

HIPERWALENTNE ZWIĄZKI SIARKI, SELENU I TELLURU. CZĘŚĆ 4. SELENURANY I TELLURANY

HYPERVALENT COMPOUNDS OF SULFUR, SELENIUM AND TELLURIUM. PART 4. SELENURANES AND TELLURANES

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. Hiperwaleńtne związki selenu
 - 1.1. Połączenia 10-Se-4
 - 1.2. Połączenia 10-Se-5
 - 1.3. Perselenurany 12-Se-6
2. Hiperwaleńtne związki telluru
 - 2.1. Tellurany 10-Te-4
 - 2.2. Pertellurany 12-Te-6

Podsumowanie

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

In this part selenuranes (10-Se-4 and 10-Se-5) and perselenuranes 12-Se-6 as well as telluranes 10-Te-4 and pertelluranes 12-Te-6 will be presented. The main goal is to describe recent reports on the synthesis, chemical, physical, spectral and conformational behavior, stereochemistry, stability and biological activity of these compounds. Their occurrence as reaction intermediates will also be shown.

Keywords: hypervalency, 3c-4e bond, selenurane, perselenurane, tellurane, pertellurane, trigonal bipyramid, tetragonal bipyramid, synthesis, chirality, optical activity, isomerization, conical inversion

Słowa kluczowe: hiperwalentność, wiązanie 3c-4e, selenuran, perselenuran, telluran, pertelluran, bipyramida trygonalna, bipyramida tetragonalna, synteza, chiralność, aktywność optyczna, izomeryzacja, inwersja klinowa

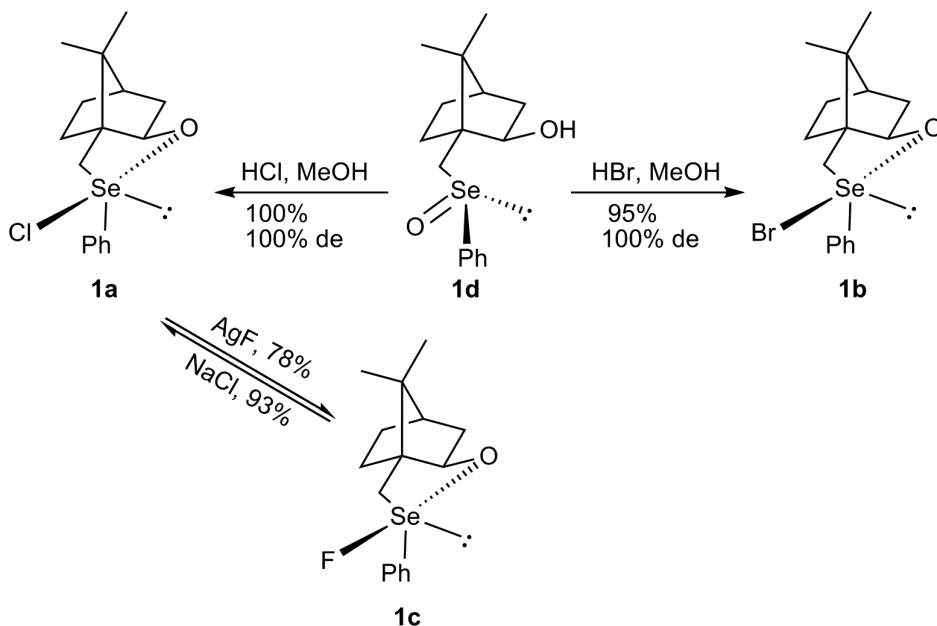
1. HIPERWALENTNE ZWIĄZKI SELENU

W rozdziale tym, podobnie jak w przypadku sulfuranów, przedstawione zostaną wyniki najnowszych badań dotyczących chemii selenuranów, czyli hiperwalentnych związków selenu, poczynając od tych z najbardziej elektroujemnymi podstawnikami, a na zawierających wszystkie ligandy węglowe kończąc.

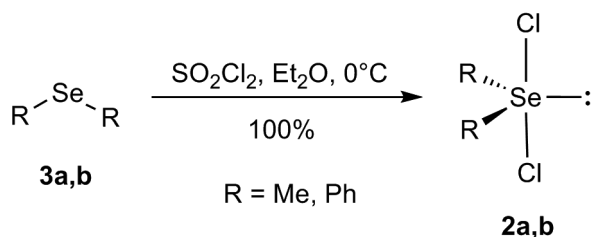
1.1. POŁĄCZENIA 10-Se-4

Optycznie czyste halogenooksaselenurany **1a,b** otrzymano wychodząc z diastereomerycznie czystego selenotlenku **1d** i działając na niego, odpowiednio, chlorowodorem lub bromowodorem w metanolu. Fluoroselenuran **1c** otrzymano przez substytucję nukleofilową w chloresulfuranie **1a** (Schemat 1). Wydajności, jak i stereoselektywność tych reakcji były bardzo wysokie [1–3].

Dichloroselenurany **2a i b** otrzymano w reakcji odpowiednich selenidów **3a i b** z chlorkiem siarczyny w eterze dietylowym jako rozpuszczalniku w temperaturze 0°C (Schemat 2). Reakcje przebiegały z ilościową wydajnością. Otrzymane związki w połączeniu z tryfenylofosfiną okazały się być wydajnymi odczynnikami przekształcającymi alkohole w chlorki alkilowe [4].



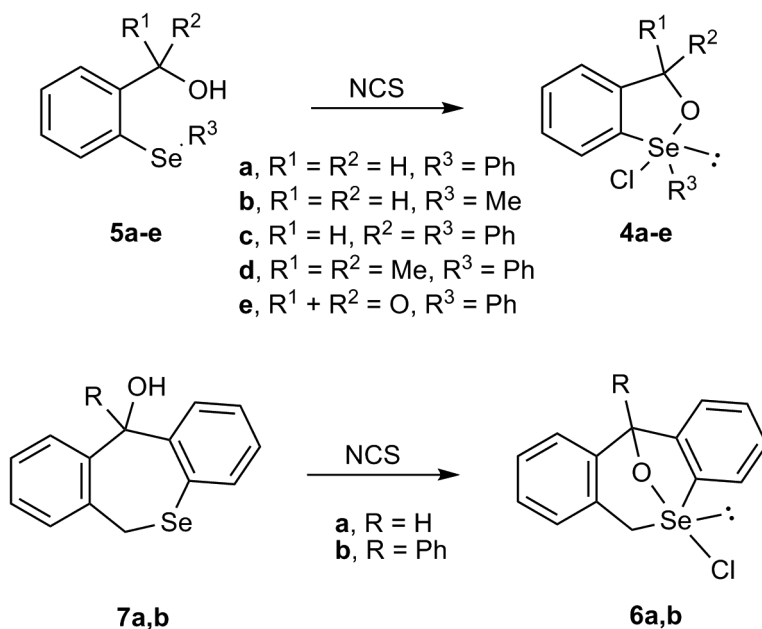
Schemat 1
Scheme 1



Schemat 2
Scheme 2

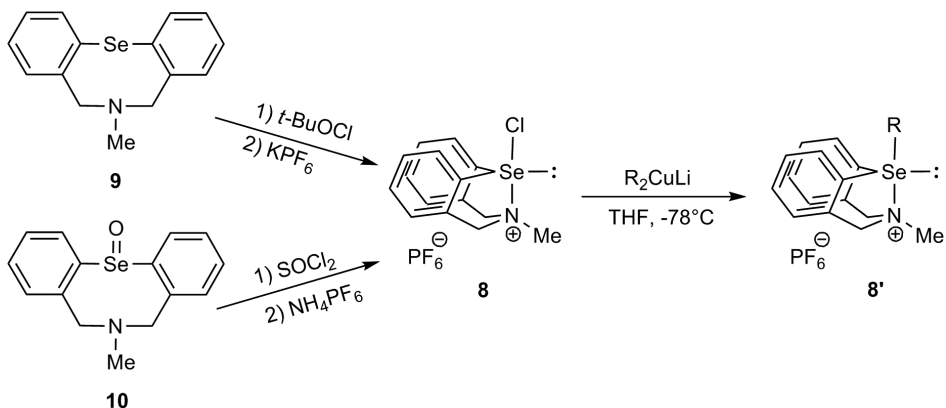
Serię różnorodnych chlorooksaselenuranów **4a–e** i **6a** i **b** otrzymano poprzez traktowanie odpowiednich selenidów **5a–e** i **7a** i **b** *N*-chloroimidem kwasu bursztynowego (Schemat 3) [5].

Heksafluorofosforan chloroamonioselenuranu **8** został zsyntetyzowany zarówno z azaselenidu **9** (działaniem chloranu(I) *tert*-butylu, a następnie heksafluorofosforanu potasu), jak i z selenotlenku **10** (potraktowanego chlorkiem tionylu, a następnie heksafluorofosforanem amonu) (Schemat 4). Otrzymany związek przekształcono w pochodną metylową i fenylową **8'** za pomocą odpowiednich odczynników organolitomiedziowych (Schemat 4). Otrzymane związki scharakteryzowano spektroskopowo i krystalograficznie [6, 7].

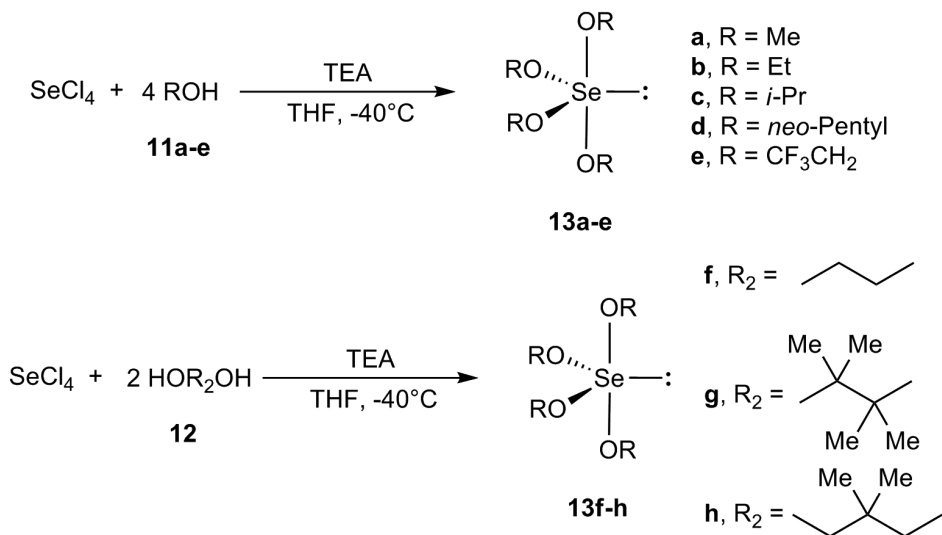


Schemat 3
Scheme 3

Tetrachlorek selenu potraktowany odpowiednim alkoholem **11a-e** lub diolem **12** w obecności trietyloaminy w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku przy -40°C dostarczył odpowiednich tetraoksaselenuranów **13a-h** (Schemat 5). Struktury otrzymanych produktów określono metodami spektroskopowymi (^1H , ^{13}C , ^{77}Se NMR), i potwierdzono analizując dane krystalograficzne. Związków **13a,b** nie udało się wyizolować [8].

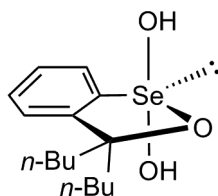


Schemat 4
Scheme 4

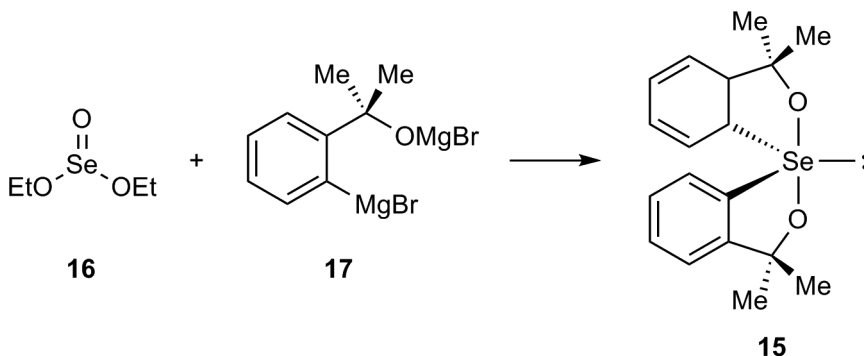


Schemat 5
Scheme 5

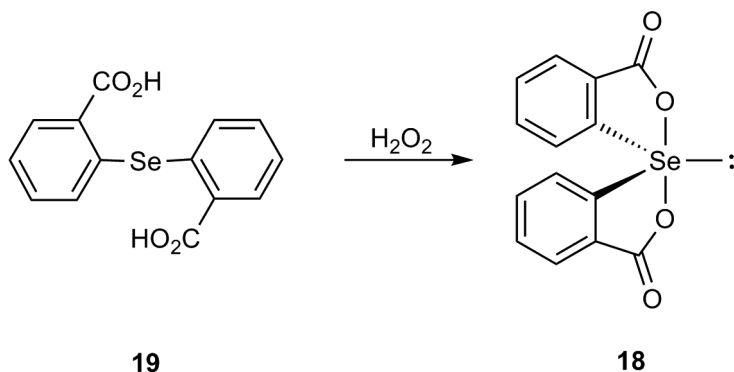
Oksadioksyselenuran **14** (Rys. 1) zaproponowano jako produkt przejściowy w procesie racemizacji cyklicznego seleninu w środowisku kwasowym [9]. Udowodniono także metodami NMR-owymi obecność aryloalkilodihydroksyselenuranów w procesie racemizacji odpowiednich selenotlenków w obecności wody [10, 11].

**14**Rysunek 1
Figure 1

Dioksaselenuran **15** zsyntetyzowano na drodze reakcji selenianu(IV) dietylu **16** z di(bromomagnezowym) związkiem **17** (Schemat 6). Wyizolowano obydwa enancjomery **15** poprzez rozdział racematu techniką HPLC na kolumnach z wypełnieniem chiralnym [12–14].

Schemat 6
Scheme 6

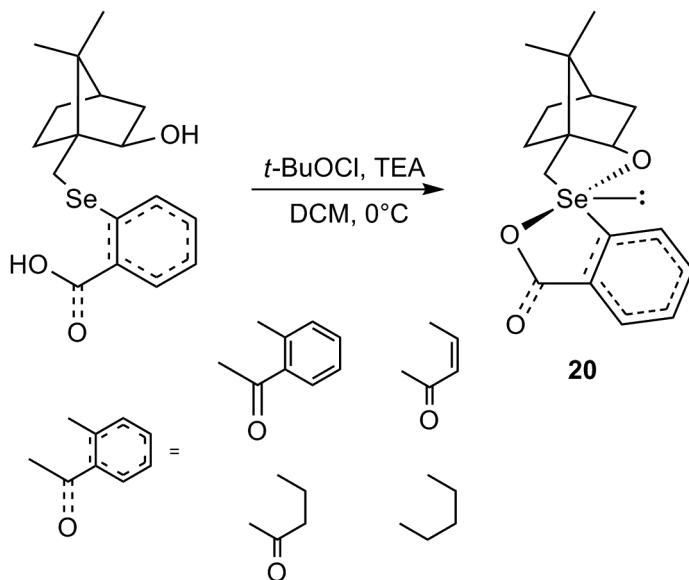
Selenuran **18** został otrzymany w reakcji utleniania selenidu **19** za pomocą nadtlenu wodoru (Schemat 7). Otrzymany związek również rozdzielono na poszczególne enancjomery przy wykorzystaniu techniki HPLC na kolumnach z wypełnieniem chiralnym [15]. Związek **18**, podobnie jak jego nie posiadające pierścieni benzenowych lub atomów tlenu karbonyłowego analogi wykazują działanie mimosynergiczne peroksydazy glutationowej [16, 17].



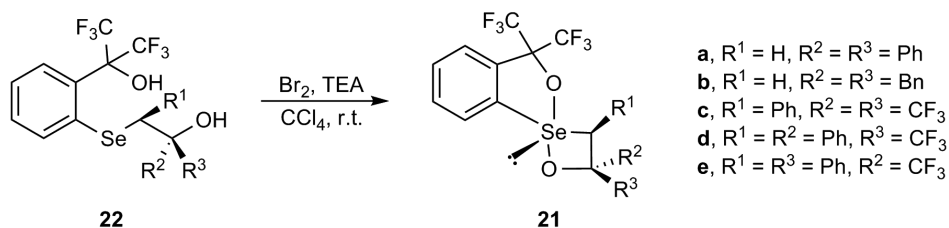
Schemat 7
Scheme 8

Przeprowadzono także syntezę dioksaspiroselenuranu **20** opierając się na standardowej metodologii obejmującej użycie chloranu(I) *tert*-butylu (Schemat 8) [18].

1,2-Okaselenantany **21** otrzymano działając na odpowiednie hydroksylopopochodne alkoholu perfluorokumylowego **22** bromem w obecności trietyloaminy w tetrachlorku węgla jako rozpuszczalniku w temperaturze pokojowej z wydajnością ilościową lub bliską ilościową (Schemat 9). Scharakteryzowano je spektralnie i rentgenograficznie, a także zbadano procesy ich termolizy [19, 20].



Schemat 8
Scheme 8

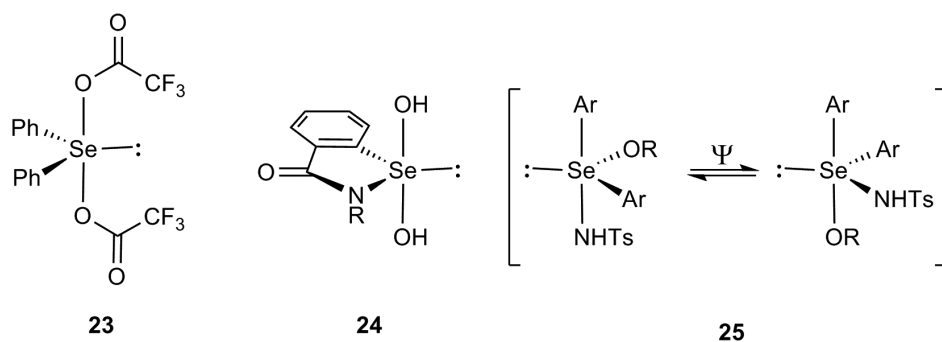


Schemat 9
Scheme 9

Otrzymany w reakcji selenotlenku difenyłowego z bezwodnikiem trifluorocytowym w 1,2-dimetoksyetanie w 0°C selenuran **23** (Rys. 2) został z powodzeniem zastosowany jako biomimetyczny odczynnik utleniający aminy i aminokwasy [21].

Stwierdzono, że azadioksyseselenuran **24** (Rys. 2) jest produktem pośrednim w procesie racemizacji optycznie czynnych seleninamidów w roztworze, w obecności wody [22].

Odpowiedni nietrwały azooksyseselenuran **25** (Rys. 2) zaproponowano natomiast jako produkt pośredni reakcji tworzenia imidów selenoniowych z selenotlenków diarylowych [23].

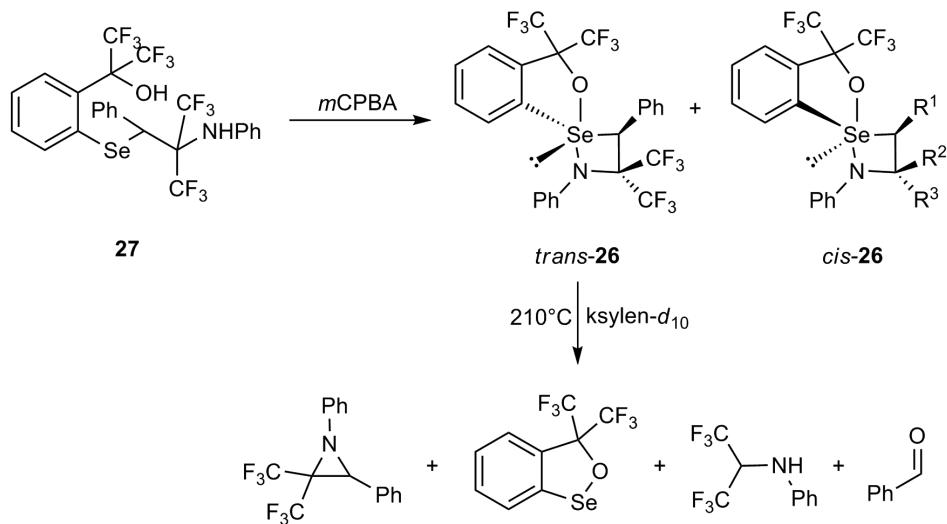


Rysunek 2
Figure 2

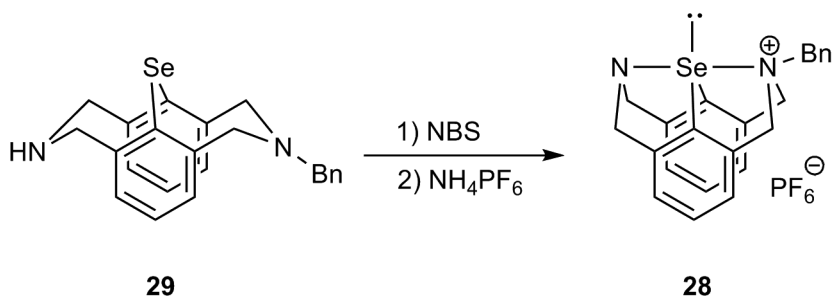
Azaoksaselenuran **26** otrzymany został z aminowej pochodnej alkoholu perfluorokumylowego **27** potraktowanej kwasem *meta*-chloronadbenzoesowym jako para stereoisomerów: *trans*-**26** (40%) i *cis*-**26** (8%) (Schemat 10). Czyste diastereoizomery zostały wyizolowane, a ich struktury określone w oparciu o dane spektroskopowe i analizy rentgenograficzne. Zbadano także proces termolizy *trans*-**26** (Schemat 10) [19, 24].

Diazaselenurany są na tyle nietrwałe, że pierwszą tego typu izolowaną strukturę **28** otrzymano dopiero w 1993 roku w reakcji diazaselenidu **29** z *N*-bromoimidem kwasu bursztynowego z utworzeniem bromku i przekształceniu go w odpowiedni heksafluorofosforan **28** (Schemat 11). Proces ten był odwracalny po dodaniu SmI_2 .

Na podstawie badań znaczonego azotem ^{15}N selenuranu **28** technikami ^{15}N i ^{77}Se NMR wynioskowano, że związek ten przyjmuje konformację podwójnej łódki [25–27].



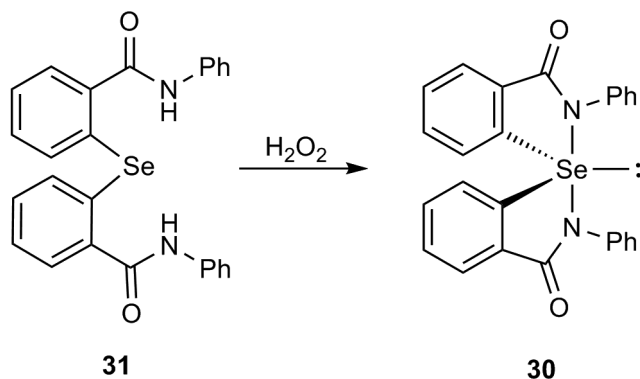
Schemat 10
Scheme 10



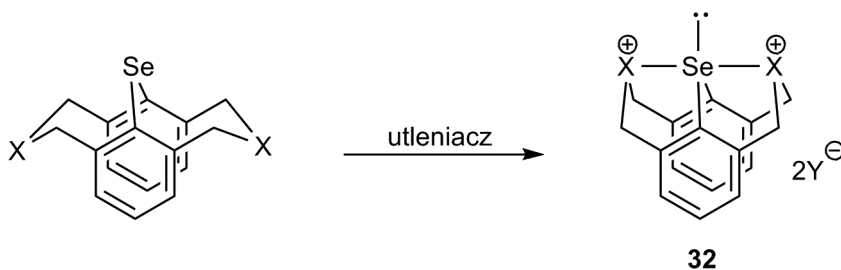
Schemat 11
Scheme 11

Inny stabilny diazaselenuran **30** otrzymano przez utlenianie selenidu **31** za pomocą nadtlenuku wodoru (Schemat 12) [28].

Podobnie zsyntetyzowano z wysokimi wydajnościami serię selenuranów **32**, analogów selenuranu **28** (Schemat 13) [27, 29–31].



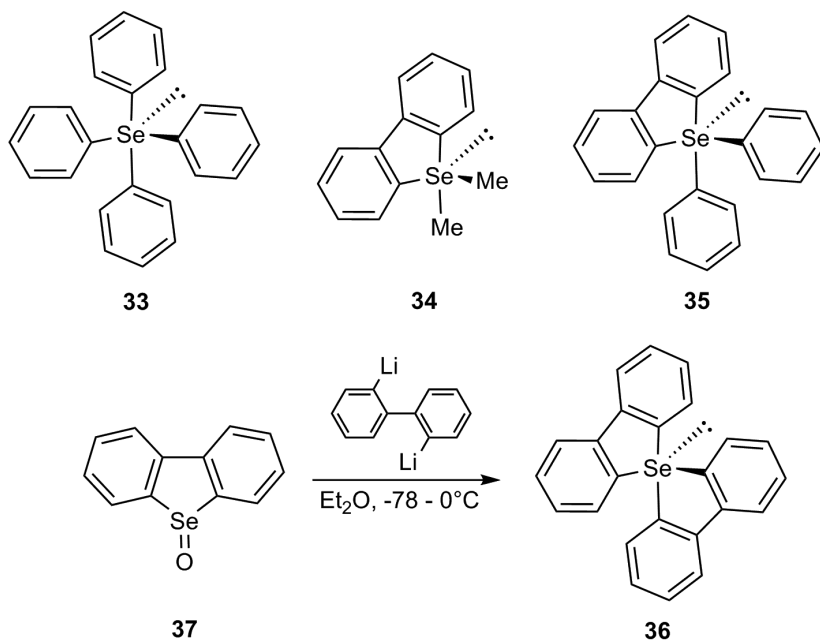
Schemat 12
Scheme 12



utleniacz = NOPF_6 , H_2SO_4 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, Tf_2O
 $\text{Y} = \text{PF}_6^-$, HSO_4^- , CF_3SO_3^- , TfO^-
 $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$

Schemat 13
Scheme 13

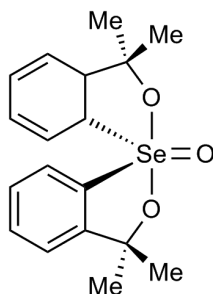
Selenurany typu 10-Se-4(C4) są z reguły nietrwałe. Tetrafenyloselenuran **33** (Schemat 14) wykryto technikami NMR jako produkt przejściowy w reakcji selenotlenku difenyloвого lub soli trifenyloseleniowej z fenylolitem [32–34]. W podobnych przemianach zidentyfikowano nietrwałe związki przejściowe **34** [35] i **35** (Schemat 14) [32, 33]. Relatywnie trwałe selenuran **36** otrzymano działając na Se-tlenek dibenzoselenofenu **37** 2,2'-dilitobifenylem w eterze dietylowym jako rozpuszczalniku w temperaturze od -78 do 0°C (Schemat 14) [32].



Schemat 14
Scheme 14

1.1. POŁĄCZENIA 10-Se-5

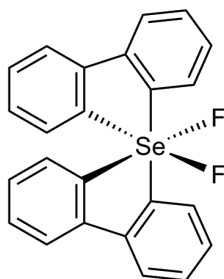
Znanych jest kilka Se-tlenków selenuranów, jednak dopiero w 2004 roku udało się uzyskać tlenek 3,3,3',3'-tetrametylo-1,1'-spirobi[3*H*,2,1]-benzoksaselenolu **38** (Rys. 3) w formie czystych enancjomerów. Racemiczny tlenek **38** otrzymano na drodze utleniania wyjściowego selenuranu **16** za pomocą kwasu *meta*-chloronadbenzoesowego, a jego chiralność potwierdzono techniką ^1H i ^{77}Se NMR (pomiary w obecności chiralnego odczynnika solwującego). Następnie poddano go rozdzielni metodą HPLC z użyciem kolumny z wypełnieniem chiralnym, otrzymując jako pierwszy enancjomer lewoskrętny, któremu przypisano konfigurację absolutną *R* na podstawie analizy rentgenostrukturalnej, a drugiemu – prawoskrętnemu – konfigurację absolutną *S* [12, 36].

**38**

Rysunek 3
Figure 3

1.2. PERSELENURANY 12-Se-6

W obrębie tej grupy związków w ostatnich latach udało się otrzymać difluoroperselenuran **39** (Rys. 4), wychodząc z selenuranu **36** i działając na niego difluorkiem ksenonu. Związek ten otrzymano w postaci trwałej substancji krystalicznej o konfiguracji *cis* (względem atomów fluoru), a jej strukturę potwierdzono spektralnie i rentgenograficznie [37].

**39**

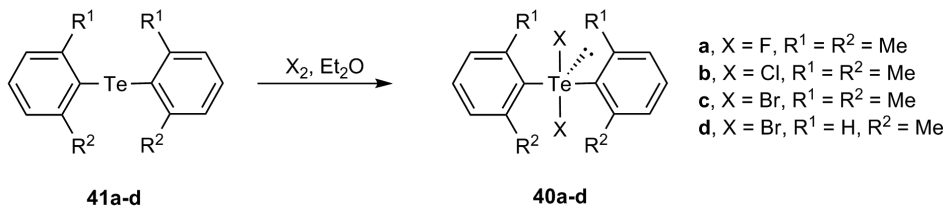
Rysunek 4
Figure 4

2. HIPERWALENTNE ZWIĄZKI TELLURU

Hiperwaleńtne związki telluru, czyli tellurany to najstabilniejsze hiperwaleńtne związki z rozpatrywanych w niniejszym przeglądzie. Istnieje wiele prac na temat ich syntezy i właściwości, a poniżej zaprezentowane zostaną wyniki najnowszych badań tych połączeń.

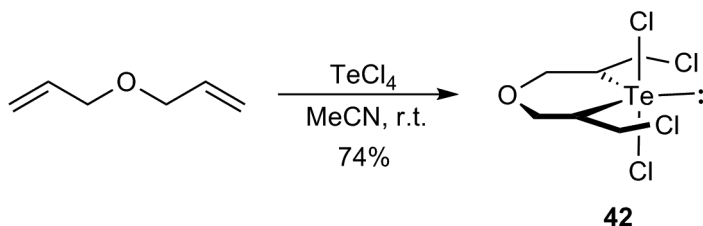
2.1. TELLURANY 10-Te-4

Dihalogenotellurany **40a-d** otrzymano z odpowiednich telluridów **41a-d**, działając na nie halogenowcami w eterze dietylowym (Schemat 15) [38, 39].



Schemat 15
Scheme 15

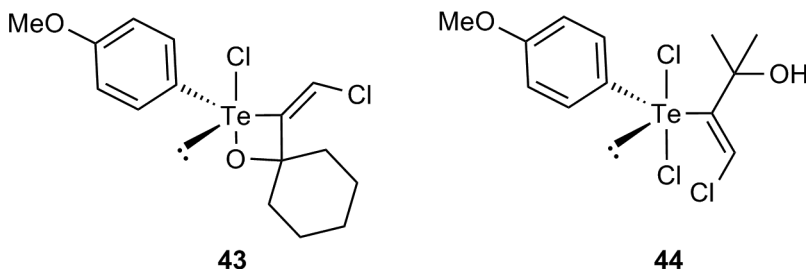
Potraktowanie eteru diallilowego tetrachlorkiem telluru w acetonitrylu jako rozpuszczalniku w temperaturze pokojowej prowadziło do tworzenia cyklicznego dichlorotelluranu **42** z wydajnością 74% (Schemat 16). Reakcja ta zachodziła w sposób stereospecyficzny dając tylko izomer *cis*, a pierścień sześcioczłonowy znajdował się w konformacji krzesłowej [40].



Schemat 16
Scheme 16

Opisywany powyżej dihalogenotelluran, jak i wiele analogicznych struktur tworzy w fazie stałej interesujące sieci krystaliczne typu wstążki, zig-zag, dwuwymiarowych gwiazd i trójwymiarowych sieci [40, 41].

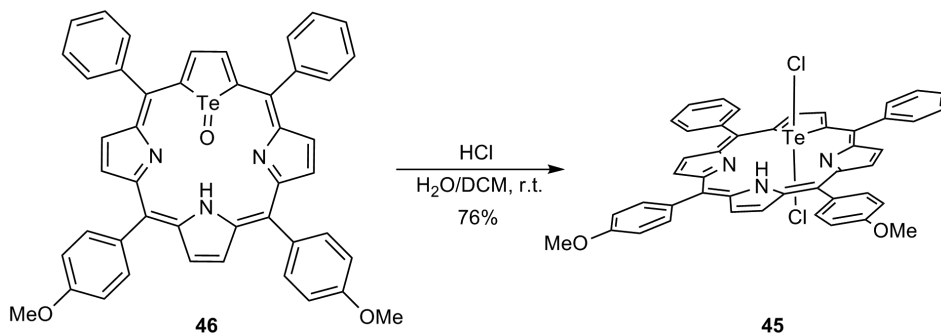
Otrzymane przez addycję elektrofilową trichlorku *p*-metoksyfenylotelluru do, odpowiednio, 1-etynylo-1-cykloheksanolu i 3-metylo-3-hydroksybutynu chloro-oksatelluran **43** i dichlorotelluran **44** (Rys. 5) okazały się być potencjalnymi antyoksydantami i związkami modelowymi w badaniach aktywności mitochondrialnej [42, 43].



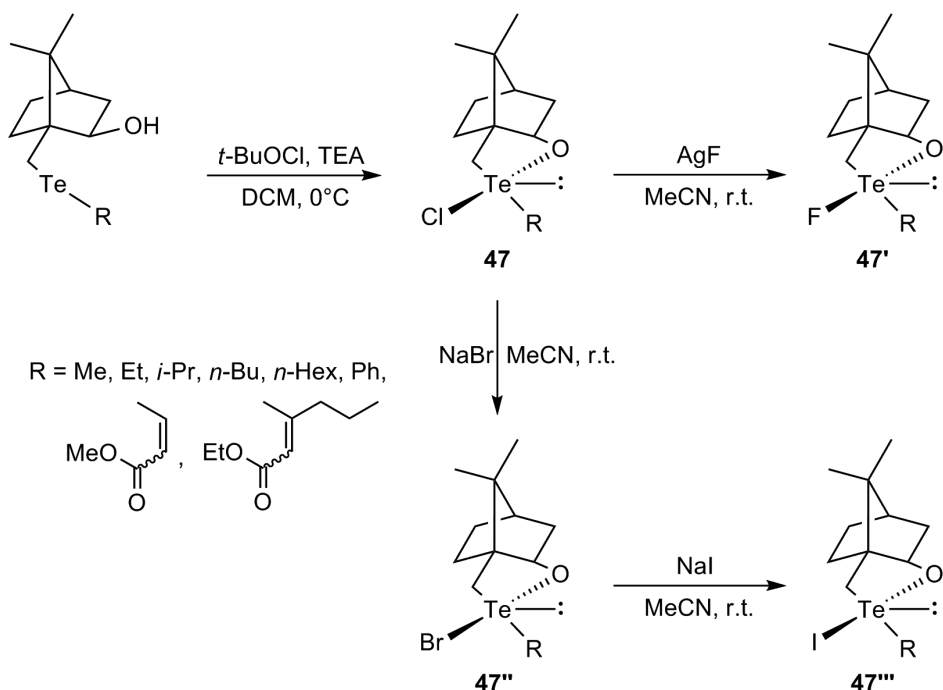
Rysunek 5
Figure 5

Zsyntetyzowano również dichlorotelluraporfirynę **45** działając na tellurotlenek **46** roztworem chlorowodoru w układzie dwufazowym woda/dichlorometan (Schemat 17). Związek **45** posiadając wiązanie 3c-4e Cl-Te-Cl zachował również aromaticzność, co wykazały badania absorpcyjnych pasm Q [44].

Chlorooksasulfurany **47**, zawierające w swej budowie grupę 2-*exo*-hydroksy-10-bornylową, zostały otrzymane w podobny sposób jak ich analogi selenowe (patrz: Schemat 8) z wydajnościami 86–97% (Schemat 18). Co interesujące, reakcje te były wysoce diastereo selektywne [18, 45, 46]. Przekształcenie związków **47** w odpowiednie fluoro- **47'**, bromo- **47''** i jodopochodne **47'''** przeprowadzono na drodze substytucji nukleofilowej atomu halogenowca w łatwy sposób i z prawie ilościową wydajnością (Schemat 18) [45].



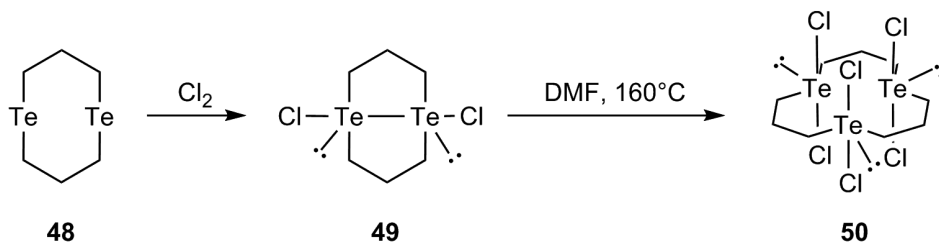
Schemat 17
Scheme 17



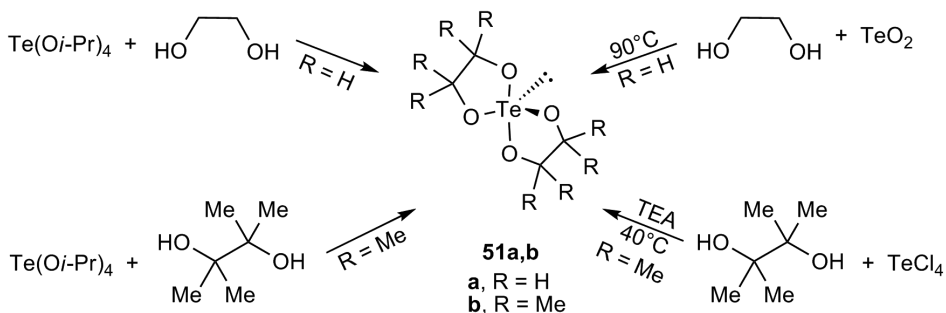
Schemat 18
Scheme 18

Potraktowanie 1,5-ditelluracyklooktanu **48** chlorem prowadziło do uzyskania ditelluranu **49**, którego termoliza we wrzącym N,N -dimetyloformamidzie dostarczyła tritelluranu **50** z wydajnością 44% (Schemat 19). Hiperwalentność związków **49** i **50** potwierdzono za pomocą rentgenografii strukturalnej [47].

Tetraoksatellurany **51a** i **b** zostały otrzymane z ilościową wydajnością w dwójki sposób. Po pierwsze, przez potraktowanie tetraizopropoksytelluranu, odpowiednio, etano-1,2-diolem i 2,3-dimetylobutano-2,3-diolem (Schemat 20) [48]. Po drugie, w reakcji dwutlenku telluru z etano-1,2-diolem i w reakcji tetrachlorku telluru z 2,3-dimetylobutano-2,3-diolem w obecności trietyloaminy (Schemat 20) [8]. Na podstawie badań NMR stwierdzono, że związek **51a** ulegał nie pseudorotacji, ale zaproponowanej przez Martina inwersji klinowej [12].



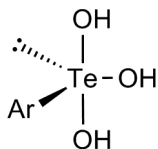
Schemat 19
Scheme 19



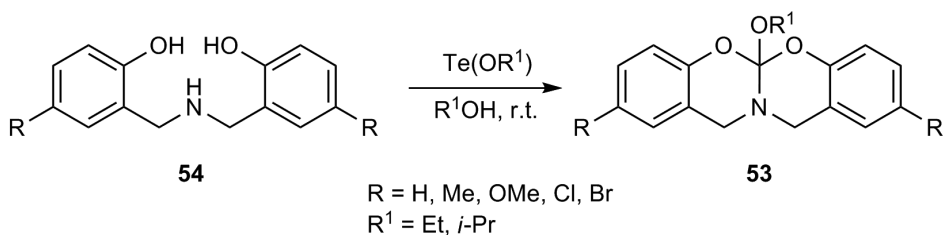
Schemat 20
Scheme 20

Za pomocą znaczenia izotopem ^{18}O i wykorzystując technikę MS zidentyfikowano trihydroksytelluran **52** (Rys. 6) jako produkt przejściowy uczestniczący w procesie racemizacji kwasów tellurinowych w roztworze, w obecności wody [49].

Azodioksaoksytellurany **53** otrzymano metodą podobną do przedstawionej na Schemacie 20. Iminodiol **54** traktowano tetraetoksy- lub tetraizopropoksytelluranem w alkoholu, odpowiednio, etylowym lub izopropylowym jako rozpuszczalniku (Schemat 21). Związki **53** były trwale w inertyj atmosferze [50].

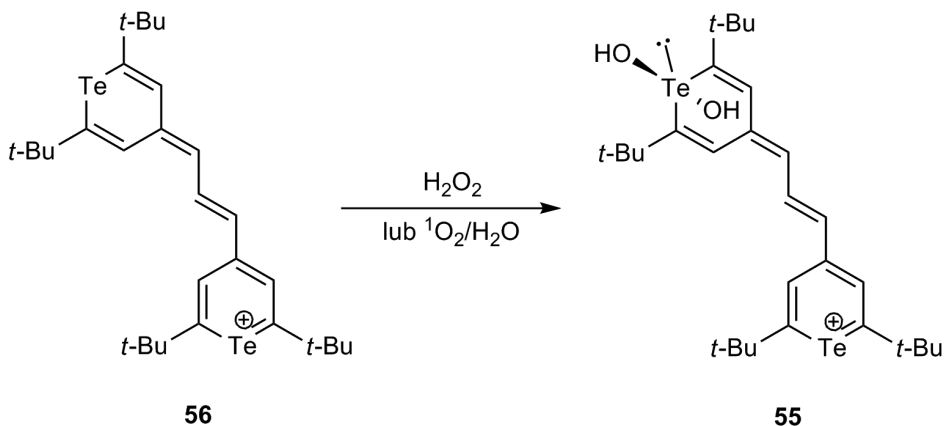


Rysunek 6
Figure 6



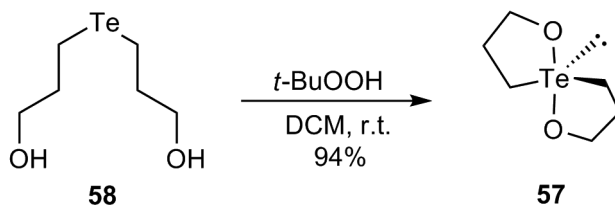
Schemat 21
Scheme 21

Dihydroksytelluran **55**, otrzymany przez działanie na barwnik telluroniowy **56** nadtleniem wodoru lub singletowym tlenem w obecności wody (Schemat 22), okazał się być łagodnym utleniaczem [51, 52].



Schemat 22
Scheme 22

Dioksatelluran **57** – efektywny mimetyk peroksydazy glutationowej – otrzymano w reakcji dihydroksytellurku **58** z wodoronadtlenkiem *tert*-butylu z wydajnością 94% (Schemat 23) [16].

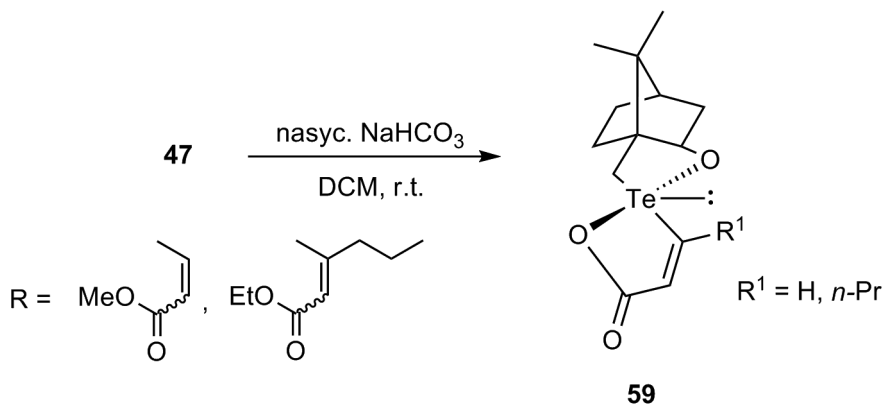


Schemat 23
Scheme 23

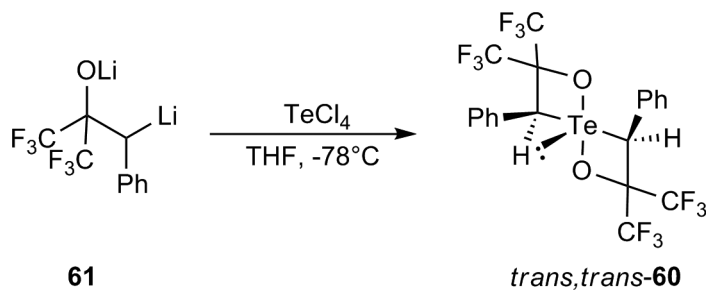
Opisywany wcześniej chlorotelluran **47**, a dokładniej jego *Z*-izomer, poddany hydrolizie w warunkach zasadowych, dostarczył dioksatelluranu **59** jako pojedynczego diastereoizomeru z dobrą wydajnością (Schemat 24) [18].

Spirobisoksyranową strukturę **60** w postaci czystego izomeru *trans,trans* otrzymano w reakcji nadmiarowej ilości tetrachlorku telluru z dilitopochodną odpowiedniego alkoholu **61** w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku w -78°C z wydajnością 13% (Schemat 25). W widmie ^{125}Te NMR zaobserwowano multiplet ze względu na oddziaływania dalekiego zasięgu jąder Te i F [19, 53].

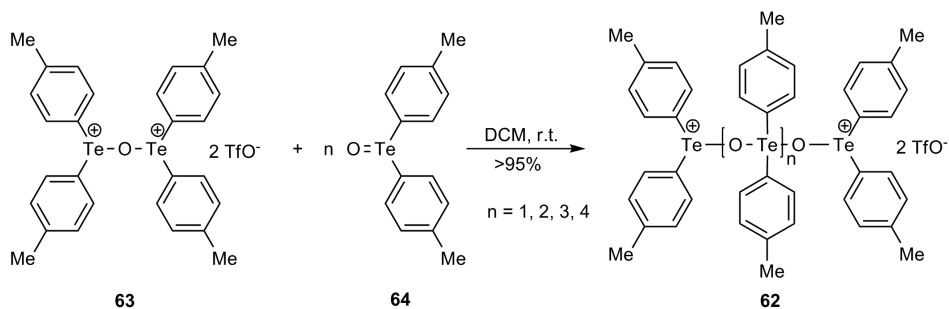
Znane są także oligomeryczne struktury dioksytelluranowe. Związek **62** otrzymano z bardzo wysoką wydajnością przez potraktowanie soli ditelluroniowej **63** tellurotlenkiem **64** (Schemat 26) [54].



Schemat 24
Scheme 24



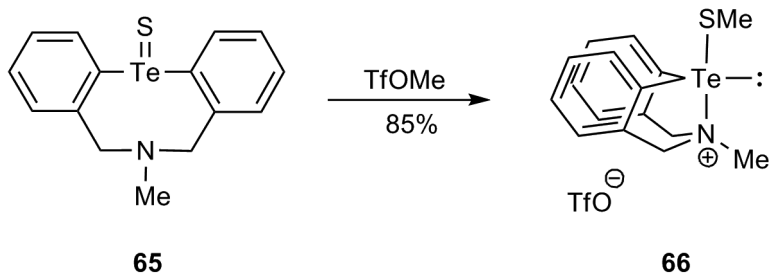
Schemat 25
Scheme 25



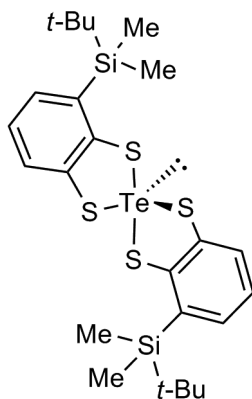
Schemat 26
Scheme 26

Reakcja selektywnego metylowania azatiotellurotleku **65** za pomocą triflanu metylu skutkowała tworzeniem intramolekularnego wiązania Te-N i powstawaniem (metylotio)amoniotelluranu **66** z wydajnością 85% (Schemat 27). Istnieje on jako konformer łódkowy w zakresie temperatur od -50 do 100°C , co wykazały badania $^1\text{H NMR}$ [55].

Nieznane są trwałe hiperwaleńne struktury siarki ani selenu zawierające cztery ligandy siarkowe, natomiast używając tetrachlorku telluru i odpowiednich odczynników otrzymano stabilny krystaliczny tego typu telluran **67** (Rys. 7) z wydajnością 83% [56].



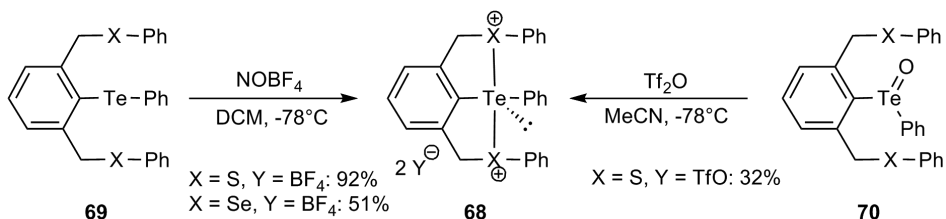
Schemat 27
Scheme 27



67

Rysunek 7
Rysunek 7

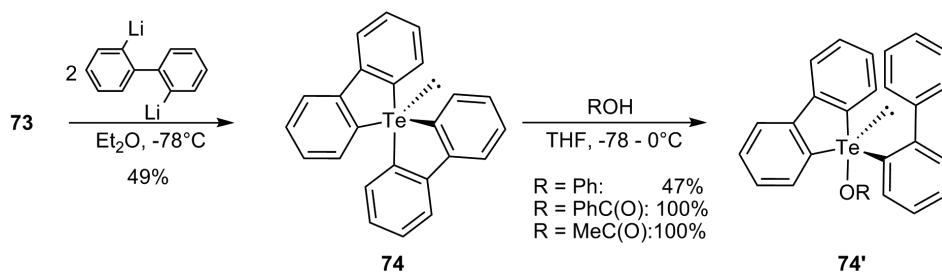
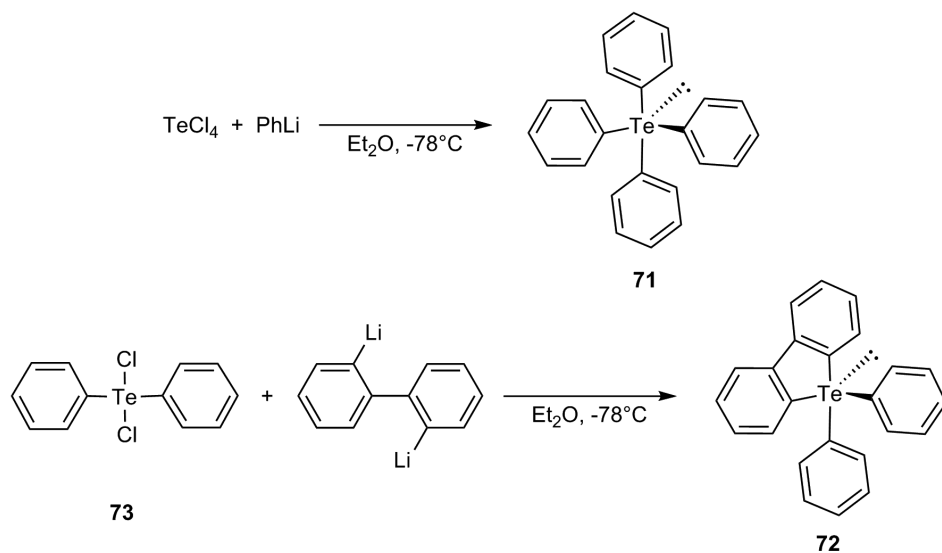
Znane są też tellurany posiadające dwa apikalnie usytuowane dodatkowo naładowane atomy siarki lub selenu **68**. Otrzymano je w reakcji odpowiedniego tellurku **69** z tetrafluoroboranem nitrozyłu w dichlorometanie jako rozpuszczalniku przy -78°C , a także z tellurotlenku **70**, działając na niego bezwodnikiem triflanowym w acetonitrylu jako rozpuszczalniku przy tej samej temperaturze (Schemat 28). Dla związku **68**, X = Se, zarejestrowane widma ^{125}Te i ^{77}Se NMR w -40°C pokazały nie tylko sprzężenia spinowo-spinowe między jądrem telluru a apikalnie położonymi jądrami selenu, ale także między samymi jądrami selenu [57, 58].



Schemat 28
Scheme 28

W przeciwieństwie do sulfuranów i selenuranów, tellurany posiadające cztery podstawniki węglowe są z reguły trwale i możliwe do wyizolowania w stanie czystym. Tetrafenylotelluran **71** otrzymano w reakcji tetrachlorku telluru z czterema ekwiwalentami fenylolitu w eterze dietylowym jako rozpuszczalniku prowadzonej w -78°C (Schemat 29) [32]. 2,2'-Bifenylenodifenylotelluran **72** był produktem reakcji dichlorodifenylotelluranu **73** z 2,2'-dilitobifenylem w tych samych warunkach (Schemat 29) [32, 33]. Potraktowanie związku **73** dwoma ekwiwalentami

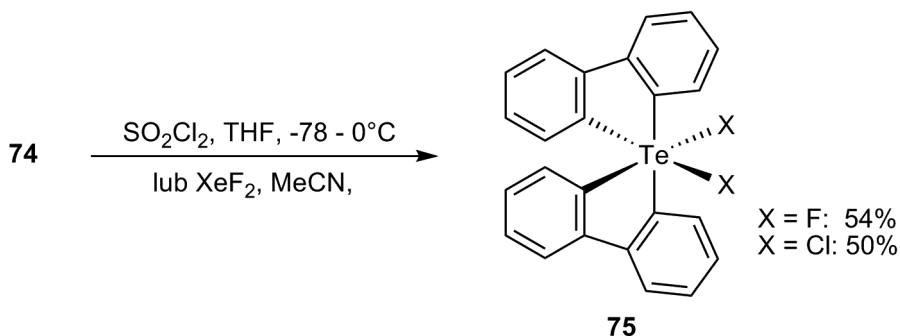
2,2'-dilitobifenylu w tetrahydrofuranie w temperaturze -78°C skutkowało tworzeniem bis(2,2'-bifenyleno)telluranu **74** (Schemat 30) [32, 59, 60, 61]. Co interesujące, telluran **74** ulegał reakcji otwarcia jednego z pierścieni pięciocłonowych pod wpływem fenolu [59, 60] lub kwasów karboksylowych [61] w tetrahydrofuranie w temperaturach od -78 do 0°C (Schemat 30). Badania rentgenostrukturalne wykazały hiperwalentną strukturę produktu **74'**.



2.2. PERTELLURANY 12-Te-6

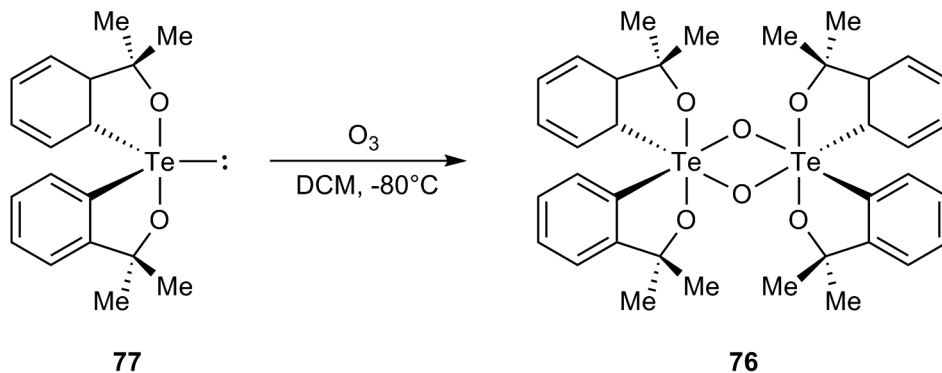
Dihalogenopertellurany **75** otrzymano poprzez działanie na telluran **74** odpowiednim czynnikiem halogenującym: chlorkiem siarkowodoru w tetrahydrofuranie jako

rozpuszczalniku przy -78°C lub difluorkiem ksenonu w acetonitrylu jako rozpuszczalniku w temperaturze -40°C (Schemat 31). Otrzymane produkty posiadały konfigurację *cis* [37, 62, 63].



Schemat 31
Scheme 31

Tetraoksadipertelluran 76 otrzymano działaniem ozonu na telluran 77 w dichlorometanie jako rozpuszczalniku w temperaturze -80°C (Schemat 32) [64]. Podobny efekt uzyskano działając ozonem w tych samych warunkach na telluran 74 [65] oraz przez zasadową hydrolizę pertelluranu 75 z użyciem wodorotlenku sodu w obecności eteru koronowego 15-korona-5 w dichlorometanie [37, 63].

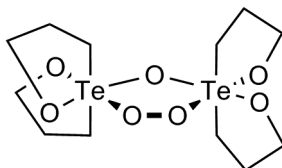


Schemat 32
Scheme 32

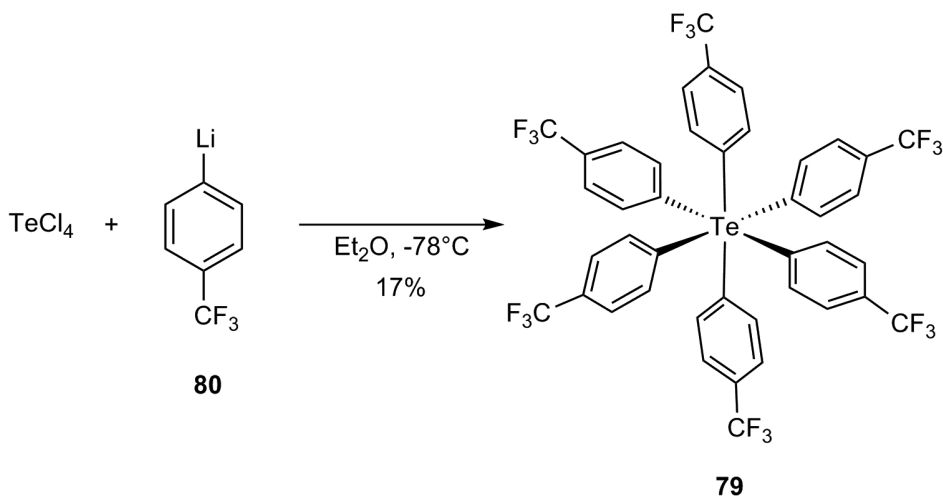
Z kolei potraktowanie telluranu 57 perhydrolem niespodziewanie prowadziło do otrzymania trwałego dipertelluranu 78 (Rys. 8) posiadającego wiązanie nadtlenkowe [16].

Interesującym osiągnięciem w chemii związków hiperwalentnych była synteza trwałego acyklicznego pertelluranu 79 posiadającego tylko podstawniki węglowe. Został on otrzymany z wydajnością 17% w reakcji 4-(trifluorometylo)litobenzenu 80 z tetrachlorkiem telluru w stosunku molowym 4:1 prowadzonej w eterze die-

tylowym jako rozpuszczalniku w temperaturze -78°C (Schemat 33). Otrzymany związek był odporny na ogrzewanie zarówno w roztworze, jak i w fazie stałej do temperatury topnienia, podczas gdy związki typu 10-Te-4 ulegają w tych warunkach reakcji sprzęgania ligandów. Był też odporny na fotolizę, odczynniki halogenujące, a nawet na działanie związków litoorganicznych [66].



78

Rysunek 8
Figure 8Schemat 33
Scheme 33

PODSUMOWANIE

W niniejszej czteroczęściowej pracy przeglądowej przedstawiona została historia odkrycia, rozwój metod syntetycznych oraz możliwości zastosowania hiperwalentnych związków siarki, selenu i telluru. Pomimo stosunkowo długiej obecności tego typu związków w chemii organicznej, jest to ciągle prężnie rozwijająca się dziedzina. W najnowszej literaturze fachowej przedstawiane są nowe metody syntezy nieopisanych dotąd trwałych związków hiperwalentnych o ciekawych właściwo-

ściach fizykochemicznych. Ponadto, w wielu przypadkach stanowią one podstawę wyjaśnienia lub weryfikacji mechanizmów i stereochemii wybranych reakcji oraz procesów chemicznych.

PODZIĘKOWANIE

Niniejszy czteroczęściowy przegląd został przygotowany w ramach grantu promotorskiego KBN N204 323137 pt.: „Wybrane chiralne połączenia siarkoorganiczne charakteryzujące się równowagą pomiędzy strukturami o różnej liczbie koordynacyjnej centrum stereogenicznego”.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T. Takahashi, N. Kurose, S. Kawanami, Y. Arai, T. Koizumi, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 3262.
- [2] J. Zhang, S. Saito, T. Koizumi, *Tetrahedron: Asymm.*, 1997, **8**, 3357.
- [3] N. Kurose, T. Takahashi, T. Koizumi, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 12115.
- [4] J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 9565–9568.
- [5] T. Kataoka, T. Iwamura, H. Tsutsui, Y. Kato, Y. Banno, Y. Aoyama, H. Shimizu, *Heteroatom Chem.*, 2001, **12**, 317.
- [6] H. Fujihara, H. Mima, M. Ikemori, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6337.
- [7] H. Mima, H. Fujihara, N. Furukawa, *Tetrahedron*, 1998, **54**, 743.
- [8] D.B. Denney, D.Z. Denney, P.J. Hammond, Y.F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2340.
- [9] Y. Nakashima, T. Shimizu, K. Hirabayashi, F. Iwasaki, M. Yamasaki, N. Kamigata, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 5020.
- [10] T. Umezawa, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12351.
- [11] Y. Miyake, M. Oda, A. Oyamada, H. Takada, K. Ohe, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **611**, 475.
- [12] S. Allenmark, *Chirality*, 2008, **20**, 544.
- [13] A.G. Petrovic, P.L. Polavarapu, J. Drabowicz, Y. Zhang, O.J. McConnell, H. Duddeck, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 4257.
- [14] J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, Y. Yamamoto, S. Matsukawa, K.-y. Akiba, *Tetrahedron: Asymm.*, 2002, **13**, 2079.
- [15] S. Claeson, V. Langer, S. Allenmark, *Chirality*, 2000, **12**, 71.
- [16] T.G. Back, D. Kuzma, M. Parvez, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 9230.
- [17] D.J. Press, E.A. Mercier, D. Kuzma, T.G. Back, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 4252.
- [18] J. Zhang, S. Takahashi, S. Saito, T. Koizumi, *Tetrahedron: Asymm.*, 1998, **9**, 3303.
- [19] a) T. Kawashima, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **244**, 137; b) T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2094.
- [20] T. Kawashima, F. Ohno, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 10434.
- [21] J.P. Marino, R.D. Larsen Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 4642.
- [22] Y. Nakashima, T. Shimizu, K. Hirabayashi, N. Kamigata, *J. Org. Chem.* 2005, **70**, 868.
- [23] T. Shimizu, N. Seki, H. Taka, N. Kamigata, *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 6013.
- [24] N. Kano, Y. Daicho, N. Nakanishi, T. Kawashima, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 691.
- [25] H. Fujihara, H. Mima, T. Erata, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9826.
- [26] H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *Tetrahedron* 1996, **52**, 13951.
- [27] A.J. Mukherjee, S.S. Zade, H.B. Singh, R.B. Sunoj, *Chem. Rev.*, 2010, DOI: 10.1021/cr900352j.

- [28] B.K. Sarma, D. Manna, M. Minoura, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5364.
- [29] a) V.G. Nenajdenko, N.E. Shevchenko, E.S. Balenkova, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 229; b) H. Fujihara, J.J. Chiu, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1359.
- [30] H. Fujihara, H. Mima, T. Erata, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3117.
- [31] H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 10375.
- [32] S. Sato, O. Takahashi, N. Furukawa, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 483.
- [33] S. Sato, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 2803.
- [34] T. Kataoka, S. Watanabe, K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2153.
- [35] S. Sato, M. Matsuo, T. Nakahodo, N. Furukawa, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 8091.
- [36] J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, Y. Yamamoto, S. Matsukawa, K.-y. Akiba, *Chirality*, 2004, **416**, 598.
- [37] N. Furukawa S. Sato, *Heteroatom Chem.*, 2002, **13**, 406.
- [38] Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *Organometallics*, 1996, **15**, 1913.
- [39] Y. Takaguchi, H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **498**, 49.
- [40] T. Laitalainen, M.R. Sundberg, R. Uggla, J. Bergman, *Polyhedron*, 1997, **16**, 2441.
- [41] P.C. Srivastava, S. Bajpai, R. Lath, S.M. Bajpai, R. Kumar, R.J. Butcher, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1629.
- [42] F.S. Pessoto, P.A. Faria, R.L.O.R. Cunha, J.V. Comasseto, T. Rodrigues, I.L. Nantes, *Chem. Res. Toxicol.*, 2007, **20**, 1453.
- [43] D.S. Persike, R.L.O.R. Cunha, L. Juliano, I.R. Silva, F.E. Rosim, T. Vignoli, F. Dona, E.A. Cavaleiro, M.J.S. Fernandes, *Neurobiol. Dis.*, 2008, **31**, 120.
- [44] M. Abe, M.R. Detty, O.O. Gerlits, D.K. Sukumaran, *Organometallics*, 2004, **23**, 4513.
- [45] T. Takahashi, J. Zhang, N. Kurose, S. Takahashi, T. Koizumi, *Tetrahedron: Asymm.*, 1996, **7**, 2797.
- [46] J. Zhang, S. Saito, T. Koizumi, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 5423.
- [47] Y. Takaguchi, E. Horn, N. Furukawa, *Organometallics*, 1996, **15**, 5112.
- [48] H.E. Gottlieb, S. Hoz, I. Elyashiv, M. Albeck, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 808.
- [49] Y. Nakashima, T. Shimizu, K. Hirabayashi, M. Yasui, M. Nakazato, F. Iwasakib, N. Kamigata, *Tetrahedron: Asymm.*, 2004, **15**, 3791.
- [50] I. Elyashiv, Z. Goldschmidt, I. Ben-Arie, P. Aped, M. Cojocar, H.E. Gottlieb, M. Albeck, *Polyhedron*, 1997, **16**, 4209.
- [51] M.R. Detty, *Organometallics*, 1992, **11**, 2310.
- [52] M.R. Detty, Scott L. Gibson, *Organometallics*, 1992, **11**, 2147.
- [53] N. Kano, T. Takahashi, T. Kawashima, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 6775.
- [54] K. Kobayashi, N. Deguchi, O. Takahashi, K. Tanaka, E. Horn, O. Kikuchi, N. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1638.
- [55] H. Fujihara, T. Uehara, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6388.
- [56] R. Steudel, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3905.
- [57] K. Kobayashi, S. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem.*, 2000, **112**, 1374.
- [58] N. Furukawa, K. Kobayashi, S. Sato, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **611**, 116.
- [59] S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics*, 1994, **13**, 3393.
- [60] S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics*, 1995, **14**, 5393.
- [61] S. Sato, N. Kondo, E. Horn, N. Furukawa, *Organometallics*, 1998, **17**, 1897.
- [62] S. Sato, T. Yamashita, E. Horn, N. Furukawa, *Organometallics*, 1996, **15**, 3256.
- [63] S. Sato, T. Yamashita, E. Horn, O. Takahashi, N. Furukawa, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 12183.
- [64] R.S. Michalak, S.R. Wilson, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 1529.
- [65] S. Sato, T. Ueminami, E. Horn, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **543**, 77.
- [66] M. Minoura, T. Sagami, M. Miasato, K.-Y. Akiba, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 12195.