

**HIPERWALENTNE ZWIĄZKI SIARKI,
SELENU I TELLURU. CZĘŚĆ 1.
CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA**

**HYPERVALENT COMPOUNDS OF SULFUR,
SELENIUM AND TELLURIUM. PART 1.
GENERAL CHARACTERISTICS**

Adrian Zając

*Zakład Chemii Heteroorganicznej,
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk,
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
e-mail: adrian@cbmm.lodz.pl*

Abstract

1. Pojęcie hiperwalentności, hiperwalentność a reguła oktetu
 2. Mechanizmy izomeryzacji związków hiperwalentnych
 3. Aktywność optyczna związków hiperwalentnych
- Piśmiennictwo cytowane
-



Dr Adrian Zając ukończył Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie w 2005 roku. Tytuł doktora nauk chemicznych nadano mu w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi w 2011 roku po obronie rozprawy doktorskiej zatytułowanej: „Wybrane połączenia siarkoorganiczne z nisko- i/lub wysokokoordynacyjnym atomem siarki” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Józefa Drabowicza. Obecnie pracuje w Zakładzie Chemii Heteroorganicznej CBMiM PAN.

W kręgu jego zainteresowań znajduje się chemia prochiralnych i chiralnych związków heteroorganicznych, w szczególności siarko- i fosforoorganicznych, w tym związków hiperwaleńnych. Jest współautorem kilkunastu publikacji, zarówno oryginalnych, przeglądowych, jak i rozdziałów w książkach, takich jak *Science of Synthesis* czy *Patai's Chemistry of Functional Groups*.

ABSTRACT

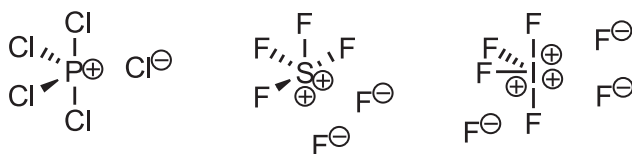
The goal of this four-part review is a presentation of the results of recent studies on the properties and chemistry of hypervalent sulfur, selenium and tellurium compounds.

The term “hypervalency” has been known since 1969 when Musher used it to describe molecules bearing heteroatoms which formally did not fulfill the octet rule. This violation was explained by the postulate concerning the existence of a 3-center 4-electron bond between a hypervalent heteroatom and two axial electronegative ligands. The bond is the a combination of two ligand orbitals and a p_z orbital of a central heteroatom which results in the formation of three molecular orbitals. The distances between the central atom and these two ligands are longer than the length of the typical sp^2 bonds, such as equatorial ones. Moreover, the effective electron density is shifted from the central atom towards the axial ligands what results in the fulfillment of the octet rule of this atom. The geometry of this system is trigonal bipyramid (Fig. 2), except from compounds having three 3-center 4-electron (3c-4e) bonds which have tetragonal bipyramid geometry (Fig. 3). The term “geometry” includes positions of ligands and lone electron pairs. The stability of hypervalent compounds is affected by a few factors: electronegativity of ligands, formation of five-membered cyclic structures involving the central atom and the number of electron shells of the central atom. Martin proposed three-symbol notation N-X-L for these structures, which was further modified (Tab. 1). Hypervalent compounds can isomerize according to various mechanisms: Berry pseudorotation (Scheme 1), turnstile rotation (Scheme 2), cuneal inversion (Scheme 3), lever mechanism (Scheme 4), or Bailar twist (Scheme 5). Furthermore, hypervalent structures of 10-X-4 and 10-X-5 type with trigonal bipyramid geometry, C_1 or C_2 symmetry and at least three different ligands can exist as optically active species (Tab. 2, Fig. 5–7, Scheme 6), especially the “spiro” ones, which are resistant to isomerization. In 1977 Martin and Balthazor proposed extended Cahn-Ingold-Prelog convention for description of the absolute configuration of chiral hypervalent compounds (Fig. 5).

Keywords: hypervalency, 3c-4e bond, sulfurane, persulfurane, selenurane, perselenurane, tellurane, pertellurane, Berry pseudorotation, Martin sulfurane, trigonal bipyramid, tetragonal bipyramid, synthesis, chirality, optical activity, isomerization
Słowa kluczowe: hiperwalentność, wiązanie 3c-4e, sulfuran, persulfuran, selenuran, perselenuran, telluran, pertelluran, pseudorotacja Berry'ego, sulfuran Martina, bipyramida trygonalna, bipyramida tetragonalna, synteza, chiralność, aktywność optyczna, izomeryzacja

1. POJĘCIE HIPERWALENTNOŚCI, HIPERWALENTNOŚĆ A REGUŁA OKTETU

Termin „hiperwaleantność” został po raz pierwszy użyty przez Mushera w 1969 roku w odniesieniu do cząsteczek zbudowanych z pierwiastków grup głównych i nie spełniających reguły oktetu [1, 2]. Określił on cząsteczki hiperwaleantne jako struktury tworzone przez pierwiastki grup 15–18 układu okresowego posiadających inny stopień utlenienia niż ich najniższa trwała wartościowość. W 1984 roku Schleyer zaproponował termin „hiperkoordynacyjność”, co uczyniło klasę związków hiperwaleantnych jeszcze szerszą [2]. W 1916 roku Lewis, opierając się na analizie wzorów cząsteczek wysunął koncepcję, że w większości z nich wiązanie chemiczne między atomami tworzą dwa uwspólnione elektrony lub też para elektronów pochodząca od jednego z nich. Zjawisko to nazwał „regułą dwóch”. Dodatkowo zauważył, że suma elektronów wiązalnych i niewiązalnych danego atomu wynosi osiem, co określił „regułą ośmiu”. Termin ten zmienił Langmuir proponując nową nazwę: „reguła oktetu”. Już formułując swoje reguły Lewis stwierdził, że istnieją od nich odstępstwa. Cząsteczki BF_3 , PCl_5 i SF_6 posiadają mniej (hipowaleantne) lub więcej (hiperwaleantne) niż osiem elektronów w powłoce walencyjnej, a zatem nie spełniają reguły oktetu [3]. Próbuąc wyjaśnić ten fenomen wysunięto wnioski, że orbitale atomu centralnego ulegają hybrydyzacji typu sp^3d oraz sp^3d^2 . Jednakże obliczenia *ab initio* wykazały niewielki udział orbitali d w tworzeniu wiązań w cząsteczkach hiperwaleantnych. Obecnie jedna z uznawanych teorii zakłada polaryzację wiązań między atomem centralnym a związanymi z nim elektroujemnymi ligandami i istnienie struktur rezonansowych (Rys. 1). Spełniają one wtedy regułę oktetu [1, 3].

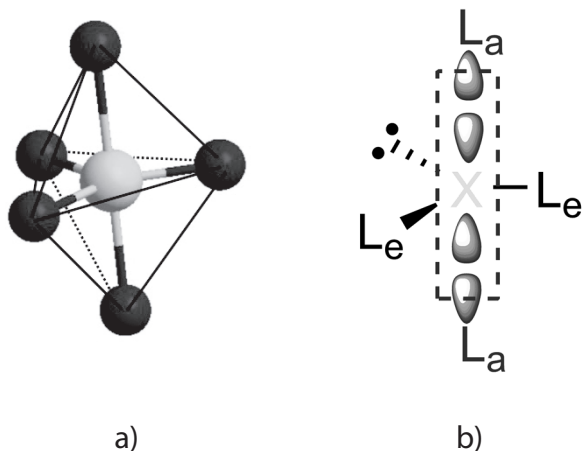


Rysunek 1
Figure 1

Alternatywną teorię sformułowali niezależnie w 1951 roku Pimentel i Rundle w oparciu o analizę struktury rentgenograficznej sulfuranu SF_4 [4]. Ten „prototypowy” hiperwaleantny związek siarki został opisany już w 1911 roku i okazał się posiadać strukturę bipiramidy trygonalnej, uwzględniając wolne pary elektronowe (TBP) (Rys. 2a) [5]. Na podstawie danych eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych autorzy wysunęli postulat o istnieniu liniowego 3-centrowego 4-eletronowego wiązania (3c–4e) między atomem centralnym a położonymi apikalnie ligandami (Rys. 2b). W takim przypadku ma miejsce niedobór liczby orbitali w stosunku do liczby elektronów, w związku z czym tworzy się ono jako kombinacja dwóch orbitali

pochodzących od ligandów oraz pojedynczego orbitalu p_z atomu centralnego, co skutkuje powstaniem trzech orbitali molekularnych:

- orbitalu wiążącego zajmowanego przez parę elektronów (ψ_b),
- orbitalu HOMO powstałego z niewiążącego orbitalu NBMO i zajmowanego przez parę elektronów (ψ_n),
- orbitalu antywiążącego nie zajmowanego przez elektrony (ψ_a) [1, 3].



Rysunek 2
Figure 2

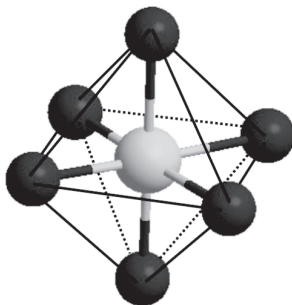
Stwierdzono, że formalne wiązania tworzące wiązanie 3c–4e są dłuższe niż wiązania ekwatorialne, utworzone w typowy sposób (hybrydyzacja sp^2). Badania wykazały również, że gęstości elektronowe w wiązaniu 3c–4e są przesunięte w kierunku apikalnych ligandów (zależnie od ich elektroujemności), co zmniejsza efektywną gęstość elektronową powłoki walencyjnej atomu centralnego, w związku z czym spełnia on regułę oktetu. Tu pojawiło się pytanie o zasadność terminu „hiperwaleńtość” i czy bardziej odpowiednim byłoby określenie „hiperkoordynacyjność”? Ostatecznie, po zbadaniu wielu tego typu związków, uznano oba określenia za poprawne [1, 3].

Na trwałość wiązania 3c–4e ma wpływ kilka czynników, a głównymi są:

- elektroujemność i/lub elektronoakceptorowość ligandów apikalnych – im większa tym wiązanie stabilniejsze [6, 7];
- możliwość tworzenia pięcioczłonowych struktur cyklicznych lub bicyklicznych – spirochalkogenurany są trwalsze i mniej reaktywne niż ich acykliczne analogi [7, 8];
- ilość powłok elektronowych – trwałość chalkogenuranów rośnie w szeregu: $S < Se < Te$ [6, 7].

Specyficznym przypadkiem chalkogenuranów są perchalkogenurany. Związki te posiadają chalkogen jako atom centralny i 6 podstawników (lub 5 podstawników i wolną parę elektronową), które tworzą mniej lub bardziej idealną strukturę

oktaedru (bipiramidy tetragonalnej) (Rys. 3). Przyjmuje się, że tworzą się tu trzy prostopadłe do siebie wiązania 3c–4e, oraz że tego typu struktury są trwalsze niż odpowiednie chalcogenurany. Przykładem mogą tu być tetrafenylotellur i heksafenylotellur. W tetrafenylotellurze wiązanie 3c–4e ma długość 2,30 Å i ulega on reakcji sprzęgania ligandów w utworzeniu difenylotelluridu (tellurku difenylowego) i bifenyłu w benzenie przy temperaturze około 100°C, natomiast heksafenylotellur posiada wiązanie 3c–4e o długości 2,228 Å i jest trwały do temperatury topnienia, czyli do 312°C [1, 9].



Rysunek 3
Figure 3

Martin, współtwórca i posiadacz niekwestionowanych zasług i wkładu w rozwój chemii organicznych związków hiperwaleńnych, zaproponował trójznakowy system klasyfikacji tych związków N-X-L, gdzie N – liczba formalnie przypisywanych atomowi X elektronów, X – atom centralny, a L – liczba podstawników kowalencyjnie związanych z atomem centralnym X (Tab. 1) [9].

Tabela 1.
Table 1.

Związek	Oznaczenie w systemie N-X-L
atom X z wolną parą elektronową, połączony z czterema ligandami	10-X-4
atom X połączony z pięcioma ligandami	10-X-5
atom X z wolną parą elektronową, połączony z pięcioma ligandami	12-X-5
atom X połączony z sześcioma ligandami	12-X-6

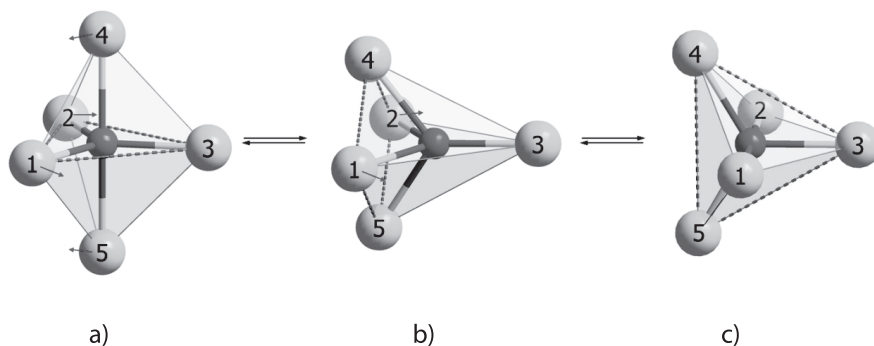
Później, w celu podkreślenia z jakimi ligandami związany jest atom X, do notacji tej wprowadzono dodatkowy symbol N-X-L(YM), gdzie Y – atom liganda połączony z atomem X, M – liczba atomów Y. Dla przykładu, w celu opisanego sulfuranu posiadającego wolną parę elektronową, w którym atom centralny jest połączony z czterema atomami węgla należy użyć symbolu: 10-S-4(C4) [6].

2. MECHANIZMY IZOMERYZACJI ZWIĄZKÓW HIPERWALENTNYCH

Główne mechanizmy izomeryzacji związków hiperwaleńnych to:

- pseudorotacja Berry'ego (Ψ) [1, 5, 6, 9, 10],
- rotacja kołowrotowa [1, 5, 9],
- inwersja klinowa [8, 9],
- mechanizm dźwigniowy [5],
- skręt Bailara [1].

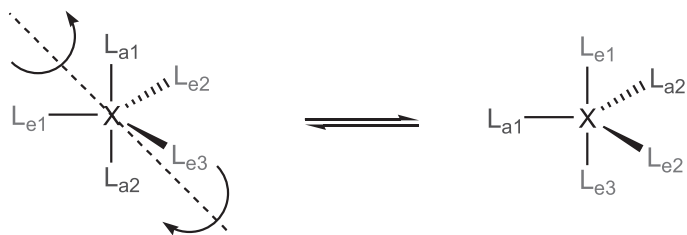
W 1959 roku Berry badając wymianę ligandów w pentafluorku fosforu sformułował mechanizm wyjaśniający to zjawisko nazwane potem pseudorotacją Berry'ego (BPS). Przebieg przedstawia Schemat 1:



Schemat 1. Źródło: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/59/Berry_pseudorotation.png/700px-Berry_pseudorotation.png
Scheme 1.

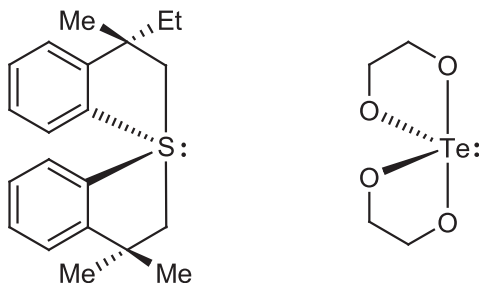
Jest to wymiana ligandów apikalnych i ekwatorialnych, przy czym oba ligandy apikalne ulegają wymianie. Jest ona charakterystyczna dla związków typu 10-X-4 oraz 10-X-5, przy czym w przypadku połączeń 10-X-4 wolna para elektronowa pozostaje w pozycji ekwatorialnej (jest to tzw. *pivot*, w polskim tłumaczeniu: trzon pseudorotacji). Pseudorotacja przebiega przez tetraedyczny stan przejściowy (Schemat 1b). W efekcie otrzymuje się także bipyramidę trygonalną, jednakże z zamienionymi miejscami ligandami apikalnymi i ekwatorialnymi. Bariera energetyczna pseudorotacji maleje w szeregu S > Se > Te [6, 9].

Dziesięć lat później Ugi i Ramirez zaproponowali alternatywny mechanizm, który nazwano rotacją kołowrotową (TR) (Schemat 2). Jeden z apikalnych i jeden z ekwatorialnych ligandów ulegają obrotowi przeciwnie do pozostałych ligandów. Następuje tu jednoczesna wymiana obu ligandów apikalnych na ekwatorialne i *vice versa* [5, 9].

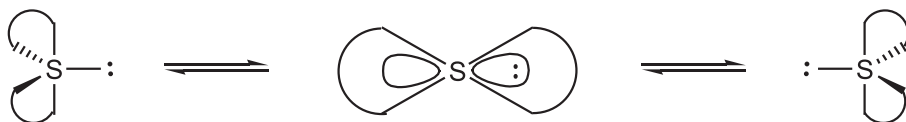


Schemat 2
Scheme 2

Badania ^{13}C NMR spirochalkogenuranów (Rys. 4), w podwyższonej temperaturze wykazały, że niemożliwe jest w takim wypadku zastosowanie mechanizmu BPR, bo należałoby przyjąć, że wolna para elektronowa w jednej z pośrednich struktur zajmuje pozycję apikalną, co jest bardzo niekorzystne energetycznie. Dla termicznej racemizacji tego typu związków Martin zaproponował mechanizm określony mianem inwersji klinowej (Schemat 3). Przebiega ona przez płaski czterocłonowy stan przejściowy [8–10].

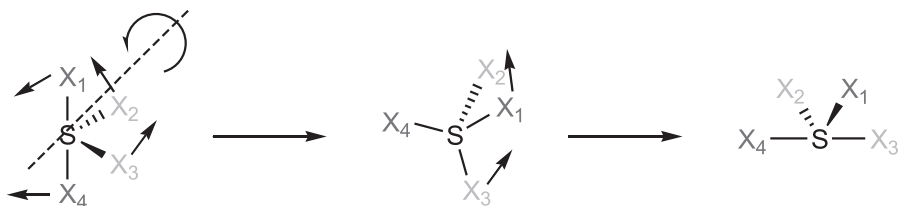


Rysunek 4
Figure 4

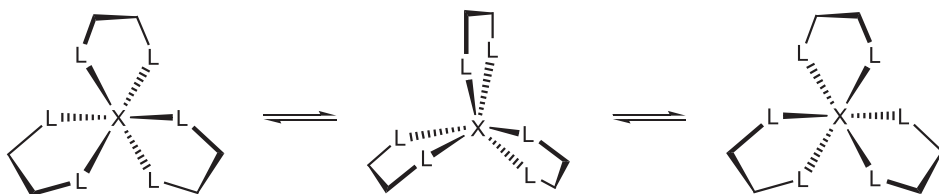


Schemat 3
Scheme 3

Schleyer zaproponował mechanizm alternatywny do inwersji klinowej. Nazwano go mechanizmem dźwigniowym. Ulegają mu związki typu 10-S-4(Cl₂F₂), a jego rezultatem jest zamiana jednego apikalnego i jednego ekwatorialnego liganda (Schemat 4). Proces ten przypomina rotację kołowrotową, jednak występuje tu stan przejściowy o geometrii C_s [5].

Schemat 4
Scheme 4

W przeciwieństwie do hiperwalentnych związków pentakoordynacyjnych, związki heksakoordynacyjne izomeryzują dużo wolniej wg mechanizmu zwanego skrętem Bailara (Schemat 5). Podobnie jak wyżej, wymienione jest to proces niedysocjatywny (wiązania pozostają nienaruszone). Natomiast szybka izomeryzacja jest tu możliwa tylko poprzez dysocjację wiązań [1, 9].

Schemat 5
Scheme 5

3. AKTYWNOŚĆ OPTYCZNA ZWIĄZKÓW HIPERWALENTNYCH

Hiperwalentne związki typu 10-X-4 i 10-X-5 o geometrii bipiramidy trygonalnej i symetrii C_1 mogą wykazywać chiralność, jeśli posiadają co najmniej trzy różne ligandy (Tab. 2). Systemy takie są jednak niestabilne optycznie. Można zwiększyć ich trwałość przez wprowadzenie spinających odpowiednie pozycje apikalne i ekwatorialne dwuzębnych (bidentnych) ligandów, przy czym tworzy się układ spirochalkogenuranowy. W związku z tym faktem wszystkie wyizolowane dotąd chiralne chalkogenurany stanowią połączenia „spiro” [9].

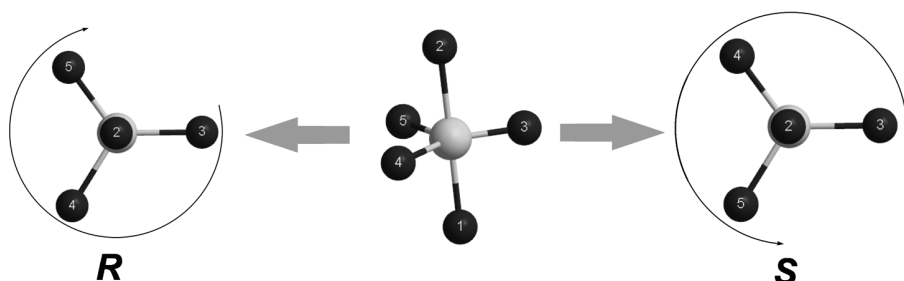
Tabela 2
Table 2

Wzór sumaryczny	Ilość struktur
XL_5	1 achiralna
XL_4L^2	2 achiralne
$XL_3L^2_2$	3 achiralne
$XL_3L^2L^3$	2 achiralne i 2 pary enancjomerów
$XL^1_2L^2_2L^3$	2 achiralne i 3 pary enancjomerów

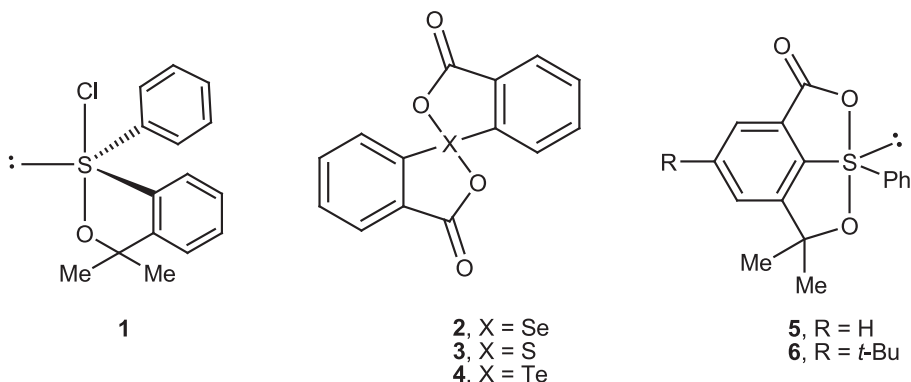
Wzór sumaryczny	Ilość struktur
$XL^1_2L^2L^3L^4$	1 achiralna i 6 par enancjomerów
$XL^1L^2L^3L^4L^5$	10 par enancjomerów

Przypisywanie konfiguracji absolutnej chalkogenuranów odbywa się według rozszerzonej konwencji Cahna–Ingolda–Preloga (CIP) dla struktur bipiramidalnych i zostało zaproponowane przez Martina i Balthazora w 1977 roku. Po określeniu ligandów apikalnych orientuje się strukturę tak, aby wiązanie 3c–4e znajdowało się w linii wzroku, a ligand apikalny „starszy” według reguł CIP był bliżej obserwatora. Następnie określa się „starszeństwo” podstawników ekwatorialnych i, w zależności od tego czy są one ułożone od „najstarszego” do „najmłodszego” zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek zegara, przypisuje się konfigurację, odpowiednio, *R* lub *S* (Rys. 5) [11]. Metoda ta została po raz pierwszy użyta do określenia konfiguracji absolutnej (+)-1-chloro-3,3-dimetylo-1-fenylo[3*H*-2,1-benzoksatiolu] **1** (Rys. 6) [11].

Pierwszym, wyizolowanym chiralnym spirochalkogenuranem był związek **2** (Rys. 6) [10, 12–14]. Został on otrzymany na drodze cyklodehydratacji odpowiedniego dikarboksylowego Se-tlenku przez Lessera i Weissa w 1914 roku i przebadany ponownie przez Dahlena i Lindgrena w 1972 roku [10, 12, 14, 15].



Rysunek 5
Figure 5

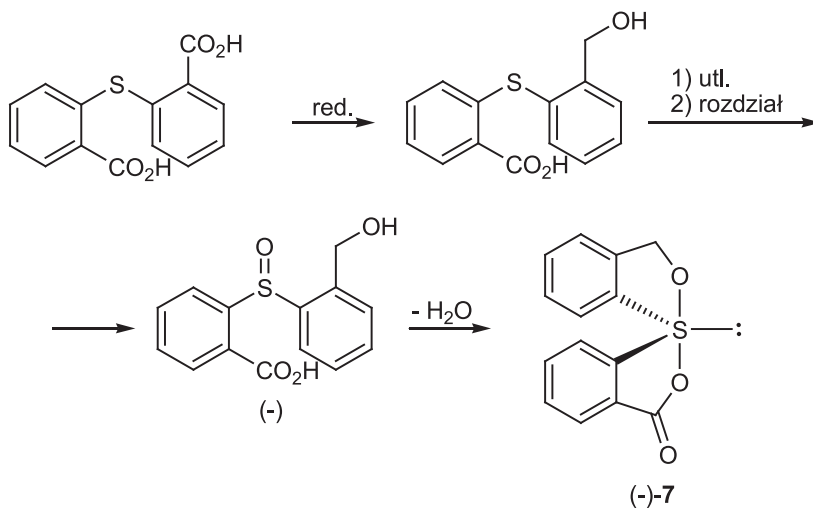
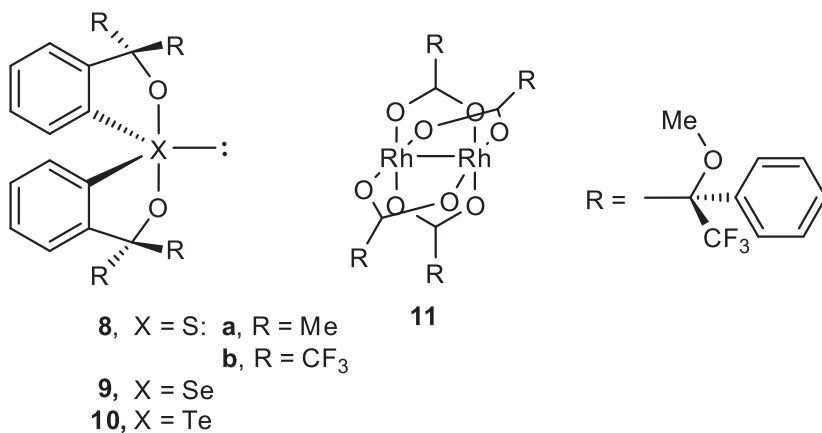


Rysunek 6
Figure 6

Pierwszy analog siarkowy – sulfuran **3** (Rys. 6) – został otrzymany przez Kapovitsa i Kalmana w 1971 roku [10, 16], a w 1993 roku Takaguchi i Furukawa zsyntetyzowali analog tellurowy – telluran **4** (Rys. 6) [10, 17]. Autorzy ci zaproponowali syntezę związków **3** i **4** wychodząc z odpowiedniego selenidu (selenku) lub telluridu (tellurku) i stosując jako utleniacz nadtlenek wodoru [10, 17]. W 1991 roku Kapovits otrzymał optycznie czysty sulfuran (-)-**7** wychodząc z enancjomerycznie czystego sulfotlenku (Schemat 6) [10, 18], a w 1993 roku Allenmark i Claeson zademonstrowali pierwszy enancjoselektywny rozdział chromatograficzny racematu spiro-sulfuranu **3** [10, 19]. Enancjomery związków **5** i **6** zostały natomiast rozdzielone nieklasycznie przy użyciu 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftolu [20].

Pierwszym dowodem ujawniającym istnienie chiralności w układach hiperwalentnych o symetrii C_2 było widmo ^{19}F NMR związku **8b**, pokazujące diastereotopowe kwartety pochodzące od nierównocennych grup perfluorometylowych [9, 21]. W celu określania konfiguracji absolutnej chalkogenuranów stosowane są metody klasyczne, takie jak rentgenograficzna analiza strukturalna, przy użyciu której określano konfiguracje absolutne wielu tego typu związków [10, 12, 14].

Jednakże ze względu na stosunkowo niewielką trwałość niektórych z nich i, w związku z tym, trudności w uzyskaniu dobrej jakości monokryształów, stosuje się w tym celu również metody pośrednie z wykorzystaniem technik dichroizmu kołowego CD (VCD i ECD), dyspersji skręcalności optycznej ORD oraz NMR. W oparciu o analizę widm dichroizmu kołowego określono konfigurację absolutną wydzielonych metodą chromatografii cieczowej na chiralnej fazie stałej enancjomerów połączeń **2–4** i **7** [14]. Technika VCD, wymaga stosunkowo dużej ilości materiału do badań, ale analiza widma oraz obliczenia teoretyczne tego typu widm są stosunkowo proste. Dlatego także tę metodę w połączeniu z obliczeniami DFT wykorzystuje się do określania konfiguracji absolutnej opisywanych związków [10, 12]. Metoda ECD wymaga mniejszej ilości związku potrzebnego do rejestracji widma, natomiast analiza praktyczna, jak i teoretyczna widma jest bardziej skomplikowana. Niemniej jednak, technika ta jest z powodzeniem używana w celu określania konfiguracji chiralnych związków hiperwalentnych [10, 12]. Z równym powodzeniem wykorzystuje się do tego celu ORD, a najlepsze i najpewniejsze rezultaty przynosi połączenia wszystkich tych technik [12]. Wykorzystanie metod NMR do oznaczania właściwości chirooptycznych za pomocą chiralnych odczynników solwatujących lub przesuwających jest obecnie powszechnie uznane i stosowane. Metodą tą określono konfigurację absolutną spirochalkogenuranów **8–10** (Rys. 7), używając w tym celu enancjomerycznie czystego kompleksu rodu **11** (Rys. 7) i obserwując zmianę przesunięcia chemicznego jąder nierównocennych atomów zwanego przesunięciem kompleksacyjnym [22].

Schemat 6
Scheme 6Rysunek 7
Figure 7

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Kin-ya Akiba (Ed.), Wiley-VCH, New York, 1999.
- [2] Z. Pu, Q. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 151.
- [3] R.J. Gillespie, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233–234**, 53.
- [4] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 202.
- [5] M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 1756.
- [6] S. Sato, O. Takahashi, N. Furukawa, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 483.
- [7] S. Sato, M. Matsuo, T. Nakahodo, N. Furukawa, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 8091.

- [8] L.J. Adzima, J.C. Martin, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 4006.
- [9] J. Drabowicz, G. Halaba, *Rev. Heteroatom Chem.*, 2000, **22**, 1.
- [10] S. Allenmark, *Chirality*, 2008, **20**, 544.
- [11] J.C. Martin, T.M. Balthazor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 152.
- [12] A.G. Petrovic, P.L. Polavarapu, J. Drabowicz, Y. Zhang, O.J. McConnell, H. Duddeck, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 4257.
- [13] R. Lesser, R. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 2510.
- [14] S. Claeson, V. Langer, S. Allenmark, *Chirality*, 2000, **12**, 71.
- [15] B. Dahlen, B. Lindgren, *Acta Chem. Scand.*, 1973, **27**, 2218.
- [16] I. Kapovits, A. Kalman, *Chem. Commun.*, 1971, 649.
- [17] Y. Takaguchi, N. Furukawa, *Heteroatom Chem.*, 1995, **6**, 481.
- [18] I. Kapovits, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1991, **58**, 39.
- [19] S. Allenmark, S. Claeson, *Tetrahedron: Asymm.*, 1993, **4**, 2329.
- [20] J. Drabowicz, J.C. Martin, *Tetrahedron: Asymm.*, 1993, **4**, 297.
- [21] E.F. Perozzi, J.C. Martin, I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6735.
- [22] T. Gati, G. Toth, J. Drabowicz, S. Moeller, E. Hofer, P. Polavarapu, H. Duddeck, *Chirality*, 2005, **17**, S40.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2012

