

## QUÍMICA DE LOS POLISULFANOS Y POLISELANOS

Mario Ceroni G.

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química.  
Dpto. de Química Inorgánica.  
Av. Venezuela s/n, Ciudad Universitaria, Apartado 05-018 Breña, Lima-Perú.

**Resumen:** Este artículo es una revisión bibliográfica de la química de los polisulfanos y poliselanos. Se describe la importancia de estos compuestos, el modo de obtención y la reactividad.

**Palabras claves:** Polisulfanos, poliselanos, polisulfuros, poliselenuros.

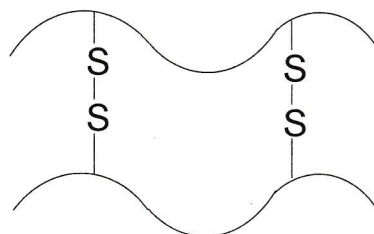
**Abstract.** This is a bibliographic review about polysulfanes and polyselanes chemistry. It is described the importance, synthesis and reactivity of these compounds.

**Key words:** polysulfanes, polyselanes, polysulfides, polyselenides.

### INTRODUCCIÓN

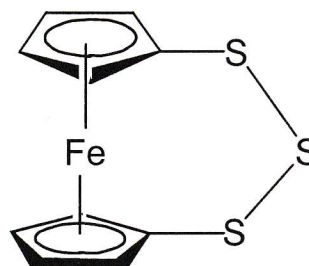
Los derivados polisulfano ( $R-S_n-R$ ), también llamados polisulfuros, y sus congéneres cíclicos y poliméricos son compuestos importantes que tienen aplicaciones en muchas áreas de la química. Por ejemplo, se emplea un gran número de polisulfuros orgánicos como agentes en la vulcanización del caucho,<sup>1</sup> y ciertos polímeros polisulfuros, tal como el tiokol, son ampliamente utilizados en los adhesivos, selladores, aislantes, etc.<sup>2</sup> Las moléculas que contienen polisulfuros tienen también un considerable interés biológico.

debido a que el enlace S-S está presente en una variedad de productos naturales y contribuye significativamente a la estructura terciaria de muchas proteínas (figura 1).<sup>3</sup> Los polisulfuros están involucrados también en procesos de ruptura del ADN.<sup>4</sup> Recientemente, se han preparado diversos derivados polisulfuros de ferrocenilos, incluyendo polímeros, que poseen características electrónicas y estructurales de interés (figura 2).<sup>5</sup> Algunos de estos derivados actúan como ligandos quirales en procesos de catálisis asimétrica con compuestos de rodio e iridio.<sup>6</sup>



**Figura. 1** Representación esquemática de las uniones cruzadas S-S en las proteínas.

Los polisulfuros metálicos tienen también una importancia considerable y se ha desarrollado una amplia química de coordinación de ligandos quelatos polisulfuro.<sup>7</sup>



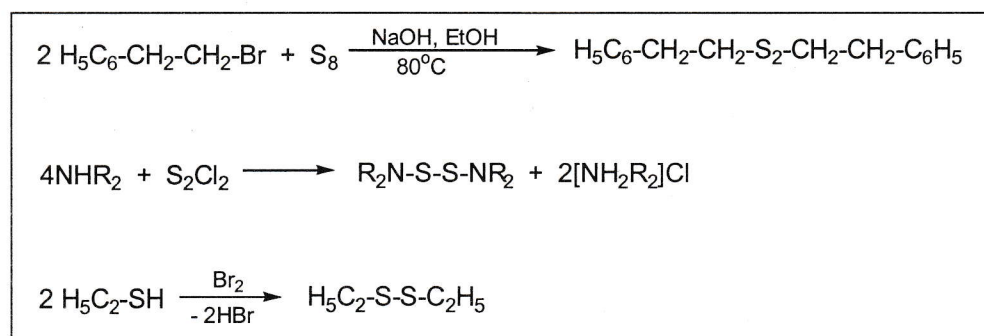
**Figura 2.** Tritioferrocenofano.

Dada la similitud entre el azufre y el selenio, muchos aspectos de la química de polisulfanos que acabamos de comentar son extensibles a los poliselanos, si bien el selenio presenta una tendencia menor a la concatenación y una menor estabilidad del enlace C-Se respecto al C-S, lo que condiciona su química. A nivel biológico, el selenio sustituye al azufre en muchos aminoácidos y proteínas, siendo un elemento esencial a la vez que tóxico, dependiendo de su concentración.<sup>8a,b</sup> Por otro lado, los polímeros que contienen fragmentos diselano presentan interesantes características conductoras.<sup>8c</sup> También se ha desarrollado una química paralela al azufre de derivados poliselano de ferroceno.<sup>9</sup>

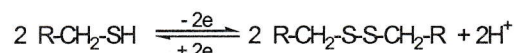
A continuación se resumen diversos procedimientos sintéticos para la preparación de polisulfanos y poliselanos orgánicos, así como ciertos aspectos de su reactividad.

### A) OBTENCIÓN DE POLISULFANOS Y POLISELANOS

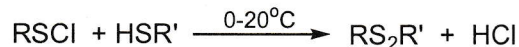
Los disulfuros orgánicos se pueden obtener por reacción de haluros de alquilo con  $S_8$  ó  $Na_2S_2$ , por reacción de  $S_2Cl_2$  con compuestos que poseen hidrógenos eliminables,<sup>10</sup> o por oxidación de tioles con  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , halógenos y otros oxidantes.<sup>11a</sup> Algunas de estas reacciones se muestran a continuación:



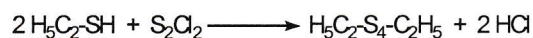
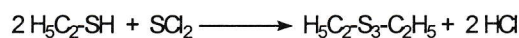
Como un ejemplo importante, en el ámbito biológico, mencionamos que en las proteínas la formación del enlace S-S se da debido a un acoplamiento oxidativo de dos residuos cisteína:<sup>12</sup>



La obtención de disulfanos no simétricos se puede llevar a cabo por reacción de tioles con cloruro de sulfenilos, método naturalmente también válido para disulfanos simétricos:<sup>13</sup>



En cuanto a polisulfanos con más átomos de azufre, se pueden obtener por reacción de tioles con dicloruro de azufre o dicloruro de diazufre,<sup>11b</sup> como los tri- y tetrasulfanos que se muestran a continuación:



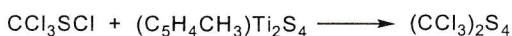
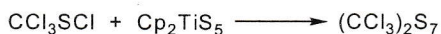
Otros métodos consisten en hacer reaccionar cloruros de alquilo con polisulfuros de metales alcalinos:<sup>11c</sup>



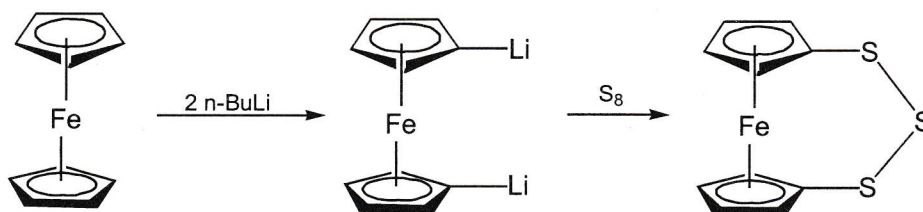
También se pueden preparar polisulfanos de cadena larga por tratamiento de sulfanotioles con dicloropolisulfanos, como los que se citan a continuación:<sup>11d</sup>



En ocasiones, se emplean también complejos con polisulfuros quelato para transferir átomos de azufre y formar polisulfanos:<sup>14</sup>



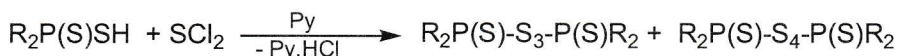
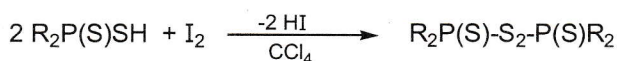
Los polisulfuros de ferroceno se obtienen mediante un procedimiento sintético que consiste en hacer reaccionar el ferroceno con n-Butilo-litio para formar el ferroceno dilitado, sobre el que se adiciona un exceso de  $\text{S}_8$ ,<sup>15</sup> como se indica en el siguiente ejemplo:



También se preparan los derivados análogos con selenio, así como especies mixtas S, Se.<sup>16</sup>

En algunos casos, la cadena poliazufre puede estar unida por sus extremos a átomos de fósforo de distintos fragmentos fosforados.

A continuación, se esquematizan algunos procedimientos sintéticos para la preparación de estos derivados:<sup>17</sup>



Por lo que respecta a los poliselanos, los procedimientos de obtención son en ocasiones similares a los de sus análogos polisulfanos.

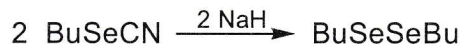
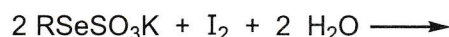
Éste es el caso de la preparación de diselanos por oxidación de selenoles, que puede ser llevada a cabo simplemente exponiendo disoluciones de estos últimos al oxígeno del aire:<sup>18a</sup>



También se obtienen compuestos diselano por reacción de diseleniuros de metales alcalinos con dialquilsulfatos:<sup>18b</sup>

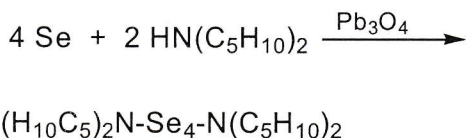


Asimismo, se preparan diselanos por oxidación de alquilselenosulfatos de metales alcalinos con peróxido de hidrógeno o halógenos,<sup>18c</sup> y por tratamiento de alquilselenocianatos con hidruro de sodio.<sup>19</sup>



Otros poliselanos cuya cadena contenga más de dos átomos de selenio son claramente más inestables, y por ello mucho menos abundan-

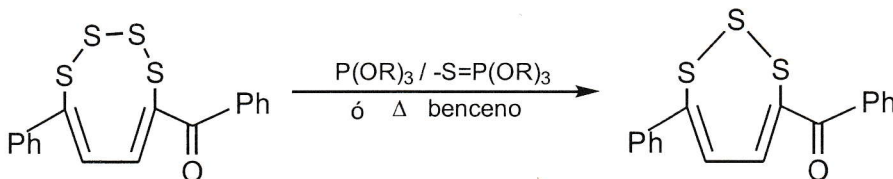
tes. Un ejemplo es el derivado dipiperidino-tetraselano, cuya síntesis a partir de selenio gris se esquematiza a continuación:<sup>20</sup>



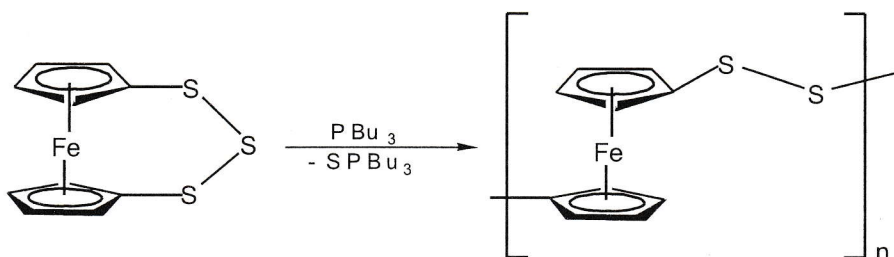
## B) REACTIVIDAD DE POLISULFANOS Y POLISELANOS

La reactividad de los polisulfanos se centra principalmente en procesos de acortamiento de la cadena de azufres y en la escisión de estas moléculas en dos unidades similares por ruptura de enlaces S-S.

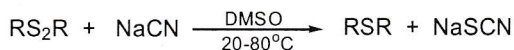
El acortamiento de la cadena poliazufre es propiciado por tratamiento térmico o por reacción con bases fosforadas como fosfinas o fosfitos, que extraen átomos de azufre en forma del correspondiente sulfuro de fosfina o fosfito, tal cual se muestra en el siguiente ejemplo:<sup>21</sup>



En el caso de los tritioferrocenofanos la extrusión de azufre lleva asociado un proceso de polimerización no observado en polisulfanos orgánicos.<sup>22</sup>

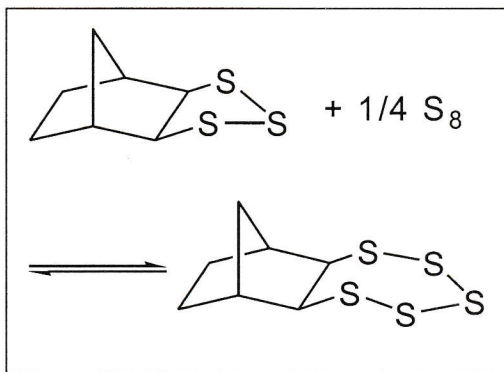


El tratamiento con bases aniónicas, como el propio ión CN<sup>-</sup>, puede producir también el acortamiento de la cadena poliazufre:<sup>23</sup>



En ocasiones, la cadena de átomos de azufre del polisulfano puede reducirse rápidamente mediante cromatografía con silicagel, como es el caso del pentasulfano C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>5</sub>, que se transforma en el correspondiente trisulfano, eliminando ciclo-octaazufre, tras dicho tratamiento cromatográfico.<sup>24</sup>

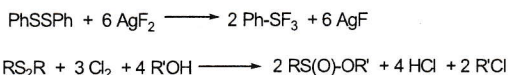
A veces el proceso es reversible, existiendo un equilibrio de alargamiento y acortamiento de la cadena de azufres:<sup>25</sup>



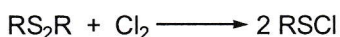
El otro tipo de reactividad de los polisulfanos, si bien casi exclusiva de los disulfanos, implica la escisión en dos fragmentos tras la rotura de un enlace S-S, auspiciada por reductores u oxidantes.

Así, la reducción del disulfano R-S<sub>2</sub>-R (R = H<sub>2</sub>CCH(EtO)<sub>2</sub>) con Na/NH<sub>3</sub> produce, tras la hidrólisis con HCl, dos equivalentes del tiolato RSH.<sup>26</sup>

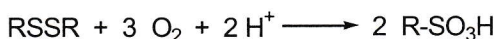
En ocasiones, la rotura del enlace S-S se produce tras procesos de oxidación.<sup>27</sup>



La oxidación de disulfanos con halógenos, como Cl<sub>2</sub>, ocasiona la ruptura del enlace S-S y la formación del cloruro de sulfenilo respectivo.<sup>28</sup>



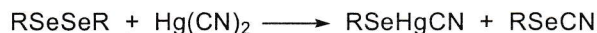
La oxidación de los disulfanos con oxígeno u otros oxidantes como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permite obtener los respectivos ácidos sulfónicos.<sup>11e</sup>



R = alquil

Al igual que los polisulfanos, la reactividad de los poliselenanos se puede dividir en dos grupos principales. El primero corresponde a la pérdida de átomos de selenio, acortándose la cadena, y el segundo a la escisión homolítica o heterolítica por medio de procesos redox.<sup>18d</sup> La ruptura heterolítica es más común en los poliselenanos que en los polisulfanos.

Los poliselenanos tienden a perder átomos de selenio espontáneamente.



Algunos diselenanos se transforman en monoselenanos y finalmente pueden perder totalmente los átomos de selenio. Esto puede

ocurrir en disolución a temperatura ambiente o por calentamiento.<sup>29</sup>



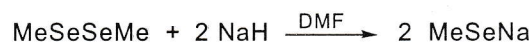
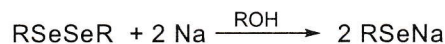
R = CHPh<sub>2</sub>

En otros casos, existe un equilibrio de acortamiento y alargamiento de la cadena de selenio. Por ejemplo, los dialquiltriselenanos, RSeSeSeR (R = Me, Et, Me<sub>2</sub>CH, Me<sub>3</sub>C) existen a temperatura ambiente en equilibrio con los respectivos diselenanos, selenio elemental y poliselenanos RSe<sub>n</sub>R (n = 4-8).<sup>30</sup>

La escisión del enlace Se-Se ocurre cuando se tratan los diselenanos con agentes reductores u oxidantes. La ruptura puede ser homolítica; por ejemplo, al tratar ciertos diselenanos con mercurio metálico, se rompe la cadena y a la vez ocurre la reducción formal de selenio.<sup>18e</sup>



Con otros reductores, como los metales alcalinos o sus hidruros, se forman los selenolatos.<sup>18e, 31</sup>



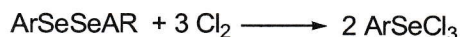
En muchos casos, la ruptura es heterolítica, por ejemplo, en las reacciones de los diselenanos con sales de mercurio(II), plata(I) y reactivos litiados.<sup>18f</sup>

Los diselenanos reaccionan con exceso de haluros de alquilo con ruptura del enlace Se-Se y formación de diversos productos fruto

de la oxidación del selenio (adición oxidante al selenio):<sup>18g</sup>



Los diselanos reaccionan con agentes oxidantes como  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Br}_2$  para formar primero el halogenuro de selenenilo ( $\text{RSeX}$ ) respectivo, produciéndose después, con exceso del halógeno, una adición oxidante sobre el selenio formándose los trihalogenuros de arilselenio:<sup>18h, 8d</sup>



Finalmente, los diselanos se pueden oxidar también con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permanganato de potasio o ácido nítrico, implicando en todos los casos la ruptura del enlace Se-Se:<sup>8e</sup>



## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. (a) W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers, München, (1989). (b) P. Versloot, M. Van Duin, J. G. Hassnoot, J. Reedijk, L. A. Spek, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 183 (1993).
- [2]. K. Ghanés, K. Kishores, *Macromolecules*, 29, 26 (1996) y referencias que se citan allí.
- [3]. (a) J. J. R. Freest da Silva, R. J. P. Williams, "The Biological Chemistry of the Elements", Clarendon Press, Oxford, p 164-173 (1991). (b) R. W. Hay, "Bio-inorganic Chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, p 31 (1987). (c) W. Qian, S. Krim, *Biopolymers*, 32(4), 321 (1992). (d) Y. H. Kim, en "Org. Sulfur Chem.: Biochem. Aspects", S. Oae, T. Okuyama, Eds., CRC, Boca Raton (Florida), (1992).
- [4]. K. Mitra, W. Kim, J. S. Daniels, K. S. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 11691 (1997).
- [5]. (a) N. J. Long, P. R. Raithby, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1245

- (1995). (b) M. Herberhold, H. Brendel, U. Thewalt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1652 (1991). (c) C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *ibíd.*, 32, 1319 (1993). (c) D. L. Compton, T. Rauchfuss, *Organometallics*, 13, 4367 (1994). (d) S. L. Ingham, N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1752 (1994).
- [6]. (a) Y. Nisshibayashi, K. Segawa, J. D. Singh, S. Fukuzawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics*, 15, 370 (1996). (b) Y. Nisshibayashi, J. D. Singh, K. Segawa, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1375 (1994).
- [7]. (a) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, 742 (1985). (b) M. Nishio, H. Matsuzaka, Y. Mizobe, M. Hidai, *ibíd.*, 36, 872 (1996).
- [8]. (a) K. Soda, H. Tanaka, N. Esaki, en "The chemistry of organic selenium and tellurium compounds", S. Patai, Ed., John Wiley & Sons, Chichester, Vol. 2, p 349 (1987). (b) K. J. Irgolic, D. Chakraborti, *ibíd.*, Vol. 1, p 171. (c) Y. Okamoto, *ibíd.*, p 331. (d) N. Sonoda, A. Ogawo, *ibíd.*, p 629. (e) N. Sonoda, A. Ogawo, *ibíd.*, p 643.
- [9]. R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Mannersm, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10976 (1997).
- [10]. M. V. Kalnins, *Can. J. Chem.*, 44, 2111 (1996).
- [11]. (a) K. -D. Gundermann, K. Hümke, en "Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)", M. Regitz, Ed., Georg Thieme, Stuttgart, Vol. E11/1, p 133 (1982). (b) *ibíd.* p 148. (c) *ibíd.*, p 134. (d) *ibíd.*, p 149. (e) S. Pawlenko, *ibíd.*, Vol. E11/2, p 1058.
- [12]. R. W. Hay, "Bio-inorganic Chemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, p 31 (1987).
- [13]. E. Kühle, "The Chemistry of the Sulfenic Acids", Georg Thieme, Stuttgart, (1973).
- [14]. R. Steudel, M. Priidoehl, J. Buschmann, P. Luger, *Chem. Ber.*, 128, 725 (1995).
- [15]. C. P. Galloway, T. M. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1319 (1993).

- [16]. (a) A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard, R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.*, 205, 395 (1981). (b) E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrel, A. G. Osborne, V. Šik, *J. Organomet. Chem.*, 419, 375 (1991).
- [17]. (a) W. Kuchen, K. Strolenberg, J. Metten, *Chem. Ber.*, 96, 1733 (1963). (b) G. Hägele, W. Kuchen, H. Steinberger, *Z. Naturforsch.*, 29b, 349 (1974). (c) V. L. Foss, P. L. Kukhmisterov, I. F. Lutsenko, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 52, 916 (1982). (d) G. Hägele, G. Tossing, W. Kückelhaus, J. Seega, *Z. Naturforsch.*, 39b, 1574 (1984).
- [18]. (a) H. Rheinboldt, en "Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)", E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, Eds., Georg Thieme, Stuttgart, Vol. 9, p 1086 (1955). (b) *Ibid.* p 1087. (c) *Ibid.* p 1090. (d) *Ibid.*, p 1099. (e) *Ibid.*, p 1100. (f) *Ibid.*, p 1102. (g) *Ibid.*, p 1087. (h) *Ibid.*, p 1130.
- [19]. D. J. Procter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 641 (1999).
- [20]. O. Foss, V. Janickis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 833 (1977).
- [21]. U. Chiacchio, A. Corsano, V. Pistarà, G. Purrello, A. Rescifina, *Heterocycles*, 48, 41 (1998).
- [22]. P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1926 (1992).
- [23]. K. Tanaka, J. Hayami, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 536 (1972).
- [24]. M. Bustos, R. Steudel, *J. Org. Chem.*, 80, 8056 (1995).
- [25]. P. D. Barlet, T. Ghosh, *J. Org. Chem.*, 52, 4937 (1987).
- [26]. W. E. Parham, H. Wynberg, *Org. Syntheses Coll.*, 4, 295 (1963).
- [27]. (a) F. Field, J. M. Locke, *Org. Syntheses Coll.*, 5, 723 (1973). (b) W. Sheppard, *Org. Synth. Coll.*, 5, 959 (1973).
- [28]. C. Ferri, "Reaktionen der organischen Synthese", Georg Thieme, Stuttgart, p 477 (1978).
- [29]. C. Paulmier, "Selenium Reagents and Intermediates in Organic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, p 32 (1986).
- [30]. V. A. Potapov, S.V. Amosova, P. A. Petrov, *Sulfur Lett.*, 15, 165 (1992).
- [31]. G. H. Whitham, "Organosulfur Chemistry", Oxford University Press, Oxford, p 85 (1995).