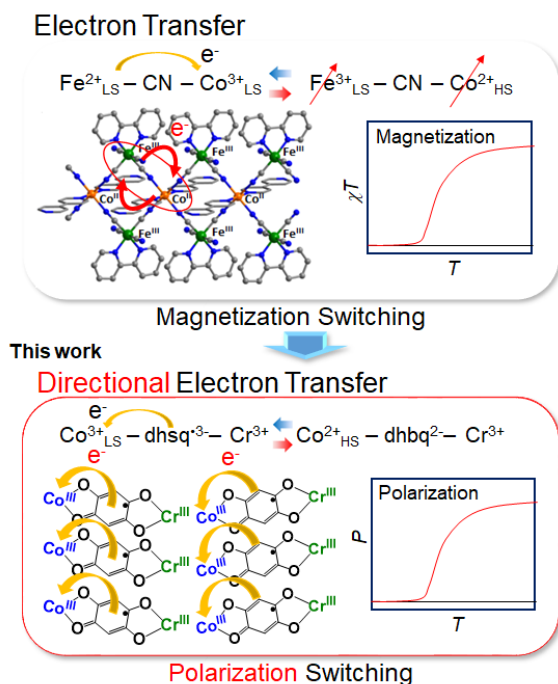


Figure 9. (Top) Control of magnetic property using electron transfer¹⁹⁻²⁰. (Bottom) Control of electric polarization via directional electron transfer (vectorial electron transfer).

現させることで、温度や光で制御できる分子磁性体を開発してきた (Figure 9)¹⁹⁻²²。

本研究では、電子移動や光誘起電子移動を分子固体中で実現するだけでなく、その方向を制御することにより、電気分極が可逆に変化する新しい分極制御物質を開発できることを示した (Figure 9)。これまでの古典的なイオン変位や分子配向変化に基づく分極変化と異なり、電子移動に基づく分極変化(電子分極の変化)を利用しているため、電子の特徴を生かした様々な分極制御物質の開発が可能である。新物性の創出、ベクトル的な電子移動に基づく新しい分極の化学の学理構築、および電子移動を利用した分極制御物質の応用(電子素子、熱電・光電変換素子、触媒等)が今後の課題である。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、多くの研究者との共同研究により得られたものである。共同研究者の方々に厚くお礼申し上げる。

参考文献

1. I. Bergenti, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, **55**, 033001.
2. S. Horiuchi and S. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2020, **89**, 051009.
3. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, K. Satomi, Y. Suzuki, J. Kawamata and T. Inabe, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 946-952.
4. T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. I. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura and T. Nakamura, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 342-347.
5. N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kito, *Nature*, 2005, **436**, 1136-1138.
6. P. Monceau, F. Y. Nad and S. Brazovskii, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4080-4083.
7. K. Yamamoto, S. Iwai, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2008, **77**, 074709.
8. K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 237601
9. S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14170-14173.
10. H. Kuramochi, G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, S. Kanegawa, O. Sato, S. Takeuchi and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15865-15869.
11. P. Sadhukhan, S. Q. Wu, J. I. Long, T. Nakanishi, S. Kanegawa, K. G. Gao, K. Yamamoto, H. Okajima, A. Sakamoto, M. L. Baker, T. Kroll, D. Sokaras, A. Okazawa, N. Kojima, Y. Shiota, K. Yoshizawa and O. Sato, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 4836.

12. A. Paul and S. Konar, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 4980-4984.
13. S. Q. Wu, M. J. Liu, K. G. Gao, S. Kanegawa, Y. Horie, G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, M. L. Baker, M. S. Huzan, P. Bencok, T. Abe, Y. Shiota, K. Yoshizawa, W. H. Xu, H. Z. Kou and O. Sato, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1992.
14. S. Q. Su, S. Q. Wu, Y. B. Huang, W. H. Xu, K. G. Gao, A. Okazawa, H. Okajima, A. Sakamoto, S. Kanegawa and O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202208771.
15. Y. S. Meng, O. Sato and T. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 12216-12226.
16. O. Sato, *Nat. Chem.*, 2016, **8**, 644-656.
17. C. Carbonera, A. Dei, J. F. Letard, C. Sangregorio and L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3136-3138.
18. B. T. Matthias, C. E. Miller and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 849-850.
19. O. Sato, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.*, 2012, **88**, 213-225.
20. T. Liu, Y. J. Zhang, S. Kanegawa and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8250-8251.
21. K. Zhang, S. Kang, Z. S. Yao, K. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Einaga, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, S. Kanegawa and O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 6047-6050.
22. O. Sato, J. Tao and Y. Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2152-2187.