



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Filip Kučas

Student 1. godine doktorskog sveučilišnog studija Kemija

POROZNE ORGANSKE SOLI

Kemijski seminar 1

Prema radu: G. Xing, D. Peng, T. Ben, *Chem. Soc. Rev.* **53** (2023) 1495-1513.

Zagreb, 2026.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Čimbenici koji utječu na sintezu poroznih organskih soli.....	3
2.1.1. <i>Kiselost i bazičnost.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Izbor tektona</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Utjecaj otapala.....</i>	<i>5</i>
2.1.4. <i>Topologija.....</i>	<i>5</i>
2.2. Strategije sinteze poroznih organskih soli	6
2.2.1. <i>Monoionska i zwitterionska strategija sinteze</i>	<i>6</i>
2.3. Primjena poroznih organskih soli.....	7
2.3.1. <i>Negativna linearna kompresibilnost</i>	<i>7</i>
2.3.2. <i>Prijenos protona</i>	<i>8</i>
2.3.3. <i>Adsorpcija plinova.....</i>	<i>8</i>
§ 3. ZAKLJUČAK	10
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XI

§ 1. UVOD

Razvoj suvremene kemije uvelike je obilježen potragom za novim funkcionalnim materijalima. Među trenutno najzanimljivijim vrstama materijala koji su se pronašli u središtu proučavanja zasigurno su porozni materijali. Takvi materijali, ispunjeni sitnim kanalima i šupljinama, karakterizirani su izrazito velikom specifičnom površinom te ih u žargonu možemo opisati kao „molekulske spužve“. Zbog takve specifičnosti u njihovoj strukturi pronašli su primjenu u razvoju katalizatora, sustava za pročišćavanje, adsorpciji plinova itd.

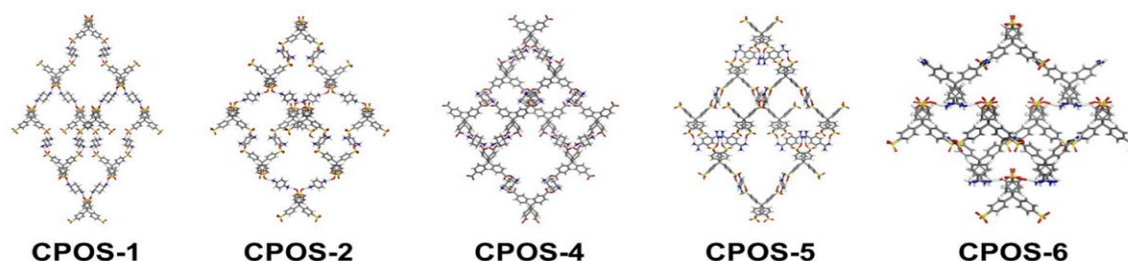
Na temelju poznavanja strukture poroznih materijala kakve pronalazimo u prirodi moguće je u kontroliranim uvjetima sintetizirati materijale koji će imati točno određena fizikalno-kemijska svojstva koja je potom moguće ugađati. Porozni organski materijali za razliku od poroznih anorganskih materijala poput primjerice zeolita građeni su isključivo od organskih molekula. Upravo se korištenje organskih molekula kao građevnih jedinica u pripravi poroznih materijala pokazalo izrazito pogodnim jer se njihovim povezivanjem omogućuje visoka razina kontrole strukture materijala. Uvođenjem malih strukturnih promjena na samoj organskoj molekuli moguće je utjecati na načine na koje će se te molekule međusobno povezivati što u konačnici dovodi do utjecaja na cijelu supramolekulsku strukturu.

Na temelju različitih načina međusobnog povezivanja organskih molekula moguće je klasificirati više tipova poroznih organskih materijala. Povezivanjem organskih molekula kovalentnim vezama mogu se dobiti kovalentne organske mreže (*engl.* Covalent organic frameworks, COF),¹ hiperumreženi organski polimeri (*engl.* hypercrosslinked polymers, HCP),² konjugirani mikroporozni polimeri (*engl.* conjugated microporous polymers, CMP),³ polimeri intrinzične mikroporoznosti (*engl.* polymers of intrinsic microporosity, PIM)⁴ i porozne aromatske mreže (*engl.* porous aromatic frameworks, PAF).⁵ Kombinacijom kovalentnih veza i slabih međumolekulskih interakcija moguće je dobiti porozne organske kaveze (*engl.* porous organic cages, POC)⁶. Korištenjem vodikovih ili halogenskih veza kao poveznica između molekula dobivaju se materijali poznati kao HOF-ovi (*engl.* hydrogen-bonded organic frameworks)⁷, odnosno XOF-ovi (*engl.* halogen-bonded organic frameworks)⁸. Konačno, ukoliko su molekule međusobno povezane ionskim vezama govorimo o poroznim organskim solima ili CPOS-ima (*engl.* crystalline porous organic salts)⁹.

Nadalje navedeni se materijali također mogu okarakterizirati i na temelju njihove strukturne uređenosti pa ih tako dijelimo na amorfne kao što su to primjerice HCP-ovi, PAF-ovi, CMP-ovi i PIM-ovi, te na kristalne, koji uglavnom obuhvaćaju COF-ove, HOF-ove, POC-ove i CPOS-ove. Kristalni porozni organski materijali u odnosu na amorfne materijale ističu se njihovom uređenom strukturom koja se može odrediti primjenom metoda difrakcije rendgenskog zračenja. Poznavanje njihove strukture uvelike omogućuje jasnije razumijevanje povezanosti između strukture i njihove funkcionalnosti što je ključno za daljnji razvoj ovih materijala.

Različite vrste veza koje nalazimo kod molekula u poroznim materijalima razlikuju se i prema svojoj specifičnoj topologiji. Primjerice, kovalentne veze omogućuju preciznu i kontroliranu povezanost molekula u mrežaste strukture što je omogućeno reakcijom specifičnih funkcijskih skupina. Vodikove i halogenske veze pak pokazuju izrazitu prostornu usmjerenost. Kod ionskih veza s druge strane nailazimo na tipično elektrostatsko privlačenje između naboja koje nije prostorno ograničeno, već imamo elektrostatsko privlačenje u svim smjerovima u prostoru što predstavlja poseban izazov u sintezi stabilnih i trajno poroznih organskih soli. Prvi pokušaji pripreme poroznih soli rezultirali su strukturama čije su šupljine bile ispunjene molekulama otapala. Uklanjanje molekula otapala iz takvih struktura rezultiralo je gubitkom poroznosti. Prijelomni trenutak dogodio se tek 2018. godine kada su Ben i suradnici po prvi puta dobili strukture koje su pokazivale trajnu poroznost, a temeljile su se na solima dobivenim reakcijom organskih kiselina i baza.¹⁰ Tada se ujedno prvi puta i spominje naziv kristalne porozne organske soli (CPOS), koje se definiraju kao periodične strukture s trajnom poroznošću sastavljene od organskih kiselina i baza kao tektona. Kao posljedica lake sinteze ovakvih soli i mogućnostima njihove brze regeneracije, CPOS-i su stekli širok interes u znanstvenoj zajednici u proteklih nekoliko godina.

U sklopu ovog rada bit će prikazane trenutne metode sinteze poroznih organskih soli. kao i njihove karakteristike te mogućnosti primjene u različitim područjima.



Slika 1. Primjeri struktura nekih CPOS-a⁹

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Čimbenici koji utječu na sintezu poroznih organskih soli

2.1.1. Kiselost i bazičnost

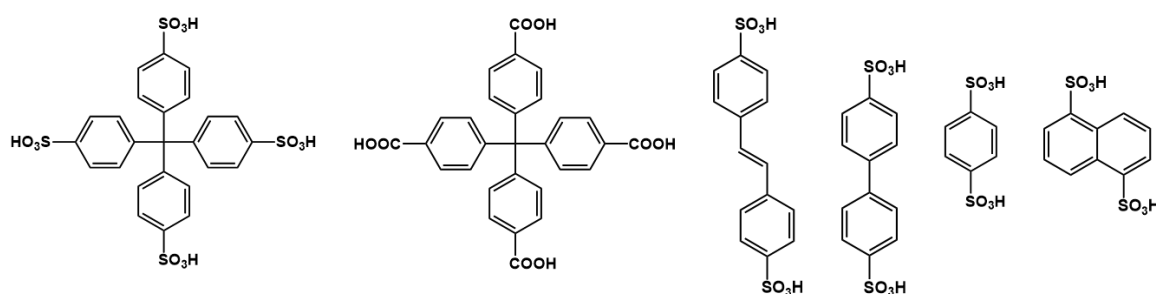
Stabilnost poroznih organskih soli uvelike ovisi o jakosti ionske veze koja se ostvaruje između baze i kiseline. Većina poroznih soli najčešće gubi poroznost uslijed gubitka molekula gosta koje ispunjavaju šupljine i to je upravo posljedica slabih ionskih veza između građevnih jedinica, odnosno može se reći da postoji izravna korelacija između jakosti ionske veze i stabilnosti CPOS-a. Kako je svaka sol sastavljena od kiseline i baze, jakost ionske veze između kiseline i baze donekle ovisi i o njihovoj pK_a -vrijednosti. Moduliranjem kiselosti odnosno bazičnosti građevnih jedinica moguće je povećati ili smanjiti stabilnost CPOS-a. Ben i suradnici uveli su tzv. ΔpK_a -pravilo koje služi kao smjernica u sintezi i dizajnu CPOS-a.¹⁰ Navedeno pravilo kaže da ukoliko je razlika pK_a -vrijednosti kiseline i baze veća od 3 tada kiselo-bazna reakcija može rezultirati nastankom stabilnog CPOS-a.

2.1.2. Izbor tektona

Kako bi se sintetizirale porozne organske soli s trajnom poroznosti potrebno je prilikom dizajniranja soli odabrati prikladne tektone. Pojam tekton čest je u supramolekularnoj kemiji, a prvi ga je uveo Wuest, te on označuje građevne jedinice koje se međusobno povezuju međumolekulskim privlačnim silama te na taj način tvore supramolekulsku strukturu s određenim fizikalno-kemijskim svojstvima.¹¹ Kao najčešći izbor u dizajnu CPOS-a koriste se poliprotone kiseline i baze. Također, bitno je da su tektoni dovoljno rigidni kako bi se osigurao dovoljno veliki volumen pora te da su ionske veze koje djeluju između iona dovoljno jake kako bi se osigurala stabilnost takve porozne strukture. Budući da ionske veze nisu usmjerene u prostoru, kao dodatni faktor stabilnosti najčešće se uvode i usmjerene međumolekulske privlačne sile poput vodikovih veza između samih tektona kako bi dodatno stabilizirale cijelu strukturu.^{9, 10}

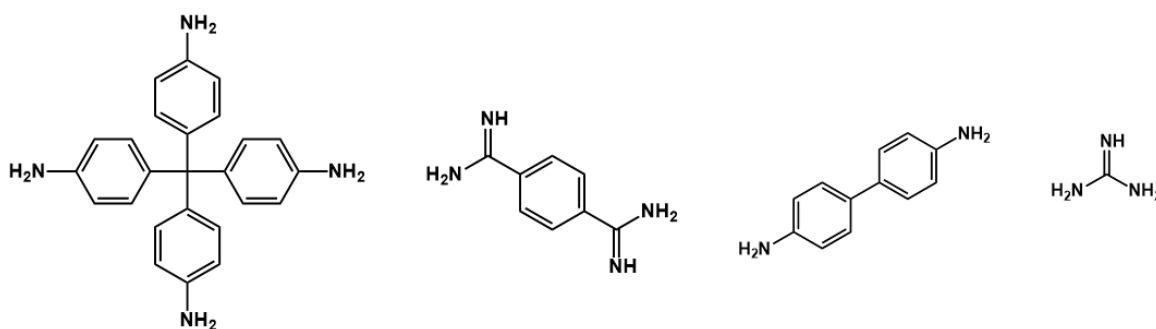
Među najčešćim organskim kiselinama koje se koriste u dizajniranju CPOS-a su karboksilne i sulfonske kiseline. Karboksilne kiseline predstavljaju izvrstan primjer donora i akceptora

vodikove veze koji je već korišten u pripravi poroznih materijala kao što su to primjerice HOF-ovi, međutim u kontekstu sinteze CPOS-a glavni problem predstavlja relativno slaba kiselost karboksilnih kiselina što izravno utječe na jakost ionskih veza između kiseline i baze. S druge strane, sulfonske kiseline s pripadnom C_{3v} -simetrijom sulfonske skupine imaju divergentno usmjerena akceptorska mjesta, odnosno mogu ostvarivati više vodikovih veza iz različitih smjerova u prostoru. Takva karakteristika sulfonskim kiselinama daje veliku prednost nad karboksilnim kiselinama u dizajnu i sintezi CPOS-a. Također, u odnosu na karboksilne kiseline, sulfonske kiseline su općenito znatno kiselije što dovodi do stvaranja jačih ionskih veza i posljedično tome nastajanja stabilnijih poroznih struktura.



Slika 2. Strukturne formule nekih najčešćih organskih kiselina korištenih u sintezi CPOS-a

Najčešće baze koje se koriste u dizajniranju CPOS-a su amini, amidini i gvanidini koji su se zbog svojih strukturnih karakteristika i sposobnosti stvaranja vodikovih veza pokazali najkorisnijima. Kombinacijom ovih kiselina i baza najčešće se dobivaju sulfonat-amonijeve, sulfonat-amidinijeve, sulfonat-gvanidinijeve i karboksilat-amonijeve soli. Na slikama 2 i 3 prikazane su najčešće kiseline i baze koje tvore danas poznate CPOS-e.



Slika 3. Strukturne formule nekih najčešćih organskih baza korištenih u sintezi CPOS-a

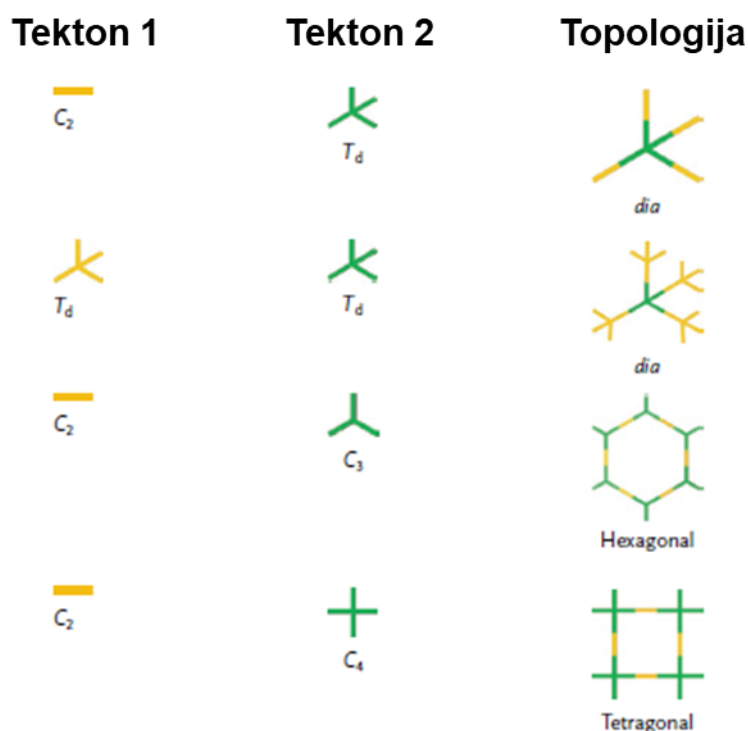
2.1.3. Utjecaj otapala

Priprava CPOS-a najčešće se provodi miješanjem organske kiseline i baze u nekom otapalu. Najčešće je riječ o polarnim protičnim otapalima poput vode, metanola i etanola. Problem kod upotrebe ovakvih otapala leži u tome što takva otapala ispunjavaju šupljine u strukturi soli i vrlo često ostvaruju vodikove veze s elektronegativnim atomima poput dušika i kisika te na taj način također stabiliziraju samu sol. Prilikom uklanjanja molekula otapala iz nastalih šupljina dolazi do urušavanja same porozne strukture ukoliko ionske veze nisu dovoljno jake. Navedeni problem može se ukloniti ako se u sintezi koriste kiseline i baze s dovoljno velikom razlikom u pK_a -vrijednostima te upotrebom kiselina i baza koje međusobno mogu ostvarivati više vodikovih veza u različitim smjerovima.

Otapalo također može utjecati na samu poroznost CPOS-a. Tako je primjerice pokazano da se samo u vodi kao otapalu mogu dobiti CPOS-i koji ujedno imaju i trigonske i heksagonske kanale, a navedeno se pripisuje sposobnosti molekula vode da se međusobno uslijed vodikovih veza povezuju u prstenaste strukture koje onda služe kao predložak za izgradnju struktura koje sadrže šupljine različitih oblika.¹²

2.1.4. Topologija

Korištenjem topoloških koncepata korištenih u retikularnoj kemiji moguće je ne samo precizno usmjeriti molekule u izgradnju porozne strukture, već i omogućiti nastanak CPOS-a koji tvore mreže različitih prostornih oblika. Do danas su opisane različite topološke mreže s različitim obrascima povezivanja, uključujući sodalitnu (sod), dijamantnu (dia) i sačastu (hcb) topologiju. Ovisno o simetriji tektona koji sudjeluju u izgradnji CPOS-a moguće je predvidjeti kakvu će topologiju mreže imati konačna struktura. Tako primjerice tekton sa C_2 i tekton sa C_3 simetrijom daju heksagonsku topologiju, dok isti tekton sa C_2 simetrijom s tektonom T_d simetrije daje dia topologiju. Na slici 4 prikazane su neke od najčešćih topologija koje nastaju upotrebom tektona različitih simetrija. Izbor tektona različitih simetrija dovodi dakle do struktura s različitim topologijama što ujedno označava i pore različitih veličina, što ovaj pristup čini pogodnim za primjenu CPOS-a u različitim područjima.



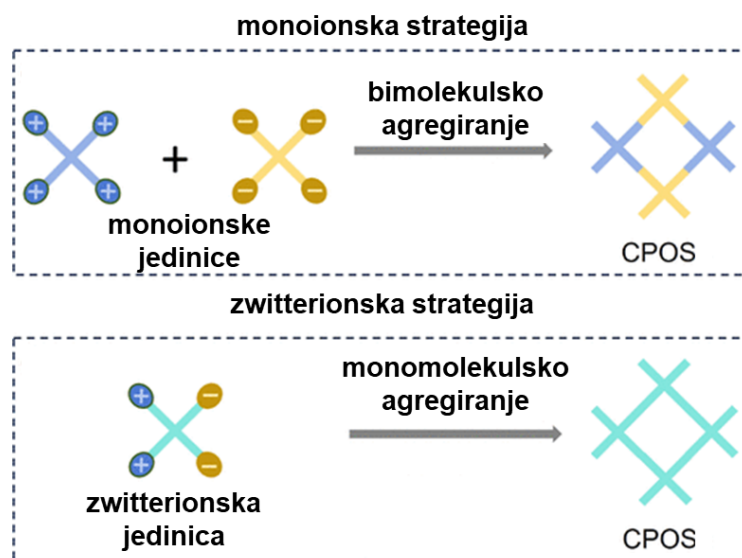
Slika 4. Topologije mreža koje nastaju iz tektona različitih simetrija¹³

2.2. Strategije sinteze poroznih organskih soli

2.2.1. Monoionska i zwitterionska strategija sinteze

Do sada je u ovom radu u kontekstu dizajna i sinteze CPOS-a uglavnom bilo govora o upotrebi dviju zasebnih molekula, tj. kiseline i baze, odnosno molekula koje su kation i anion. Uslijed elektrostatskog privlačenja između kationa i aniona dolazi do njihovog agregiranja i nastanka kristalne rešetke CPOS-a. Ovakva metodu sinteze, u kojoj dva tektona imaju suprotne naboje, naziva se monoionskom metodom sinteze CPOS-a. Navedena se strategija pokazala izrazito korisnom u pripravi CPOS-a i upravo su prvi primjeri CPOS-a pripremljeni ovom metodom. Ovakav pristup sintezi ima nekoliko nedostataka. Prvi od njih je taj da je potrebno precizno kontrolirati omjer dvaju različitih tektona i njihovu agregaciju. Drugi problem nameće se sa strane analiziranja odnosno praćenja promjene strukture i svojstava prije i nakon agregacije pošto u agregaciji sudjeluju dva različita tektona. Također, teško je dizajnirati jasno definiranu strukturu što je posljedica ovisnosti strukture o dva različita tektona. Kako bi se zaobišli navedeni problemi, razvijena je tzv. zwitterionska metode sinteze u kojoj se CPOS sintetizira korištenjem jednog tektona koji posjeduje i kisele i bazične funkcijske skupine, odnosno ima

skupine koje sadrže i pozitivan i negativan naboj.¹⁴ Ovakav pristup pojednostavljuje samu sintezu CPOS-a jer se koristi samo jedan tekton. To omogućuje preciznu kontrolu strukture i svojstava CPOS-a, odnosno fino podešavanje željenih svojstava dizajniranjem samo jedne molekule. S druge strane, dizajn prikladnog tektona može biti izazovan sa strane sintetske organske kemije.



Slika 5. Shematski prikaz sinteze CPOS-a monoionskom i zwitterionskom strategijom¹⁴

2.3. Primjena poroznih organskih soli

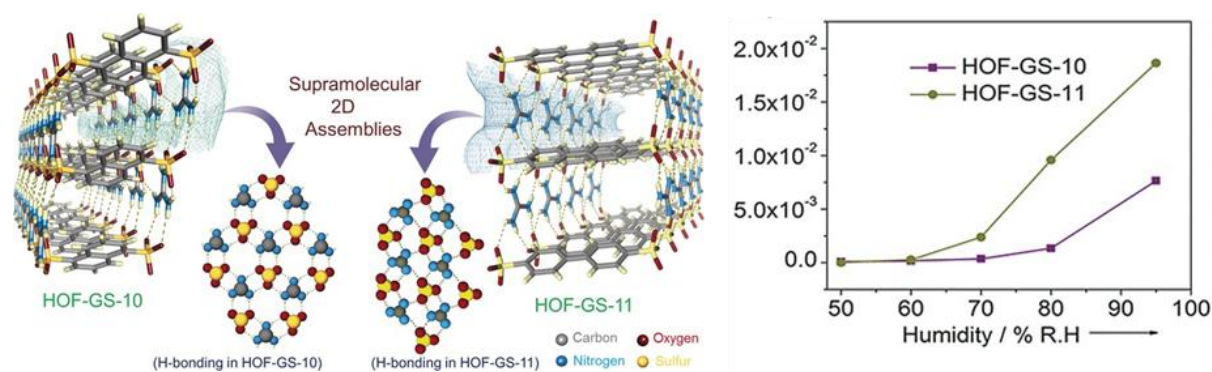
2.3.1. Negativna linearna kompresibilnost

Negativna linearna kompresibilnost predstavlja pojavu u kojoj uslijed uniformne primjene sile na neki materijal dolazi do njegovog širenja duž određenih smjerova. Ovakvo ponašanje određenih materijala može se primijeniti u razvoju ultra-osjetljivih senzora tlaka ili primjerice u razvoju umjetnih mišića i optičkih vlakana. Zbog prisustva fleksibilnih, neusmjerenih i stabilnih ionskih veza, moguće je dizajnirati CPOS-e koji će pokazivati ekstremnu kompresibilnost koju je moguće usmjeriti prema negativnoj linearnoj kompresibilnosti. Ben i suradnici otkrili su *dia* topologiju soli CPOS-1 i primijetili prisustvo „supramolekulskih opruga“ sastavljenih od sulfonatnih aniona i amonijevih kationa raspoređenih duž osi a i b.¹⁵ Kompresibilnost takvih „supramolekulskih opruga“ se pod visokim tlakom beskonačno pojačava uslijed kumulativnog efekta helikoidne strukture. Kao posljedica navedenog, CPOS-1 pokazuje izraženo NLC ponašanje duž c-osi.

2.3.2. Prijenos protona

Gorive ćelije s membranom za izmjenu protona su ćelije koje kao elektrolite koriste materijale koji provode elektrone. Takve ćelije imaju prednosti poput brzog pokretanja, velike gustoće snage i dobre stabilnosti, što ih čini idealnim izvorima energije za buduće primjene u automobilima, zrakoplovstvu i prijenosnim izvorima napajanja. Učinkovitost ovakvih ćelija uvelike ovisi o protonskoj vodljivosti membrane za izmjenu protona. Za razliku od ostalih materijala, CPOS-i posjeduju ionske kanale koji omogućavaju prihvata polarnih molekula vode i time olakšavaju prijenos protona. Također pore sadržavaju kisele funkcijske skupine koje mogu povećati protonsku vodljivost otpuštanjem protona, sve ovo predstavlja prednosti u odnosu na ostale materijale.

Gosh i suradnici pripremili su dva CPOS-a (GS-HOF-10 i GS-HOF-11) kombinacijom 4,4'-bifenildisulfonske kiseline i 1,5-naftalendisulfonske kiseline s gvanidinom.¹⁶ Te su dvije soli pokazale dovoljnu stabilnost i zadržale kristaliničnost čak i pri 320 °C. Zbog visoke polarnosti i kiselosti unutar pora, primijenjeni su za provođenje protona, pri čemu je GS-HOF-11 pokazao visoku protonsku vodljivost do 10^{-2} S cm^{-1} u uvjetima visoke vlažnosti.



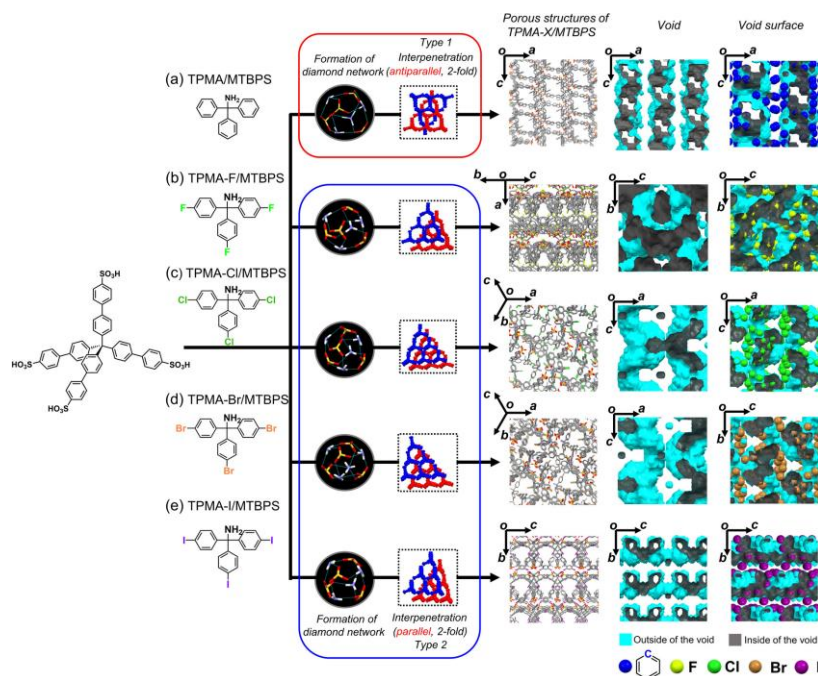
Slika 6. Strukture i protonske vodljivosti GS-HOF-10 i GS-HOF-11¹⁶

2.3.3. Adsorpcija plinova

Trajna poroznost koja je glavna karakteristika CPOS-a omogućuje procese adsorpcije plinova. Ispitivanja su pokazala izrazito veliki afinitet prema adsorpciji CO₂, dok je afinitet prema vezanju N₂ znatno slabiji. Ovakvo ponašanje posljedica je prisutnosti visoko polariziranih kanala unutar struktura samih soli. Zbog postojanja izrazito visokog kvadrupolnog momenta u

molekuli CO₂ kao i jače polarizabilnosti CO₂ u odnosu na molekulu N₂ ovakve strukture izrazito pogoduju vezanju CO₂. Kao primjer visoke adsorpcije CO₂ može se istaknuti CPOS-5 kojem je određena adsorpcija CO₂ od 48 cm³ g⁻¹ pri 273 K, te visoka toplina vezanja CO₂ u iznosu od 34,5 kJ mol⁻¹, što ukazuje na snažan afinitet prema molekulama CO₂. Zahvaljujući tim svojstvima CPOS-5 pokazuje izrazitu selektivnost CO₂/N₂ u iznosu od 690.¹⁷

Dodatno se adsorpcija plinova može modulirati kontrolom strukture šupljina unutar CPOS-a. Tohnai i suradnici nedavno su sintetizirali novu sol kombinacijom 4',4''',4''''',4''''''-metantetra-*l*-tetrakis((1,1'-bifenil)-4-sulfonske kiseline) (MTBPS) i trifenilmetilamina (TPMA).¹⁸ Uvođenjem supstituenata u *para*-položaje benzenskih prstenova u TPMA, pripremljeni su CPOS-i sa supstituentima izloženim na površini šupljina. Steričko ometanje izazvano ovim izloženim supstituentima dovelo je do deformacije *dia* mreža CPOS-a, što je rezultiralo isprepletenim tipom *dia* mreže kod TPMA-X/MTBPS (X = F, Cl, Br, I). Ova promjena utjecala je na veličinu i oblik šupljina, dovodeći do nastajanja niza složenih poroznih struktura. Navedeno je značajno utjecalo na afinitete adsorpcije plinova. Zahvaljujući visokoj elektronegativnosti halogenog supstituenta, CPOS dobiven iz fluor-supstituiranog TPMA (TPMA-F/MTBPS) pokazuje najveću toplinu adsorpcije CO₂ i visok kapacitet adsorpcije CO₂ u iznosu od 182 cm³ g⁻¹ pri 1 atm.



Slika 7. Modifikacije struktura šupljina i njihovog okruženja u *dia* poroznim organskim solima korištenjem tetraedarskih tetrasulfonskih kiselina (MTBPS) i derivata trifenilmetilamina (TPMA-X)¹⁸

§ 3. ZAKLJUČAK

U posljednjih nekoliko godina CPOS-i su se kao nova skupina kristalnih poroznih organskih materijala pokazali kao materijali visokog potencijala za različite primjene. Stabilne CPOS-e, karakterizirane trajnom poroznošću, moguće je sintetizirati različitim strategijama korištenjem jednog ili dva različita tektona. Sama sinteza uvjetovana je faktorima kao što su kiselost, odnosno bazičnost tektona, utjecaj otapala te izbor tektona ovisno o topologiji mreže koja se želi dobiti.

U odnosu na ostale porozne materijale, CPOS-i su temeljeni na ionskim vezama što im daje specifične karakteristike poput trajne poroznosti i polarnih visoko nabijenih šupljina što im omogućuje potencijalnu primjenu u adsorpciji plinova, prijenosu protona, negativnoj linearnoj kompresibilnosti i mnogim drugim područjima. CPOS-i se stoga i dalje nalaze u fazi intenzivnog istraživanja, što svakako istovremeno donosi mnoge mogućnosti, ali i svakako velik broj izazova.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. X. Feng, X. Ding, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 6010–6022.
2. S. Xu, Y. Luo, B. Tan, *Macromol. Rapid Commun.* **34** (2013) 471–484.
3. J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickison, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46** (2007) 8574–8578.
4. P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* (2004) 230–231.
5. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48** (2009) 9457–9460.
6. T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.* **1** (2016) 16053.
7. Lin, R.-B., Chen, B., *Chem.* **8** (2022) 2114–2135.
8. X. Bai, Z. Tian, H. Dong, N. Xia, J. Zhao, P. Sun, G. Gong, J. Wang, L. Wang, H. Li, S. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **63** (2024) e202408428.
9. G. Xing, D. Peng, T. Ben, *Chem. Soc. Rev.* **53** (2024) 1495–1513.
10. G. Xing, T. Yan, S. Das, T. Ben, S. Qiu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **57** (2018) 5345–5349.
11. M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 4696–4698.
12. Y. N. Li, L. H. Huo, Z. P. Deng, X. Zou, Z. B. Zhu, H. Zhao, S. Gao, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 2381–2387.
13. S. Yu, G.-L. Xing, L.-H. Chen, T. Ben, B.-L. Su, *Adv. Mater.* **32** (2020) e2003270.
14. J. Wang, S. Yang, L. Zhang, X. Xiao, Z. Deng, X. Chen, C. Liu, G. Huang, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **146** (2024) 31042–31052.
15. Y. Zhao, C. Fan, C. Pei, X. Geng, G. Xing, T. Ben, S. Qiu, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 3593–3599.
16. A. Karmakar, R. Illathvalappil, B. Anothumakkool, A. Sen, P. Samanta, A. V. Desai, S. Kurungot, S. K. Ghosh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **55** (2016) 10667–10671.
17. G. Xing, I. Bassanetti, S. Bracco, M. Negroni, C. Bezuidenhout, T. Ben, P. Sozzani, A. Comotti, *Chem. Sci.* **10** (2019) 730–736.
18. T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **61** (2022) e202202597.