

**WIĄZANIA CHALKOGENOWE – POCZĄTKI
ORAZ ZNACZENIE W UKŁADACH
BIOLOGICZNYCH**

**CHALCOGEN BONDS – ORIGINS
AND IMPORTANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS**

Alicja Bucka, Przemysław Dopieralski*


*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: przemyslaw.dopieralski@chem.uni.wroc.pl

Abstract
Wykaz stosowanych skrótów
Wprowadzenie
1. Synteza
 1.1. Synteza organiczna
 1.2. Synteza nieorganiczna
2. Projektowanie materiałów
 2.1. Inżynieria kryształów
 2.2. Wiązanie anionów za pomocą wiązań chalkogenowych
3. Kataliza
Uwagi końcowe
Podziękowania
Piśmiennictwo cytowane




Lic. Alicja Bucka - urodziła się 1 lipca 1998 roku w Wałbrzychu. Aktualnie mieszka we Wrocławiu, gdzie skończyła studia pierwszego stopnia na kierunku Chemia w Uniwersytecie Wrocławskim. Jej specjalizacją była chemia materiałów dla nowoczesnych technologii. Uwielbia podróżować oraz w wolnym czasie czytać thrillery psychologiczne. Gra w sekcji unihokeja w Uniwersytecie Wrocławskim.



 <https://orcid.org/0000-0001-7279-8531>

Dr Przemysław Dopieralski - studia magisterskie ukończył w 2004 na specjalności informatyka chemiczna w Uniwersytecie Wrocławskim. W 2006 roku uzyskał grant HPC i spędził 3 miesiące w grupie profesora Dominika Marxa w Bochum pracując nad dynamiką kwantową Path Integrals. Swoją pracę doktorską - „Teoretyczne badania nad ruchem protonu w kwasach dikarboksylovych metodą dynamiki molekularnej ab initio“ - zrealizował również w Uniwersytecie Wrocławskim pod okiem swojego wielkiego mistrza i mentora profesora Zdzisława Latajki i obronił ją w 2008 roku. Następnie odbył ponad czteroletni staż podoktorski w Uniwersytecie w Bochum (RUB) pracując razem z profesorem Dominikiem Marxem nad problemami mechanochemii. Obecnie od 2013 roku pracuje jako adiunkt w zespole Teoretycznego modelowania reakcji chemicznych w wydziale chemii Uniwersytetu Wrocławskiego Dr Dopieralski zajmuje się komputerowym modelowaniem reakcji chemicznych i specjalizuje się w zaawansowanej dynamice molekularnej ab initio i Path Integrals.



 <https://orcid.org/0000-0002-4309-6597>

ABSTRACT

The chalcogen bond is analogous to the halogen and hydrogen bond and it produces favorable interactions between 16th group of elements, that play a role in catalysis, medical chemistry, design of materials and biological processes. In the solid state, the chalcogen bond was used to build nano-sized structures and in solution is responsible mainly for intramolecular interactions, which stabilize the structures of intermediates and reagents. Recently, chalcogen bonds have been increasingly used in the recognition and transport of anions and in organic synthesis.

Keywords: chalcogen bond, intra and intermolecular Noncovalent Interactions, sigma hole

Słowa kluczowe: wiązanie chalkogenowe, niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe, „dziura” sigma

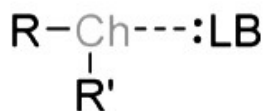
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DTT	– ditiotreitól
HOMO-LUMO	– <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MeOH	– alkohol metylowy
NMR	– z ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
PhSNa	– <i>sodium thiophenolate</i> – tiofenolan sodu
THF	– tetrahydrofuran

WPROWADZENIE

Oddziaływania niekowalencyjne zostały po raz pierwszy wzięte pod uwagę przez van der Waalsa w 1873 r., pomagając przyjrzeć się równaniu stanu dla gazów rzeczywistych [1]. W porównaniu z wiązaniami kowalencyjnymi, wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe oddziaływania niekowalencyjne są raczej słabe oraz wykazują znacznie niższą energię i kierunkowość, czyli atomy związane kowalencyjnie preferują określone orientacje w przestrzeni względem siebie, w rezultacie czego, cząsteczki, w których atomy są związane kowalencyjnie, mają określone kształty. Jednak w wielu przypadkach oddziaływania te mogą odgrywać ważną rolę.

Oddziaływani pomiędzy pierwiastkami grupy 16-tej, takimi jak: tlen, siarka, selen, tellur są związane m.in. z katalizą, procesami biologicznymi, inżynierią kryształów, projektowaniem materiałów oraz z chemią medyczną. Tego typu oddziaływania, będące analogicznymi do wiązań wodorowych i halogenowych, w literaturze opisane są jako wiązania chalkogenowe [2]. Jednak różnice między wiązaniem chalkogenowym, a wodorowym są bardzo wyraźne. Na przykład wiązanie wodorowe jest ograniczone do jednego atomu (wodoru), natomiast w wiązaniu chalkogenowym istnieje kilka alternatyw. I tak gdy oddziaływującymi atomami są selen lub tellur, otrzymamy relatywnie silne wiązanie. Ta zdolność dopasowania cech oddziałującego atomu pozwala lepiej dostosować donor do odpowiedniej zasady Lewisa [3]. Wiązanie chalkogenowe jest rodzajem niekowalencyjnych oddziaływań, w których kowalencyjnie związany atom chalkogenu (O, S, Se lub Te) działa jak elektrofil w kierunku regionu nukleofilowego w tej samej lub innej cząsteczce. Ta reakcja jest wzmocniona przez obecność grupy odciągającej elektrony na atomie wodoru akceptora elektronów. Wiązanie chalkogenowe definiuje się jako interakcję między dodatnio spolaryzowanym atomem chalkogenu i zasadą Lewisa (schemat 1) [19].



Schemat 1. Schemat przedstawiający wiązanie chalkogenowe [19]

Scheme 1. Scheme represents the chalcogen bond [19]

Głównymi składowymi wiązania chalkogenowego są elektrostatyka, dyspersja oraz przeniesienie ładunku [4]. Źródłem przyciągania elektrostatycznego między donorem, a akceptorem wiązania, jest rozkład gęstości elektronowej wokół atomu chalkogenu. W tego typu oddziaływaniach obserwuje się obszar dodatniego potencjału elektrostatycznego, czyli tak zwaną dziurę elektronową, która odnosi się do

zewnątrznego miejsca z niedoborem elektronów zaangażowanego w wiązanie, szczególnie dobrze jest to widoczne gdy jeden z atomów jest silnie elektroujemny [5]. Zgodnie z rozważeniami siła wiązania chalcogenowego zwiększa się od lżejszych do cięższych atomów chalcogenów wraz ze wzrostem polaryzowalności i zmniejszeniem elektroujemności ($O < S < Se < Te$) oraz kąta interakcji między wiązaniem chalcogenowym, a zasadą Lewisa [6]. Ze względu na lokalizację dodatniego potencjału elektrostatycznego, który znajduje się naprzeciwko grupy R części atomu chalcogenu, fragment R-Ch, w którym Ch jest elektrofilowym atomem chalcogenu, wydłuża się i liniowo zbliża do D, czyli centrum donora. Kąt wiązania R-Ch...D wynosi blisko 180° . Wiązanie chalcogenowe jest silniejsze, im krótsza jest odległość pomiędzy Ch...D [7]. Donor wiązania chalcogenowego ma charakter. Przyłączone grupy na atomie chalcogenu zapobiegają rozpuszczalności związków organicznych w wodnym lub polarnym rozpuszczalniku [8]. Z powodu krótkich promieni van der Waalsa w atomie wodoru (1.20 \AA) w porównaniu z atomem chalcogenu ($1.52, 1.80, 1.90, \text{ i } 2.06 \text{ \AA}$ odpowiednio dla O, S, Se i Te) [9] wiązania wodorowe są mniej wrażliwe na efekty steryczne, czyli oddziaływania, które wpływają na konformację i reaktywność jonów oraz cząsteczek, niż wiązania chalcogenowe, co powoduje różnicę we właściwościach chemicznych i fizycznych. Inną interesującą właściwością wiązań chalcogenowych jest ich zdolność dopasowywania się. Ich wytrzymałość i właściwości geometryczne można stosunkowo łatwo zmodyfikować dobierając odpowiednie podstawniki. Należy zauważyć, że wiązania chalcogenowe obejmują głównie chalcogeny dwuwartościowe, ale występują także z czterema lub sześcioma oddzielnymi wiązaniami kowalencyjnymi, co pozwala na tworzenie nowych rodzajów materiałów o unikalnych właściwościach.

Podobnie jak wiązania wodorowe, wiązania chalcogenowe są podzielone na kilka podstawowych typów: wiązanie chalcogenowe wspomagane ładunkiem ujemnym, wiązanie chalcogenowe wspomagane ładunkiem dodatnim, konwencjonalne wiązanie chalcogenowe i rezonansowe wiązanie chalcogenowe [10].

Ostatnio obok halogenów i chalcogenów, ze względu na zastosowanie nowoczesnych technik, takich jak NMR lub analiza dyfrakcji rentgenowskiej, zidentyfikowano jako zdolne do tworzenia dziury elektronowej elementy tetrawe (grupa 14) [11], piktogeny (grupa 15) [12] oraz aerogeny (grupa 18) [13]. Analiza danych krystalograficznych wykazała zależność kierunkową niektórych interakcji dziury elektronowej [14]. Ze względu na trudność związaną z pomiarem słabych oddziaływań w roztworze pozostaje mała możliwość badań eksperymentalnych oddziaływań wiązań chalcogenowych [15]. Ponadto, zwiększenie informacji na temat charakteru tych interakcji jest dalej utrudnione przez analizę wielu konkurencyjnych wpływów i efektów rozpuszczalnika, które są trudne do przewidzenia i mogą zaburzyć przebieg eksperymentu [16].

Dzięki wspomnianym charakterystycznym cechą zastosowanie wiązania niekowalencyjnego stało się coraz bardziej popularne we współczesnej chemii, w której

wiązanie chalkogenowe zaczęto używać jako siłę napędową w kierunku pożądanej selektywności w syntezie. Na przykład reakcja PhSNa z syn lub anti hydroksy epoksydem w tetrahydrofuranie dała mieszaninę syn-syn syn-anty laktonów w stosunku 30:70, podczas gdy pozostałych dwóch możliwych izomerycznie laktonów (anty-syn oraz anti-anty) nie zaobserwowano. Kryształiczne struktury laktonów syn-syn ujawniły dwa atrakcyjne wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania (będące wiązaniem chalkogenowym) dwuwartościowej siarki z grupą wodorotlenową i karbonylową. Te stabilizujące niekowalencyjne wiązania S \cdots O uznano za ważny element i czynnik stereochemiczny tej reakcji [17].

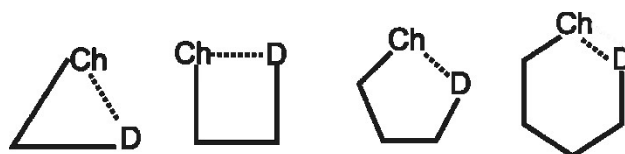
Wiązanie chalkogenowe można również stosować w katalizie, zapewniając dodatkową stabilizację produktów. Przykładem tego jest katalizator będący donorem wiązania chalkogenowego w asymetrycznym tworzeniu dihydropiranonu, który promuje asymetryczną annulację w szeregu nukleofilów, takich jak 1,3-diketony, β -ketoestry do (E, E)- α - β -nienasyconego bezwodnika z wytworzeniem estrów (po otwarciu pierścienia) lub dihydropirydiny o wysokiej wydajności i enancjoselektywności poprzez związek pośredni wspomagany wiązaniem chalkogenowym [18]. Oddziaływanie katalizatora z bezwodnikiem nienasyconym prowadzi do powstania związku pośredniego, w którym grupa karbonylowa przyjmuje konformację syn w odniesieniu do atomu izotiomocznika siarki z powodu stabilizującego wiązania chalkogenowego w utworzonym pięcioczłonowym pierścieniu [18]. Dodanie enolanu diketonu daje następny produkt pośredni, który można uzyskać przez przegrupowanie. Kolejny proces przenoszenia protonu daje enancjometrycznie wzbogacony dihydropiranon, który po otwarciu pierścienia za pomocą MeOH wytwarza produkt estrowy z wysokim nadmiarem enancjometrycznym.

Wiązanie chalkogenowe może odgrywać kluczową rolę nie tylko w syntezie i katalizie, ale także w projektowaniu materiałów. Na przykład wiązanie chalkogenowe S \cdots S zostało użyte do konstrukcji supramolekularnych nanorurek, które potrafią przyjąć inne molekuly [19]. Średnica tak zbudowanych rurek wynosi w przybliżeniu 6 Å. Rozmiar kanału można kontrolować przez jednostki takie jak -CH₂- i -C \equiv C-, jak również przez zastąpienie atomu siarki przez selen lub tellur. W związku z czym, te materiały można modyfikować i łączyć z różnymi związkami takimi jak chlorobenzen lub nitrobenzen [19].

Do niedawna większość zastosowań wiązania chalkogenowego opierało się na ciele stałym. Dopiero w ciągu ostatnich lat zainteresowanie wykorzystaniem tego wiązania w roztworze wzrosło. Ponieważ obecnie wiązanie chalkogene stało się interesującym tematem badawczym cały czas w literaturze pojawiają się nowe odkrycia ciekawych aspektów tego oddziaływania.

1. SYNTEZA

Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalcogenowe odgrywa znaczącą rolę w wielu przypadkach syntezy chemicznej, projektowaniu leków i enzymów [20]. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalcogenowe dzieli się na 1-3, 1-4, 1-5 i 1-6 z odpowiednim typem quasi-pierścienia obejmującego syntony $\text{Ch}\cdots\text{D}$ (schemat 2) [21].



Schemat 2. Quasi-pierścieniowe syntony w chalcogenach organicznych [22]

Scheme 2. Quasi-ring synthons in organochalcogens [22]

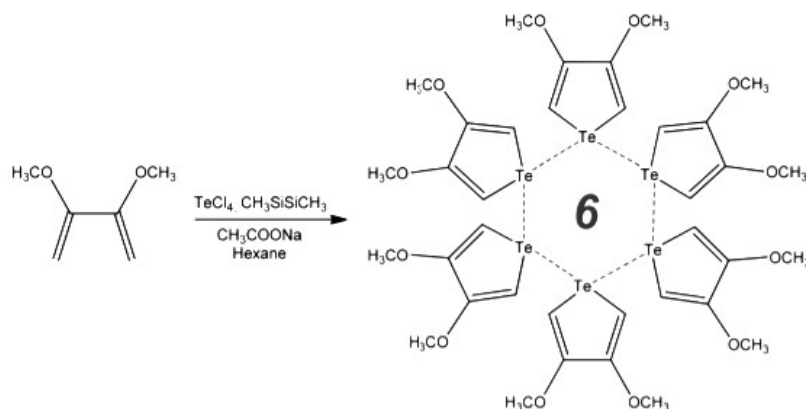
Zgodnie z oczekiwaniami w większości przypadków odległość $\text{Ch}\cdots\text{D}$ zmniejsza się z 1-3 do 1-6 pierścieni, równoległe ze wzrostem stabilności termodynamicznej odpowiedniego wiązania chalcogenowego. Ponadto energia steryczna cząsteczki, która odpowiada za jej geometrię przy minimum energii, jest wyrażana w postaci szeregu wkładów w tym mamy również wiązanie chalcogenowe [22]. Synteza chalcogenów organicznych i związków koordynacyjnych wspomagana wiązaniem chalcogenowym zostanie zademonstrowana na kilku przykładach, w których oddziaływanie $\text{Ch}\cdots\text{D}$ odgrywają rolę jako siła napędowa lub selektywny synton w przebiegu reakcji.

1.1. SYNTEZA ORGANICZNA

Chalkogeny są kluczowymi jednostkami strukturalnymi w przewodzeniu polimerów, mikroelektronicznych siłowników, czujników chemicznych, urządzeń elektrochromowych, diod elektroluminescencyjnych, nieliniowej optyki, bioaktywnych farmakoforów, produktów naturalnych, a międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania chalcogenowe mogą mieć wpływ na syntezę.

Reakcja addycji-eliminacji z zamknięciem pierścienia 2,3-dimetoksy-buta-1,3-dienu z TeCl w obecności $\text{CH}_3\text{SiSiCH}_3$ i CH_3COONa produkuje 3,4-metoksytelluopen stabilizowany przez silne międzycząsteczkowe wiązania chalcogenowe (schemat 3) [23].

Za powstanie 6-członowego pierścienia wspomaganego wiązaniem $\text{Te}\cdots\text{Te}$ w 3,4-metoksytelluropenie odpowiada metaliczny charakter telluru, który można wykorzystać do stworzenia nowego organicznego materiału elektronicznego.



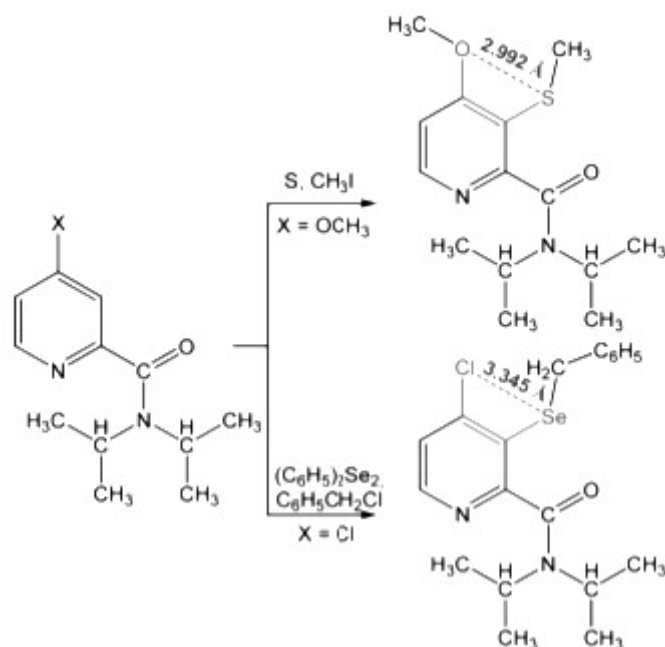
Schemat 3. Synteza 3,4-dimetoksytelluropenu i przykładowy sześcioczłonowy (6) pierścień powstały dzięki wiązaniom chalkogenowym $\text{Te}\cdots\text{Te}$ [23]

Scheme 3. Synthesis of 3,4-dimethoxytelluropene and six-membered (6) ring formed by $\text{Te}\cdots\text{Te}$ chalcogen bonds [23]

Inną ciekawostką, która opiera się na oddziaływaniu 1,5 $\text{N}\cdots\text{Se}$ zauważono w strukturze rentgenowskiej monokryształu bis{[2-(N,N-dimetyloamino)metylo]fenylo}tetraselenuku, który został otrzymany przez reakcję zachodzącą między N,N-dimetylobenzyloaminą, n-butylolitem i selenem, a następnie utlenieniu w środowisku wodnym [24]. Utworzenie dwóch pięcioczłonowych cykli z pomocą wewnątrzcząsteczkowego wiązania chalkogenowego prowadzi do wytworzenia odpowiedniego związku tetraselenu.

Wiązanie chalkogenowe 1,4 $\text{N}\cdots\text{S}$ wpływa na aktywność biologiczną i konformację heterobiaryłów, a także może inicjować reakcję w kierunku produktu docelowego [25].

Inne 1,4-($\text{S}\cdots\text{O}$) i 1,4-($\text{Se}\cdots\text{Cl}$) wiązania chalkogenowe zostały znalezione w N,N-diizopropyl-4-metoksy-3-(metylotio)pikolinamidzie i 3-(benzyloselanyl)-4-chloro-N,N-diizopropylpikolinamidzie (schemat 4) [26]. Tworzenie wiązania chalkogenowego wspomaga aktywację wiązania C-H w N,N-diizopropylpikolinamidzie z czterema podstawnikami, podczas gdy brak interakcji jest obserwowany pomiędzy siarką (lub selenem), a tlenem karbonylowym, gdy atom tlenu jest daleko od centrum siarki (lub selenu).



Schemat 4. Synteza chalcogenowych pochodnych 4-chloro i 4-metoksy-N,N-diizopropylpirydyno-2-karboksyamidu [26]

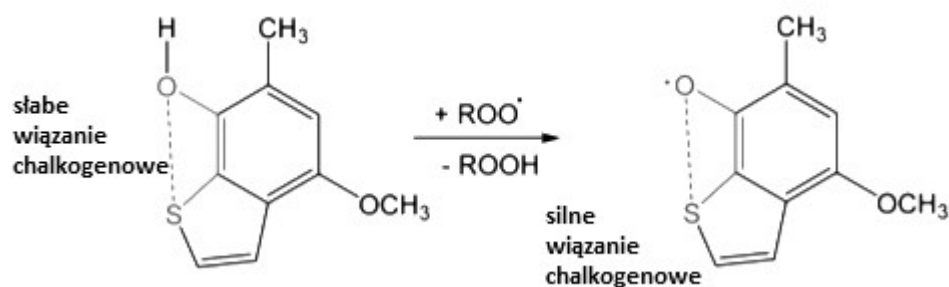
Scheme 4. Synthesis of chalcogen derivatives of 4-chloro and 4-methoxy-N, N-diisopropylpyridine-2-carboxamide [26]

Wspomagana wiązaniem chalcogenowym 1,3-dipolarna cykloaddycja N³,4-bis(4-bromofenilo)-1,2,3-tiadiazolidyno-3,5-diimina z N-(4-bromofenilo)cyjanamidem produkuje (E)-1,2-bis(4-bromo-fenilo)-1-(3-((4-bromofenyl)amino)-1,2,3-tiadiazol-5-yl) guanidynie, która zawiera synton 1,5-(S⋯N) o odległości równej 2.538 Å, co oznacza, że istnieje silne niekowalencyjne oddziaływanie między atomem N guanidyny, a akceptorowym atomem siarki pierścienia tiadiazolowego [27].

Wiązania chalcogenowe między atomami tlenu zaobserwowano w wielu związkach organicznych. Oprócz stabilizacji konkretnego produktu, wiązanie chalcogenowe może zwiększyć stabilność rodników organicznych. Zatem redukcja soli 1,2,3,5-ditiadiazolilu [NC-(CF₂)₄-CNSNS]SbF₆ z ferrocenem (FeCp₂) prowadzi do 1,2,3,5-ditiadiazolilowego rodnika NC-(CF₂)₄-CNSSN, który jest stabilizowany przez wielokrotne wiązanie chalcogenowe [28]. W rzeczywistości ten związek jest dimeryzowany w sposób trans-kwaśny z wewnątrz dimerycznymi wiązaniami chalcogenowymi S⋯N, a jednostki dimeryczne są również połączone przez oddziaływania S⋯N_{cyjano}, tworząc nieskończony łańcuch. Oba atomy

w ditiadiazolilowym pierścieniu zachowują się jak dwuśrodkowy donor wiązania węglowego w stosunku do rodnika N \cdot i atomu azotu grupy cyjanowej. Gdy temperatura wzrośnie z 305K do 335K to NC-(CF₂)₄-CNSSN \cdot wykazuje stabilność magnetyczną z towarzyszącą zmianą koloru z ciemnozielonego do ciemnobrązowego.

Inny przykład dotyczy rodników orto-chalkogenów podstawionych przez rodniki fenoksyłowe stabilizowane przez silne wiązanie chalkogenowe. Homolityczny rozpad wiązania i oderwanie atomu wodoru z grupy -OH 4-metoksy-6-metylobenzo[b]tiofen-7-olu przez rodnik nadtlenowy daje zabezpieczenie wiązania chalkogenowego rodnika 4-metoksy-6-metylobenzo[b]tio-fenoksylo-7 (schemat 5) [29].



Schemat 5. Stabilizacja rodnika 1,2,3,5-ditiadiazolilowego [29]

Scheme 5. Stabilization of the 1,2,3,5-dithiadiazolyl radical [29]

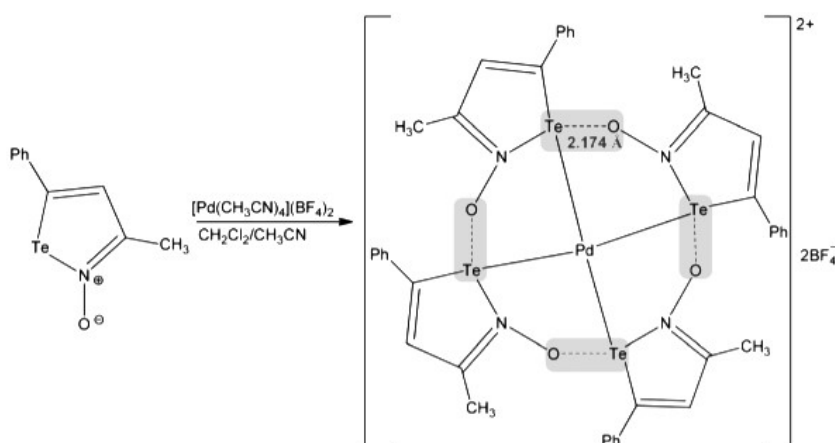
Z tego przykładu można wywnioskować, że właściwości przeciwutleniające rodników fenoksyłowych można kontrolować za pomocą wiązania chalkogenowego.

1.2. SYNTEZA NIEORGANICZNA

Wiązanie chalkogenowe analogicznie do wiązania halogenowego i wodorowego jest stosunkowo nowym rodzajem słabych oddziaływań niekowalencyjnych, które mogą być używane przez tektony, czyli cząsteczki, których interakcje są zdominowane przez określone siły przyciągania. Wykorzystują one je do kontrolowania drugorzędowej sfery koordynacyjnej jonów metali. Podobnie jak w przypadku innych oddziaływań niekowalencyjnych, wiązania chalkogenowe w związkach koordynacyjnych mogą być wewnątrzcząsteczkowe lub zewnątrzcząsteczkowe. W wewnątrzcząsteczkowych związkach koordynacyjnych związanych z chalkogenem jednostki koordynacyjne mogą pełnić funkcję donora i akceptora [30]. Zatem koordynacja metali może

zwiększyć elektrofilowość atomu chłogenu liganda, który może działać jako donor wiązania chłogogenowego. Wiązanie chłogogenowe zawierające jednostki koordynacyjne może być również przez swoje ligandy akceptorem wiązania chłogenu [30].

Wiązanie chłogogenowe może mieć udział w samoorganizacji różnych agregatów supramolekularnych, obejmujących cykliczne tetramery i heksamery, które mogą działać jako receptory np. dla tetrahydrofuranu i Pd^{2+} [31]. Na przykład autoasocjacja $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ z tetramerem N-tlenków izotelurazolu w mieszaninie $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetonitril}$ daje makrocykliczny kompleks Pd wspomagany ładunkiem ujemnym (schemat 6). W tym związku centrum metalu wykazuje kwadratową płaską geometrie koordynacyjną z odległością Pd-Te równą 2.5804 Å, podczas gdy wiązanie $\text{Te}\cdots\text{O}^-$ wynosi 2.174 Å, więc jest znacznie krótsze niż suma promieni van der Waalsa oddziałujących atomów ($2.06 + 1,52 = 3.58$ Å). Zatem każde z tych silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań chłogogenowych wspomaganych ładunkiem ujemnym zamyka pięcioczłonowy metalocykl, czyli pochodną związku karbocyklicznego, w którym metal zastąpił co najmniej jedno centrum węglowe.



Schemat 6. Synteza makrocyklicznego kompleksu Pd z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami chłogogenowymi [31]

Scheme 6. Synthesis of the macrocyclic Pd complex with intramolecular chalcogen bonds [31]

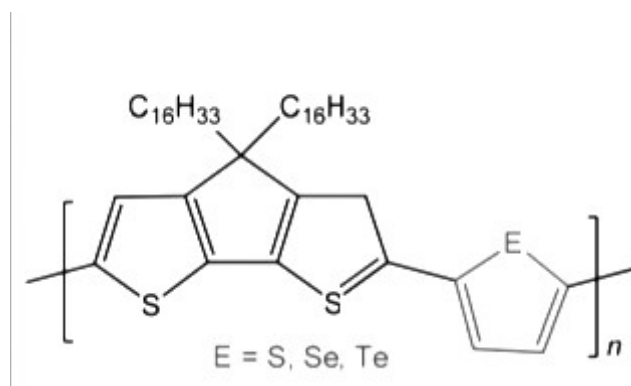
2. PROJEKTOWANIE MATERIAŁÓW

Materiały zawierające organochłogeny lub związki koordynacyjne z wiązaniami chłogogenowymi były szeroko badane ze względu na ich wyjątkowe właściwości, takie jak przewodnictwo elektryczne i ciepłne, tworzenie nanorurek,

zdolność wymiany jonowej czy zachowanie fotoelektrochemiczne. Wszystkie te właściwości zależą od charakteru elementów składowych, kierunkowości, a także od odpowiedniej wielkości pierścienia obejmującego synton $\text{Ch}\cdots\text{D}$ oraz jego płaskość. Należy zauważyć iż pierścienie zawierające $\text{Ch}\cdots\text{D}$ mogą również być zaangażowane w inne rodzaje niekowalencyjnych oddziaływań prowadzących do jakościowo lepszych materiałów [32]. Wiązanie chalkogenowe w materiałach organicznych i nieorganicznych zapewnia podstawowe zrozumienie zależności między strukturą, a właściwościami, ale również ma ogromny potencjał w wielu zastosowaniach technologicznych [19]. W związku z tym przejście na atom chalkogenu o większej podatności na polaryzację, jak na przykład selen lub tellur jest szczególnie ciekawe, ponieważ większy rozmiar atomu może wzmocnić oddziaływanie chalkogenowe w roztworze [33]. Wiele opisanych polimerów opiera się na tiofenie lub jego analogach z pierścieniem skondensowanym, podczas gdy polimer sprzężony z selenofenem może wykazywać lepszą wydajność w organicznych tranzystorach polowych, zachowując przy tym identyczny szkielet polimerowy [34].

Zmienność podstawnika i strony akceptującej wiązanie chalkogenowe w jednostce monomerycznej może również znacząco wpływać na właściwości transportu ładunku dla tych materiałów. Tak więc zastosowanie seleno-fenowych przekładek w polimerze poli(2,7-karbozol-alt-diselenienylobenzotiadiazolu) doprowadziło do zwiększenia krystaliczności i wyższej sprawności energetycznej w porównaniu z analogicznym urządzeniem tio-fenowym dzięki wiązaniu chalkogenowemu $\text{Se}\cdots\text{Se}$ [35]. W polimerach przewodzących, obecność telluru prowadzi do mniejszej odległości pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO, przesuniętej ku czerwieni absorpcji optycznej oraz większej polaryzowalności i przenikalności elektrycznej.

Odmiana monomerów (tiofenu, selenofenu i tellurofenu) w polimerze cyklopentaditiofenu (schemat 7) zapewnia absorpcję przesuniętą ku czerwieni ze zwężeniem pasma wzbronionego. Jednocześnie polimer ma tendencję do łączenia się mniejszych cząstek w większe w roztworze dzięki silnemu wiązaniu chalkogenowemu $\text{Te}\cdots\text{Te}$. Intensywność pików absorpcji zależy od siły oddziaływań chalkogen-chalkogen. Polimer z monomerem tellurenu wykazuje najbardziej intensywne absorpcję wzbudzaną agregacją [36].



Schemat 7. Polimer cyklopentaditiofenu [36]

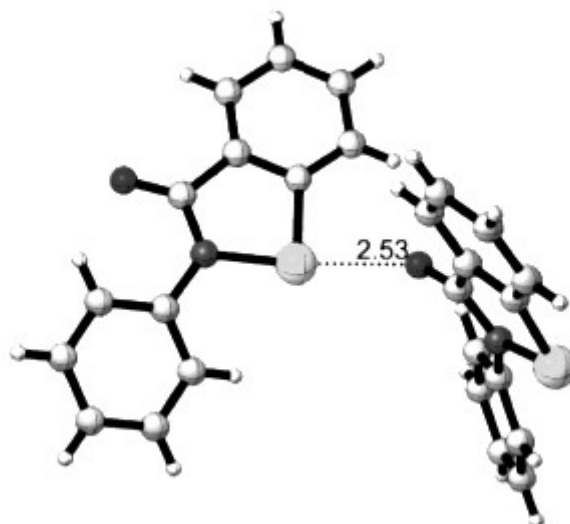
Scheme 7. Cyclopentadithiophene polymer [36]

Wiązanie chalcogenowe może sterować układem cząsteczek w stanie stałym co jest kluczową informacją podczas projektowania materiałów o pożądanych właściwościach. Mimo, że wiązanie halogenowe i wodorowe w projektowaniu nowych materiałów jest szeroko używane to wiązanie chalcogenowe wykorzystywane jest nadal w ograniczonym stopniu.

2.1. INŻYNIERIA KRYSZTAŁÓW

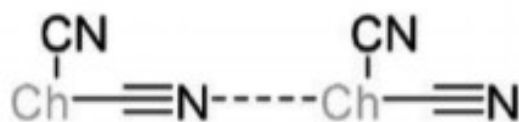
Wiele przykładów wiązania chalcogenowego można znaleźć w strukturach krystalicznych nie tylko w budowie prostych cząsteczek organicznych, ale również postuluje się, że wiązania chalcogenowe występują w przyrodzie, ponieważ dwa niezbędne aminokwasy takie jak cysteina i metionina zawierają atom siarki.

Często wiązanie chalcogenowe powstaje w wyniku zastosowania układu heterocyklicznego, który zapewnia wystarczającą polaryzację wbudowanego atomu chalcogenu. Jednym z najbardziej znanych przykładów takich cząsteczek jest Ebselen (schemat 8). W jego strukturze krystalicznej, można zaobserwować krótkie międzycząsteczkowe wiązania Se-O (2.522 Å i 2.533 Å dla różnych polimerów), co może mieć duży wpływ dla jego aktywności biologicznej [37].



Schemat 8. Struktura krystaliczna Ebselenu [38]
 Scheme 8. Crystal structure of Ebselen [38]

Seleno- i tiocyjaniany również stanowią solidne, samokomplementujące się syntony, które korzystają z podstawnika cyjanowego silnie odciągającego elektrony. Ze względu na liniowość tego związku (schemat 9), zalecane jest tworzenie długich łańcuchów z krótkimi wiązaniami [39].

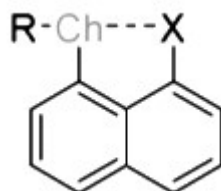


Schemat 9. Liniowe połączenie chalkogenodicyjanidów [39]
 Scheme 9. Linear combination of chalcogenodicyanides [39]

Kiedy wiązania chalkogenowe są tworzone między dwoma różnymi rodzajami cząsteczek to bardzo ważną i najpowszechniejszą zasadą budowy związków supramolekularnych jest intramolekularne oddziaływanie między donorami wiązania chalkogenowego, a atomami azotu, będącymi zasadami Lewisa [40].

Naftaleny, które w swojej budowie mają podstawniki przy pierwszym oraz ósmym atomie węgla, przy czym drugim podstawnikiem jest często halogen, również posiadają wiązanie chalkogenowe (schemat 10). Poprzez niekowalencyjne

oddziaływanie, potencjalne odpychanie między dwoma podstawnikami jest obniżone, a cząsteczka jest stabilizowana [41].



Schemat 10. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalkogenowe 1-chalkogeno-8-halogeno-naftalenie [41]
Scheme 10. Intramolecular chalcogen bond in 1-chalcogen-8-halo-naphthalene [41]

Najbardziej obszernym badaniem dotyczącym wiązania chalkogenowego w ciele stałym jest badanie budowy nanostruktur wykonane przez Rolfa Gleitera [4,19]. Dzięki syntezie i krystalizacji szeregu cyklicznych chalkogenidów zawierających łączniki alkilowe lub poliacetylenowe można było wytworzyć różne nanostruktury rurowe. Jedną z głównych sił napędowych ich powstawania są krótkie wiązania chalkogen-chalkogen między makrocyklami. W ten sposób uzyskuje się porowate materiały, które są zdolne do łączenia organicznych cząsteczek.

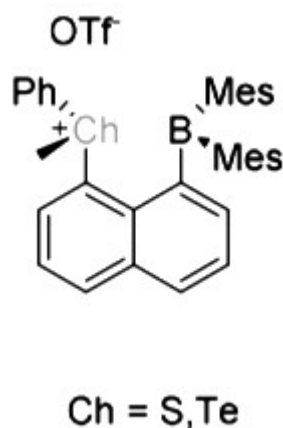
Tworzenie wiązań chalkogenowych nie tylko odgrywa kluczową rolę w zastosowaniach w nanoskali, ale pomaga określić właściwości ciał stałych.

2.2. WIĄZANIE ANIONÓW ZA POMOCĄ WIĄZAŃ CHALKOGENOWYCH

Aniony są to związki Lewisa bardziej o charakterze zasadowym niż obojętnym, więc ich kompleksy z donorami wiązania chalkogenowego będą silniejsze w roztworze. Podobnie jak w przypadku wiązania halogenowego, jednym z ważniejszych zastosowań wiązania chalkogenowego w roztworze jest rozpoznanie i wiązanie anionów.

Powszechnie wiadomo, że niekowalencyjne interakcje są odpowiedzialne za wskazywanie wielu organicznych, nieorganicznych i biologicznych ważnych cząsteczek. Aby wytworzyć sztuczny receptor selektywny względem określonego analitu, receptor powinien zawierać różnorodne syntony, zorganizowane tak, aby pasowały do wielkości i kształtu analitu. Podobnie jak w przypadku wiązania halogenowego [42], stosunkowo silne i kierunkowe wiązanie chalkogenowe można również stosować do selektywnego rozpoznawania, jednak dane dotyczące wiązania chalkogenu w roztworze są jeszcze mało poznane.

Pierwszy przykład zastosowania wiązania chalkogenowego do rozpoznawania anionów został opisany w 2010 roku przez Gabbai [43]. W przypadku dwukleszczowego 1,8-borowo-tellurono-naftalenu (schemat 11) można było zmierzyć stałą wiązania 750 M^{-1} do fluoru za pomocą spektroskopii UV w metanolu [43]. To wiązanie okazało się bardzo selektywne, ponieważ w widmie absorpcji nie było żadnych zmian podczas działania anionów na naftalen. Dodatkowo, poprzez analizę struktury krystalicznej kompleksu fluorkowego można było wykryć silne i kierunkowe wiązanie chalkogenowe. Chociaż analog sulfoniowy wykazywał podobne wiązanie chalkogenowe w monokryształach, to nie można było wykryć wiązania z fluorem za pomocą spektroskopii UV, co oznacza, że tylko silniejszy donor wiązania tworzy wystarczająco stabilne addukty w roztworze.



Schemat 11. Chalkogenowe receptory anionowe wiążące, Gabbai 2010 [43]

Scheme 11. Chalcogen binding receptors, Gabbai 2010 [43]

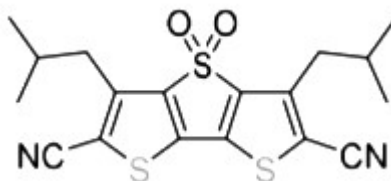
Kilka lat później Taylor opisał pierwszy przykład neutralnego donora wiązania chalkogenowego wiążącego aniony [44]. Stosując monokleszczową pochodną benzotelluradiazolu w THF można było otrzymać stałą asocjacji $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ dla NBu_4Cl , a nawet zmierzono stałą wiązania z obojętnym substratem chinuklidyną. Asocjacja pochodnej 2,1,3-benzotellurodizolu z chinuklidyną była dalej badana w szeregu różnych rozpuszczalników, co skutkowało jedynie niewielkimi odchyleniami stałych wiązania. Można było przez to założyć, że wiązanie chalkogenowe jest mniej podatne na działanie rozpuszczalnika niż wiązanie wodorowe. Następnie Taylor opracował również donory wiązania chalkogenowego na bazie tellurofenu, tym razem z wariantem dwukleszczowym (schemat 12) [45].



Schemat 12. Chalkogenowe receptory anionowe wiążące Taylora [45]

Scheme 12. Anionic binding chalcogen receptors by Taylor [45]

Grupa Matile'a wykorzystala donory wiązań chalkogenowych na podstawie DTT (ditiotreitola) w kontekście transportu anionów (schemat 13) [46]. Aktywność tych kwasów Lewisa oceniano za pomocą HPTS (8-hydrokso-1,3,6-pyrenetrisulfonian). W ten sposób można wykazać bezpośrednią korelację między siłą wiązania anionów w roztworze, a przydatnością jako wydajnych transporterów anionów, zaznaczając, że DTT z dwoma grupami cyjanowymi jest najbardziej wydajny.



Schemat 13. Transportery anionów Matile'a [46]

Scheme 13. Matile's anion transporters [46]

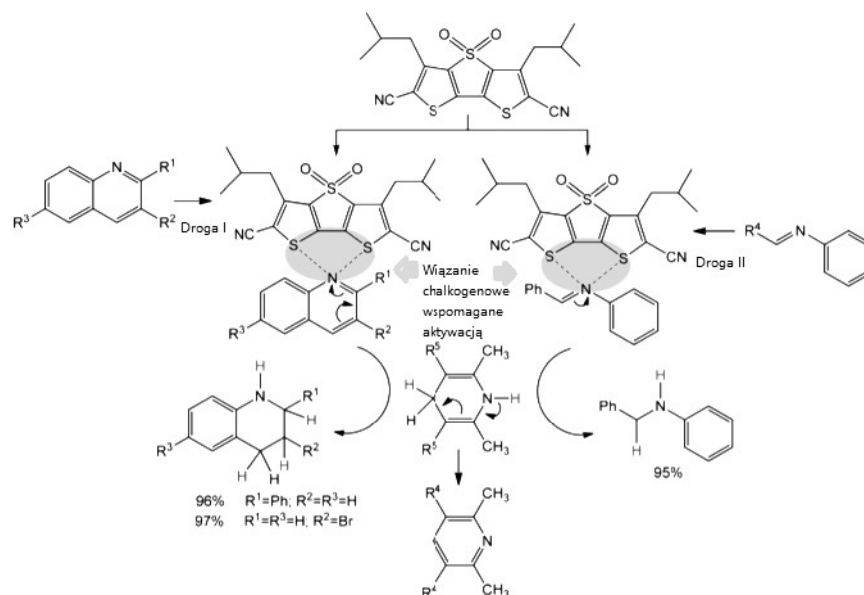
3. KATALIZA

Oddziaływania niekowalencyjne odgrywają ważną rolę w wielu cyklach katalitycznych, umożliwiają one m.in. dodatkową stabilizację poszczególnych produktów pośrednich, a tym samym zapewniając wysoką selektywność w przypadku katalizy asymetrycznej, czyli reakcji chemicznej stosowanej do wytwarzania związków optycznie aktywnych [47]. Stabilizacja półproduktu zależy od rodzaju niekowalencyjnych oddziaływań i warunków reakcji. Indywidualne interakcje są stosunkowo słabe, to ich zaplanowane działanie może stanowić bardzo dobre narzędzie do osiągnięcia dużej wydajności i kontrolowania selektywności.

Dobrze została poznana rola oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak wiązania wodorowe i halogenowe w katalizie. Biorąc pod uwagę podobieństwa między tymi słabymi wiązaniami, a wiązaniem chalkogenowym, należy również rozpatrzyć wiązanie chalkogenowe jako ważne narzędzie w katalizie. Jego wyższa kierunkowość może pozwolić na osiągnięcie wyższej selektywności. Ciekawych

wyników katalitycznych można oczekiwać, gdy katalizę przeprowadza się w ośrodkach niepolarnych, kiedy hydrofobowy charakter wiązania chalkogenowego odgrywa znaczącą rolę [48].

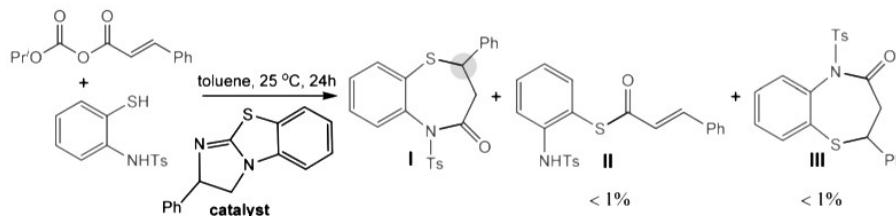
Wiązanie chalkogenowe przyspiesza też uwodornianie chinolonów i iminy, gdy dityeno[3,2-b;2',3'-d]tiofen lub jego diimidy są stosowane jako katalizatory donorowe wiązania chalkogenu (schemat 14) [48]. Dwa wiązania chalkogenowe specyficznym połączony (jako „szczytce”) ułatwiają interakcje podłoże-katalizator. Zgodnie z mechanizmem, półprodukt jest stabilizowany wiązaniami chalkogenowymi prowadzącymi do pięcioczłonowego pierścienia, który inicjuje uwodornienie wiązania C=N w chinolinach i iminach.



Schemat 14. Uwodornienie chinolin (Droga I) i imin (Droga II) wspomaganie wiązaniem chalkogenowym [48]

Scheme 14. Hydrogenation of quinolines (Route I) and imines (Route II) supported by chalcogen bonds [48]

Chiralny katalizator izotiomocznikowy, (R)- lub (S)-2-fenyl-2,3-dihydrobenzo [d]imidazo [2,1-b] tiazol jest skutecznie przekształcany w wiązanie chalkogenowe wzmocnione β -nienasyconym związkiem pośrednim acyloamoniowym poprzez jego reakcję z α,β -bezwodnikiem nienasyconym, który ulega dwóm atakom nukleofilowym przez 2-aminotifenole wytwarzające 1,5-benzotiazepiny (produkt I) i w znikomej ilości produkty uboczne (produkt II i III) (schemat 15).

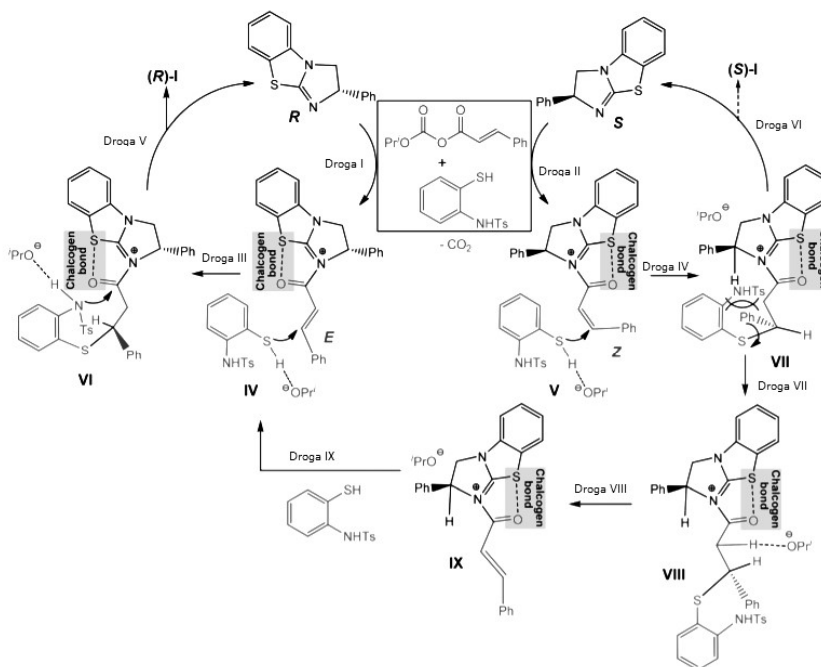


Schemat 15. Synteza 1,5-benzotiazepiny [49]

Scheme 15. Synthesis of 1,5-benzothiazepine [49]

Wiązanie chalcogenowe ma wpływ na stabilizację produktów w reakcji (R)- lub (S)-2-fenyl-2,3-dihydrobenzo [d]imidazo [2,1-b] tiazolu z mieszaniną E- lub Z-izomerów α,β -nienasyconych bezwodników i 2-aminotiofenoli przechodzących przez tworzenie acyloamoniowych półproduktów IV i V, stabilizowanych przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalcogenowe S \cdots O, z uwolnieniem PrO $^-$ i CO $_2$, gdzie pierwszy związek zachowuje się jak akceptor wiązania wodorowego w stosunku do ugrupowania S-H 2-aminotiofenolu (droga I i II) (Schemat 16). Następnie nukleofilowy atak atomu siarki 2-aminotiofenolu na atom węgla olefiny prowadzi do związków pośrednich VI i VII. Kolejnym krokiem jest cyklizacja z utworzeniem związku I (Schemat 15). Ze względu na niestabilną konformację, związek pośredni VII przekształca się w VIII, niosąc ze sobą bardziej stabilną konformację, a 2-aminotiofenol zostaje eliminowany, tworząc związek pośredni IX, który ponownie dostarcza R-1,5-benzotiazepine poprzez związki pośrednie IV i VI. We wszystkich proponowanych związkach pośrednich wiązanie chalcogenowe zwiększa elektrofilowy charakter olefinowego atomu węgla w kierunku nukleofilowego ataku atomu siarki 2-aminotiofenolu, przy czym enancjoselektywność tej reakcji jest kierowana przez różnicę szybkości cyklizacji między związkami pośrednimi VI i VII.

Z powyższych przykładów można wywnioskować, że kierunkowość i wszechstronność wiązania chalcogenowego oferuje kilka możliwości tworzenia i stabilizacji różnych typów półproduktów w cyklach katalitycznych. Wspólne działanie wiązania chalcogenowego z innymi typami oddziaływań niekwalencyjnych może dodatkowo ułatwić pożądaną reakcję, podczas gdy określona orientacja może zwiększyć selektywność.



Schemat 16. Proponowany mechanizm syntezy 1,5-bentiazepiny [49]

Scheme 16. Proposed mechanism of 1,5-benzothiazepine synthesis [49]

Z powyższych przykładów można wywnioskować, że kierunkowość i wszechstronność wiązania chalkogenowego oferuje kilka możliwości tworzenia i stabilizacji różnych typów półproduktów w cyklach katalitycznych. Wspólne działanie wiązania chalkogenowego z innymi typami oddziaływań niekwalencyjnych może dodatkowo ułatwić pożądaną reakcję, podczas gdy określona orientacja może zwiększyć selektywność.

UWAGI KOŃCOWE

Niekowalencyjna kwasowość Lewisa związków organoselenowych jest znana od końca lat 70. XX wieku, jednak nazwa wiązanie chalkogenowe funkcjonuje dopiero od ostatnich dwóch dekad. W porównaniu z dobrze znanym wiązaniem wodorowym i halogenowym, wiązanie chalkogenowe zostało zbadane w mniejszym stopniu. Właściwości wiązania chalkogenowego, takie jak kierunkowość, hydrofobowość i rozmiar atomu donora, można wykorzystać w syntezach podobnie jak wiązania halogenowe, jednak chalkogeny zapewniają większe możliwości. Między centrami siarki, selenu i telluru wiązania chalkogenowe sprzyjają tworzeniu się struktur przypominających nanorurki w stanie stałym [19]. Ponadto wiązanie chalkogenowe może kierować asymetrycznymi reakcjami organicznymi, stabilizować rodniki

organiczne i izomery termodynamiczne. W katalizie te wiązania mogą determinować kierunek reakcji [48]. Połączenie wiązania chalkogenowego z innym typem oddziaływań niekowalencyjnych jest wykorzystywane w chemii materiałów i inżynierii kryształów. Różne monokleszczowe, dwukleszczowe obojętne lub kationowe donory wiązań chalkogenowych są stosowane w rozpoznawaniu [45] i transporcie anionów [50], a także w syntezie organicznej.

Wiązanie chalkogenowe zostało zaobserwowane głównie w substancjach stałych, ale kilka badań wykazało jego rolę w roztworze, co ma duże znaczenie na zastosowanie tego wiązania w chemii analitycznej i medycynie. W roztworze wiązanie chalkogenowe uzupełnia wiązanie halogenowe, tworząc bardzo dobrą alternatywę dla wiązania wodorowego [51]. W układach biologicznych wiązania chalkogenowe są często wykorzystywane m.in. w projektowaniu sztucznych leków [52], głównie w interakcji S \cdots O. Dotychczas nie zostały wykorzystane wszystkie unikalne cechy wiązania chalkogenowego, przez co bardzo możliwe jest to, że wiązanie chalkogenowe może dać wiele innych możliwości i zastosowań.

PODZIĘKOWANIA

Niniejszą pracę dedykujemy Profesorowi Zdzisławowi Latajce, niedoścignionemu ideałowi człowieka i naukowca z okazji Jego urodzin.

Dziękujemy Profesorowi za te wszystkie lata poświęcone nam wszystkim, dziękujemy za wyrozumiałość, za cierpliwość, za rozbudzenie w nas ciekawości świata oraz za traktowanie nas niczym swoich dzieci. Dziękujemy bardzo.

(A.B.) Serdecznie dziękuję moim rodzicom oraz chłopakowi za wspieranie mnie podczas pisania pracy i zrozumienie w trudnych momentach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand* (On the continuity of the gaseous and liquid state), Ph.D. Dissertation, University of Leiden, 1873.
- [2] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int J. Quantum Chem.*, **2008**, 108, 2770.
- [3] S. Benz, A.I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 5408; *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 5506.
- [4] C. Bleiholder, D.B. Werz, H. Koppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2666.
- [5] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 1033.
- [6] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
- [7] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [8] A. Karshikoff, *Non-covalent Interactions in Proteins*, Imperial College Press, Singapore, 2006.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- [10] W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 8132.
- [11] A. Bauza, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12317.
- [12] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, 107, 2286.

- [13] A. Bauza, A. Frontera, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 7340.
- [14] A. Bauza, D. Quinero, P.M. Deya, A. Frontera, *CrystEngComm*, 2013, 15, 3137.
- [15] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
- [16] I.K. Mati, C. Adam, S. L. Cockroft, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 3965.
- [17] F.V. Gonzalez, A. Jain, S. Rodriguez, J.A. Saez, C. Vicent, G. Peris, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 5888.
- [18] E.R.T. Robinson, C. Fallan, C. Simal, A.M.Z. Slawin, A.D. Smith, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2193.
- [19] D.B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10638.
- [20] K.A. Mazzio, C.K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 44, 78.
- [21] T. Chivers, R.S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1725.
- [22] B.R. Beno, K.S. Yeung, M.D. Bartberger, L.D. Pennington, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 44, 1725.
- [23] A. Patra, Y.H. Wijsboom, G. Leitus, M. Bendikov, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1487.
- [24] E.M. Takaluoma, T.T. Takaluoma, R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, 641, 772.
- [25] D. Tilly, F. Chevallier, F. Mongin, *Synthesis*, **2016**, 48, 184.
- [26] J.S. Dhau, R. Dhir, A. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2406.
- [27] K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 723.
- [28] K.V. Shuvaev, A. Decken, F. Grein, T.S. M. Abedin, L.K. Thompson, *Dalton Trans.*, **2008**, 37, 4029.
- [29] S. Menochetti, R. Amorati, V. Meoni, L. Tofani, G. Caminati, C. Vigilani, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 5464.
- [30] K.T. Mahmudow, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 354, 54.
- [31] P.C. Ho, P. Szydłowski, J. Sinclair, P.J.W. Elder, C. Gendy, L.M. Lee, J.F. Britten, D.R. Morim, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 14129.
- [32] E.I. Carrera, D.S. Seferos, *Macromolecules*, **2015**, 48, 297.
- [33] M. Al-Hashimi, Y. Han, J. Smith, H.S. Bazzi, S.E. Watkins, M. Heeney, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 1093.
- [34] J.S. Ha, K.H. Kim, D.H. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10364.
- [35] B. Kim, H.R. Yeom, M.H. Yun, J.Y. Kim, *Macromolecules*, **2012**, 45, 8658.
- [36] M. Planells, B.C. Schroeder, I. McCulloch, *Macromolecules*, **2014**, 47, 5889.
- [37] S.P. Thomas, K. Satheshkumar, G. Mugesh, T.N.G. Row, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 6793.
- [38] L. Dupont, O. Dideberg, P. Jacquemin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1990**, 46, 484.
- [39] J. George, V.L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 3193.
- [40] N. Biot, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 5439.
- [41] S.M. Aucott, H.L. Milton, S.D. Robertson, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Heteroat. Chem.* **2004**, 15, 530.
- [42] L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 7188.
- [43] H.Y. Zhao, F.P. Gabbai, *Nat. Chem*, **2010**, 2, 984.
- [44] G.E. Garrett, G.L. Gibson, R.N. Straus, D.S. Seferos, M.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 4126.
- [45] G.E. Garrett, E.I. Carrera, D.S. Seferos, M.S. Taylor, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 9881.
- [46] S. Benz, M. Macchione, Q. Verole, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9093.
- [47] S.R. Smith, J. Douglas, H. Prevet, P. Shapland, A.M.Z. Slawin, A.D. Smith, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 1626.

- [48] S. Benz, J. Lopez-Andarias, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 812.
- [49] Y. Fukata, K. Asano, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5320.
- [50] S. Benz, M. Macchione, Q. Verolet, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9093.
- [51] G. Terraneo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 1439.
- [52] B.R. Beno, K.S. Yeung, M.D. Bartberger, L.D. Pennington, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, 4383.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 września 2020 r.