

硫键：从概念形成到实际应用

蒋志武 袁振东 王菲菲*

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘要 早期含硫键物质的合成和硫键结构的发现为硫键概念形成奠定了基础。20 世纪 90 年代以来,对硫族原子亲电性和亲核性的探索使人们对硫键的本质有了深刻的认识,促使了硫键概念的形成。此后,化学家分别于 2002 年和 2010 年开发了硫键超分子自组装和阴离子识别功能,并开始重视硫键在固体和溶液中的应用。随着对新型分子间作用力关注度的提高,硫键会越来越受到人们的重视,其应用也会有更广阔的前景。

关键词 硫键 硫键的应用 σ -空穴 次级键 分子间作用力

The Chalcogen Bond: From Concept Formation to Practical Application

Jiang Zhiwu, Yuan Zhendong, Wang Feifei*

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, 453007)

Abstract The early synthesis of chalcogen bond containing material and the discovery of the structure of chalcogen bond lay the foundation for the formation of the concept of chalcogen bond. Since the 1990s, the exploration of the electrophilic and nucleophilic properties of chalcogen atoms has led to a profound understanding of the nature of chalcogen bond, which has contributed to the formation of the concept of chalcogen bond. Since chemists developed supramolecular self-assembly and anion recognition functions of chalcogen bond in 2002 and 2010 respectively, people began to pay attention to the application of chalcogen bond in solids and solutions. As people pay more attention to the new intermolecular forces, chalcogen bond will be paid more and more attention and its application will have a broader prospect.

Keywords Chalcogen bond, Application of chalcogen bond, σ -hole, Secondary bonding, Intermolecular forces

硫键(chalcogen bond)是一种新的分子间作用力,是指分子实体中,硫族原子的亲电区域,与同一或另一分子实体中的亲核区域之间存在净吸引相互作用^[1]。与含有一个 σ -空穴的卤键不同^[2],常见的硫键是二价硫族原子与亲核试剂组成的,能够形成两个 σ -空穴^[3]。分子间作用力是 21 世纪化学研究的热点,而硫键作为一种新型分子间作用力,近年来也受到更多的关注。除了硫键理论^[4]和性质^[5]的研究外,硫键在超分子自组装^[6]、阴离子识别^[7]和运输^[8]、有机催化^[9]等领域也有一定的应用。

迄今为止,已有一些文献对硫键概念形成与应用进行介绍。如“*The Chalcogen Bond in Crystalline Solids: A World Parallel to Halogen Bond*”^[10]一文对

早期含硫键物质的发现进行了简介,“*Not Only Hydrogen Bonds: Other Noncovalent Interactions*”^[11]一文介绍了包括硫键在内的新型分子间作用力,“*Chalcogen-bond driven molecular recognition at work*”^[12]和“*Chalcogen Bonding: An Overview*”^[13]对硫键应用进行综述。然而,硫键的概念是如何形成的?化学家是如何开发应用硫键的?关于硫键有哪些新的进展?这些问题尚需深入分析。为此,本文拟通过梳理有关硫键的研究成果,以考证硫键从概念提出到实际应用的发展历程。

1 含硫键物质的发现及其结构的初探：硫键概念形成的前奏

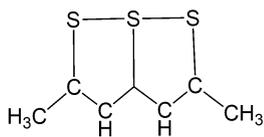
1843 年,德国化学家 August Wilhelm von

* 联系人,王菲菲 E-mail: wffmy@163.com

Hofmann 在研究苯胺的性质时,发现苯胺能够与二氧化硫形成加合物^[14],这是最早有关含硫键物质合成的记载^[10]。1889 年,德国化学家 Oscar Heinrich Daniel Hinsberg 合成了硫键给体 2,1,3 苯并硒二唑^[15]和 2,1,3 苯并噻二唑^[16]。1925 年,德国化学家 Fritz Arndt 用二乙酰基丙酮和五硫化二磷合成了硫代并噻吩^[17]。早期硫键物质和硫键给体的合成为硫键概念的形成与应用奠定了物质基础。

20 世纪中期,卤键的研究一定程度上促进了硫键研究的发展。1950 年,美国化学家 Robert Sanderson Mulliken 提出了电荷转移理论来解释卤键:卤原子作为电子受体与作为电子给体的物质形成电荷转移配合物或复合物^[18]。之后,包括硫键在内的配合物体系都是用电荷转移理论来进行解释的。1951 年,美国化学家 Lawrence Joseph Andrew 首次用电荷转移理论来解释硫键,认为二氧化硫溶于苯在紫外光谱区域有额外的吸收峰,是因为二氧化硫与苯形成了 1:1 的配合物,类似卤素与有机溶剂所形成的配合物^[19]。

1954 年,挪威化学家 Odd Hassel 首次使用 X 射线衍射法测定了卤键的结构^[20]。此后,化学家更加重视对晶体的立体结构的测定。X 射线、中子衍射法等方法也促进了硫键结构特征的发现,化学家首先通过晶体结构的测定发现了硫键的长度特征。1958 年,意大利化学家 Stefano Bezzi 等对硫代并噻吩的晶体结构进行测定,发现硫代并噻吩(图式 1)中硫原子都在一条直线上,原子等距的距离为 2.36Å,比正常的 S—S 共价键距离 2.04Å 要大得多^[21]。

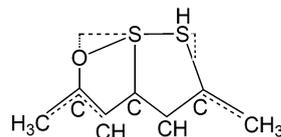


图式 1 硫代并噻吩中硫原子距离^[21]

Scheme 1 Sulfur atom spacing in thiophiophene^[21]

1961 年,Stefano Bezzi 等对 2,5-二甲基二硫代并咪唑的晶体结构进行测定,发现硫与氧的距离为 2.41Å,介于正常的硫氧共价键与范德华距离之间(图式 2)^[22]。

在 Odd Hassel 发现卤键结构之前,科学家就已经开始用 X 射线衍射法测定含硫键物质的晶体结构了。1937 年,美国化学家 James Douglas



图式 2 2,5-二甲基二硫代并咪唑中硫氧原子距离^[22]

Scheme 2 2,5-dimethyl-dithio-furophthene sulfur oxygen atomic distance^[22]

McCullough 发现在二氧化硒晶体中,不同分子间硒和氧的距离可以分为两类:其中一类分子硒和氧距离为 1.78Å 左右;另一类分子硒和氧的距离为 2.72Å 左右^[23]。1940 年,日本化学家 Teruyo Ito 和 Hideo Sawada 在研究二氧化碲的晶体结构时也发现了二氧化碲中也有不同的分子间距^[24]。遗憾的是,这些化学家并未将硫键长度与共价键距和范德华距离进行比较。在之后英国化学家 Nathaniel W Alcock 等的文献综述中,提出了这些晶体中均具有硫键的特征^[25]。

虽然卤键的发展推动了人们对硫键的认识,但化学家对电荷转移复合物以及晶体结构的测定主要集中在卤键上。20 世纪 60 年代以后,对硫键晶体结构的研究才开始增多。其中,Nathaniel W Alcock 和美国化学家 Henry Bent 对硫键进行了详尽的描述,并用供体-受体相互作用(donor-acceptor interactions)、次级键(secondary bonding)等术语表示硫键^[25,26]。印度化学家 Rajagopal Parthasarathy 等提出硫键的立体模型对硫键的发展至关重要^[27]。尽管还未出现“硫键”这个术语来描述硫键,但此时的科学家已经意识到硫键类似于卤键、氢键。

1968 年,Henry Bent 发表了一篇关于电荷转移配合物的重要综述,除了回顾早期电荷转移配合物的研究外,还提出:除了氢键外,晶体中还有许多其他的分子间作用力,这些作用力的长度和强度介于范德华距离和共价键之间。在供体-受体相互作用中,除了卤素能够作为电子受体外,第 V 族和第 VI 族的元素也作为电子受体形成电荷转移配合物^[26]。

1972 年,Nathaniel W Alcock 提出了次级键的概念:在非金属晶体中,许多晶体的分子间距离在共价键和范德华距离之间,这是定向分子间作用力的结果,这些作用力被称为次级键。次级键用 Y-A...X 表示,Y-A 是正常的共价键,A...X 是指短于范德华距离的作用力,卤素和硫族元素等形成的电荷转移配合物都属于次级键^[25]。次级键

这个术语至今仍被使用,次级键可以用来表示氢键、卤键、硫键等分子间距离介于共价键距和范德华距离之间的作用力^[28]。

1977年,Rajagopal Parthasarathy等在重新研究了69种已发表的含有二价硫的有机、无机和有机金属化合物的晶体结构之后,首次提出了硫键的立体结构模型。对于二价硫晶体 $Y-S-Z$ (Y,Z 通过共价键的方式与硫原子结合,且 Y,Z 都不为氢原子)来说,亲电试剂和亲核试剂从不同的方向进攻硫原子:亲电试剂在垂直 $Y-S-Z$ 平面的方向上与硫原子结合,偏离垂直方向的角度一般在 20° 范围内,为类型 I;而亲核试剂在 $Y-S$ 或 $S-Z$ 共价键的延伸方向进攻硫原子,为类型 II;类型 I 是范德华力,类型 II 是硫键的立体构型(图 1)^[27]。

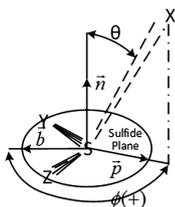


图 1 亲电试剂(垂直平面)和亲核试剂(同平面)进攻硫原子^[27]

Fig. 1 The electrophile (vertical plane) and the nucleophile (same plane) attack the sulfur atom^[27]

1981年,Rajagopal Parthasarathy等将硫键的立体构型扩展到 $Y_i-S_i-Z_i$ 和 $Y_j-S_j-Z_j$ 相互作用体系, $Y_i-S_i-Z_i$ 和 $Y_j-S_j-Z_j$ 相互作用体系与他们之前所提出的立体构型类似,表明硫原子自身也能作为亲电试剂和亲核试剂相互作用(图 2)^[29]。1987年,Rajagopal Parthasarathy对二价硫为中心的亲电和亲核试剂相互作用体系的研究发现,二价硫也能形成和二价硫类似的立体构型^[30]。

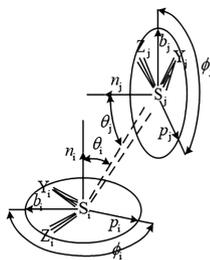


图 2 硫原子之间相互作用的方向^[29]

Fig. 2 The direction of the interaction between sulfur atoms^[29]

早期含硫键体系和硫键给体的合成为人们认识硫键提供了物质基础,尽管卤键的研究在一定

程度上促进了硫键的发展,但很少有对硫键进行专门研究,20世纪60年代后人们才更加关注硫键结构。尽管还未出现“硫键”这个术语,这些研究成果为硫键概念的形成奠定了基础。

2 硫键本质的揭示与 σ -空穴理论的提出:硫键概念的形成

20世纪90年代以来,化学家更加深入地认识了硫键、卤键等分子间作用力的本质。尤其是2007年,美国化学家Peter Politzer等提出了 σ -空穴理论模型^[31]。主要有两方面的因素促使人们对分子间作用力的深入研究:一方面卤素、硫族原子同时具有亲电性和亲核性,与亲电试剂和亲核试剂形成特定的立体构型,化学家尝试通过理论和实验对其进行解释;另一方面,随着卤键和硫键在超分子化学等领域得以应用,这些分子间作用力也得到更多的关注。随着对硫键本质的深入认识,“硫键”这个术语开始出现,硫键的概念得以形成和发展^[32]。

1977年,Rajagopal Parthasarathy^[27]提出硫键的立体构型时,发现亲电试剂和亲核试剂从不同的方向进攻硫原子。1992年,美国化学家Barry Goldstein在研究抗肿瘤药物噻唑和硒唑核苷时,发现噻唑和硒唑核苷中的硫原子和硒原子能与咪唑中的氧原子相互吸引,硫氧与硒氧之间的距离均介于共价键长与范德华距离之间。Barry Goldstein使用从头算算法对硫氧、硒氧相互作用体系中的表面静电势进行计算,结果表明硫原子和硒原子带有正电荷,氧原子带有负电荷,将硫、硒与氧的相互吸引解释为静电吸引^[33]。

2006年,德国化学家Rolf Gleiter等研究了硫键和氢键的竞争,在中心原子(O、S、Se、Te)较重的聚集体中,分子间作用力是以硫键为主;诱导、色散、静电吸引等因素都可以对硫键强度造成一定的影响,在不同的硫键体系中主导因素是不同的^[34]。

2007年,Peter Politzer等基于卤键双亲性和表面静电势的研究提出 σ -空穴理论:对于一个卤原子组成的 $R-X$, X 原子的 p 轨道一端组成共价键;另一端离共价键的距离较远,由于没有形成共价键,电子密度较低,从而形成表面静电势为正的区,这个区域为 σ -空穴, σ -空穴的存在使得卤原子能和亲核试剂形成卤键^[31]。同年,Peter Politzer等把 σ -空穴理论扩展到硫键的研究上:二

价硫族原子形成化合物 R_1R_2Z (Z 为 O、S、Se、Te), Z 的杂化方式为 $s^2p_x^2p_y^1p_z^1$, p_y 与 p_z 轨道分别与 R_1 、 R_2 形成共价键, 如果 p_y 与 p_z 轨道中的电子更充分地参与形成共价键, 就会在 R_1-Z 或 R_2-Z 的延伸处形成在 σ -空穴。形成 σ -空穴的个数与 R_1 、 R_2 种类有关, 如 H_2S 相互作用的体系中不会形成 σ -空穴, F_2S 能够形成两处 σ -空穴。中心原子 Z 的电负性越弱或极化率越高, R_1 、 R_2 的吸电子能力越强, σ -空穴能够表现出更强的正电性^[4]。

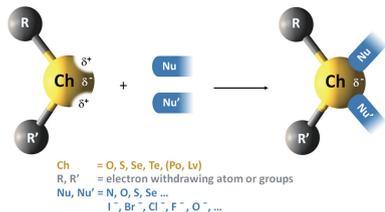


图 3 硫键形成示意图^[10]

Fig. 3 Schematic representation of chalcogen bond formation^[10]

σ -空穴理论促进了对硫键本质的认识, 硫键的研究在一定程度上完善了 σ -空穴理论。2008 年, Peter Politzer 对二甲基亚砜 (DMSO) 和二甲基砜 (DMSO₂) 进行研究, 发现硫和氧形成的是配位共价键, 硫原子表面形成了表面静电势为正的区城, 这表明配位共价键也能形成 σ -空穴^[35]。2009 年, Peter Politzer 在研究 $H_3C-S-OCH_3$ 时发现 C—S 和 S—O 共价键的延伸处都能形成 σ -空穴, 而只有 S—O 的表面静电势为正, 因此认为 σ -空穴并不总是为正, 只是形成 σ -空穴的区域没有比它周围区域的电性更负^[36]。2017 年, Peter Politzer 对 σ -空穴的概念进行修正: σ -空穴是共价键延伸方向上电子密度较低的区域, 而不仅仅是静电势为正的区城^[37]。

传统的硫键指的是二价硫族元素 R_1R_2Z 形成的硫键, 常常形成两个 σ -空穴。随着对硫键的研究增多, 一些新型硫键体系开始出现。2009 年, 中国学者吉保明的研究团队将硫键的研究扩展到了一价硫键 $X = Chal \cdots Y$ 体系, 发现一价硫键与卤键的电子云性质相似^[38]。一价硫键只能形成一个 σ -空穴, 具有更强的方向性^[3]。2010 年, Peter Politzer 提出了 π -空穴概念^[39]。2012 年, Peter Politzer 证实了 π -空穴的存在: 对于 SO_2 和 SeO_2 这样能够形成 p_π 轨道的体系, 氧原子具有较强的吸电子作用, 使得在硫或硒的中心电子

密度减小, 在硫或硒的上方 (或下方) 形成表面静电势为正的区城, 这个区城就是 π -空穴。 π -空穴的存在使得共价键的延伸处不再形成硫键, 而是在垂直于共价键平面形成硫键^[40]。

2014 年, 美国化学家 Steve Scheiner 对比了中性硫键 $XS \cdots N$ 和阳离子硫键 $XS^+ \cdots N$ 体系, 填补了电荷对硫键影响的空白。研究表明, 阳离子硫键是一种相互作用非常强的键, 是中性硫键和卤键强度的几倍, 电荷的介入也没有改变硫键的成键性质^[5]。2017 年, 英国化学家 Scott L. Cockroft 等通过合成“分子天平”首次对溶液中硫键进行定量计算, 表明轨道离域效应对溶液中硫键的稳定性起着重要的作用^[41]。除了对硫键给体 (电子受体) 的研究外, 还有人研究了硫键受体 (电子给体) 如单电子基团^[42]、卤键协同效应^[43]对硫键的影响。

对硫键的深入研究与探索促进了硫键概念的形成。2009 年, 吉保明等首次提出“硫键”这个术语, 并给出硫键的定义: 与卤键类似, 当硫族原子 (Chal) 与电子给体 (Y) 相互作用形成非共价键时, 称 $Chal \cdots Y$ 为硫键^[38]。在此之前, 硫键被称为“电荷转移配合物”^[44]、“次级键”^[25]、“硫硫间相互作用”^[34]、“非共价相互作用”^[33]等。

2014 年, 意大利化学家 Pierangelo Metrangolo 等提出非共价键命名和定义的一致性: 参考 IUPAC 对氢键、卤键的命名和定义, 应使用元素周期表中亲电原子所属族名称来命名亲电区域和亲核区域的相互作用^[45], 这个建议被 IUPAC 采纳。2019 年, IUPAC 提出了权威的硫键定义: 硫键是指分子实体中, 硫族原子的亲电区域, 与同一或另一分子实体中的亲核区域之间存在净吸引相互作用。一个硫族原子可以形成一个或多个硫键, 典型的硫键用 $R-Ch \cdots A$ 来表示, 其中 Ch 是硫键给体, 是指任何硫族原子的亲电区域, R 是指含硫键给体的分子实体 $R-Ch$ 中剩余的部分, A 是指硫键受体且至少含有一个亲核区域的分子实体^[1]。

“硫键”这一术语的出现及其定义的确标志标志着硫键概念的形成。 σ -空穴理论的提出使人们对硫键的本质有了深入的认识, 硫键也在一定程度上促进了 σ -空穴理论的发展。正是由于人们对硫键本质不断探索, 硫键概念才能够形成和发展。

3 硫键的应用

20世纪90年代,化学家在一些有机导体如四硫富瓦烯(TTF)聚集体的二维、三维网状结构中发现了硫键^[46,47],由此引发了化学家对新型超分子的关注,在溶液中硫键从应用于阴离子识别扩展到有机催化。

3.1 超分子自组装

2002年,Rolf Gleiter等^[6]首次通过硫键作用将含硫、硒的烯烃与炔烃合成为柱状体。同年,Rolf Gleiter等设计出了含硫键的有机纳米管^[48]。2005年,加拿大化学家Ignacio Vargas-Baca等设计出了应用更广泛的碲基硫键给体,telluradiazole及其衍生物通过Te...N相互作用能够形成无限延长的带状聚合物(图4)^[49],硫键还可以自组装成大环结构^[50]、线状结构^[51]等。

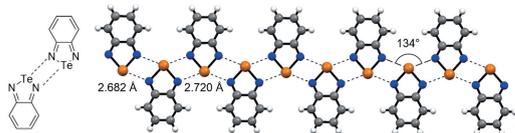


图4 2,1,3-benzotelluradiazole 形成带状结构^[12]

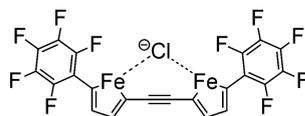
Fig. 4 2,1,3-benzotelluradiazole forming a ribbon-like arrangement^[12]

目前,在溶液中硫键应用于超分子自组装的案例很少。2018年,复旦大学闫强课题组首次发表了溶液中超分子自组装的案例:新型类杯芳烃分子C4Ch (Ch = Se, Te)和尾吡啶N-氧化物表面活性剂DPN生成硫键超两亲分子C4Ch·DPN,可以调节溶液环境使超两亲分子C4Ch·DPN形成囊泡结构或纳米纤维^[52]。同年,卢森堡化学家François Diederich用2,1,3-benzotelluradiazole或2,1,3-苯并噻二唑基体的间苯二酚[4]芳烃腔体合成了首个硫键超分子胶囊^[53]。

3.2 阴离子识别和运输

在溶液中,硫键主要应用于阴离子识别。2010年,法国化学家François Gabbai合成了由硼基和碲阳离子作为路易斯酸位点的双齿路易斯酸阴离子受体,其中碲阳离子作为硫键给体形成单齿硫键,对F⁻具有很好的选择性,这是硫键首次应用于阴离子识别的案例^[7]。2016年,加拿大化学家Mark S. Taylo等合成了双齿硫键阴离子受体(图式(3)),受体由两个全氟取代的芳基碲苯通过炔基相连而组成,就阴离子配体结合Cl⁻的缔合常数而言,双齿硫键的缔合常数比单齿硫键的缔合常

数大一个数量级^[54]。2017年,英国化学家Paul Beer等设计出含硫键的大环阴离子受体^[55]。2019年,Paul Beer合成了四齿硫键阴离子受体实现了在水溶液中对I⁻的高选择性识别^[56]。



图式3 双齿硫键结合Cl⁻^[12]

Scheme 3 Bidentate chalcogen bond bind Cl⁻^[12]

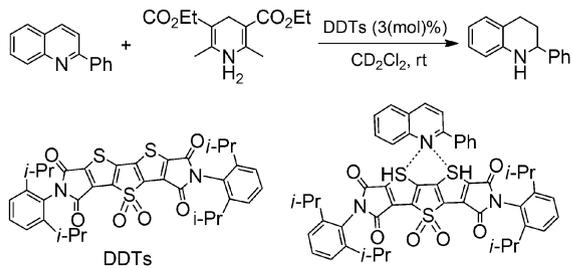
2016年,瑞士化学家Stefan Matile等首次提出硫键驱动阴离子跨膜运输的方法。Stefan Matile所设计的一系列阴离子载体为dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophenes (DDTs),通过比较DDT1~DDT10结合阴离子能力,发现阴离子与载体结合的强度以及阴离子跨膜运输效率随着σ-空穴深度增加而增加,其中DDT7的σ-空穴最深,运输的效率最高^[8]。最近有关阴离子识别和运输的例子是2022年Beer设计了第一个选择性识别和运输氯化钾离子对的硫键受体^[57]。

3.3 有机催化

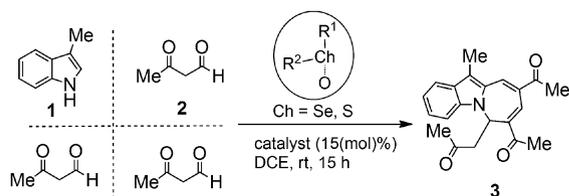
1994年,日本化学家Shuji Tomoda等首次将手性硒试剂应用于不对称催化中,发现中间产物中硒和叔氨基氮之间具有很强的Se...N相互作用^[58],1995年,德国化学家Thomas Wirth介绍了利用Se...O相互作用催化称不对称烯烃的合成^[59]。Se...N、Se...O是最早有关分子内硫键催化的记载,但早期人们对硫键认识不足,人们并未重视硫键在催化领域的应用。在此之后,硫、硒催化剂主要作为亲核试剂进行催化^[60]。

分子间硫键催化是硫键催化研究的主要内容。直到2017年,Stefan Matile等^[9]首次将阴离子运输载体DDTs运用到有机催化,引起了人们对硫键催化的重视。在喹啉转移氢化反应中,使用DDTs作为硫键给体催化剂,反应速率是原反应的一千倍以上(图式(4))。同年,德国化学家Stefan Huber等首次运用碲基硫键给体催化卤素基团离去的反应^[61]。2019年,Stefan Huber开发了首个高稳定化学性质的硫键催化剂,碲基硫键给体用于催化硝基-迈克尔反应^[62]。

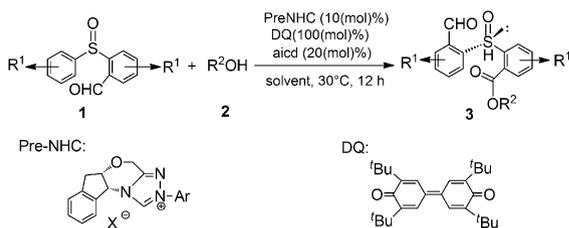
我国化学家在硫键催化领域取得一定的成就。2019年,王瑶等^[64]开发了一系列用于环化反应的硫键催化剂,能够组装离散的小分子,其中包括组装三个β-酮醛和一个吡啶在内的离散小

图式 4 DDTs 作喹啉氢化反应催化剂^[63]Scheme 4 DDTs was used as catalyst for quinoline hydrogenation^[63]

分子,以高效的方式构建七元氮杂环(图式(5))。该课题组于 2020 年和 2021 年又分别提出了双硫键催化^[65]和 $\text{Ch}\cdots\pi$ 型硫键催化的策略^[66]。

图式 5 硫键催化剂组装离散小分子^[64]Scheme 5 Chalcogen bonding catalysis enables assembly of discrete molecules^[64]

2022 年,迟永贵等^[67]设计分子内硫键催化剂,用于高效合成手性亚砜;反应涉及一个含有两个醛部分的亚砜作为底物,醛(氧原子)和亚砜(硫原子)之间形成的硫键,在 N-杂环卡宾(NHC)为催化剂的存在下,被硫键激活的醛基团选择性地与醇反应,得到相应的具有优良光学纯度的手性亚砜产物(图式(6))。

图式 6 硫键催化剂合成手性亚砜^[67]Scheme 6 Synthesis of chiral sulfoxides by chalcogen bonding catalysis^[67]

除了上述研究领域外,硫键也应用于有机合成^[68]、药物设计^[69]、光电材料^[70]等领域。此外,已有研究表明蛋白质中存在硫键^[71],硫元素作为蛋白质中广泛存在的元素,意味着硫键在生物工程领域也会有更广阔的应用前景。

4 结语

通过以上分析可知,硫键发展历程可分为三个阶段:(1)硫键概念形成的前奏:含硫键物质的合成以及硫键立体模型的构建为硫键概念的形成和本质的深入研究奠定基础。(2)硫键概念的形成:20 世纪末以来,以 σ -空穴理论为主对硫键本质的深入研究促成了硫键概念形成。(3)硫键的应用:化学家基于硫键的特性开发硫键功能,使硫键在超分子自组装、阴离子识别和运输、有机催化等领域有广泛的用途。随着新型分子间作用力被重视,人们也对硫键给予更多的关注,硫键新的用途在不断开发,硫键概念也将会继续向前发展。

参考文献

- [1] Aakeroy C B, Bryce D L, Desiraju G R, et al. *Pure Appl. Chem.*, 2019, 91(11): 1889~1892.
- [2] Cavallo G, Metrangolo P, Milani R, et al. *Chem. Rev.*, 2016, 116(4): 2478~2601.
- [3] Breugst M, von der Heiden D, Schmauck J. *Synthesis*, 2017, 49(15): 3224~3236.
- [4] Murray J S, Lane P, Clark T, et al. *J. Mol. Model.*, 2007, 13(10): 1033~1038.
- [5] Adhikari U, Scheiner S. *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118(17): 3183~3192.
- [6] Werz D B, Staeb T H, Benisch C, et al. *Org. Lett.*, 2002, 4(3): 339~342.
- [7] Zhao H, Gabbai F P. *Nat. Chem.*, 2010, 2(11): 984~990.
- [8] Benz S, Macchione M, Verolet Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(29): 9093~9096.
- [9] Benz S, López-Andarias J, Mareda J, et al. *Angew. Chem.*, 2017, 129(3): 830~833.
- [10] Scilabra P, Terraneo G, Resnati G. *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52(5): 1313~1324.
- [11] Alkorta I, Elguero J, Frontera A. *Crystals*, 2020, 10(3): 180.
- [12] Biot N, Bonifazi D. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 413: 213243.
- [13] Vogel L, Wonner P, Huber S M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(7): 1880~1891.
- [14] Hofmann A W. *Just. Lieb. Ann. Chem.*, 1843, 47(1): 37~87.
- [15] Hinsberg O. *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1889, 22(1): 862~866.
- [16] Hinsberg O. *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 1889, 22(2): 2895~2902.
- [17] Arndt F, Nachtwey P, Pusch J. *Ber. Deuts. Chem. Ges. (A and B Series)*, 1925, 58(8): 1633~1644.
- [18] Mulliken R S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72(1): 600

- ~608.
- [19] Andrews L J, Keefer R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (9): 4169~4172.
- [20] Hassel O, Hvosllef J. *Acta Chem. Scand.*, 1954, 8 (5): 873.
- [21] Bezzi S, Mammi M, Garbuglio C. *Nature*, 1958, 182 (4630): 247~248.
- [22] Mammi M, Bardi R, Traverso G, et al. *Nature*, 1961, 192 (4809): 1282~1283.
- [23] McCullough J D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59(5): 789~794.
- [24] Ito T, Sawada H. *Zeit. Kristal.-Cryst. Mater.*, 1940, 102 (1-6): 13~25.
- [25] Alcock N W. *Secondary bonding to nonmetallic elements// Adv. Inorg. Chem. Radiochem. Academic Press*, 1972, 15: 1~58.
- [26] Bent H A. *Chem. Rev.*, 1968, 68(5): 587~648.
- [27] Rosenfield Jr R E, Parthasarathy R, Dunitz J D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99(14): 4860~4862.
- [28] 崔瑜瑾, 晋卫军. *化学教育*, 2018, 39(14): 1~11.
- [29] Row T N G, Parthasarathy R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103(2): 477~479.
- [30] Ramasubbu N, Parthasarathy R. *Phosphor. Sulfur Relat. Elements*, 1987, 31(3-4): 221~229.
- [31] Clark T, Hennemann M, Murray J S, et al. *J. Mol. Model.*, 2007, 13(2): 291~296.
- [32] Politzer P, Murray J S, Clark T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(27): 11178~11189.
- [33] Burling F T, Goldstein B M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(7): 2313~2320.
- [34] Bleiholder C, Werz D B, Köppel H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(8): 2666~2674.
- [35] Clark T, Murray J S, Lane P, et al. *J. Mol. Model.*, 2008, 14(8): 689~697.
- [36] Murray J S, Lane P, Politzer P. *J. Mol. Model.*, 2009, 15 (6): 723~729.
- [37] Politzer P, Murray J S. *Crystals*, 2017, 7(7): 212.
- [38] Wang W, Ji B, Zhang Y. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113 (28): 8132~8135.
- [39] Politzer P, Murray J S, Clark T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(28): 7748~7757.
- [40] Murray J S, Lane P, Clark T, et al. *J. Mol. Model.*, 2012, 18(2): 541~548.
- [41] Pascoe D J, Ling K B, Cockroft S L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(42): 15160~15167.
- [42] Esrafilii M D, Vakili M. *Mol. Phys.*, 2014, 112(20): 2746~2752.
- [43] Esrafilii M D, Mohammadian-Sabet F. *J. Mol. Model.*, 2015, 21(3): 1~9.
- [44] Andrews L J. *Chem. Rev.*, 1954, 54(5): 713~776.
- [45] Cavallo G, Metrangolo P, Pilati T, et al. *Cryst. Growth Design*, 2014, 14(6): 2697~2702.
- [46] Gleiter R, Werz D B, Rausch B J. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9 (12): 2676~2683.
- [47] Novoa J J, Rovira M C, Rovira C, et al. *Adv. Mater.*, 1995, 7(2): 233~237.
- [48] Werz D B, Gleiter R, Rominger F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(36): 10638~10639.
- [49] Cozzolino A F, Vargas-Baca I, Mansour S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(9): 3184~3190.
- [50] Ho P C, Szydlowski P, Sinclair J, et al. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 11299.
- [51] Kremer A, Fermi A, Biot N, et al. *Chem. Eur. J.*, 2016, 22(16): 5665~5675.
- [52] Chen L, Xiang J, Zhao Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(23): 7079~7082.
- [53] Riwar L J, Trapp N, Root K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(52): 17259~17264.
- [54] Garrett G E, Carrera E I, Seferos D S, et al. *Chem. Commun.*, 2016, 52(64): 9881~9884.
- [55] Lim J Y C, Marques I, Thompson A L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(8): 3122~3133.
- [56] Borissov A, Marques I, Lim J Y C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(9): 4119~4129.
- [57] Docker A, Marques I, Kuhn H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(32): 14778~14789.
- [58] Fujita K, Iwaoka M, Tomoda S. *Chem. Lett.*, 1994, 23 (5): 923~926.
- [59] Wirth T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, 34(16): 1726~1728.
- [60] Bamberger J, Ostler F, Mancheño O G. *ChemCatChem*, 2019, 11(21): 5198~5211.
- [61] Wonner P, Vogel L, Düser M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(39): 12009~12012.
- [62] Wonner P, Dreger A, Vogel L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(47): 16923~16927.
- [63] Wang W, Wang Y. *Chalcogen-Bonding Catalysis// Supramolecular Catalysis: New Directions and Developments*, 2022: 427~439.
- [64] Wang W, Zhu H, Liu S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(23): 9175~9179.
- [65] Wang W, Zhu H, Feng L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(6): 3117~3124.
- [66] Kong X, Zhou P P, Wang Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(17): 9395~9400.
- [67] Liu J, Zhou M, Deng R, et al. *Nat. Commun.*, 2022, 13 (1): 4793.
- [68] Mahmudov K T, Kopylovich M N, da Silva M F C G, et al. *Dalton Transac.*, 2017, 46(31): 10121~10138.
- [69] Beno B R, Yeung K S, Bartberger M D, et al. *J. Med. Chem.*, 2015, 58(11): 4383~4438.
- [70] Hollinger J, Gao D, Seferos D S. *Israel J. Chem.*, 2014, 54 (5-6): 440~453.
- [71] Iwaoka M, Takemoto S, Tomoda S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(35): 10613~10620.