芳香族スルホンアミドの立体特性を生かした配位高分子の創製

片桐 幸輔[†]

Synthesis and Structure of Silver(I) Coordination Polymers with Bis(pyridyl) Ligands Linked by an Aromatic Sulfonamide

Kosuke Katagiri[†]*Kagawa School of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University;
1314-1 Shido, Sanuki, Kagawa 769-2193, Japan.*

(Received May 21, 2014)

Aromatic sulfonamides exist in a *synclinal* conformation with the twisted structure arising from rotation around the S–N bond in both the solid state and in solution. Simple bidentate ligands containing the sulfonamide moiety can be extended to form elongated ligands, and optically active components can be added to form a versatile building block for the construction of coordination polymers with many structures. Mixing the simple ligands **1** and **2** and the elongated ligands **3** and **4** with different Ag(I) salts yielded the corresponding complexes [Ag(**1**)OTf]_n (**1a**), [Ag(**2**)]_n·nOTf (**2a**), [Ag(**3**)OTf]_n (**3a**), [Ag(**3**)]_n·nBF₄ (**3b**), [Ag(**4**)CH₃CN]_n·nBF₄·nCHCl₃ (**4b**), and [Ag(**4**)]_n·nSbF₆·nCH₄O (**4c**). Straight chains and racemic helical polymers were observed in the crystal structure of complexes **1a** and **2a**, respectively. In the crystal structures of complexes **3a** and **4b**, infinite 1D straight chains containing a T-shaped coordination geometry about the Ag(I) centers were formed by the reaction of ligands **3** or **4** with Ag(I) salts in CH₃CN/CHCl₃. A continuous 1D coordination polymer containing a racemic mixture of left- and right-handed helices formed in the crystal structure of complex **3b**. Furthermore, a layered coordination polymer consisting of a racemic mixture of left- and right-handed polymers was observed from the crystal structure of complex **4c**. The construction of optically pure left- or right-handed 1D helical polymers *via* the introduction of chiral functional groups on the nitrogen atom of the sulfonamide ligand is currently under investigation in our laboratory.

Key words——aromatic sulfonamide; bidentate ligand; coordination polymer; helical structure; layer structure

1. はじめに

金属イオンと有機配位子との自己集積によって構築される高分子型金属錯体は配位高分子 (coordination polymers; CPs) 又は金属-有機構造体 (metal-organic frameworks; MOFs) と呼ばれる。¹⁻³⁾ これらの錯体は多孔性、磁性、光物性などの機能を持つことから、ガス貯蔵材料、⁴⁻⁷⁾ ガス分離材料、⁸⁾ 分子センサー、^{9,10)} 触媒等¹¹⁻¹⁴⁾ の機能性材料として利用されている。また光学活性な金属錯体材料はキラル化合物の分離及び不斉反応触媒と

しての利用が期待される。¹³⁾ CPs 及び MOFs は金属イオンと有機配位子の組合せにより、サイズ・形状・性質を精密に設計可能であることが大きな特長である。「配位子を精密に設計すること」は CPs 及び MOFs の構造及び空孔サイズを変えるために必要であり、「配位子と金属イオンとの組合せを検討すること」により CPs 及び MOFs に様々な機能性を付与することができる。実際に様々な骨格を持つ配位子が設計され、¹⁵⁾ 多くの金属イオンとの組合せによる多様な構造体の構築及び機能性材料への応用について検討がなされている。一方筆者らは、芳香族スルホンアミドのシンクリナル構造優先性から必然的に起因される分子のねじれが、三次元構造に与える影響に注目して研究を行っている。^{16,17)} 今回配位部位をスルホンアミドで連結することにより、潜在的にねじれを有する配位高分子が創製できると考えるに至った。本稿では芳香族スルホンアミドによ

The author declares no conflict of interest.

徳島文理大学香川薬学部 (〒769-2193 香川県さぬき市志度 1314-1)

[†]現所属：甲南大学理工学部機能分子化学科 (〒658-8501 神戸市東灘区岡本 8-9-1)

e-mail: katagiri@center.konan-u.ac.jp

本総説は、平成 25 年度日本薬学会中国四国支部奨励賞の受賞を記念して記述したものである。

り連結した配位子の設計・合成, 配位高分子の創製, 単結晶 X 線構造解析及び光学活性体への応用について紹介する.

2. ビスピリジルスルホンアミド配位子¹⁸⁾

2-1. 配位子合成 芳香族スルホンアミドはアミド基と類似したスルホンアミド基の両末端にベンゼン環が導入された構造を持つ. スルホンアミド結合とアミド結合との大きな違いは S-N 結合の回転自由度が C-N 結合のそれより高く, Ph-S-N-Ph のねじれ角が $\pm(30-90^\circ)$ のシンクリナル配座で安定に存在することである (Fig. 1).¹⁹⁾ 配位部位として 2 つのピリジン基をスルホンアミド結合で連結することにより, ねじれた構造を持つ二座配位子が合成できる. 3-ピリジンスルホニルクロリドのジクロロメタン溶液に対して, 3-(N-エチルアミノ)ピリジン又は, 2-(N-エチルアミノ)ピリジンを 1 当量加え室温で 4 時間攪拌すると, N 上にエチル基を有する第三級スルホンアミドがそれぞれ 79%, 90% の収率で得られた (Scheme 1). 3-(N-エチルアミノ)ピリジンから得られたスルホンアミド配位子を **1**, 2-(N-エチルアミノ)ピリジンから得られたスルホンアミド配位子を **2** とする.

2-2. 配位子の結晶構造 配位子 **2** についてクロロホルム溶液からスローエバポレーション法によ

る結晶化を行うことにより単結晶が得られた. 得られた単結晶について X 線構造解析を行ったところ, 空間群 $P2_1$ に属する光学活性な結晶であることが分かった (Fig. 2). また Ph-S-N-Ph のねじれ角が $86.0(2)^\circ$ のシンクリナル配座をとっていた. 一方配位子 **1** は油状化合物であり, 単結晶 X 線構造解析を行うことができなかった.

2-3. 錯体調製 銀イオンは自由度の高い配位場を持つことが知られており, 配位子の種類によって様々なトポロジーを持つ錯体を形成することができる. これまでに 3000 種類以上の銀錯体の構造が報告されており, 24% が二座配位, 23% が三座配位, 44% が四座配位, そして残り 9% が多座配位であった.²⁰⁾ 二座配位錯体の多くでは, 銀イオンに対して 2 つの配位子がほぼ 180° の角度を形成する linear coordination (直線状配位) がみられる. 三座配位錯体では, 3 つの配位子が T-shaped coordination (T 字型配位) を形成している. T 字型配位錯体では, 直線状に配位した 2 つの有機配位子に加えて溶媒分子又は対イオンが 90° の角度で配位していることが多い. また四座配位型錯体の多くでは, 4 つの配位子が歪んだ四面体構造を構築するように配位している. このように銀イオンの配位環境は多様性が期待できるため多くの配位高分子が報告されている.^{21,22)} 今回筆者らが合成した配位子 **1**, **2** について銀錯体の調製を試みた. 配位子のクロロホルム/アセトニトリル混合溶液 (1:1-v/v) にトリフルオロメタンスルホン酸銀(I)のアセトニトリル溶液を加えて数時間攪拌し, 析出した結晶性白色沈殿をろ取したところ, 配位子 **1**, **2** についてそれぞれ異なる配位高分子 $[\text{Ag}(\textbf{1})(\text{OTf})]_n$ (**1a**) と $[\text{Ag}(\textbf{2})]_n(\text{OTf})_n$ (**2a**) を与えた.

2-4. 配位高分子の結晶構造 前節で調製した配位高分子は単結晶であったため X 線回折により構造解析を行った. 錯体 **1a** の結晶は空間群 $P2_1/n$ に属しており, 単位格子中に 4 分子の配位子と 4 つの銀イオン及び 4 つの対イオンを含んでいた. 銀イ

Fig. 1. Possible Conformations of the Sulfonamide Bond

片桐幸輔

2005 年千葉大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了, 同年徳島文理大学香川薬学部助手, 2007 年学校教育法改正による呼称変更により徳島文理大学香川薬学部助教, 2014 年より甲南大学理工学部助教. 専門分野は, 構造有機化学, 有機合成化学.

Scheme 1. Synthesis of the Bis(pyridyl) Ligands **1** and **2** Fig. 2. Thermal Ellipsoid Models of the Crystal Structure of Sulfonamide Ligand **2**

Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability.

オンと2つの配位子**1**，対イオンであるトリフルオロメタンスルホン酸がT字型配位を形成しており，配位子と銀(I)イオンが交互に配列した一次元連鎖構造を構築していた．この一次元連鎖構造中スルホンアミド部位はアンチクリナル配座をとっており（Ph-S-N-Phのねじれ角は $101.0(2)^\circ$ ），ほぼ直線状の連鎖構造であった [Fig. 3(a)]．また一次元連鎖内のスルホンアミドは一方のエナンチオマーから構成されており，両エナンチオマーが互いに相互作用を形成したラセミ結晶となっていた [Fig. 3(b)]．一方錯体**2a**の結晶は空間群 $P2_1/c$ に属しており，単位格子中に4分子の配位子と4つの銀イオン，及び4つの対イオンを含んでいた．銀イオンに対して2つの配位子**2**は直線状に配位（ $\angle \text{N-Ag-N} = 169^\circ$ ）していた．スルホンアミド部位はシンクリナル配座をとっており（Ph-S-N-Phのねじれ角は $77.2(2)^\circ$ ），配位子のねじれに起因した一次元らせん構造を構築していた [Fig. 4(a)]．この一次元らせん鎖内のスルホンアミドは一方のエナンチオマーから構成されており，ホモキラルならせん鎖は両エナンチオマーがAg/Ag相互作用で連結され（Ag-Ag= $3.116(5)$ Å），さらにCH/O相互作用により三

Fig. 3. Ball and Stick Plot of the Crystal Structure of Complex **1a** Showing (a) the Homochiral One-dimensional Chain, and (b) Pairs of Enantiomeric One-dimensional Chains

The different enantiomers of the chains are shown in black and grey.

次元ネットワークを構築したラセミ結晶となっていた [Fig. 4(b)]．さらにらせん錯体の構築する内部空間には，対イオンであるトリフルオロメタンスルホン酸が取り込まれていた．

3. 拡張型ビスピリジルスルホンアミド配位子²³⁾

3-1. 配位子設計 配位子**1**，**2**から得られた一次元連鎖構造を持つ配位高分子及びらせん性配位高分子は，結晶構造中でチャンネル構造と内部空間を有しているものの，それらは分子を取り込むには小さすぎると考えられた．そこで筆者らは Fig. 5に示すような2つのピリジル基と連結部位のスルホンアミド基の間にフェニル基が挿入された構造を持つ配位子を設計した．

3-2. 配位子合成 4-ブロモベンゼンスルホンクロリドのジクロロメタン溶液に対して4-ブromoアニリンを1当量加え室温で2時間攪拌することにより、4位にブロモ基を有する第二級スルホンア

Fig. 4. Ball and Stick Plot of the Crystal Structure of Complex **2a** Showing (a) the Homochiral One-dimensional Helical Chain, and (b) Pairs of Enantiomeric One-dimensional Helical Chains

The different enantiomers of the chains are shown in black and grey.

ミドが得られた。続いて水素化ナトリウムでN上のプロトンを引き抜き、ヨードエタンを作用させることによりN上にエチル基を持つ第二級スルホンアミド**5**が得られた。このスルホンアミドは0価のパラジウムを触媒として、3-ピリジンボロン酸及び4-ピリジンボロン酸とそれぞれ鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行うことにより配位子へと変換した (Scheme 2)。3-ピリジンボロン酸を導入したスルホンアミド配位子を**3**、4-ピリジンボロン酸を導入したスルホンアミド配位子を**4**とする。

3-3. 配位子の結晶構造 配位子**3**及び**4**についてクロロホルム溶液からスローエバポレーション法による結晶化を行うと単結晶が得られた。得られた単結晶についてX線構造解析を行ったところ、それぞれ空間群 $P2_1/c$ と $C2/c$ に属する結晶であった (Fig. 6)。それぞれ Ph-S-N-Ph のねじれ角が $81.3(2)^\circ$ 、 $75.9(2)^\circ$ のシンクリナル配座をとっていた。

3-4. 錯体調製 合成した配位子**3**、**4**を用いて銀(I)錯体の調製を試みた。配位子のクロロホルム/アセトニトリル混合溶液 (1:1-v/v) にトリフルオロメタンスルホン酸銀(I)のアセトニトリル溶液、テトラフルオロホウ酸銀(I)のアセトニトリル溶液、及びヘキサフルオロアンチモン酸銀(I)のクロロホルム/メタノール溶液 (1:1-v/v) をそれぞれ加えて数時間攪拌し、析出した結晶性白色沈殿をろ取することにより、4種類の配位高分子 $[\text{Ag}(\mathbf{3})](\text{OTf})_n$ (**3a**)、 $[\text{Ag}(\mathbf{3})]_n \cdot n\text{BF}_4$ (**3b**)、 $[\text{Ag}(\mathbf{4})\text{CH}_3$

Fig. 5. Ligand Design

Scheme 2. Synthesis of the Bis(pyridyl) Ligands 3 and 4

Fig. 6. Thermal Ellipsoid Models of the Crystal Structure of Sulfonamide Ligands 3 and 4
Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability.

$\text{CN}]_n \cdot n\text{BF}_4$ (**4b**) と $[\text{Ag}(\mathbf{4})]_n \cdot n\text{SbF}_6$ (**4c**) が得られた。

3-5. 配位高分子の結晶構造 前節で調製した配位高分子は単結晶であったため X 線回折により構造解析を行った。錯体 **3a** の結晶は空間群 *P*-1 に属しており、単位格子中に 2 分子の配位子と 2 つの銀イオン及び 2 つの対イオンを含んでいた。銀イオンと 2 つの配位子 **3**, 対イオンであるトリフルオロメタンスルホン酸が T 字型配位を形成しており、配位子と銀(I)イオンが交互に配列した一次元連鎖構造を構築していた。この一次元連鎖構造中スルホンアミド部位はシンクリナル配座をとっていた (Ph-S-N-Ph のねじれ角は $75.5(8)^\circ$)。また 3-ピリジル基が互いに反対方向を向くことにより配位子のねじれを解消し、ほぼ直線状の連鎖構造を形成していた [Fig. 7(a)]。この一次元連鎖内のスルホンアミドは一方のエナンチオマーから構成されており、両エナンチオマーが互いに相互作用を形成したラセミ結晶となっていた [Fig. 7(b)]。錯体 **3b** の結晶は空間群 *C*2/*c* に属しており、単位格子中に 6 分子の配位子と 6 つの銀イオン及び 6 つの対イオンを含んでいた。スルホンアミド配位子 **3** はアンチクリナ

Fig. 7. Crystal Structure of the Coordination Polymer **3a**

(a) Thermal ellipsoid models of the crystal structure of homochiral one-dimensional chain of complex **3a**. Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability. (b) A ball and stick plot of pairs of enantiomeric one-dimensional chains. The different enantiomers are shown in black and grey.

ル配座をとっており (Ph-S-N-Ph のねじれ角は $92.9(6)^\circ$)、銀イオンに対して 4 つの配位子が配位してカラム状の連鎖構造を構築していた [Fig. 8(a)]。この錯体は両エナンチオマーからなるらせん配位高分子が同一の銀イオンに配位することにより

Fig. 8. Ball and Stick Plot of the Crystal Structure of Complex **3b**

(a) Side view of an enantiomeric pair of helical one-dimensional chains. The counter anions have been omitted for clarity. (b) Top view of racemic helical one-dimensional chains. The counter anions have been omitted for clarity. (c) Three-dimensional network structure that has been formed by CH/O interactions. The different enantiomers are shown in black and grey.

カラム状構造を構築している [Fig. 8(b)]. らせん配位高分子により構築されているカラム状連鎖構造は、弱い相互作用により三次元ネットワーク構造を構築している。またカラムの内部空間には対イオンであるテトラフルオロホウ酸が CH/F 相互作用により取り込まれている [Fig. 8(c)]. 錯体 **4b** の結晶は空間群 $P2_1/c$ に属しており、単位格子中に 4 分子の配位子、4 つの銀イオン及び対イオン、4 分子のクロロホルムとアセトニトリル分子を含んでいた。銀イオンと 2 つの配位子、アセトニトリル分子が T 字型配位空間を形成しており、配位子と銀(I)イオンが交互に配列した一次元連鎖構造を構築していた [Fig. 9(a)]. この一次元連鎖中スルホンアミド配位子は両末端のピリジル基が反対方向を向いたアンチペリプラナー配座をとっており (Ph-S-N-Ph のねじれ角は $152.0(5)^\circ$)、両エナンチオマーが交互に配位したラセミ錯体を構築していた。ラセミの一次元連鎖ポリマー錯体は CH/O 相互作用により二次元シート状構造を構築しており [Fig. 9(b)], さらに CH/O 相互作用により三次元ネットワーク構造を構築していた。一方錯体 **4c** の結晶は

Fig. 9. Crystal Structure of the Coordination Polymer **4b**

(a) Thermal ellipsoid models of the crystal structure of homochiral racemic one-dimensional chain of complex **4b**. Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability. (b) Ball and stick plot of the two-dimensional layer structure formed by CH/O interactions. Counter anions and solvent molecules have been omitted for clarity. The different enantiomers are shown in black and grey.

空間群 *Ibam* に属しており、単位格子内には 8 分子の配位子と 8 つの銀イオン及び対アニオンであるヘキサフルオロアンチモン酸が含まれていた。また再結晶溶媒であるメタノール分子と含有されていた水分子が合わせて取り込まれているが、ディスオーダーしているため数の特定はできていない。錯体中 4 つのピリジル基が配位した銀イオンと、2 つのピリジル基が直線型で配位した銀イオンの 2 種類が確認された [Fig. 10(a)]. 結晶中一方のエナンチオマーからなるホモキラルな二次元層構造が、もう一方のエナンチオマーからなる二次元層構造と絡み合うことにより、ラセミの二次元層構造を構築していた [Fig. 10(b)]. この層構造は *a* 軸方向にチャンネルを有しており、再結晶溶媒であるメタノール分子が取り込まれていた。さらに二次元層構造は *c* 軸方向に積層しており、層間に対アニオンであるヘキサフルオロアンチモン酸を取り込んでいた [Fig. 10(c)].

4. 光学活性ビスピリジルスルホンアミド配位子

4-1. 配位子設計

配位子 **1**, **2**, **3** 及び **4** から得られた一次元連鎖構造を持つ配位高分子、らせん配位高分子、二次元層構造配位高分子の結晶構造中、ホモキラルな連鎖構造を有しているものが多くみられた。この事実は光学活性な芳香族スルホンアミド配位子を利用した場合に、キラリティーのそろった光学活性結晶を構築することが可能であるとい

Fig. 10. Crystal Structure of the Coordination Polymer **4c**

(a) Thermal ellipsoid models of the crystal structure of complex **4c**. Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability. (b) Ball and stick plot of homochiral infinite coordination polymer with counter anions and solvent molecules omitted for clarity. (c) Ball and stick plot of the three-dimensional network structure with the solvent molecules omitted for clarity. The different enantiomers are shown in black and grey.

う期待を抱かせた。そこで筆者らは Fig. 11 に示すような N 上に光学活性な置換基を持つ配位子 **6** 及び **7** を設計した。

4-2. 配位子合成 4-ブロモベンゼンスルホンクロリドのジクロロメタン溶液に対して、4-ブロモアニリンを 1 当量加え室温で 2 時間攪拌することにより、4 位にブロモ基を有する第二級スルホンアミドを合成し、その後に光延反応を行った。すなわ

Fig. 11. Optically Active Sulfonamide Ligands **6** and **7**

ちジイソプロピルアゾジカルボキシラート (DIAD) とトリフェニルホスフィン存在下 2-ブタノールを加えることにより、N 上にイソブチル基が導入された。ここでラセミ体、*R* 体及び *S* 体の 2-ブタノールを用いることにより、ラセミ体、*S* 体及び *R* 体の第三級芳香族スルホンアミドがそれぞれ 70%、77%、59% の収率で得られた。続いて 0 価のパラジウムを触媒として、3-ピリジンボロン酸及び 4-ピリジンボロン酸とそれぞれ鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行うことにより配位子を合成した (Scheme 3)。3-ピリジンボロン酸を導入したスルホンアミド配位子を **6**、4-ピリジンボロン酸を導入したスルホンアミド配位子を **7** とする。ラセミ体、*S* 体及び *R* 体の配位子 **6** はそれぞれ 45%、39%、39% の収率で、配位子 **7** はそれぞれ 50%、55%、69% の収率で得られた。

4-3. 配位子の結晶構造 配位子 **6** についてクロロホルム溶液からスローエバポレーション法による結晶化を行うと単結晶が得られた。得られた単結晶について X 線構造解析を行ったところ、空間群 $P2_1$ に属する光学活性な結晶であった (Fig. 12)。またスルホンアミド部位は Ph-S-N-Ph のねじれ角が $87.5(2)^\circ$ のシンクリナル配座をとっていた。

4-4. 光学活性錯体調製 合成した配位子 **6**、**7** を用いて銀錯体の調製を試みた。配位子のクロロホルム/アセトニトリル混合溶液 (1:1-v/v) にトリフルオロメタンスルホン酸銀 (I) のアセトニトリル溶液及びテトラフルオロホウ酸銀 (I) のアセトニトリル溶液をそれぞれ加えて数時間攪拌し、析出した結晶性白色沈殿をろ取した。いずれの錯体も単結晶を得ることができておらず構造は未定であるが円二色性スペクトル測定の結果より、光学活性錯体の生成が確認できた。今後は詳細な構造解析が望まれる。

Scheme 3. Synthesis of the Optically Active Bis(pyridyl) Ligands 6 and 7

Fig. 12. Thermal Ellipsoid Models of the Crystal Structure of Sulfonamide Ligand 6

Ellipsoids of all non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability.

5. おわりに

以上のように筆者らは芳香族スルホンアミドで連結された二座配位子の設計・合成及び配位高分子の調製を行い、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。芳香族スルホンアミドのねじれは配位高分子に一次元連鎖構造、らせん連鎖構造及び二次元連鎖構造など多様な構造を与えることができる。加えて芳香族スルホンアミドのねじれに起因するキラリティーは光学活性置換基の導入により、錯体のキラリティーに影響を及ぼすことが示唆された。今後はキラリティーを制御したらせん配位高分子の構造を明らかにし、触媒としての利用へとつなげたいと考えている。

謝辞 本研究をまとめる機会を与えて頂きました、日本薬学会薬学雑誌編集委員の先生方に感謝申し上げます。本研究は徳島文理大学香川薬学部において遂行されたものであり、ご指導頂きました東屋功教授（現東邦大学薬学部）に深謝いたします。また本研究の遂行にあたり適切なご指導、ご助言を頂きました富永昌英准教授（徳島文理大学香川薬学部）、榊飛雄真准教授（現千葉大学大学院工学研究科）に心より御礼申し上げます。

REFERENCES

- Yaghi O. M., Li G., Hailian L., *Nature*, **378**, 703–706 (1995).
- Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334–2375 (2004).
- Férey G., *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191–214 (2008).
- Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725–1727 (1997).
- Rowell J. L. C., Yaghi O. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670–4679 (2005).
- Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477–1504 (2009).
- Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K., Lim D.-W., *Chem. Rev.*, **112**, 782–835 (2012).
- Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C., *Chem. Rev.*, **112**, 869–932 (2012).
- Bae Y.-S., Farha O. K., Spokoyny A. M., Mirkin C. A., Hupp J. T., Snurr R. Q., *Chem. Commun.*, **44**, 4135–4137 (2008).
- Kreno L. E., Leong K., Farha O. K., Allen-

- dorf M., Duyne R. P. V., Hupp J. H., *Chem. Rev.*, **112**, 1105–1125 (2012).
- 11) Davis M. E., *Acc. Chem. Res.*, **26**, 111–115 (1993).
- 12) Hasegawa S., Horike S., Matsuda R., Furukawa S., Mochizuki K., Kinoshita Y., Kitagawa S., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2607–2614 (2007).
- 13) Yoon M., Srirambalaji R., Kim K., *Chem. Rev.*, **112**, 1196–1231 (2012).
- 14) Genna D. T., Wang-Foy A. G., Matzger A. J., Sanford M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10586–10589 (2013).
- 15) Cook T. R., Zheng Y.-R., Stang P. J., *Chem. Rev.*, **113**, 734–777 (2013).
- 16) Azumaya I., Kato T., Okamoto I., Yamasaki, R., Tanatani, A., Yamaguchi, K., Kagechika H., Takayanagi H., *Org. Lett.*, **5**, 3939–3942 (2003).
- 17) Katagiri K., Kato T., Masu H., Tominaga M., Azumaya I., *Cryst. Growth Des.*, **9**, 1519–1524 (2009).
- 18) Katagiri K., Ikeda T., Tominaga M., Masu H., Azumaya I., *Cryst. Growth Des.*, **10**, 2291–2297 (2010).
- 19) Adsmund D. A., Grant D. J. W., *J. Pharm. Sci.*, **90**, 2058–2077 (2001).
- 20) Haj M. A., Aakeröy C. B., Desper J., *New J. Chem.*, **37**, 204–211 (2013).
- 21) Burchell T. J., Puddephatt R. J., *Inorg. Chem.*, **45**, 650–659 (2006).
- 22) Wu J.-Y., Chao T.-C., Zhong M.-S., *Cryst. Growth Des.*, **13**, 2953–2964 (2013).
- 23) Katagiri K., Sakai T., Hishikawa M., Masu H., Tominaga M., Yamaguchi K., Azumaya I., *Cryst. Growth Des.*, **14**, 199–206 (2014).