

## Calcogenos: comportamiento de los elementos oxígeno y azufre

*Chalcogen: behavior of the elements oxygen and sulfur*

Recibido 18 Junio 2018,  
 Aceptado 19 Julio 2018

Zuly Yuliana Delgado<sup>†a</sup>

www.unipaz.edu.co

El diagrama muestra una versión simplificada de la tabla periódica con 18 columnas y 7 filas. El grupo 16 está resaltado en gris y contiene los elementos Oxígeno (O), Azufre (S), Selenio (Se), Telurio (Te) y Polonio (Po). Los elementos Oxígeno y Azufre están también destacados en rojo y amarillo respectivamente. Se muestran dos estructuras químicas: una de un átomo de azufre con un enlace doble a un oxígeno y un enlace simple a otro azufre, y otra de un átomo de azufre con un enlace simple a un oxígeno y un enlace simple a otro azufre.

**Resumen:** Los calcogenos son los elementos presentes del grupo 16 de la tabla periódica, conformados por oxígeno (O), sulfuro (S), selenio (Se), telurio (Te) y el elemento radiactivo Polonio (Po). Sin embargo son los dos primeros miembros del grupo (O y S) los que tienen la química más importante, las diferencias entre ellos en general pueden atribuirse a características como la menor electronegatividad del azufre (2,5) respecto a la del oxígeno (3,5); la presencia de orbitales *d* de baja energía en la capa de valencia del azufre; efecto de la diferencia de tamaño entre O y S (el tamaño del azufre es aproximadamente un 60% mayor que el del oxígeno), en consecuencia, resulta más difícil para el azufre formar enlaces doble tan fuertes como los que forma el oxígeno. **Palabras claves:** Oxígeno, Azufre, Calcogenos.

**Abstract:** The chalcogens are the elements present in group 16 of the periodic table, conformed by oxygen (O), sulfur (S), selenium (Se), tellurium (Te) and the radioactive element Polonium (Po). However, the first and second members of the group (O and S) that have the most important chemistry, the differences between them in general can be attributed to characteristics such as the lower electronegativity of sulfur (2.5) with respect to oxygen (3.5); the presence of orbitals *d* of low energy in the sulfur shell valence; effect of the difference in size between O and S (the size of sulfur is approximately 60% greater than that of oxygen), consequently, it is more difficult for sulfur to form double bonds as strong as those that form oxygen. **Key words:** Oxygen, Sulfur, Chalcogens.

### 1.1 INTRODUCCIÓN

Para entender mejor el comportamiento del grupo funcional  $-SC(O)-$ , se abordará el tema desde una breve descripción del grupo de los anfígenos o calcógenos o también llamada familia del oxígeno, grupo conocido antiguamente como VI A y actualmente grupo 16 (según la IUPAC) en la tabla periódica de los elementos, formado por oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po)

y livermorio (Lv). El nombre de anfígeno en español deriva de la propiedad de algunos de sus elementos de formar compuestos con carácter ácido o básico. Aunque todos los elementos del grupo 16 tienen seis electrones de valencia (última capa  $s^2p^4$ ), para adquirir la configuración electrónica de octeto típica de un gas noble, estos elementos deben aceptar un par de electrones, por lo que generalmente presentan estados de oxidación negativo, aunque al descender en el grupo los potenciales de ionización son más pequeños y se presentan también estados de oxidación positivos más típicos de los metales, sus propiedades varían

<sup>a</sup> Corporación universitaria comfacauca (UNICOMFACAUCA). Cl 4 N° 8-30, Popayán, Cauca.

<sup>†</sup> zyuliana@gmail.com

de no metálicas a metálicas en cierto grado, conforme aumenta su número atómico.<sup>1</sup>

## 1.2 CARACTERÍSTICAS DEL OXÍGENO Y AZUFRE

Son los dos primeros miembros del grupo (O y S) los que tienen la química más importante, y de quienes de aquí en adelante vamos a referir. Así las diferencias entre ellos en general pueden atribuirse a características como la menor electronegatividad del azufre (2.5) respecto a la del oxígeno (3.5); presencia de orbitales *d* de baja energía en la capa de valencia del azufre; efecto de la diferencia de tamaño entre O y S (el tamaño del azufre es aproximadamente un 60% mayor que el del oxígeno), en consecuencia, resulta más difícil para el azufre formar enlaces doble tan fuertes como los que forma el oxígeno. No obstante existen compuestos que presentan enlaces dobles (S=C), pero estos enlaces dobles son más débiles que los equivalentes con oxígeno (O=C). Por ejemplo, la energía de disociación del enlace C=O en el CO<sub>2</sub> es 745 kJ/mol mientras que la energía de disociación del enlace C=S en el CS<sub>2</sub> es de sólo 477 kJ/mol. Por otra parte, el enlace sencillo S-S es extraordinariamente fuerte (270 kJ·mol<sup>-1</sup>) comparado con el O-O (145 kJ·mol<sup>-1</sup>). Esto se traduce en la enorme tendencia a la catenación, o formación de compuestos con cadenas de enlaces S-S. Después del carbono, el azufre es el elemento más propenso a formar cadenas. Sin embargo, sólo hay dos enlaces disponibles, por lo que las estructuras suelen ser cadenas de átomos de azufre con algún otro elemento o grupo de elementos en cada extremo. Mientras que el oxígeno puede tener estados de oxidación -2, -1 y neutro el azufre debido a que es menos electronegativo puede formar compuestos en los que se encuentra en estado de oxidación positivo. El azufre puede tener estados de oxidación desde -2, +2, +4, +6. En el estado de oxidación -2, la mayor parte de los compuestos sencillos que contienen azufre tienen olores muy desagradables. Por ejemplo, las olorosas moléculas de la cebolla, el ajo y el zorrillo contienen azufre en éste estado de oxidación. El etanotiol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, es la sustancia más nauseabunda del mundo, se usa para salvar vidas: se agrega a los abastos de gas natural, que es

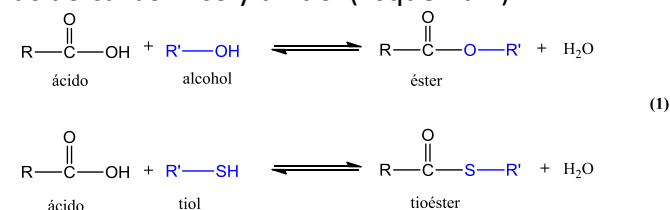
inodoro, para poder detectar fugas. La nariz humana puede detectar concentraciones de 50 ppm. Muchos de los antibióticos, como la penicilina, la cefalosporina y la sulfanilamida, contienen azufre. Muchas moléculas naturales que contienen azufre por ejemplo, el factor lacrimógeno (que induce lágrimas) de las cebollas es la molécula CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C=S=O que contiene el grupo poco común C-S-O.<sup>2-3</sup>

## 1.3 EL AZUFRE Y SUS USOS EN SINTESIS ORGÁNICA

El uso de azufre para compuestos orgánicos se ha aplicado principalmente a la vulcanización del caucho. En los últimos años, el azufre llegó a ser utilizado como un componente importante de los medicamentos y polímeros. Como ejemplo de plásticos, se han utilizado como materiales industriales para ingeniería tales como poli (fenilsulfuro), poli (éteresulfona)s y polisulfonas porque tienen propiedades mecánicas superiores y excelente resistencia al calor y a productos químicos.<sup>4</sup> La poliadición de ditioles a bis (alcoxialeno)s, diallenilbenceno, y epóxido han sido estudiados por Furukawa y colaboradores<sup>4-5</sup> y Endo y colaboradores.<sup>6-7</sup> La síntesis de politioésteres por policondensación interfacial de ditioles aromáticos y aromáticos-alifáticos con dicloruros aromáticos y acílicos ha sido descrita por Podkoscielny et al.<sup>8-10</sup> Los ésteres de calcogeno son intermedios sintéticos útiles que se han empleado, por ejemplo, como reactivos acilantes, en la construcción para compuestos heterocíclicos, precursores de radicales acilo y aniones, y en reacciones de aldol asimétricas.<sup>11</sup>

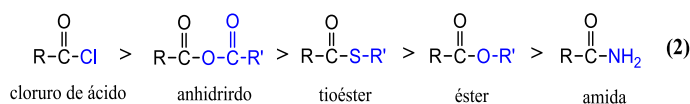
## 1.4 LOS TIOÉSTERES

La mayoría de los ésteres se forman a partir de un ácido carboxílico y un alcohol. De manera semejante los tioésteres están formados por un ácido carboxílico y un tiol (Esquema 1).

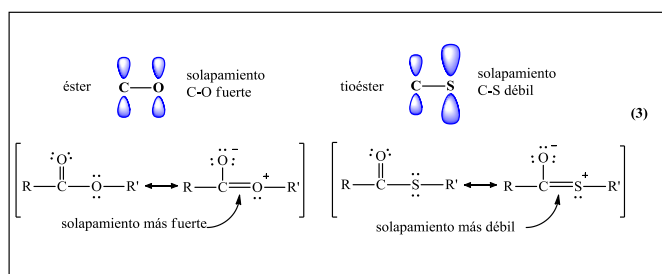


Los tioésteres son más reactivos respecto a la sustitución nucleofílica en el grupo acilo que los ésteres (Esquema 2), pero menos reactivos que los cloruros de ácido y los anhídridos. Si se incluyen los tioésteres en el orden de reactividad, se obtiene la siguiente secuencia:

Reactividad relativa



La mayor reactividad de los tioésteres se debe principalmente a dos factores: Primero, la estabilización por resonancia de un tioéster es menor que la de un éster. En un tioéster, en su forma de resonancia hay un solapamiento entre un orbital 2p del carbono y un orbital 3p del azufre (esquema 3). Estos orbitales son de tamaños diferentes y están localizados a distintas distancias del núcleo. Este solapamiento es débil y relativamente poco efectivo, haciendo que el enlace C-S de un tioéster sea más débil que el enlace C-O de un éster.



La segunda diferencia radica en los grupos salientes: el anión sulfuro de alquilo ( $^-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ ) es un mejor grupo saliente que el anión alcóxido ( $^-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ ) ya que el sulfuro es menos básico que el alcóxido y el átomo de azufre, más voluminoso, tiene la carga negativa repartida en un volumen superior. El azufre también es más polarizable que el oxígeno, lo que incrementa su capacidad de formar enlaces en el momento de desprenderse el anión sulfuro de alquilo.<sup>12</sup>

A pesar del creciente interés en las transformaciones orgánicas para la formación de

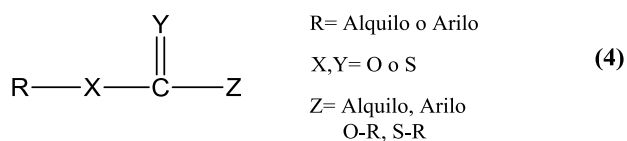
tioésteres,<sup>12,13</sup> hasta mediados de los años ochenta, los métodos para prepararlos se limitaron a los basados en metodologías convencionales como la condensación de los tioles con los ácidos carboxílicos parentales en presencia de un agente activante y la sustitución de cloruros ácidos o anhídridos de ácido con tiolatos metálicos. En la actualidad, además de estos métodos, los tioésteres pueden sintetizarse (i) carbonilación catalizada por un metal de transición, (ii) reacción de acil-litio con disulfuros, (iii) hidratación de tioacetilenos, (iv) reacciones de tipo Tishchenko, y (v) acoplamiento de cloroformiato de tiol con compuestos organoestánnicos. Los tioésteres se han utilizado en adiciones de Michael asimétricas y reacciones de Mannich así como en reacciones asimétricas de aldol. Pueden convertirse en aldehídos y cetonas y también se utilizan como precursores de radicales acilo y como grupos protectores para tioles. También se han desarrollado métodos para sintetizar lactonas y realizar adición decarboxilada a alquinos.<sup>11,14,15</sup>

Durante los últimos cincuenta años, los poliésteres han encontrado un inmenso interés tanto por investigadores académicos como por compañías químicas, donde numerosos poliésteres han sido comercializados, estos poliésteres poseen una combinación única de propiedades térmicas y mecánicas, que es particularmente útil para la industria electrónica. En contraste con estos poliésteres, los "**politioésteres**" han atraído poco interés, hasta donde se conoce, ni siquiera un politioéster ha sido técnicamente producido y comercializado. Sin embargo, cuatro factores pueden estimular un interés creciente por los politioésteres; en primer lugar, las actividades en auge en el campo de los materiales biodegradables y biocompatibles; en segundo lugar, el índice de refracción relativamente alto de los polímeros que contienen azufre que es de interés para aplicaciones ópticas y; tercero, el descubrimiento de Steinbüchel y colaboradores,<sup>16-18</sup> que ciertos microorganismos poseen enzimas que son capaces de incorporar β-mercaptocarboxílicos en poli (β-oxialcanoato)s de manera que se forman copoliésteres de ácidos β-hidroxi y β-

mercaptocarboxílicos e incluso se obtiene el homopoliéster de ácido 3-mercaptopropiónico. Finalmente, el descubrimiento de que un cierto grupo de microorganismos extremófilos posee un metabolismo basado en la química del azufre en lugar de la oxidación de sustratos orgánicos.

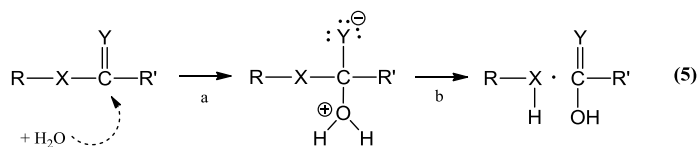
#### 1.4.1 ESTRUCTURA, NOMENCLATURA Y REACTIVIDAD

El término politioéster es una etiqueta bastante superficial e inexacta para un grupo diversificado de polímeros, no adecuado como una denominación o descripción precisa de una estructura química. Esta imprecisión tiene dos fuentes. En primer lugar, el término éster necesita una definición y en segundo lugar, los átomos de azufre pueden reemplazar átomos de O en dos o tres posiciones diferentes, de manera que la diversidad de tioésteres es mucho mayor que la de los grupos éster, los grupos tioéster pueden resumirse mediante el Esquema 4.



Cuando en el Esquema 4, Z es un grupo alquilo o arilo, X=S y Y=O, se puede usar el término tioéster. Con X=O e Y=S, el término es tionoéster, mientras que con X=S y Y=S, el término más simple es ditioéster.

Cuando la reactividad de los tioésteres se compara con la de un grupo éster normal, el resultado depende del mecanismo de reacción. Una sustitución nucleófila se desarrolla en dos etapas [Esquema 5, que se pueden distinguir como adición (5a) y etapa de eliminación (5b)]. Cuando la etapa de adición es determinante de la velocidad, como es cierto para nucleófilos pobres tales como agua, los tioésteres son menos reactivos. Los electrones del átomo S repelen el nucleófilo más eficientemente, porque el diámetro del átomo S es mayor que el del átomo O. Sin embargo, en el caso de un nucleófilo fuerte como OH<sup>o</sup>, en la etapa de eliminación puede ser determinante.

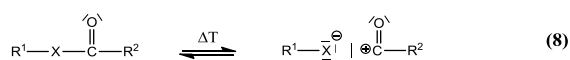
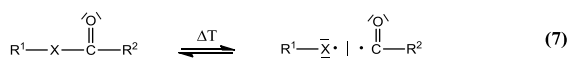
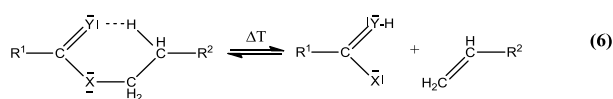


Ahora bien, el tioéster es más reactivo, porque el ion sulfuro es más estable que el correspondiente ion de óxido y, por lo tanto, es el mejor grupo saliente. Esta diferencia es evidente por la mayor acidez de H<sub>2</sub>S con relación a H<sub>2</sub>O o por la mayor acidez de tiofenoles en relación a fenoles. La alta reactividad de S-acetil Coenzima-A como agente de transferencia de acilo también se basa en esta propiedad. En resumen, los tioésteres son menos sensibles a la hidrólisis en agua neutra o débilmente ácida, pero más sensibles a la hidrólisis alcalina o a reacciones con aminas alifáticas.

Los tionoésteres (Y=S) difieren de los ésteres tiol (X=S) en dos puntos. Primero, el efecto repelente de electrones (nucleófilos) ya no existe. En segundo lugar, el doble enlace C=S está más polarizado que el doble enlace C=O, debido a los diferentes diámetros de C y S que reducen la superposición de sus orbitales p. La mayor polaridad del grupo C=S, facilita el paso adicional de ataque nucleofílico.

Otro aspecto interesante es la termoestabilidad de los politioésteres con respecto a los poliésteres normales. Si la degradación térmica se produce principalmente a través de la β-eliminación (eliminación de Tsugaew, Esquema (6), los tioésteres (R-CO-SR') podrían ser más estables, debido a la reacción de retroceso, es decir, la adición del grupo mercapto al doble enlace debería ser rápida (Y=S, X=O), la mayor polaridad favorece la rotura del enlace O-CH<sub>2</sub>, pero el grupo C=S es una base más débil que el C=O. Tanto la ruptura hemolítica (Esquema 7) y heterolítica (Esquema 8) de los grupos éster debe ser favorecida en los tioésteres. Los radicales de azufre son más estables que los radicales alcoxi o ariloxi análogos y lo mismo es cierto para los aniones de sulfuro comparados con los aniones de óxido. Para el uso a largo plazo en el aire, la estabilidad oxidativa es más importante que la termoestabilidad. Es una tendencia general en química orgánica y química del polímero que compuestos conteniendo azufre son más sensibles

a la degradación oxidativa que los compuestos de oxígeno análogos. Sin embargo, los estudios sistemáticos de la degradación oxidativa o térmica de los polioésteres son escasos.<sup>19-23</sup>



Para el caso de compuestos acíclicos -C(O)S, existe evidencia experimental abundante acerca de la adopción de una estructura con una simetría local plana alrededor del enlace C-S, favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría  $\pi$  formalmente localizado sobre el átomo de azufre ( $lp\pi S$ ). Este efecto, es conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, que afecta también la estructura molecular, mientras que las propiedades estructurales y conformacionales de moléculas de la familia de las tiolactonas, compuestos cíclicos que contienen un grupo carbonilo y un átomo de azufre formando parte del anillo, han sido escasamente estudiadas.

## CONCLUSIONES

El comportamiento de los dos primeros miembros del grupo de los calcógenos Oxígeno y azufre, a pesar de encontrarse en un mismo grupo de la tabla periódica y de tener muchas semejanzas como elementos individuales, son grandes las diferencias químicas que presentan cuando estos se encuentran formando enlaces covalentes.

## REFERENCIAS

1. Rayner-Canham, G., *Química Inorgánica DESCRIPTIVA*. 2 ed. 2000.
2. Housecroft., A. G. S. y. C. E., *Química Inorgánica*. 2 ed. 2006.

3. Cotton, F. A., *Química inorgánica avanzada*. Limusa 1996.
4. Hirano, H.; Kadota, J.; Agari, Y.; Harada, T.; Tanaka, M.; Hasegawa, K., Linear polymers with sulfur in the main chain. IV. Synthesis of thermotropic liquid-crystalline polythioesters based on 4,4'-biphenyldithiol with excellent adhesive properties. *Polymer Engineering & Science* 2007, 47, 262-269.
5. Kobayashi, E.; Obata, T.; Aoshima, S.; Furukawa, J., Polyaddition of Dithiol Compounds to Divinyl Compounds: The Kinetics of the Model Addition Reaction of Thiophenols to Styrenes. *Polym J* 1990, 22, 803-813.
6. Sato, E.; Yokozawa, T.; Endo, T., Photopolyaddition of dithiols to bis(alkoxyallene)s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1996, 34, 669-672.
7. Koizumi, T.; Yoshikawa, N.; Endo, T., Novel Radical Ring-Opening Polyaddition of Dithiols to Bis(isopropenylepoxyethyl)benzene. *Macromolecules* 1994, 27, 1284-1285.
8. Podkościelny, W.; Rudź, W., Linear polythioesters—XXIV. Products of interfacial polycondensation of bis(4-mercaptomethylphenyl)sulphone with some aliphatic and phthaloyl dichlorides. *European Polymer Journal* 1993, 29, 1115-1118.
9. Podkościelny, W.; Szubińska, S., Linear polythioesters. XIII.. Products of polycondensation of isomeric di(mercaptomethyl)-dimethylbenzenes with adipoyl and sebacoyl chlorides. *Journal of Applied Polymer Science* 1988, 35, 85-101.
10. Podkościelny, W.; Szubińska, S., Linear polythioesters. XI. Products of polycondensation of some isomeric di(mercaptomethyl)dimethylbenzenes with isophthaloyl and terephthaloyl chlorides. *Journal of Applied Polymer Science* 1986, 32, 3277-3297.

11. Fujiwara, S.-i.; Kambe, N., Thio-, Seleno-, and Telluro-Carboxylic Acid Esters. In *Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives: -/-*, Kato, S., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; pp 87-140.
12. G.Wade, L., *Química Orgánica*. 5 edición ed.2004.
13. Masamune, S.; Kamata, S.; Diakur, J.; Sugihara, Y.; Bates, G. S., A General, Selective Synthesis of Thiol Esters. *Canadian Journal of Chemistry* 1975, 53, 3693-3695.
14. Kato, S.; Niyomura, O., Group 1–17 Element (Except Carbon) Derivatives of Thio-, Seleno- and Telluro-Carboxylic Acids. In *Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives*, 2005; pp 13-85.
15. Niyomura, O.; Kato, S., Chalcogenocarboxylic Acids. In *Chalcogenocarboxylic Acid Derivatives: -/-*, Kato, S., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005; pp 1-12.
16. Kawada, J.; Lütke-Eversloh, T.; Steinbüchel, A.; Marchessault, R. H., Physical Properties of Microbial Polythioesters: Characterization of Poly(3-mercaptoalkanoates) Synthesized by Engineered Escherichia coli. *Biomacromolecules* 2003, 4, 1698-1702.
17. Lütke-Eversloh, T.; Steinbüchel, A., Microbial Polythioesters. *Macromolecular Bioscience* 2004, 4, 165-174.
18. Kim, D. Y.; Lütke-Eversloh, T.; Elbanna, K.; Thakor, N.; Steinbüchel, A., Poly(3-mercaptopropionate): A Nonbiodegradable Biopolymer? *Biomacromolecules* 2005, 6, 897-901.
19. Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G., Poly(thioester)s. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 2007, 44, 625-649.
20. Al-Masri, M.; Schwarz, G.; Kricheldorf, H. R., new polymer syntheses. 105. Syntheses of aliphatic poly(thioester)s by ring-opening polycondensation of 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dithiolane. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 2001, 38, 1007-1017.
21. Kricheldorf, H. R., Cyclic polymers: Synthetic strategies and physical properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2010, 48, 251-284.
22. Kricheldorf, H. R.; Lee, S.-R.; Bush, S., Polylactones 36. Macrocyclic Polymerization of Lactides with Cyclic Bu<sub>2</sub>Sn Initiators Derived from 1,2-Ethandiol, 2-Mercaptoethanol, and 1,2-Dimercaptoethane. *Macromolecules* 1996, 29, 1375-1381.
23. Kricheldorf, H. R.; Probst, N.; Schwarz, G.; Schulz, G.; Krüger, R.-P., New polymer syntheses. 107. Aliphatic poly(thio ester)s by ring-opening polycondensation of 2-stanna-1,3-dithiacycloalkanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2000, 38, 3656-3664.