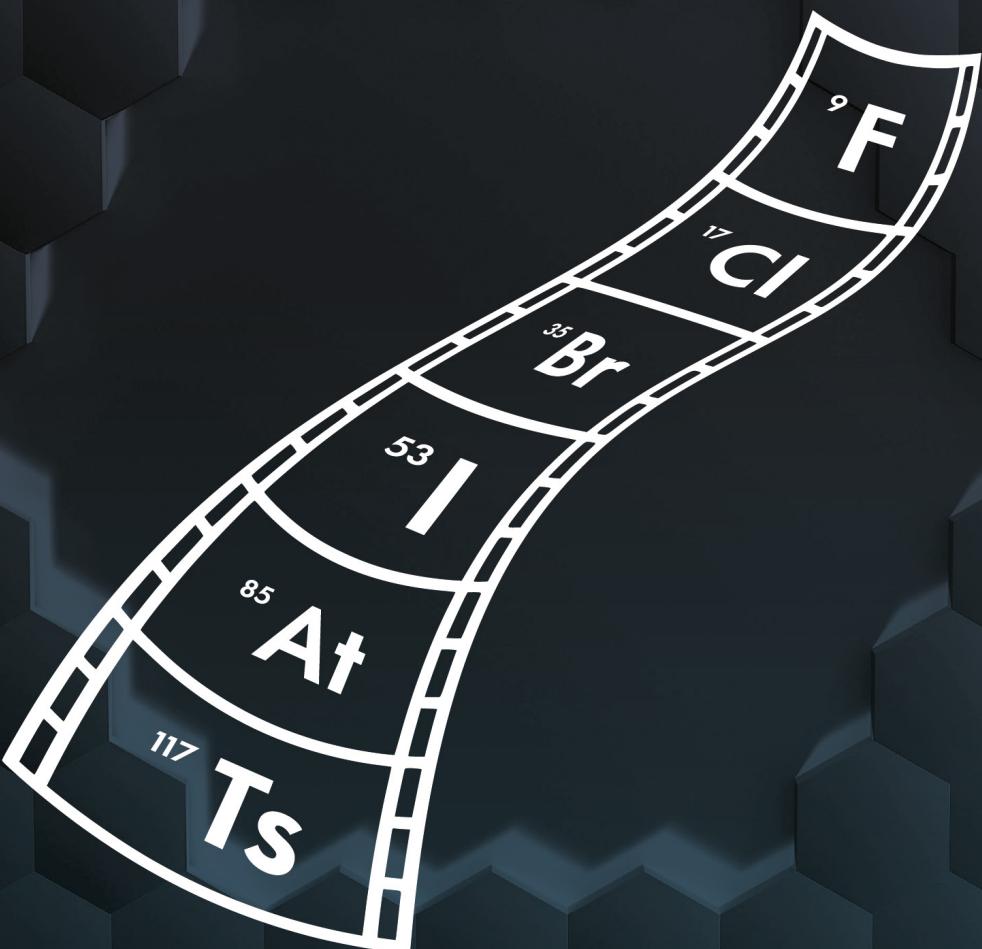


MARIO CERONI GALLOSO

# LA QUÍMICA DE LOS HALÓGENOS



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Fondo Editorial



## LA QUÍMICA DE LOS HALÓGENOS



MARIO CERONI GALLOSO

# La química de los halógenos



Universidad Nacional Mayor de San Marcos  
Universidad del Perú. Decana de América  
Fondo Editorial

Ceroni Galloso, Mario

*La química de los halógenos* / Mario Ceroni Galloso. 1.<sup>a</sup> ed. Lima:  
Fondo Editorial de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2024.

200 pp.; 14.5 x 22.5 cm

Química / halógenos / dihalógenos / polihalógenos

ISBN 978-9972-46-757-8

Hecho el depósito legal en la Biblioteca Nacional del Perú n.<sup>o</sup> 2024-02195

Lima, agosto de 2024

© Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Fondo Editorial

Av. Germán Amézaga n.<sup>o</sup> 375, Ciudad Universitaria, Lima, Perú

(01) 619 7000, anexos 7529 y 7530

fondoedit@unmsm.edu.pe

© Mario Ceroni Galloso

**Dirección General de Bibliotecas y Publicaciones**

Pablo Sandoval López, director

**Dirección del Fondo Editorial y Librería**

Luis Alberto Suárez Rojas, director

**Cuidado de edición**

Luis Eduardo Zúñiga Morales y Andrea Del Pilar Mejía Liza

**Corrección de estilo y diagramación de interiores**

Selene Chiroque Inga, Evelyn Fritas Cruz y Josseline Vega Vicente

**Diseño de cubierta**

Angello Chirinos

Queda prohibida la reproducción total o parcial de la presente edición, bajo cualquier modalidad, sin la autorización expresa del titular de los derechos.

# Índice

Introducción	11
--------------	----

## CAPÍTULO I Propiedades de los halógenos / 15

## CAPÍTULO II

### Enlace químico en los compuestos halogenados / 19

2.1. Enlace covalente del tipo $X_2$	19
2.2. Enlace covalente del tipo XY	21
2.3. Enlace de las moléculas hipervalentes	22
2.4. Enlace iónico	27
2.5. Enlace halógeno	34

## CAPÍTULO III Dihalógenos / 41

3.1. Propiedades de los dihalógenos	41
3.1.1. Color	42
3.1.2. Energías de enlace	42
3.1.3. Puntos de fusión y ebullición	43
3.1.4. Estructuras cristalinas	44
3.2. Comportamiento peculiar del flúor	44
3.3. Complejo solvente-dihalógeno	46
3.4. Producción de dihalógenos	49
3.4.1. $F_2$	49
3.4.2. $Cl_2$	52
3.4.3. $Br_2$ y $I_2$	58

3.5. Reactividad de los dihalógenos	61
3.5.1. Acción oxidante	61
3.5.2. Reacción con el agua	62

**CAPÍTULO IV**  
**Compuestos halonio y haluro / 65**

4.1. Compuestos halonio	65
4.2. Haluros	71

**CAPÍTULO V**  
**Especies poliatómicas / 87**

5.1. Polihalógenos homonucleares	87
5.2. Polihalógenos heteronucleares	91
5.3. Pseudohalógenos	98

**CAPÍTULO VI**  
**Compuestos de halógenos con hidrógeno / 103**

6.1. Ácido fluorhídrico	104
6.2. Ácido clorhídrico	108
6.3. Ácidos bromhídrico y yodhídrico	109

**CAPÍTULO VII**  
**Compuestos oxigenados de los halógenos / 113**

7.1. Óxidos	113
7.2. Oxoácidos	118
7.2.1. Ácidos hipohalogenosos y sales hipohalogenitos	122
7.2.2. Ácidos halogenosos y sales halogenitos	127
7.2.3. Ácidos halogénicos y sales halogenatos	128
7.2.4. Ácidos perhalogénicos y sales perhalogenatos	131

**CAPÍTULO VIII**  
**Diagramas de Latimer y Frost de halógenos / 137**

**CAPÍTULO IX**  
**Lecturas / 143**

9.1. Reseña del cisplatín, cis-[PtCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	143
9.2. Empleo del Cl <sub>2</sub> en la potabilización del agua	147
9.3. Las lámparas halógenas de tungsteno	151
9.4. Reacción de yodo con almidón: ¿es tan simple como parece?	153
9.5. Compuestos organohalogenados	157
9.6. Superhalógenos	169
Referencias generales	173
Referencias especializadas	175



## Introducción

El término «halógeno», que nombra a los elementos del grupo 17, fue acuñado por Johann Salomo Christoph Schweigger en 1811 para describir la propiedad del cloro de formar sales como el cloruro de sodio. Este vocablo proviene del griego *halos* («sales») y *gen* (que deriva de *geno*, «que produce»), es decir, «que produce sales». En aquel tiempo, el único halógeno conocido era el cloro, y con el discurrir de los años se encontró que ese término era también aplicable a los elementos siguientes: F, Br, I, At y Ts.

Es usual encontrar la afirmación de que los halógenos no se encuentran como dihalógenos en la naturaleza, debido a que son agentes oxidantes muy reactivos; sin embargo, esto no es del todo cierto. La antozonita es una variedad de fluorita radiactiva encontrada por primera vez en Wölsendorf, Baviera, Alemania, en 1841, y nombrada en 1862. En 2012 se descubrió que cuando se trituran o se rompen los cristales se libera el flúor elemental, lo cual fue comprobado por  $^{19}\text{F}$  RMN. Se ha postulado que el uranio (que se encuentra en trazas) contenido en este mineral, al descomponerse, genera radiación beta que interacciona con el fluoruro y se forma  $\text{F}_2$ , así queda este elemento ocluido en el mineral.

El compuesto más conocido de los halógenos es la sal común ( $\text{NaCl}$ ). Este, al igual que el oro y la plata, ha sido mencionado a través de la historia en textos muy antiguos como la Biblia y en relatos que explican el origen de las civilizaciones, como es el caso de la leyenda de los hermanos Ayar para la formación de la cultura inca, en el que se destaca la participación de Ayar Cachi (*cachi* significa «sal» en idioma quechua); asimismo, ha sido mencionado para caracterizar la naturaleza de un lugar geográfico como es el caso del Lago Salado de Xie, en China. Desde los albores de la civilización, la sal ha

sido utilizada como el principal saborizante, y para la conservación y el tratamiento de los alimentos, como la carne seca, *charqui*, en el antiguo Perú. Tal es la importancia de la sal, que se utilizó como forma de pago para las actividades de trabajo realizadas en la antigüedad. De allí deriva el nombre «salario» y se convirtió en fuente de acumulación de riqueza, por tanto, en muchas oportunidades fue motivo de numerosas guerras para tomar su posesión. En el Perú, la sal se extrae de las salineras de Huacho, y son famosas las minas de Maras y de Cachimayo («río de sal») en el Cusco.

En el agua de mar están presentes los haluros. En promedio, en un litro están contenidos 1,4 mg de fluoruro, 18,1 g de cloruro, 68 mg de bromuro y 0,06 mg de yoduro. De la misma forma, los halógenos están presentes en una larga serie de minerales como la halita ( $\text{NaCl}$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), silvita ( $\text{KCl}$ ), carnalita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), etc. También existen miles de compuestos orgánicos halogenados en los compuestos de los productos naturales, comprendidos en los terpenos, esteroides, ácidos grasos, prostaglandinas, péptidos, alcaloides, entre otros.

En la corteza terrestre, los compuestos de flúor son los más abundantes; luego le siguen los del cloro, del bromo y, finalmente, del yodo. En el agua de mar, el más abundante es el cloro, después el bromo y, en cantidades muy pequeñas, el yodo y el flúor. En la atmósfera también se encuentra una serie de compuestos de halógenos orgánicos e inorgánicos, sean naturales o causados por la contaminación ambiental, que tienen gran influencia en el clima, como los radicales F, Cl y, en menor medida, Br y I, y sus óxidos, los que están involucrados en la destrucción de la capa de ozono.

Los halógenos y sus compuestos poseen una importancia en la industria química por sus diversas aplicaciones en medicina, alimentos, materiales, cosméticos, electrónica, etc. En el caso del flúor se puede señalar al fluoruro de sodio, que es empleado en las formulaciones de pastas dentales; al teflón (politetrafluoroetileno), que es usado para fabricar las sartenes antiadherentes, y al hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ), que es utilizado en los equipos electrónicos.

Dentro de las industrias químicas llamadas pesadas podemos citar varios compuestos de gran relevancia, como el cloro y sus derivados: hipoclorito de sodio, cloruro de etilo, cloruro de vinilo, tetraclorometano, triclorometano, policlorovinilo, etc. El cloro se usa para potabilizar el agua y también en la industria como agente blanqueador del algodón, rayón, pulpa de madera, entre otros.

Los compuestos de bromo también tienen aplicaciones importantes: en productos agroquímicos, como el bromuro de metilo; en antiinflamantes, como el caso del hexabromobenceno; en retardantes de flama, por ejemplo, el tris(dibromopropilo) fosfato; en fotografía, el bromuro de plata; en farmacia, el bromuro de potasio, entre otros.

En el caso del yodo, la solución alcohólica de yodo al 10% es ampliamente usada como antiséptico; el yoduro de plata es utilizado también en medicina y en fotografía. Cabe añadir que el yoduro de potasio y de sodio son usados en el tratamiento del bocio, por citar algunas aplicaciones en la vida cotidiana.

Sin duda, las diferentes aplicaciones de los halógenos y sus derivados son relevantes desde la perspectiva industrial, pero no se debe dejar de lado el entendimiento de la naturaleza química y física de estos compuestos, los que han sido descritos adecuadamente a través de modelos teóricos y los que han permitido conocer y entender la naturaleza del enlace de muchos compuestos como, por ejemplo,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_7$ , entre otros que han intrigado a los químicos durante años.

En vista de la importancia de los halógenos desde el punto de vista práctico y teórico, se ha realizado en la presente obra una profundización de conocimientos de la química de estos elementos y sus compuestos, no solo recopilando hechos sino también comentándolos y explicándolos para que el libro sea un documento académico de reflexión de esta importante área de conocimientos como es la química de los halógenos.

Deseo agradecer a mis colegas Jorge R. Angulo Cornejo y María N. Lino Pacheco por su ejemplo y dedicación a la educación en química inorgánica en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, así como al investigador William Tiznado Vásquez de la Universidad

Nacional Andrés Bello (Chile) por resolver consultas y servir de apoyo en la bibliografía. A mis amigas y amigos investigadores químicos Sonia Bustamante, Manuel Serrano, Marco Guerrero y Juan Lizardo por las informaciones y ayudas brindadas. Finalmente, a los revisores por sus valiosos comentarios y recomendaciones y al Fondo Editorial de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

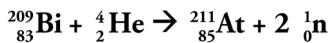
MARIO CERONI

## CAPÍTULO I

# Propiedades de los halógenos

Los halógenos son elementos no metálicos, en los que elementos más ligeros, como el flúor y cloro, son gases; el intermedio, bromo, es un líquido, y los elementos más pesados, yodo y astato, son sólidos. Este comportamiento de cambiar de fase de gas a líquido y sólido, a medida que aumenta la masa, se debe a las fuerzas de London, las cuales son mayores cuando las especies tienen más números de electrones, en especial en el caso del yodo y del astato; por ello, estas especies son sólidas. En contraparte, las especies más ligeras (con menor número de electrones), como el flúor y el cloro, tienen una fuerza de London muy pequeña y se encuentran en condiciones normales como gases. Otra característica de los halógenos es que en la naturaleza no se encuentran en su forma molecular como  $F_2$ ,  $Br_2$ , etc., pues, debido a su alta reactividad, se encuentran principalmente como halogenocarbonos, haluros y oxoaniones, salvo cuando están ocluidos en minerales.

El elemento astato es muy radioactivo y se produce por bombardeo de bismuto-209 con partículas alfa de gran energía; luego del bombardeo, se calientan los productos y el astato es obtenido por destilación.



En la naturaleza se produce el astato por decaimiento radioactivo del uranio-235 y 238; no obstante, dado que su tiempo de vida es muy corto, solo se le encuentra en cantidades insignificantes. Se ha calculado que existe desde unos cuantos miligramos hasta un máximo de 30 g en toda la corteza terrestre; por esa razón, no se pueden estudiar muy bien los compuestos de este elemento. Se cree que el astato

metálico es negro y tiene brillo. Todos sus 32 isótopos son radioactivos y sus masas atómicas van de 191 a 223; algunos de ellos son  $^{209}\text{At}$ ,  $^{210}\text{At}$ ,  $^{211}\text{At}$  y  $^{213}\text{At}$ . Se conocen compuestos de astato con hidrógeno, oxígeno, sodio, plata, paladio, y se forman compuestos con cúmulos de boro, benceno como  $\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$ , piridina  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{At}]^+$ , entre otros. Además, se ha propuesto el uso de  $^{211}\text{At}$  en la terapia nuclear para el tratamiento de ciertos tumores microscópicos, debido a su capacidad de emitir radiación alfa.

En 2010 se descubrió el teneso (Ts), con número atómico 117, y tras un análisis minucioso fue reconocido recién en 2016; es el más pesado de los halógenos, mas se prevé que tenga muy diferentes propiedades al resto de los elementos de ese grupo. El nombre «teneso» proviene del inglés *Tennessee*, que es la región sede del Laboratorio Nacional Oak Ridge y de la Universidad de Tennessee de Knoxville en Estados Unidos, donde se hizo este descubrimiento. Se conocen dos isótopos: el teneso-293 y el teneso-294, con una vida media de 14 ms y 78 ms, respectivamente. Poco se conoce de la química del Ts, pero se supone que debe tener la configuración  $7s^27p^5$ , cuyos niveles de energía  $7s$  y  $7p$ , por efecto relativístico, se encontrarían disminuidos. Por otro lado, el Ts tendría mayor propensión a estar sujeto a estados de oxidación positivos +1, +3 y +5 que negativos; por ello, el estado de oxidación formal -1 sería menos común en el Ts a diferencia de los otros halógenos. Los cálculos teóricos indican que la molécula  $\text{Ts}_2$  tendría un carácter pi más fuerte que sigma.

En la tabla 1 se pueden apreciar algunas propiedades de los halógenos, como los valores de número atómico (Z). En general, los halógenos presentan altos valores de energía de ionización (EI), afinidad electrónica (AE) y electronegatividad ( $X_p$ ) con respecto a los demás elementos de la tabla periódica. Los halógenos se representan por la letra X.

TABLA 1. Algunas propiedades de los halógenos.

X	Z	1. <sup>a</sup> EI (kJ/mol)	AE (kJ/mol)	Xp	radio van der Waals / pm	radio covalente / pm	radio iónico / pm*
F	9	1681	328	3,98	147	60	133
Cl	17	1251	349	3,16	175	100	181
Br	35	1140	325	2,96	198	117	196
I	53	1008	295	2,66	215	136	220
At	85	899	233	2,2	(202)	150	ND
Ts	117	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Nota. \*Radio iónico para las especies con carga -1 y número de coordinación 6.  
No determinado = ND.

Fuente: adaptado de Haynes (2014), Leimbach y otros (2020).

Los valores de la energía de ionización son altos en los halógenos con respecto a los elementos del mismo periodo, por la gran carga nuclear efectiva que poseen estos átomos. Solo los gases nobles comprenden valores mayores de energía de ionización que los halógenos.

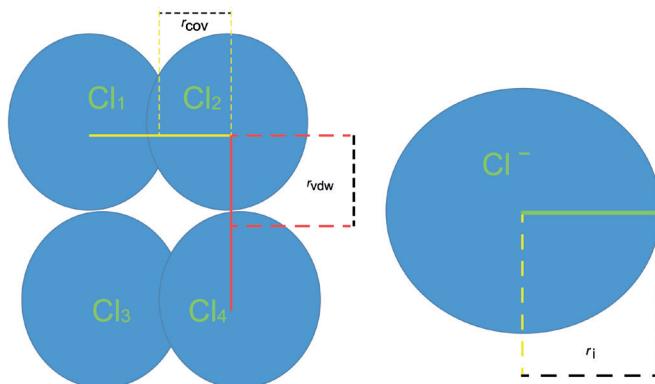
La afinidad electrónica es alta (muy favorable) para los halógenos, ya que el electrón que ingresa ocupa un orbital de una capa p incompleta y experimenta una fuerte atracción nuclear. Se observa que los valores se incrementan al ir del astato al cloro, sin embargo, disminuyen en el flúor. Esto se debe a que, en el caso del flúor, el electrón añadido ocupa un orbital 2p que es más pequeño que el 3p del cloro; por ello, en el flúor ocurre una repulsión electrón-electrón mayor, lo que ocasiona una disminución de su afinidad electrónica.

Siempre se ha dicho que los halógenos presentan los valores más altos de electronegatividad con respecto a los elementos de los otros grupos, pero los últimos avances sobre los gases nobles han develado una gran cantidad de compuestos de estos elementos, en los que se ha calculado electronegatividades mayores que las de los halógenos al comparar elementos de un mismo periodo, tal como era de esperarse de acuerdo con sus propiedades periódicas. Según Mulliken, en F, el valor de electronegatividad es 3,91; mientras que, en Ne, es 3,98.

Se debe tener especial cuidado al valorar el radio iónico de los halógenos y también de los demás elementos químicos, puesto que su valor depende del estado de oxidación del elemento y su número de coordinación. Los valores de radio iónico señalados en la tabla 1 corresponden a estados de oxidación  $-1$  y cuando el halógeno tiene un número de coordinación  $6$  en las estructuras cristalinas. Como se aprecia, los radios iónicos aumentan al descender del grupo.

El radio de van der Waals se define como la mitad de la distancia internuclear de dos átomos que no están unidos entre sí. Por ejemplo, en la figura 1 se aprecia que los átomos de cloro  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Cl}_4$  no están unidos, tan solo están juntos; luego, la mitad de la distancia internuclear entre ambos corresponde al radio de van der Waals que normalmente es mayor que el radio covalente. El valor de este radio es importante cuando se estudian las interacciones de empaquetamiento de las moléculas en fase sólida. Como se espera, los  $r_{\text{vdw}}$  aumentan a medida que descendemos del grupo.

FIGURA 1. Diferencia entre los radios covalente ( $r_{\text{cov}}$ ), van der Waals ( $r_{\text{vdw}}$ ) y iónico ( $r_i$ ).



Fuente: elaboración propia.

## CAPÍTULO II

### Enlace químico en los compuestos halogenados

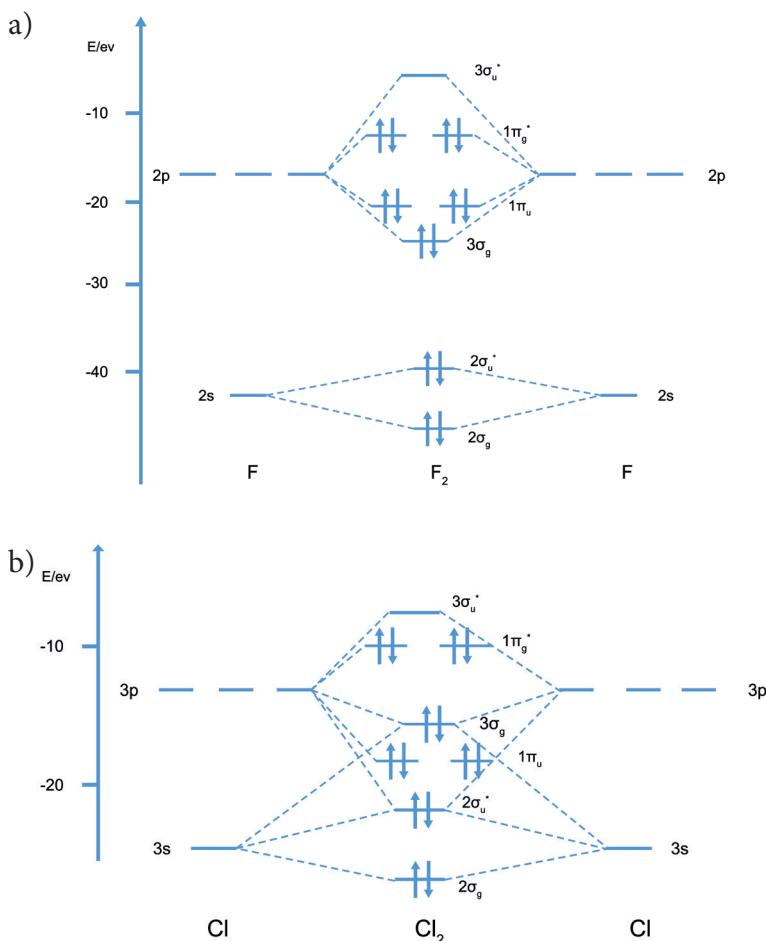
Los halógenos, al formar enlaces con otros elementos de la tabla periódica y también consigo mismos, muestran una enorme variedad de tipos de enlace, los cuales son necesarios conocer para comprender bien su reactividad química.

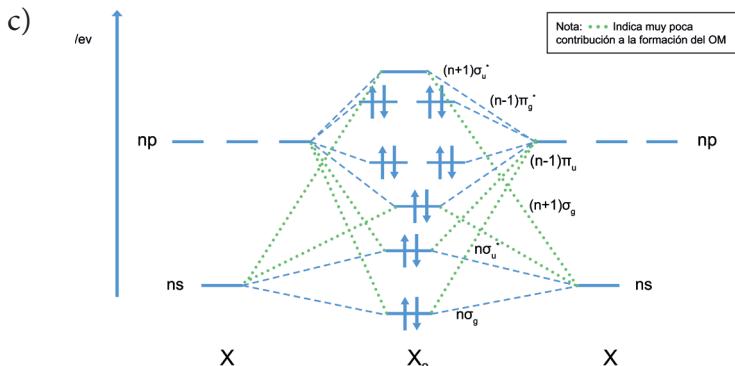
#### 2.1. Enlace covalente del tipo $X_2$

Los halógenos forman moléculas diatómicas homonucleares del tipo  $X_2$ . En muchos libros y sitios Web se pueden encontrar diagramas orbitales moleculares (OM) para el  $F_2$  como el indicado en la figura 2a y para los demás dihalógenos 2a o 2b. El método experimental para comprobar las energías de los OM es la espectroscopía fofoelectrónica, que para los dihalógenos (desde el flúor al yodo) muestran que la configuración en estado basal de los electrones de valencia es  $(\sigma_g)^2(\pi_u^*)4(\pi_g^*)^4$ . Casi siempre se menciona que para diflúor, por la gran diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p estos no se mezclan y así se obtiene el diagrama OM aceptable señalado en la figura 2a. Por ello, la configuración electrónica  $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u^*)^4(1\pi_g^*)^4$  obtenida para el  $F_2$  es concordante con sus datos de espectroscopía fofoelectrónica. En el caso de los otros dihalógenos sus diagramas OM consideran que la diferencia de energía entre los niveles ns y np ( $n>2$ ) es menor que en el caso del  $F_2$  y es posible una mezcla de las funciones de onda de estos orbitales. Por ello, se puede encontrar en muchos libros que el diagrama OM para el  $Cl_2$  es como el mostrado en la figura 2b. Sin embargo, según Kutzelnigg (1984) los orbitales np ( $n>2$ ) son más grandes y más difusos que

sus correspondientes orbitales ns; por ello, para los dihalógenos más pesados la mezcla entre los orbitales np y ns es muy pequeña. Considerando ambos aspectos, tanto para el  $F_2$  (por la gran diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p) y para los demás dihalógenos (por la diferente extensión espacial de los orbitales ns y np) la mezcla s-p es muy pequeña y el orden de energía de los OM será más cercano al caso de los 2s y 2p “puros” (figura 3c) lo cual es concordante con los datos de espectroscopía fofoelectrónica encontrada.

FIGURA 2. Diagramas OM de a)  $F_2$ , b)  $Cl_2$  y c)  $X_2$ .



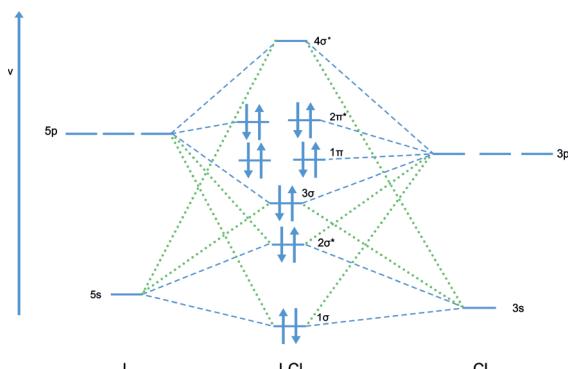


Fuente: elaboración propia.

## 2.2. Enlace covalente del tipo XY

En el caso de las especies diatómicas heteronucleares se forman especies XY, dado que los halógenos tienden a formar enlaces entre ellos. Por ejemplo, en el cloruro de yodo (ICl), los orbitales 5s y 5p del yodo se encuentran a energía cercana de los 3s y 3p del cloro. Los orbitales moleculares formados son los que se muestran en la figura 3, y la configuración electrónica de la molécula ICl es  $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (2\pi^*)^4$ , lo que es concordante con sus datos de espectroscopía fotofelectrónica que en estado basal la configuración de los electrones de valencia es:  $(\sigma)^2 (\pi)^4 (\pi^*)^4$ .

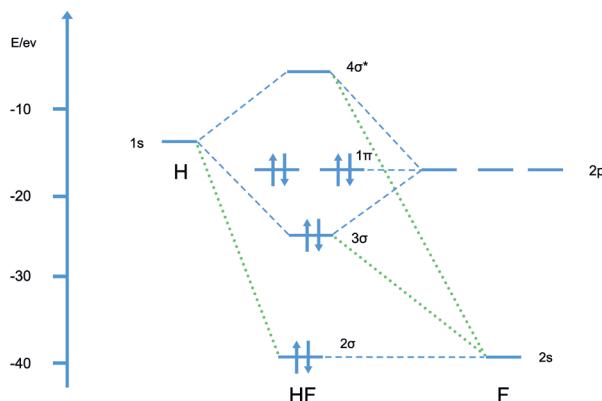
FIGURA 3. Diagrama OM de ICl.



Fuente: elaboración propia.

En este punto es necesario señalar que otro caso es el enlace tipo HX del cloruro de hidrógeno (HF). Por la gran diferencia de energía de los orbitales 2s de F (-40,2 eV) con respecto al 1s de H (-13,6 eV), estos no se mezclan significativamente. Téngase en cuenta que para la mezcla de orbitales no solo son necesarios requerimientos de simetría y los traslapes mayores que 0, sino también requerimientos energéticos: los orbitales deben tener energías similares o cercanas. Por ello, en la figura 4 se observa que básicamente solo el orbital 1s de H (-13,6 eV) y otro p de F (-18,6 eV) se mezclan; así dan lugar al orbital molecular  $3\sigma$  enlazante y al  $4\sigma^*$  antienlazante. Los otros dos orbitales 2p del flúor, a pesar de tener energía cercana a la del 1s de H, no tienen la simetría adecuada para un traslape mayor que 0 y forman los OM  $1\pi$  no enlazantes.

FIGURA 4. Diagrama OM de HF.



Fuente: elaboración propia.

### 2.3. Enlace de las moléculas hipervalentes

El concepto de hipervalencia fue acuñado por J. I. Musher en 1969 para referirse a las especies iónicas o moleculares del bloque p (grupos

del 15 al 18) que comprenden átomos con más de ocho electrones dentro de su capa de valencia. En otras palabras, la especie central posee más de ocho electrones, con lo que viola la regla del octeto; por ejemplo, las moléculas  $\text{XeF}_2$  ( $8e + 2e = 10$ ),  $\text{ClF}_3$  ( $7 + 3e = 10$ ),  $\text{SF}_4$  ( $6e + 4e = 10$ ),  $\text{PCl}_5$  ( $5e + 5e = 10$ ),  $\text{ClF}_5$  ( $7e + 5e = 12$ ),  $\text{SF}_6$  ( $6e + 6e = 12$ ),  $\text{IF}_7$  ( $7e + 7e = 14$ ), entre otras, dentro de las cuales hay muchas especies interhalogenadas.

Por otro lado, existe otro grupo de especies químicas llamadas hipovalentes, cuyo átomo central no tiene tantos electrones para completar ocho electrones de su capa de valencia. Es decir, son deficientes en electrones para completar la regla del octeto, como  $\text{BF}_3$  ( $3e + 3e = 6$ ),  $\text{GaF}_3$  ( $3e + 3e = 6$ ), el singulete  $\text{CH}_2$  ( $4e + 2e = 6$ ), la especie monomérica  $\text{BH}_3$  ( $3e + 3e = 6$ ) y los boranos como  $\text{B}_2\text{H}_6$ , por poner unos ejemplos.

Para clasificar los compuestos hipervalentes se usa normalmente la nomenclatura de Martín-Arduengo; según la cual, en términos generales, la nomenclatura es N-X-L, donde N corresponde a los electrones de valencia del átomo central X, y L indica el número de especies terminales unidas al átomo central. Por ejemplo, para el  $\text{PF}_5$  sería 10-P-5, donde 10 corresponde a los electrones de valencia del átomo central fósforo, cuyo símbolo P se coloca al centro, y 5 indica el número de especies terminales unidas al átomo central. En el caso de  $\text{IF}_7$  sería 14-I-7.

La convención lambda es otra forma de nomenclatura de los compuestos hipervalentes. Además, es una recomendación dada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Iupac) en 1983, «Treatment of variable valence in organic nomenclature (lambda convention)», donde la coordinación está indicada por  $\lambda^n$  y  $n$  indica el número de enlaces sobre el átomo central; por ello, los compuestos de yodo(III) se denominan  $\lambda^3$ -yodanos, y los de yodo(V),  $\lambda^5$ -yodanos. Respecto de  $\text{IF}_7$ , la convención lambda es heptafluoro- $\lambda^7$ -yodano, y en el  $\text{ICl}_3$  sería tricloro- $\lambda^3$ -yodano.

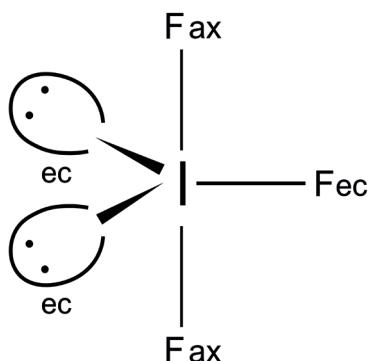
Para explicar el enlace en las moléculas hipovalentes, como en el caso de los boranos, la propuesta de C. Longuet-Higgins realizada

en 1943 planteó el concepto de enlaces (3c—2e) (tres centros, dos electrones). Después, a mediados de los años 50, propuso un tratamiento basado en la teoría orbital molecular para una variedad de poliedros de boro. Posteriormente, Lipscomb, en 1962, con otros investigadores, planteó una formulación general para los enlaces multicéntricos deficientes en electrones de boranos, y, en 1971, Kenneth Wade propuso lo que ahora se conoce como las reglas de Wade, basadas en datos experimentales y datos teóricos.

En cuanto a los enlaces de las moléculas hipervalentes, su explicación ha pasado por varias propuestas. Linus Pauling, en 1931, dividió a las especies hipervalentes en dos y postuló para ambas dos tipos de explicación de enlaces: a) emplear los orbitales d junto con los s y p, y formar híbridos  $sp^3d$  o  $sp^3d^2$ , o b) introducir un fuerte carácter de enlace iónico (más del 50%).

Más adelante, en 1951, los trabajos de R. E. Rundle de 1947 y 1963, así como el de George Pimentel en 1951, expusieron el modelo de enlace 3c—4e (tres centros, cuatro electrones). Por ejemplo, para la molécula  $IF_3$ , donde la especie central comprende 10 electrones, se tiene un arreglo electrónico bipirámide trigonal, tal como se observa en la figura 5.

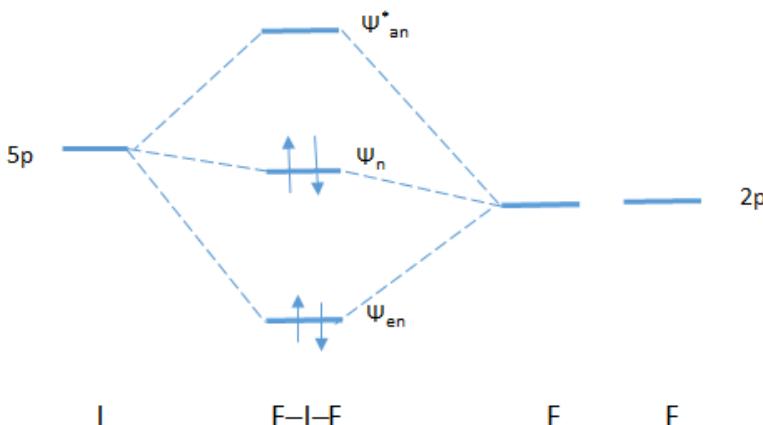
FIGURA 5. Arreglo de pares de electrones para  $IF_3$  donde se muestran los pares de electrones ecuatoriales (ec).



Fuente: elaboración propia.

Es posible considerar que, por un lado, los dos pares de electrones libres y el par de enlace I-F ecuatoriales están en orbitales híbridos  $sp^2$  del yodo. Por otro lado, los dos átomos de flúor axiales están unidos por el enlace  $3c-4e$ , como se indica en la figura 6.

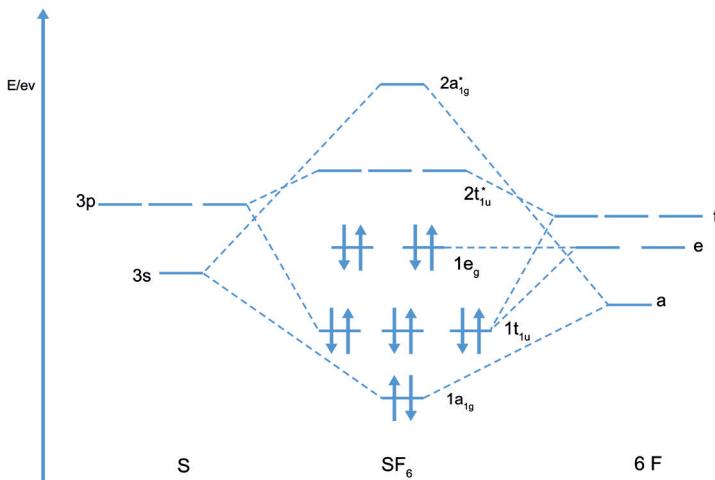
FIGURA 6. Diagrama del enlace  $3c-4e$  de los átomos axiales de F que se unen a I.



Nota. El orbital  $5p$  del yodo se solapa con un orbital  $2p$  de cada flúor, así dan lugar a un orbital enlazante  $\Psi_{en}$ , otro de no enlace  $\Psi_n$  y uno tercero anti-enlazante  $\Psi_{an}^*$ .

Fuente: elaboración propia.

En el caso de  $SF_6$ , que es una de las moléculas típicas hipervalentes, la teoría orbital molecular es capaz de explicar los enlaces sin hacer uso de orbitales d. Esta molécula posee 12 electrones, en los que el átomo de azufre hace uso de sus orbitales  $3s$  y  $3p$ , y cada uno de los seis átomos de flúor utilizan un orbital p. Según la teoría orbital molecular del  $SF_6$ , cuyo diagrama se observa en la figura 7, los niveles enlazantes  $1a_{1u}$  y  $1t_{1u}$  están ocupados por ocho electrones, y los cuatro electrones faltantes ocupan los niveles  $1e_g$  que son de no enlace.

FIGURA 7. Diagrama OM de la molécula  $\text{SF}_6$ .

Fuente: elaboración propia.

En las décadas de los 60, 70 y 80 se sintetizaron muchos compuestos hipervalentes hasta que Paul von Ragué propuso el término «hipercoordinado» en vez de «hipervalente».

Por los años 90 aparecieron varias publicaciones basadas en trabajos teóricos que daban cuenta de la nula o muy poca participación de los orbitales d en los enlaces de las moléculas hipervalentes, en particular, los trabajos de Magnusson en 1990 y la revisión hecha por Declan G. Gilheany en 1994. Desde entonces, la comunidad de químicos inorgánicos descartó la propuesta de Linus Pauling de formar híbridos  $\text{sp}^3\text{d}^n$ ; sin embargo, dicha explicación todavía aparece en muchos libros de texto. Es importante señalar que, en los compuestos de los grupos principales —especialmente el bloque p—, los orbitales nd poseen el mismo número cuántico (n) y se encuentran en más altos niveles energéticos que los otros orbitales de valencia que son ns y np. En cambio, en los compuestos de transición (elementos del bloque d), los orbitales  $(n-1)d$  se hallan en un nivel cuántico interno y tienen menos energía en relación con sus otros orbitales de valencia ns y np.

En 2009, David E. Woon propuso una teoría alternativa a la comúnmente aceptada propuesta de Rundle y Pimentel: el par de enlace recoplado. Esta propuesta de enlace ocurre cuando un par de electrones se recopla para formar un nuevo enlace, lo que origina la hipervalencia de las moléculas. Este nuevo modelo de enlace tiene la ventaja de explicar la estructura, la energía y la estabilidad de estados excitados de baja energía en compuestos covalentes hipervalentes. Asimismo, posee sus limitaciones, debido a que el desacoplamiento ocurre solo si la especie unida al átomo central es capaz de desacoplar un par de electrones; por tanto, es un modelo de enlace condicional.

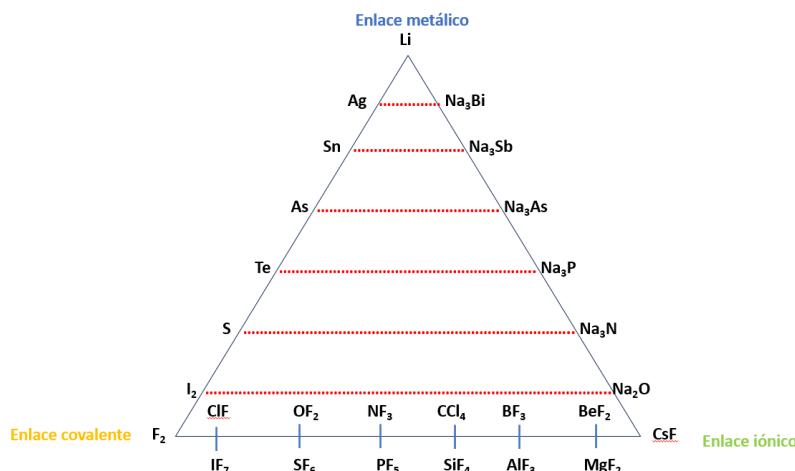
Recientemente han aparecido varias publicaciones que indican que el enlace halógeno está involucrado en los compuestos hipervalentes halogenados (ver sección 2.5.).

## 2.4. Enlace iónico

Las evidencias para considerar un enlace iónico o covalente han cambiado con el avance de las técnicas espectroscópicas y la química teórica. En muchos portales web y libros elementales se diferencia a los enlaces iónicos y covalentes, según el valor de la diferencia entre sus valores de electronegatividad: si esta es mayor que 1,7, se trata de un enlace iónico; si es menor a 1,7, es covalente. Algunos sitúan este límite entre 1,5 y 2, mientras que otros entre 1,6 y 2. Fue Linus Pauling, en su libro *Uniones químicas*, quien propuso una fórmula sencilla basada en los valores de las electronegatividades para calcular la proporción de carácter iónico; cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos es 1,7, tiene 50 % de carácter iónico y 50 % de carácter covalente. Pauling también señaló que esos valores son aproximados y que algunas especies químicas requerían un análisis más complejo. Arkel, en 1956, y Ketelaar, en 1958, propusieron una clasificación para los cristales de compuestos binarios basada en un diagrama triangular para clasificarlos en iónicos, covalentes o metálicos. En dicho diagrama, mostrado en la figura 8, el Li (enlace

metálico) está en un vértice, el  $F_2$  (enlace covalente) y el  $CsF$  (enlace iónico) se ubican en los otros dos vértices, y las otras especies están intermedias entre estos tres tipos de enlace. Actualmente, ese triángulo se basa en las electronegatividades relativas de los átomos componentes del compuesto binario  $AB$ ; además, se ha añadido otro vértice para representar otras interacciones moleculares. Los cálculos basados en los valores de electronegatividades para determinar el carácter de enlace presentan muchos problemas: existen diferentes escalas de electronegatividad, los diferentes estados de oxidación alteran el valor de la electronegatividad de cada elemento químico, la presencia de orbitales parcialmente llenos que pueden dar o aceptar electrones, entre otros. Es necesario considerar también los datos estructurales; por consiguiente, algunos investigadores recomiendan evitar usar la diferencia del valor de electronegatividad para fijar el límite entre enlaces iónicos y covalentes.

FIGURA 8. Triángulo de Ketelaar.



Fuente: elaboración propia.

Por la década de los 60 se comprobaba la presencia de iones en los cristales, según estos criterios: a) si el compuesto a temperatura ambiente era un sólido no volátil; b) si sólido era mal conductor de la electricidad, mientras que fundido era buen conductor; c) si poseía una red tridimensional con los átomos dispuestos en forma regular donde los iones vecinos más próximos a un ion eran otros con carga opuesta, y d) si mostraba un aumento de las energías de red del ciclo de Born y las calculadas estaban frecuentemente emparejadas con desviaciones de estas propiedades.

Muchos textos señalan que los estados de oxidación formal de los halógenos varían de  $-1$  a  $+7$ . Sin embargo, se debe tener especial cuidado, ya que los estados de oxidación solo se utilizan para nombrar a los compuestos y representan situaciones ideales de un enlace 100 % iónico. En realidad, los enlaces poseen un porcentaje iónico y otro covalente. Por ejemplo, a simple vista, el cloro en el clorato de potasio ( $\text{NaClO}_4$ ) estaría con su estado de oxidación  $+7$ ; sin embargo, el enlace cloro-oxígeno en  $\text{NaClO}_4$  estima un mayor porcentaje covalente que iónico. Por ello, no se puede deducir que dicho átomo de cloro haya perdido 7 electrones, porque para que esto último suceda se requiere una enorme cantidad de energía, tal como se puede apreciar en la tabla 2.

TABLA 2. Energías de ionización del cloro.

Orden de ionización	eV	Estado de oxidación
primera	12,96764	+1
segunda	22,814	+2
tercera	39,61	+3
cuarta	53,4652	+4
quinta	67,8	+5
sexta	97,03	+6
séptima	114,1958	+7
octava	348,20	+8

Fuente: adaptado de Haynes (2014).

La energía de sujeción, que es la energía con la que el átomo mantiene unido el electrón al núcleo, varía para un mismo átomo, según su carga y la naturaleza de los átomos unidos a él. Esta energía de sujeción se obtiene mediante la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la tabla 3 se muestran las señales para el perclorato, clorato, clorito y cloruro, y se observa que, a medida que los átomos de cloro aumentan de carga positiva ( pierden densidad de carga electrónica), las señales XPS se corren a mayores valores de energía de sujeción.

Si comparamos los valores de la energía de ionización (ver tabla 2) con los de la energía de sujeción de varias especies de oxoácidos (ver tabla 3), se analiza la correlación en la que, a medida que aumenta el estado de oxidación, aumenta la energía de sujeción y también la energía de ionización.

TABLA 3. Energías de sujeción de aniones oxoácidos del cloro y del cloruro de sodio (Cl 2p<sub>3/2</sub>).

Oxoácido	eV	Estado de oxidación Cl
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	208,6	+7
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	206,3	+5
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	203,4	+3
NaCl	198,2	-1

Fuente: adaptado de Chlorine (s. f.) y de NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (versión 5.0) (2020).

Un concepto importante que el estudiante debe tener en cuenta más que el estado de oxidación es la carga atómica neta (también llamada carga atómica, carga parcial atómica o carga parcial), la cual viene a ser un valor relacionado con cómo está distribuida la densidad electrónica sobre los átomos en una especie química. Esta carga atómica neta puede ser negativa o positiva. Conocer la carga atómica es importante, debido a que es una información muy útil para predecir la reactividad química de las especies. Uno de los primeros en reconocer esto fue Pauling (1965), quien, sobre la base de

cálculos de distancias, ángulos de enlace y estructura de las especies químicas, calcula la carga atómica para diversas especies; por ejemplo, para cloro en  $\text{ClO}_4^-$  le asigna el valor de +0,35, y para  $\text{ClO}_2^-$ , +0,38. Sanderson (1964) calcula la carga parcial en un átomo a partir de valores de la electronegatividad de los átomos y los cambios en el valor de la electronegatividad que ocurre cuando los átomos de estudio forman un compuesto químico; a modo de ilustración, para la serie  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  y  $\text{HClO}_4$ , Sanderson calcula los valores de la carga sobre el oxígeno que son -0,52; -0,35; -0,26 y 0,21, respectivamente.

Debe tenerse en cuenta que, cuando se forma una molécula, cambian las propiedades atómicas, como cuando Sanderson (1964) señala el principio de ecualización de la electronegatividad, en el que se establece que, cuando dos o más átomos con valores de electronegatividad diferente se combinan, ellos se ajustan a una electronegatividad intermedia en el compuesto. Aunque este principio de Sanderson no ha sido muy aceptado, explica algunos cambios de propiedades atómicas al formarse compuestos químicos.

Analicemos el caso: si el enlace en  $\text{LiF}$  fuera 100 % iónico, la carga sobre el hidrógeno sería +1 y en el flúor -1; pero si fuera 100 % covalente, el par de electrones se compartiría por igual y la carga para ambos átomos sería de 0. Sin embargo, este enlace posee carácter iónico y covalente; por tanto, los valores de las cargas atómicas estarían entre 0 y 1. Estos, de acuerdo con Robinson (1997), siguiendo el  $\text{LiF}$ , son +0,922 para Li y -0,922 para F. En ese sentido, los valores de la carga atómica nos dan mejor idea de la reactividad del  $\text{LiF}$ .

Las cargas atómicas no son observables experimentalmente, por lo que asignar cargas a los átomos en una molécula es difícil. Por ejemplo, según la tabla 4, si nos basamos en el estado de oxidación, la carga sobre el halógeno en los percloratos y perbromatos podría ser de +7, cuando una mejor aproximación sería asignar una carga atómica de +3,05, calculado según AIM (método de *atoms in molecules*), mostrado en la tabla 4 para el cloro, y de +2,77 para el bromo.

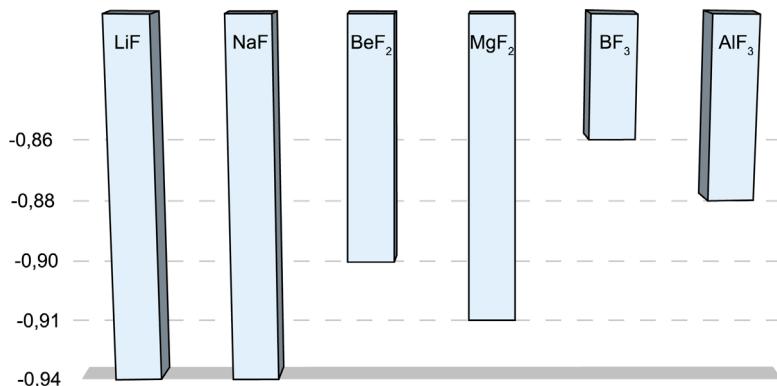
TABLA 4. Cargas atómicas del halógeno (Cl y Br) en (u. a.) según diferentes métodos de cálculo.

	AIM	Mulliken	MK
$\text{ClO}_4^-$	3,05	1,54	0,98
$\text{BrO}_4^-$	2,77	1,9	0,62

Fuente: adaptado de Boily (2002).

Los avances en química computacional son muy precisos y permiten conocer la carga de un compuesto químico. En el caso de moléculas sencillas, el cálculo de la carga atómica, que sirve para dirigir el carácter del enlace, puede analizar la distribución de densidad electrónica de cada especie, tal como lo propone Ronald J. Gillespie, entre otros. Las técnicas actuales de difracción de rayos X y los avances en química computacional, en especial de la teoría cuántica de *atoms in molecules*, permiten obtener la densidad electrónica de muchos elementos que forman cristales. Por este método, Gillespie calculó los valores de carga, es decir, los átomos en una serie de compuestos, entre los cuales hay fluoruros que se muestran en la figura 9, donde se puede observar que muchos de estos

FIGURA 9. Cargas atómicas de los fluoruros (u. a.).



Fuente: adaptado de Gillespie (2001).

enlaces tienen mayor carácter iónico que covalente, siendo mayores LiF, NaF, BeF<sub>2</sub> y MgF<sub>2</sub>. Por otro lado, en esa serie, las especies que presentan mayor carácter covalente son NF<sub>3</sub> y OF<sub>2</sub>. Gillespie recalcó que las especies BF<sub>3</sub> y SiF<sub>4</sub>, basadas en estos datos y en las distancias de enlace, deberían ser consideradas iónicas, lo cual era contrario a lo comúnmente aceptado en los textos de química. Además, añadió que las especies iónicas también pueden existir en fase gas.

Además de Gillespie, otros investigadores han publicado varias propuestas para cuantificar el porcentaje iónico y covalente de los enlaces. Gould *et al.* (2008) realizaron cálculos de química cuántica basados en los operadores de proyección atómica de Roby y encontraron valores de índices de ionicidad de varios haluros mostrados en la tabla 5. Se aprecia en esta serie un gran porcentaje de carácter iónico para los enlaces fluoruro-elemento de las especies LiF, NaF, BeF<sub>2</sub> y MgF<sub>2</sub>, y un menor porcentaje iónico (mayor carácter covalente) para los enlaces de CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub> y OF<sub>2</sub>.

TABLA 5. Índices de ionidad (%) I de algunos enlaces fluoruros.

Enlace	% I
Na—F (en NaF)	89
Li—F (en LiF)	88
Mg—F (en MgF <sub>2</sub> )	83
Be—F (en BeF <sub>2</sub> )	78
C—F (en CF <sub>4</sub> )	7
N—F (en NF <sub>3</sub> )	4
O—F (en OF <sub>2</sub> )	2

Fuente: adaptado de Gould *et al.* (2008).

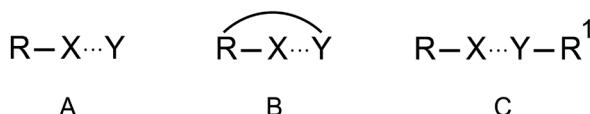
En la actualidad, aparte del enlace iónico y covalente, se ha sumado el enlace de cambio de carga (*charge-shift bond*) que surge por la fluctuación resonante de la densidad de par electrónico, concepto propuesto por Shaik *et al.* (2009). Los enlaces de cambio de carga se definen como aquellos enlaces que existen principalmente a la energía de resonancia

entre las formas covalente e iónica. Si comparamos las moléculas homonucleares  $H_2$  y  $F_2$ , se podría asumir que en ambos el enlace es covalente. El cálculo teórico de las curvas de energía de enlace covalente para el  $H_2$  es 95,8 kcal/mol, mientras que la energía de resonancia de cambio de carga es 9,2 kcal/mol, lo que confirma el enlace covalente. En cambio, para el  $F_2$ , la curva de energía de enlace covalente es -28,4 kcal/mol, por lo que es repulsiva; pero la energía de resonancia de cambio de carga es 62,2 kcal/mol. Por ello, la energía de enlace de la molécula homonuclear  $F_2$  es en realidad una mezcla iónica-covalente. Sobre ello, Shaik propuso que los enlaces  $F-F$  y  $H-H$  son diferentes: el  $H_2$  tiene un enlace covalente y, por el contrario,  $F_2$  es de cambio de carga.

## 2.5. Enlace halógeno

Un enlace halógeno se produce cuando hay una evidencia de una neta interacción atractiva entre una región electrofílica asociada con un átomo de halógeno presente en una entidad molecular y una región nucleofílica de otra o de la misma entidad molecular. En la figura 10 se pueden apreciar las típicas formas de enlace halógeno representadas:

FIGURA 10. Representación del enlace halógeno.

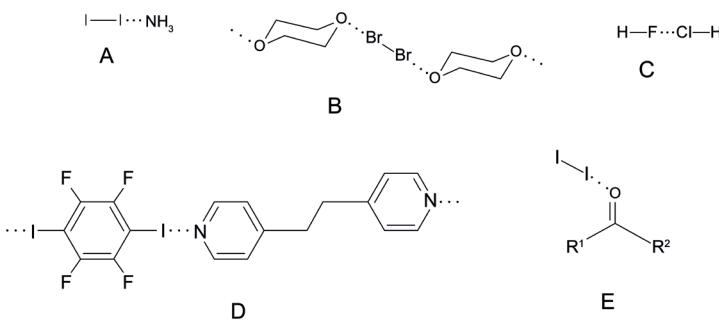


Nota. Donde: R puede ser carbono, nitrógeno u otro halógeno. X es el átomo de halógeno que está unido covalentemente a R. En el caso de Y, puede ser una especie neutra o aniónica. Asimismo, puede ocurrir que X esté unido covalentemente a más de un átomo y también que se pueda formar más de un enlace halógeno.

Fuente: elaboración propia.

A continuación, en la figura 11 se representan algunos ejemplos de enlace de halógeno (líneas punteadas).

FIGURA 11. Algunos compuestos que tienen enlace halógeno (líneas punteadas).



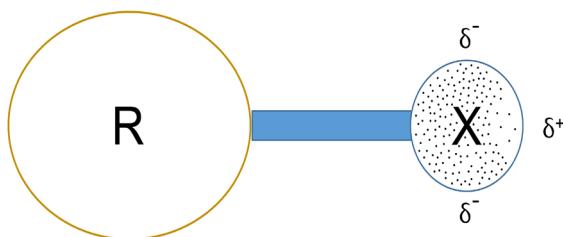
Fuente: elaboración propia.

Como dato histórico se puede señalar que el compuesto A de la figura 11 es conocido desde hace siglos, y fue en 1863 cuando F. Guthrie postuló la fórmula  $\text{NH}_3\text{I}_2$ . Este tipo de enlace ocurre en estado sólido y también ha sido observado en soluciones y gases.

A pesar de haberse detectado hace más de 150 años atrás, el estudio a profundidad y entendimiento de este enlace halógeno comenzó hace unas pocas décadas, principalmente por Anthony C. Legon, Pierangelo Metrangolo y Giuseppe Resnati. Asimismo, se suma a otras fuerzas químicas débiles, a saber: enlace hidrógeno, fuerzas de London, fuerzas dipolo-dipolo inducido, interacciones catión- $\pi$ , entre otras.

Para entender básicamente el enlace halógeno, debemos saber que el enlace  $\text{R}-\text{X}$  está anisotrópicamente distribuido, es decir, presenta diferentes características según la dirección en que es examinada. Por ello, habrá una región espacial con alta densidad electrónica (rica en electrones) y otra región con baja densidad electrónica (pobre en electrones), tal como se puede apreciar en la figura 12.

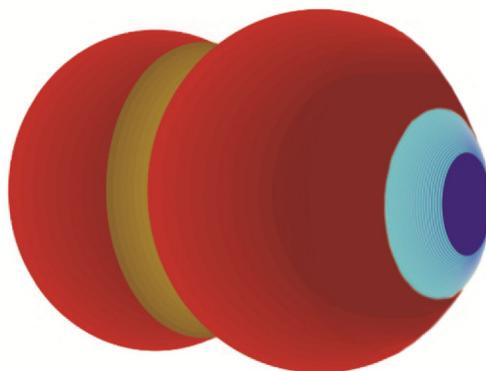
FIGURA 12. Sitios nucleofílicos y electrofílicos del halógeno en RX.



Fuente: adaptado de Cavallo *et al.* (2016).

En la figura 13 se puede apreciar la región de baja densidad electrónica que es electrofílica y está situada en la elongación del enlace covalente X—X, y es comúnmente referida como al agujero  $\sigma$ , donde el potencial electrostático es frecuentemente positivo y puede dar lugar a un enlace del halógeno con otra especie química.

FIGURA 13. Mapeo del potencial electrostático en la superficie de  $X_2$  (rojo más negativo y el azul más positivo).



Fuente: elaboración propia.

Se han realizado varias medidas experimentales de la energía del enlace halógeno; en general, la energía estima valores bajos. Las

del tipo XY...B son menores a 1 kcal/mol; las XY...NH<sub>3</sub> están entre 1,7 a 13 kcal/mol; otras XY...amina, cerca de 20 kcal/mol; las C—X...N, por 2 kcal/mol, y las C—X...H—C, entre 2 y 3 kcal/mol.

El origen del enlace halógeno ha sido abordado desde diversos enfoques, como los trabajos de Brinck, Costa, Riley, también publicados por Huber, entre otros, donde la contribución electrostática, la transferencia de carga, la fuerza de dispersión y la polarización son también considerados.

Así como el enlace de hidrógeno, el de halógeno es no covalente, pero son diferentes en cuatro aspectos: direccionalidad, modulabilidad, hidrofobicidad y tamaño del átomo donador. La direccionalidad del enlace halógeno puede ser explicada basándonos en la figura 12. Como habíamos referido, el agujero  $\sigma$  está situado en la elongación del enlace R—X, lo que da lugar a un ángulo de enlace RXY cercano a 180°. Se ha observado también que la fuerza del enlace halógeno disminuye cuando se reduce el ángulo RXY; esto es, cuando ese ángulo es mayor a 175°, el enlace es mayor que cuando el ángulo es menor a 160°.

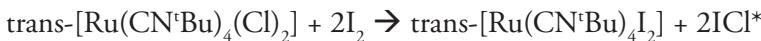
La modulabilidad se refiere a cómo la fuerza del enlace halógeno aumenta con la polarizabilidad del átomo de halógeno, siendo el orden el siguiente: I > Br > Cl. Lo último implica que se puede modular la fuerza del enlace halógeno simplemente cambiando el átomo de halógeno. En cambio, en el enlace de hidrógeno HA se requiere modificar el resto A. La presencia del halógeno en la especie causa que se incremente su lipofilicidad y su hidrofobicidad; por ello, los enlaces halógenos casi no se afectan en medio acuoso o en disolventes polares. Esto no ocurre en el caso del enlace de hidrógeno.

Si comparamos los radios de van der Waals del yodo (1,98 Å), bromo (1,85 Å), cloro (1,75 Å), flúor (1,47 Å) e hidrógeno (1,20 Å), apreciamos que los valores de los halógenos son mucho más grandes que los del hidrógeno; esto conlleva limitaciones de carácter estérico más serias en el caso del enlace halógeno si lo comparamos con el enlace hidrógeno. Asimismo, se ha observado que el tamaño del

átomo afecta significativamente las propiedades optoelectrónicas de complejos supramoleculares donde hay un enlace halógeno.

La importancia del enlace halógeno no solo es a nivel teórico en la comprensión de enlaces no covalentes o a nivel práctico en el estudio de la influencia de diversos solventes halogenados en las reacciones químicas, sino también en las múltiples posibilidades en la síntesis supramolecular, especialmente 1) en ingeniería cristalina, cuyo fin es el diseño de rutas sintéticas fundamentadas en la comprensión de las fuerzas intermoleculares que lleva a la síntesis de nuevas estructuras con propiedades deseadas; 2) en química de polímeros; 3) en síntesis de compuestos útiles en farmacología o biología molecular; 4) en el estudio de los nanomateriales, en catálisis, entre otros. Asimismo, el enlace halógeno está presente en muchos procesos relacionados con la modulación del reconocimiento molecular, lo cual es interesante tanto en química como en biología.

Un ejemplo interesante del enlace de halógeno es la publicación de Marta Mosquera *et al.* (2016), la cual muestra la reacción de sustitución de cloruros del compuesto  $[\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_4(\text{Cl})_2]$  por adición de diyodo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

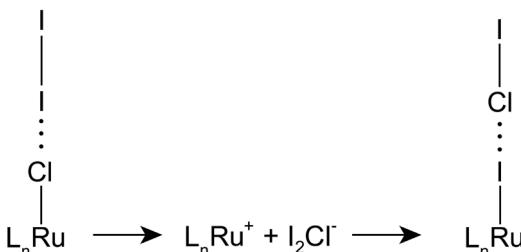


Esto es inusual y contrario a la reacción de sustitución de halógenos, donde normalmente el dicloro desplaza al yoduro:



Mosquera *et al.* (2016) han podido sintetizar importantes intermedios como  $\{[\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_4(\text{Cl})_2]\text{2I}_2\}_n$  y  $\{[\text{Ru}(\text{CN}^t\text{Bu})_4(\text{Cl})(\text{I})]\text{3I}_2\}_n$ ; además, tras un estudio señalan que la transferencia electrónica debe ocurrir vía un sistema dinámico de enlace halógeno, para lo cual plantea un mecanismo, mostrado en la figura 14, donde gracias a la formación del enlace halógeno ocurre el intercambio del cloro por el yodo.

FIGURA 14. Probable mecanismo del intercambio del cloro por el yodo del compuesto trans-[Ru(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>(Cl)<sub>2</sub>].



Fuente: adaptado de Mosquera *et al.* (2016).

El primer paso es la unión de diyodo al cloruro que está unido al rutenio en trans-[Ru(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>(Cl)<sub>2</sub>]; esto ocurre por formación del enlace de halógeno. En una segunda etapa, el haluro interhalogenado [I<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup> se separa del rutenio de tal modo que en la etapa siguiente vuelve a coordinarse, pero ahora por medio del yodo terminal de la especie [I<sub>2</sub>Cl]<sup>-</sup>. Ello sucede porque dicho yodo es el mejor átomo donador de este haluro interhalogenado. En la última etapa se rompe el enlace yodo—yodo, tras lo cual queda un yoduro unido al rutenio y el compuesto interhalogenado ICl. Un tratamiento posterior con diyodo del compuesto 3 da lugar al reemplazo del cloruro por yoduro, y así se obtiene el compuesto trans-[Ru(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>]. Al respecto, Mosquera *et al.* (2016) señalan que una clave del mecanismo implica la reducción formal del diyodo y la oxidación del cloruro. Este caso está en el límite entre ácido base y redox, en el sentido de que una redox sería el extremo final de una reacción ácido base en términos de transferencia de carga. Se observa en este caso que los enlaces halógenos tienen una clara influencia en el mecanismo a través del cual se produce la transferencia electrónica. La citada investigadora ha estudiado también la reacción con el Br<sub>2</sub> y con dos isocianuros distintos.

\* En las ecuaciones químicas se indican los estados de agregación: sólido (s), líquido (l) y gas (g). Además, si el compuesto está disuelto en agua, se indica como acuoso (ac). Cuando la reacción es en fase g o en medios no acuosos, no se indica.



## CAPÍTULO III

### Dihalógenos

#### 3.1. Propiedades de los dihalógenos

El término «dihalógeno» es utilizado para designar a las especies formadas por dos halógenos iguales. Por otro lado, los interhalogenados están constituidos por dos o más halógenos diferentes. Por ejemplo, se designa dicloro a la especie  $\text{Cl}_2$ ; esto evita la confusión de nombrarlos cloro, ya que en este último caso no se sabría si estaría refiriéndose al átomo de cloro o a la molécula con dos cloros. En la tabla 6 se señalan algunas propiedades de los dihalógenos que se discutirán a continuación.

TABLA 6. Algunas propiedades de los dihalógenos.

$\text{X}_2$	$\rho$ (g/L) (gas)	$\rho$ (g/mL) (líquido)	Solubilidad (g/L)*	Pf/ °C	Peb/ °C	E diso $\text{X}_2$ (kJ/mol)
$\text{F}_2$	1,7 0 °C	1,11 -188 °C	reacciona	-219	-188	159
$\text{Cl}_2$	3,21 0 °C	1,66 -70 °C	7	-101	-34	242
$\text{Br}_2$	5,6 175 °C	3,12 20 °C	34,1	-7	60	193
$\text{I}_2$	6,75 185 °C	3,96 120 °C	0,293	114	185	151

Nota. \*En agua a 20 °C. Densidad del  $\text{I}_2$  sólido 4,933 g/cm<sup>3</sup> (20 °C).

Fuente: adaptado de Haynes (2014).

### 3.1.1. *Color*

El diflúor es incoloro, aunque se encuentran reportes que indican el color; sin embargo, se debe a impurezas. El dicloro es un gas fácilmente reconocido por su olor, pero también por su color amarillo verdoso. En los laboratorios fácilmente se puede percibir el color de los demás dihalógenos, como el dibromo que es marrón rojizo y el diyodo que es púrpura.

Como las presiones de vapor del dibromo y del diyodo son muy altas, se observa, por un lado, vapor de dibromo tóxico al abrir los envases del dibromo líquido; por otro, cuando se calienta el diyodo sólido, se genera vapor tóxico de diyodo.

En fase gas, el color de los halógenos va desde incoloro hasta púrpura. Este cambio en el color se debe a la disminución de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO al descender el grupo. En el caso del diflúor, analizando la figura 2 de su OM, la transición electrónica  $1\pi_g^*$  a  $3\sigma_u^*$  está situada en la región del ultravioleta y no se capta coloración alguna porque refleja todas las ondas del visible. Respecto de los otros halógenos, el diagrama OM, como en el  $\text{Cl}_2$  (ver figura 2), es diferente porque las transiciones electrónicas  $1\pi_g^*$  a  $3\sigma_u^*$  son mucho menores en energía que en el caso del  $\text{F}_2$ , y la absorción de las radiaciones producidas de esta última transición cae en la región del visible, con lo cual reflejará radiaciones coloreadas. Debido a que las energías de las transiciones electrónicas de  $1\pi_g^*$  a  $3\sigma_u^*$  son distintas para cada dihalógeno ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$ ), estos absorberán y reflejarán diferentes ondas de la región de visible y, por ello, tendrán diferentes colores.

### 3.1.2. *Energías de enlace*

Como se observa en la tabla 6, contrariamente a lo que se esperaría, la energía del enlace F—F es la más baja del grupo 17. La energía de enlace X—X disminuye del dicloro al diastato, tal como se espera de las propiedades periódicas. Una explicación a la baja energía

del enlace F—F son las fuertes repulsiones electrón-electrón dentro de estos átomos compactos y pequeños cuando se forma el enlace covalente, lo que conlleva un debilitamiento del enlace F—F. En el caso del cloro, al ser este un átomo más grande y voluminoso que el flúor, existe un mayor espacio que puede ser ocupado por los dos electrones, minimizándose las repulsiones electrón-electrón.

Existe otra teoría dada por Forslund y Kaltsoyannis que explica la menor energía de enlace F—F, basada en estudios teóricos de la densidad funcional relativística. Según esta teoría, la debilidad del enlace F—F se debe a una combinación de dos factores: de la mecánica cuántica y de la electrostática. La debilidad del enlace es causada por la menor energía electrostática que presenta el diflúor con respecto a los otros dihalógenos. Asimismo, es resultado de la mayor distancia del enlace F—F que la esperada para la serie de los halógenos, debido al mayor gradiente en la repulsión de Pauli (factor mecánico cuántico) alrededor de la separación internuclear en equilibrio.

### *3.1.3. Puntos de fusión y ebullición*

De la tabla 6 se observa un aumento continuo en los puntos de ebullición y de fusión de estos elementos al descender el grupo. Como estas especies poseen solo fuerzas de van der Waals entre las moléculas, sus puntos de ebullición y de fusión dependen de la polarizabilidad de las moléculas que, a su vez, dependen del número total de electrones. A mayor número de electrones, más polarizable y mayor será el valor del punto de fusión o el de ebullición; por ello, estos valores aumentan al descender el grupo. En el caso del diyodo, es una molécula grande y la más polarizable, comparada con F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>, y bajo condiciones normales es un sólido cristalino que, debido a su muy pequeña energía cristalina, sublima fácilmente.

### 3.1.4. Estructuras cristalinas

En fase gas, los dihalógenos presentan distancias de enlaces de 141,19; 198,72; 228,1, y 266,63 pm, para flúor, cloro, bromo y yodo, respectivamente. Cuando está en fase sólida, el  $F_2$  cristaliza en dos formas: la alfa monoclínica y la beta cúbica, mientras que los demás dihalógenos son ortorrómbicos. Sus distancias cuando están en cristales los dihalógenos son 140,4; 198; 227, y 272 pm para  $\alpha$ -flúor, cloro, bromo y yodo, respectivamente. Se aprecia que no varían de manera significativa, excepto en el caso del yodo. Los datos recientes de Grineva (2013) de los radios de van der Walls proporcionan los valores de 157 pm para flúor, 190 pm para cloro en cristales orgánicos y organometálicos, 200 pm orgánicos y 198 pm organometálicos para bromo, y 215 pm orgánicos y 210 pm organometálicos para yodo.

## 3.2. Comportamiento peculiar del flúor

En general, en la tabla periódica, el primer elemento de cada grupo presenta propiedades diferentes a los demás elementos de ese mismo grupo. Con respecto de los elementos del grupo 17, el flúor posee un comportamiento muy peculiar que lo diferencia en cuanto a las propiedades periódicas de los demás elementos de su grupo. Por ejemplo, su afinidad electrónica (ver tabla 1) tiene un valor intermedio entre la del cloro y del bromo, cuando se esperaría que fuese mayor que la del cloro. Asimismo, la energía de disociación del enlace F—F es mucho menor a la esperada.

A pesar de la reputación de F de ser muy electronegativo, la afinidad electrónica de F es muy baja en cuanto a Cl; ello se debe a que F es más pequeño y a la fuerte repulsión entre los electrones de valencia del flúor.

Los compuestos del flúor con los metales electropositivos tienen mayor carácter iónico que los compuestos con los demás halógenos.

Esto a causa de la baja polarizabilidad del fluoruro.

El flúor, debido a su alta energía de ionización y a que es el más electronegativo, nunca puede tener un estado de oxidación positivo.

El pequeño tamaño del átomo de flúor y la baja energía de disociación del enlace F—F son los principales responsables de la habilidad de flúor para expandir la covalencia de muchos elementos y formar fluoruros covalentes, como heptafluoruro de yodo(VII) ( $\text{IF}_7$ ), hexafluoruro de azufre(VI) ( $\text{SF}_6$ ), hexafluoruro de uranio(VI) ( $\text{UF}_6$ ), hexafluoruro de tungsteno(VI) ( $\text{WF}_6$ ), entre otras especies.

Además de los importantes efectos sobre los puntos de fusión y de ebullición, los puentes de hidrógeno con el flúor dan lugar a la formación del anión poliatómico muy estable  $[\text{HF}_2]^+$ , que no ocurre con los demás halógenos.

Los enlaces de elementos químicos con el flúor son más fuertes que con los demás halógenos, sean estos covalentes o iónicos, tal como se observan en la tabla 7.

TABLA 7. Energía de disociación enlace de los halógenos.

Tipo de enlace	kJ/mol
H—F	570
H—Cl	431
H—Br	366
H—I	298
Li—F	573
Li—Cl	464
Li—Br	419
Li—I	345
C—F	514
C—Cl	395
C—Br	318
C—I	253

Fuente: adaptado de Haynes (2014).

El flúor forma enlaces fuertes con otros elementos, debido a su alta electronegatividad, a las grandes energías de Madelung en las especies polares y al fuerte solapamiento de los orbitales del flúor con los orbitales de los otros elementos.

Los metales forman fluoruros que a menudo tienen mayor carácter iónico, mientras que los compuestos de cloro, bromo y yodo poseen mayor carácter covalente, a causa de la baja polarizabilidad del pequeño ion fluoruro. Por ejemplo,  $\text{AgF}$  es iónico, a diferencia de  $\text{AgCl}$ , que es covalente. Asimismo, el  $\text{AlF}_3$  presenta un comportamiento iónico y, por otro lado, el  $\text{AlCl}_3$ , un comportamiento apreciablemente covalente.

El diflúor es un agente oxidante muy fuerte, lo cual posibilita que un metal alcance estados de oxidación más altos que en el caso de los otros halógenos. A modo de ilustración, se conocen  $\text{VF}_5$  y  $\text{VCl}_4$ , pero no  $\text{VCl}_5$ . Otros metales con altos estados de oxidación son  $\text{MF}_6$  (donde M = W, Tc, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt y Au).

Las solubilidades de los fluoruros metálicos difieren de los otros haluros. Por ejemplo, en solución acuosa, el  $\text{AgF}$  es soluble; en cambio, los otros haluros de plata no lo son. En contrapartida, el  $\text{CaF}_2$  es insoluble; entre tanto, los otros haluros de calcio son solubles. Estas desigualdades se deben a las diferencias en la energía de la red cristalina. El ion plata, que es grande y blando, mantiene una energía reticular relativamente baja con el fluoruro; por el contrario, con el pequeño y duro ion calcio, la energía reticular es grande.

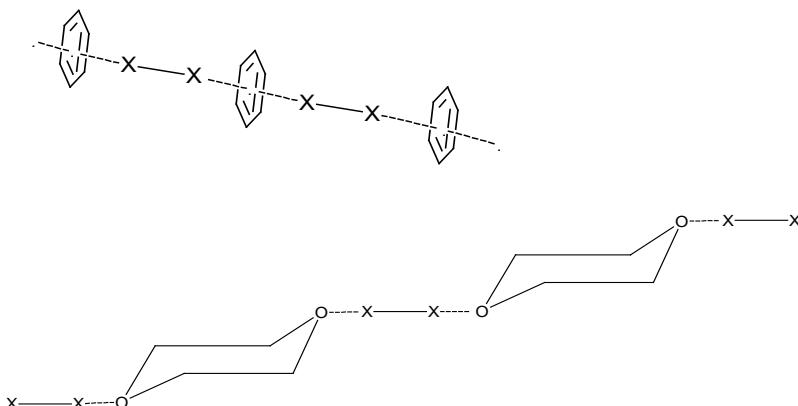
### 3.3. Complejos solvente-dihalógeno

El dicloro, el dibromo y el diyodo son poco solubles en agua y son más solubles en disolventes orgánicos como benceno, aminas, éteres, alcoholes, etc., por lo que dan soluciones coloridas. Estos datos experimentales se atribuyeron hace unos años a la formación

de complejos: solvente—X<sub>2</sub>.

Hassel, por los años 50, realizó varios estudios de rayos X para identificar las interacciones intermoleculares de varios complejos formados por los dihalógenos con moléculas donadoras de electrones; así describió el aducto de dibromo y dicloro con 1,4-dioxano mostrado en la figura 15, y encontró que el enlace covalente de los bromos (2,31 Å) era un poco mayor al del Br<sub>2</sub> libre (2,27 Å). En el caso del aducto de dicloro, la distancia de enlace entre ellos es de 2,02 Å, mientras que en la molécula libre Cl<sub>2</sub> es de 1,98 Å. Por otro lado, la distancia intermolecular Br...O<sub>dioxano</sub> era menor que la suma de sus radios de van der Waals, siendo el ángulo BrBrO cercano a 180°.

FIGURA 15. Interacción de los halógenos con benceno y 1,4-dioxano, X = Cl, Br.

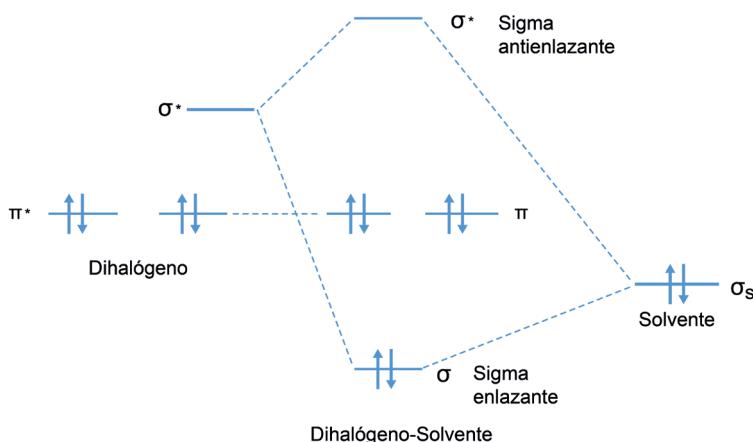


Fuente: elaboración propia.

En los años siguientes, Hassel también estudió los aductos formados entre dibromo y benceno, y dicloro benceno; este último mostrado en la figura 15, donde los sistemas pi electrónicos actúan como donadores de electrones a las especies dihalógenos. Estos estudios y otros llevaron a Bent, en 1968, a designar la interacción entre los solventes donadores con los dihalógenos como aductos aceptores donadores.

Según la interpretación de la formación del aducto o complejo dador aceptor de esta interacción intermolecular, se postula que el dihalógeno tiene un orbital aceptor de electrones (sigma antienlazante), y la molécula orgánica es la donadora de electrones, que puede ser  $\sigma$  donadores (éteres, aminas, alcoholes, etc.) o  $\pi$  dadores (alquenos, benceno y otros aromáticos), como la señalada en la figura 16. La formación de este complejo aducto aceptor implica una transferencia de carga electrónica y un cambio en las energías de los orbitales moleculares del dihalógeno, lo cual ocasiona un desplazamiento de la banda de absorción del dihalógeno (cambia su color). Por ejemplo, la interacción del  $I_2$  con los solventes ROH cambia de violeta a marrón tras la formación del aducto.

FIGURA 16. Interacción entre los orbitales aceptores del dihalógeno y los orbitales donadores sigma del solvente, según la teoría aducto dador aceptor.



Fuente: elaboración propia.

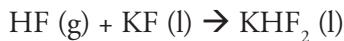
Muchos de estos complejos solvente-dihalógeno son térmicamente lábiles. Cuando se calientan los complejos de yodo que son

marrones, el color cambia a violeta indicando la disociación del complejo. En el caso de los hidrocarburos saturados y  $\text{CCl}_4$ , no se forman estos complejos y se observa una coloración violeta, debido a que no poseen electrones donadores adecuados. En la actualidad, esta interacción solvente—dihalógeno puede ser explicada por el enlace halógeno.

### 3.4. Producción de dihalógenos

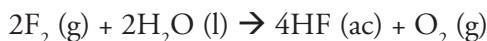
#### 3.4.1. $\text{F}_2$

De los dihalógenos  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  y  $\text{I}_2$ , el diflúor fue el elemento más difícil de obtener; los otros dihalógenos se consiguieron más fácilmente y mucho antes. El nombre procede del latín *fluere* que significa «fluye». El químico francés Henri Moissan, ayudado por su esposa Léonie Lughan, en 1886, ideó ingeniosamente un aparato electrolítico para obtener diflúor. Al pasar el gas HF sobre KF fundido, primero se forma  $\text{KHF}_2$ , que luego por electrólisis genera el  $\text{F}_2$ :



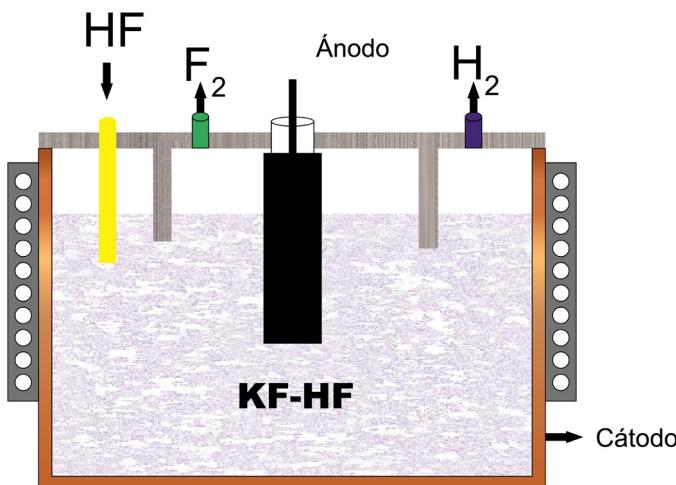
Posteriormente, otros químicos como L. M. Dennis y R. Whytlaw-Gray, basados en el concepto de Moissan, idearon otras celdas electrolíticas como la que se aprecia en la figura 17. Tal fue la sapiencia de Moissan y el impacto en el mundo científico por este descubrimiento, que recibió el premio Nobel en el año 1906. Es importante resaltar que, 100 años después, la *Journal of Fluorine Chemistry* le dedicó un número especial a Henri Moissan.

A diferencia de los demás halógenos, el diflúor reacciona con el agua muy exotérmicamente:



Por ello, no se puede realizar su preparación en medio acuoso. Asimismo, por dicha razón, muchos de los intentos de preparación del  $F_2$  anteriores a Moissan fracasaron.

FIGURA 17. Celda electrolítica tipo Whytlaw Gray.



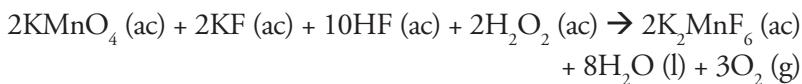
Fuente: elaboración propia.

La celda de Whytlaw Gray se aprecia en la figura 17. Como el proceso electrolítico no se realiza solamente con HF puro, debido a que es un pobre conductor de la electricidad, se electroliza una sustancia que contiene una mezcla fundida de KF y HF en una proporción 1 a 2 con una temperatura de 523 K. En el ánodo de carbono (grafito), el  $KHF_2$ , que se forma por reacción de HF con KF, se oxida a diflúor que sale por el conducto superior. En el cátodo (paredes de cobre o acero) se produce hidrógeno gaseoso, el cual, por diseño de la celda electrolítica, no se mezcla con  $F_2$  y se recolecta por un ducto especial (la mezcla entre  $H_2$  y  $F_2$  es explosiva). HF se debe introducir continuamente por burbujeo a la celda para sustituir a la que se consume.  $F_2$  se almacena en recipientes construidos con la aleación de Cu-Ni. Casi todo el diflúor obtenido por electrólisis se

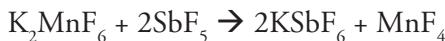
emplea para obtener  $\text{UF}_6$  y  $\text{SF}_6$ .

La obtención de  $\text{F}_2$ , por el método de L. Dennis, consiste en colocar  $\text{KHF}_2$  que se funde a 523 K y se adiciona HF periódicamente en un recipiente de cobre en forma de V, donde los electrodos son de grafito. El  $\text{H}_2$  se libera en el cátodo, y  $\text{F}_2$ , en el ánodo. Como el diflúor obtenido contiene impurezas como  $\text{CF}_4$  y HF, el gas adquirido en el ánodo se purifica pasándolo por un tubo en forma de U lleno de NaF que remueve el HF, y por otro tubo en forma de U enfriado con nitrógeno líquido para separar el  $\text{CF}_4$ .

En 1986, una semana después de haber sido invitado a la ceremonia en París por el centenario del descubrimiento del flúor por Moissam, Karl Christe se dio cuenta de que no había razón por la cual no se pueda obtener el diflúor sin usar celdas electrolíticas. Christe, por medio de dos reacciones, fue capaz de producir el  $\text{F}_2$  en tres días de trabajo en su laboratorio, partiendo del compuesto  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  que se obtiene al reducir el permanganato de potasio en una solución acuosa de HF al 50 %:



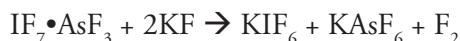
El tratamiento de  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  sólido y seco con un ácido de Lewis muy fuerte como  $\text{SbF}_5$  da lugar a la formación de  $\text{MnF}_4$ , compuesto termodinámicamente inestable que se descompone y genera diflúor en medio no acuoso:



La reacción global es la siguiente:



A pesar de que ambos reactivos,  $K_2MnF_6$  y  $SbF_5$ , eran conocidos antes de los experimentos de Moissan (1886), a nadie se le ocurrió hacer esta reacción. Sin embargo, históricamente se sabe que los investigadores Seel y Detmer, en 1959, reportaron haber obtenido diflúor por reacción del aducto heptafluoruro de yodo y pentafluoruro de arsénico con fluoruro de potasio a temperaturas mayores a 200 °C, pero en pequeñas cantidades; por ello, no tiene valor práctico.



El  $F_2$  se emplea en la síntesis de diversos fluoruros, dos de los más importantes son el hexafluoruro de uranio, usado en el enriquecimiento de uranio 235, y el hexafluoruro de azufre, empleado como dieléctrico en los transformadores eléctricos, así como en la síntesis de distintos clorofluorocarbonos, teflón, entre otros. Además, se utiliza como oxidante fuerte y como fluorinante en diversos compuestos orgánicos.

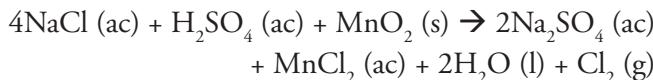
El gas diflúor es muy irritante y peligroso para los ojos, la piel y los pulmones. Su densidad es 1,667 g/L a 25 °C. En bajas concentraciones, el diflúor produce irritación y dolor de ojos y nariz. En concentraciones más altas, se hace difícil respirar, produce un daño grave pulmonar e incluso la muerte. De manera inadvertida se puede consumir este elemento en forma de organofluoruros presentes en el té, en los pescados, en las carnes y frutas. En las pastas dentales y enjuagues bucales se presenta en forma de fluoruro. Si bien el fluoruro puede ser beneficioso en dosis pequeñas, cantidades mayores a 10 mg/día pueden ser tóxicas y potencialmente provocar fluorosis esquelética y efectos secundarios gastrointestinales en humanos.

### 3.4.2. $Cl_2$

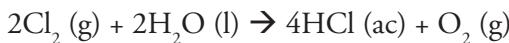
Se conocen reportes de los alquimistas que trabajaron con dicloro alrededor de 900 d. C.: Jan Baptista van Helmont lo estudió cerca

de 1630, pero fue Carl Wilhelm Scheele en la década de los 70 del siglo XVIII quien lo estudió más cuidadosamente; sin embargo, no fue capaz de identificarlo como un elemento. Humphry Davy, en 1810, demostró que era un elemento y sugirió el nombre de esta molécula basada en su color verde amarillento que en griego se dice *chloros*.

En 1774, Scheele obtuvo el dicloro por medio de una reacción que hasta ahora se usa en los laboratorios:



El dicloro reacciona con el agua según el pH de la solución (ver apartado 3.5.2.). Adicionalmente, el dicloro lleva a cabo una reacción similar a la del F<sub>2</sub> con el agua, pero no libera tanta energía como sí lo hace el diflúor:



En ausencia de luz, esta reacción es muy lenta, pero se incrementa cuando está presente. Por esta razón, no se debe exponer a la luz solar una solución acuosa de dicloro, debido a que con el tiempo se descompone.

Se puede obtener dicloro por el método de Deacon: por reacción de dioxígeno y ácido clorhídrico usando CuCl<sub>2</sub> como catalizador:

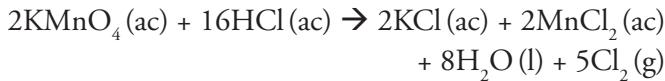


Por el método de Weldon se obtiene dicloro si se calienta una mezcla de óxido de manganeso con ácido clorhídrico:



En el laboratorio, de manera rutinaria se prepara dicloro por una variación del método de Weldon al añadir HCl concentrado al

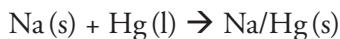
permanganato de potasio a temperatura ambiente:



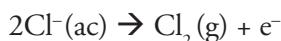
A nivel industrial se prepara el dicloro a través del proceso cloroalcali, por medio de diafragma, membrana o amalgama (cátodo de mercurio). La producción de dicloro mediante amalgama tiende a desaparecer, debido a que el mercurio es altamente tóxico, muy contaminante, tiene un alto consumo eléctrico y requiere demás salmuera relativamente muy pura. En este proceso hay dos celdas. En la celda primaria llamada «electrolizador» se introduce una salmuera saturada y purificada con alrededor del 25% de NaCl que fluye junto con el mercurio (cátodo), mientras que el ánodo está constituido por bloques de grafito donde el dicloro se produce. La otra celda llamada «de descomposición» es donde se descompone la amalgama de mercurio al pasar por agua, tras lo cual se obtiene una solución de NaOH.

El proceso de Castner-Kellner involucra el flujo de salmuera (una solución saturada de NaCl) por la celda en la misma dirección que una corriente de mercurio a una tensión de celda de 4-5 V y una carga eléctrica de 7-10 kA/m<sup>2</sup>. El ánodo consiste de una serie de bloques de grafito y el cátodo es el mercurio.

Por un lado, las reacciones que ocurren en el cátodo son las siguientes:



Por otro lado, en el ánodo, la reacción se muestra a continuación:



Luego, la amalgama de sodio se trata con agua; así, el mercurio

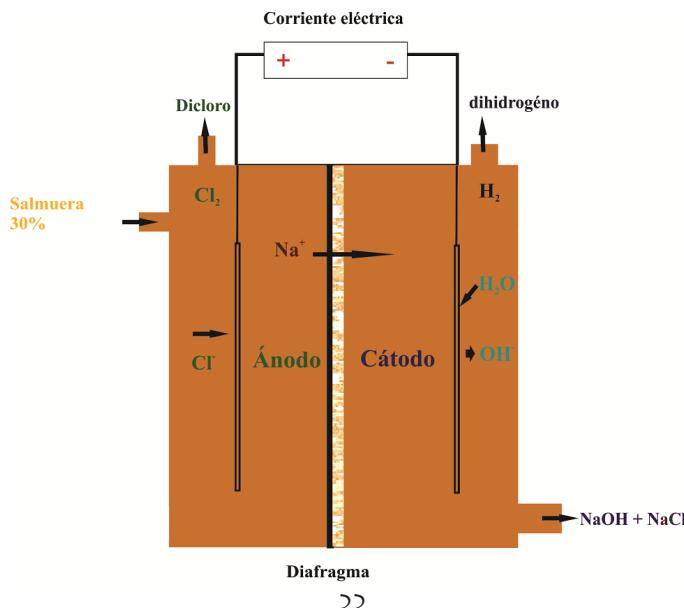
se recircula en el proceso y se forma una solución de aproximadamente 50 % de NaOH:



En el proceso cloroalcali de diafragma mostrado en la figura 18, el ánodo y el cátodo se separan mediante una membrana de asbesto que divide el dicloro (que se produce en el ánodo) del hidrógeno y del hidróxido de sodio, que se obtienen en el cátodo. Si no ocurriese esta separación, el dicloro reaccionaría con el hidróxido de sodio para formar, primero, el hipoclorito de sodio y, luego, se obtendría el clorato de sodio. De igual forma, los reactivos dihidrógeno y dicloro se deben separar, ya que ellos reaccionan de manera explosiva. El ánodo es de grafito o con base de titanio, y el cátodo es acero dulce; también la tensión en la celda varía entre 3-4 V.

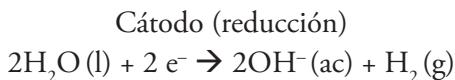
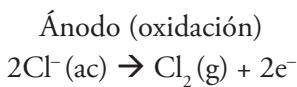
En el proceso de diafragma se obtiene una salmuera menos pura que en el proceso de membrana, pero tiene un bajo consumo eléctrico; además que el hidróxido de sodio queda contaminado con cloruro como se aprecia en la figura 18.

FIGURA 18. Celda cloroalcali de diafragma.



Fuente: elaboración propia.

En las celdas cloroalcali modernas, el cátodo y el ánodo están separados por una membrana (ver figura 19) de intercambio iónico polimérica hecha a base de resina del ácido perflurosulfónico. Esta resina es muy permeable con los cationes, pero no con los aniones. Por ello, entre las celdas solo se transportan los iones sodio y protones hidratados; en cambio, los aniones cloruro e hidróxido no. Las semirreacciones que ocurren son las siguientes:

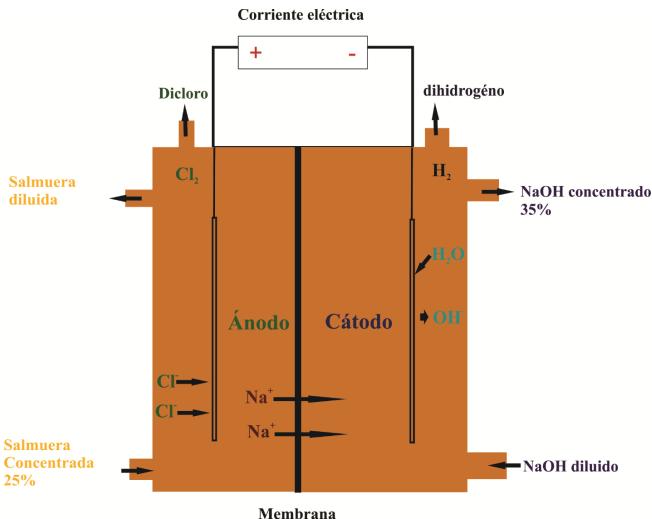


Esta membrana permite intercambiar cationes y migrar a los iones sodio del ánodo al cátodo. El flujo de cationes mantiene la electroneutralidad en los dos compartimientos, puesto que la carga negativa está siendo removida del cátodo ( $2\text{Cl}^-$  pasan a  $\text{Cl}_2$ ). Una migración de  $\text{OH}^-$  permitiría mantener la electroneutralidad, pero esta especie reacciona con  $\text{Cl}_2$ , lo cual es contraproducente. La migración del hidróxido no ocurre, ya que la membrana no intercambia aniones. Un detalle es que los átomos de carbono de la membrana están fluorados; esto protege a la membrana, dado que los enlaces C—F son resistentes al ataque de  $\text{Cl}_2$  y a los de  $\text{OH}^-$ . La oxidación del agua a oxígeno es suprimida empleando un electrodo (ánodo) de  $\text{RuO}_2$ , que produce un sobrepotencial alto para la obtención de  $\text{O}_2$ .

Las ventajas del método de membrana son que el producto no está contaminado, tiene un muy bajo consumo eléctrico y no hay problemas con el mercurio o con el asbesto. Las desventajas son las siguientes: la máxima concentración de  $\text{NaOH}$  que se puede obtener es del 35 %, el  $\text{Cl}_2$  suele estar contaminado con oxígeno, se requiere salmuera muy pura, el costo es elevado y las membranas

tienen una vida útil corta.

FIGURA 19. Celda cloroalcali de membrana.



Fuente: elaboración propia.

En el caso de que se desease obtener  $\text{Cl}_2$  y Na, la electrólisis se debe realizar en ausencia de agua a partir de una mezcla eutéctica de NaCl y  $\text{CaCl}_2$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para reducir la temperatura de operación de la celda); proceso ideado por el químico James C. Downs en 1922. El ánodo es de grafito, mientras que el catodo es de hierro.

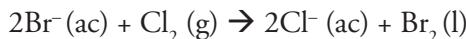
Son numerosos los usos y las aplicaciones del  $\text{Cl}_2$ ; en la síntesis de varios compuestos organoclorados (tetracloruro de carbono, triclorometano, diclorometano, cloruro de polivinilo, neopreno, clorobenceno, ácido cloroacético, etc.), en la obtención de diversos cloruros metálicos, en la purificación de agua, debido a que es un agente desinfectante, en la limpieza de instrumentos médicos como blanqueador de papel, en la industria textil, entre otros.

El dicloro es un gas denso, amarillo verdoso y venenoso. Se licúa a  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  a presión ambiental. Es un agente oxidante muy reactivo. La densidad en fase gas con respecto al aire es 2,46; por ello, en caso de

fuga, el protocolo indica, entre otros, dirigirse a ambientes altos. Las personas pueden percibir su olor entre 0,1 a 3 ppm, y en los rangos 500 a 800 ppm es letal después de 30 minutos. Por su naturaleza densa y tóxica se usó como primer gas de guerra en 1915, y fueron 5000 soldados aliados los que murieron y 20 000 los que quedaron incapacitados. Sadam Husein usó este gas para asesinar a miles de kurdos; no obstante, su uso en bajas concentraciones ha salvado millones de vidas. Gracias al burbujeo de dicloro se ha podido potabilizar el agua al erradicar los organismos patógenos, y se han prevenido las enfermedades como tifoidea, cólera, disentería y hepatitis.

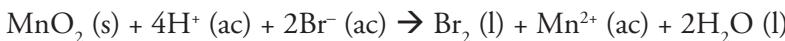
### 3.4.3. $\text{Br}_2$ y $\text{I}_2$

El nombre bromo procede del griego *bromos* que significa «hediondo».  $\text{Br}_2$  lo obtuvo Antoine-Jérôme Balard en 1826 por reacción de dicloro con bromuro de magnesio. Se obtiene el dibromo a nivel industrial en cuatro etapas: primero, por cloración del agua de mar a pH 3,5 para prevenir la formación de oxosales:

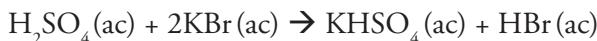


Luego, se evapora el dibromo de la solución; después, se separa el vapor de dibromo y, finalmente, se purifica. Aproximadamente 8000 L de agua de mar producen 0,5 kg de bromo.

En el laboratorio se puede alcanzar  $\text{Br}_2$  a partir de bromuro y dióxido de manganeso:



También se obtiene por reacción del ácido sulfúrico con bromuros:

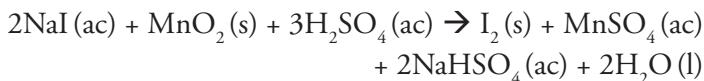


El dibromo es menos reactivo que el dicloro.  $\text{Br}_2$  se emplea en la síntesis de diversos compuestos organobromados como dibromuro de etileno. Por su propiedad blanqueadora es usado en la industria del papel y pulpa. Es un agente oxidante y antiséptico. Reacciona con los metales del bloque d y s, con el dihidrógeno y con los no metales para formar una serie de bromuros.

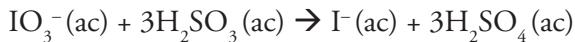
El dibromo a condiciones estándar es un líquido de color café rojizo, el olor es picante, su densidad es 3,12 g/mL a 20 °C y su densidad de vapor es 7,59 g/L. La exposición al dibromo causa lagrimeo, es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación puede originar reacciones de tipo asmático y edema pulmonar. Una exposición a 10 ppm causa serios problemas, y a 1000 ppm, durante 15 minutos, puede ser fatal. Muchas reacciones del  $\text{Br}_2$  liberan mucho calor y puede incrementarse la presión en los recipientes de reacción.

Por otro lado, el diyodo a condiciones normales es un sólido que sublima fácilmente. El nombre procede del griego *ioeides* que significa «de color violeta». Fue descubierto en 1811 por Bernard Courtois, quien era un empresario francés fabricante de salitre y potasa. Como resultado de un error, al tratar cenizas de algas marinas con un exceso de ácido sulfúrico, se obtuvo un vapor violáceo que precipitaba en forma de cristales con brillo metálico. Los investigadores franceses Ch. Desormes y N. Clement realizaron mayores estudios del yodo, y dos años después publicaron una comunicación, en una revista científica, con el título inusual «El descubrimiento de la nueva sustancia por el señor Courtois en la sal a partir de la lejía».

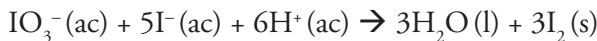
Las algas marinas contienen varias sales y compuestos orgánicos que contienen yodo, y al quemarlas se obtienen sales inorgánicas como  $\text{NaI}$ . Por ello, se puede considerar que la reacción principal es la siguiente:



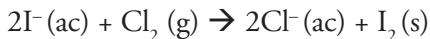
En el salitre existe una serie de yodatos, los cuales se pueden descomponer a diyodo con sulfito:



el yoduro obtenido reacciona con el yodato remanente, que lo oxida a diyodo:



A partir de salmueras y nitrito, se puede obtener diyodo. En la actualidad, el diyodo se consigue a partir de salmueras marinas ricas en yodo, reaccionándolas con dicloro:



El diyodo y sus derivados se utilizan en la síntesis de varios compuestos yodo orgánicos, como la yodoanilina; en la obtención de yoduros metálicos y catalizadores, como yoduro de litio, de hierro, cobre, *cis*-[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, entre otros. El sistema diyodo/triyoduro se utiliza como electrolito para obtener celdas solares sensibilizadas con colorantes; en medicina se usa como antiséptico y germicida.

Los vapores de diyodo son irritantes para los ojos, la nariz y las membranas mucosas. El contacto con la piel puede causar erupciones. I<sub>2</sub> tiene una presión de vapor de 0,3 mm a 25 °C y de 1 mm a 38,7 °C. Se calcula que, a presión atmosférica estándar, se podría acumular un máximo de 394 ppm de I<sub>2</sub> en un contenedor a 25 °C; por ello, es muy riesgoso abrir un contenedor; acción que debe realizarse en un ambiente con buena ventilación.

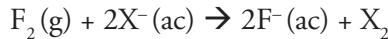
### 3.5. Reactividad de los dihalógenos

#### 3.5.1. Acción oxidante

En general, los halógenos son buenos oxidantes y el  $F_2$ , tal como se puede apreciar en la tabla 8, es la especie más oxidante. Siguiendo esto, para obtener el dibromo a partir de bromuros, y el diyodo, de yoduros, se burbujea dicloro en una solución acuosa. Por su parte, el dibromo oxida el yoduro a diyodo.

Es necesario aclarar que solo los valores de los potenciales de reducción no explican la tendencia de las reacciones antes señaladas. Hay que analizar en forma completa, tal como señala Clark (2022), todos los procesos involucrados: 1) energía de disociación de enlace  $X-X$ ; 2) en el caso del  $Br_2$  hay que tomar en cuenta la energía de cambio de fase de líquido a gas, y en el del  $I_2$ , de sólido a gas; 3) las afinidades electrónicas, y 4) las energías de hidratación.

Se podría pensar en utilizar el diflúor con el propósito de obtener dicloro, dibromo o diyodo a través de la reacción:



pero como el diflúor, al ser un buen agente oxidante, en realidad oxida al agua dando HF y dioxígeno; en consecuencia, no es útil para generar los demás halógenos.

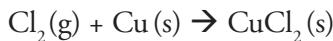
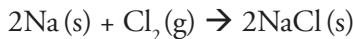
TABLA 8. Potenciales de reducción de los dihalógenos.

Ox/red	Potencial/V
$F_2/2F^-$	2,87
$Cl_2/2Cl^-$	1,36
$Br_2/2Br^-$	1,07
$I_2/2I^-$	0,54
$O_2/H_2O$	1,23

Fuente: adaptado de Haynes (2014).

Debido a su alta reactividad, los halógenos, en especial de flúor, forman enlaces y una serie de compuestos con casi todos los elementos de la tabla periódica.

Los halógenos reaccionan con metales del bloque s como sodio y calcio, y con metales de transición como cobre, hierro, oro, platino, etc. Por ejemplo, el dicloro reacciona con sodio y cobre:



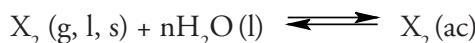
Los halógenos reaccionan con los no metales del grupo del boro, carbono, nitrógeno, oxígeno y gases nobles.

### 3.5.2. Reacción con el agua

Las reacciones de los dihalógenos con el agua no son muy sencillas, debido a que dependen del pH y en algunos casos de la temperatura. La reacción de desproporción (también llamada «dismutación») —un tipo de reacción redox donde un mismo elemento químico se reduce y oxida simultáneamente— es común en estas reacciones acuosas, en las que están involucrados halógenos y compuestos oxohalogenados. Las reacciones de los halógenos con el agua se pueden estudiar según el pH. A continuación, se señalan cuáles son:

#### 1. A pH ácido:

En primer lugar, el dihalógeno gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ), líquido ( $\text{Br}_2$ ) y sólido ( $\text{I}_2$ ), en medio acuoso, se solvata:



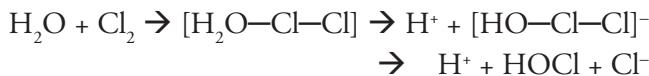
Las  $K_{\text{eq}}$  son 0,091 ( $\text{Cl}_2$ ), 0,21 ( $\text{Br}_2$ ) y 0,0013 ( $\text{I}_2$ ), y las solubilidades a 25 °C son 6,3 mg/L ( $\text{Cl}_2$ ), 33,6 g/L ( $\text{Br}_2$ ) y 330 mg/L ( $\text{I}_2$ ).

Luego, ocurre la siguiente reacción de desproporción:



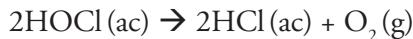
Donde las  $K_{\text{eq}}$  estiman los valores:  $4,5 \times 10^{-4}$  (Cl);  $5,0 \times 10^{-9}$  (Br);  $3 \times 10^{-13}$  (I). Un análisis de estos valores nos muestra que solo el dicloro se hidroliza en cantidades apreciables, y los agentes oxidantes fuertes del agua de cloro son el dicloro y el HOCl. En el caso del bromo y yodo, esta reacción da lugar a cantidades insignificantes de HOBr y HOI; por ello, sus soluciones acuosas contienen mayormente moléculas de dibromo y diyodo.

Se ha planteado el siguiente mecanismo de la reacción para el caso del dicloro:



Donde el compuesto  $[\text{HO}-\text{Cl}-\text{Cl}]^-$  se forma transitoriamente, y el cloruro es desplazado rápidamente por el hidróxido para finalmente formarse HOCl.

El compuesto HOCl formado en esta primera reacción se descompone así:



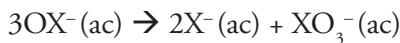
## 2. A pH básico:

En medio alcalino, se producen rápidamente los hipohalitos, según la siguiente reacción:



Donde los valores de las  $K_{\text{eq}}$  son respectivamente  $7,5 \times 10^{15}$  (Cl),  $2 \times 10^8$  (Br) y 30 (I).

Los hipohalitos formados se desproporcionan, siguiendo la reacción:



Donde las  $K_{\text{eq}}$  son  $10^{27}$  ( $\text{OCl}^-$ ),  $10^{15}$  ( $\text{OBr}^-$ ) y  $10^{20}$  ( $\text{IO}^-$ ), respectivamente.

Como se observan estos tres halógenos, dicha reacción de desproporción es favorable, y es lenta para el  $\text{OCl}^-$  a bajas temperaturas y a condiciones ambientales normales, pero a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  o mayor a esto es rápida. En el caso del hipobromito, la reacción de desproporción es moderadamente rápida, mientras que para el hipoyodito es inmediata.

Tanto el ácido hipocloroso como el ion hipoclorito son capaces de eliminar bacterias; no obstante, el primero es más potente, ya que por ser una especie neutra es capaz de cruzar la membrana celular más rápido. Por ello, es importante un pH adecuado para mantener la concentración de  $\text{HOCl}$ , con el fin de que elimine las bacterias efectivamente.

Cuando se desinfecta el agua burbujeando dicloro, se obtiene una mezcla de  $\text{Cl}_2$  (en gran cantidad),  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$ . Al desinfectar con dicloro las piscinas es usual que este compuesto reaccione con el amoniaco presente, debido a que algunas personas se orinan y se origina la formación de  $\text{NH}_2\text{Cl}$ :



La amina monoclorada es un gas irritante y con un muy desagradable olor. En el análisis químico del agua, el cloro que se determina en las especies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$  se denomina «cloro libre», y el que está presente en los derivados  $\text{NH}_2\text{Cl}$  y  $\text{NHCl}_2$  se llama «cloro combinado». La suma de cloro libre y combinado se nombra «cloro total».

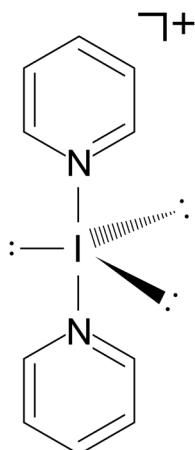
## CAPÍTULO IV

### Compuestos halonio y haluro

#### 4.1. Compuestos halonio

Con excepción del flúor, la primera energía de ionización de los halógenos (ver tabla 1) es menor que la del hidrógeno (1312 kJ/mol); pero los cationes resultantes son relativamente grandes que no pueden ser estabilizados bien por las altas energías reticulares o por las altas energías de solvatación; por consiguiente, a la fecha no se conocen sales simples de los halógenos cargados positivamente. Sin embargo, desde hace varios años ha sido posible aislar algunos compuestos con  $X^+$  ( $X = I$ , Br y Cl), que forman enlaces covalentes fuertes con las bases de Lewis apropiadas, como la piridina mostrada en la figura 20.

FIGURA 20. Estructura del catión  $[I(C_5H_5N)_2]^+$ .



Fuente: elaboración propia.

En estos compuestos derivados de piridina obtenidos por Carlsohn en 1931, el átomo de nitrógeno de la piridina es muy nucleofílico; por tanto, puede aceptar una especie halogenada aceptora de electrones. Al tener el halógeno un orbital p vacío, se comporta como un ácido de Lewis y puede formar un arreglo lineal N—X—N. La unión química del fragmento [N—X—N]<sup>+</sup> puede ser explicado por la formación de un enlace halógeno de tres centros y cuatro electrones. Como se mencionó en el apartado 2.4. sobre el estado de oxidación formal de los halógenos, los estudios no evidencian una carga positiva neta sobre el halógeno. El análisis de descomposición de energía indica que las interacciones centradas en bromo y yodo tienen interacciones electrostáticas y covalentes comparables, como N—Br: 54 % (interacción electrástica) vs. 46 % (covalente); N—I: 50 % (interacción electrástica) vs. 50 % (covalente). La carga positiva se transfiere, en gran medida, a los anillos de piridina en estos sistemas: en [N—Br—N]<sup>+</sup> apenas el 28 % de la carga positiva permanece en el bromo, mientras que en [N—I—N]<sup>+</sup> se encuentra el 41 % de la carga en el yodo.

Algunas sales halonio se expenden comercialmente como el tetrafluoroborato de bis(piridina)yodonio(I), conocido como reactivo Barluenga, empleado como oxidante y usado en algunas reacciones de adición y sustitución en química orgánica. Estos compuestos, yodonio y bromonio, unidos a piridina se obtienen por reacción de los dihalógenos sales de plata en medio no acuoso:



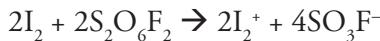
Los enlaces de halógeno centrados en flúor son raros y solo se forman cuando el flúor se une de manera directa a un elemento altamente atractivo de electrones, como el nitrógeno de carga positiva, que mejora su agujero  $\sigma$ . Los estudios teóricos señalan que el flúor prefiere un enlace halógeno convencional del tipo D<sup>+</sup>—F $\cdots$ D,

donde D es el átomo donador de electrones y el enlace D—F es uno covalente y más corto que el enlace halógeno F $\bullet\bullet\bullet$ D.

Cuando se disuelve I<sub>2</sub> en ácido sulfúrico fumante se obtiene el catión diyodo de un color azul intenso:



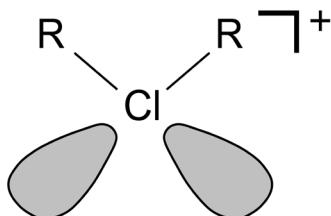
El mismo compuesto se obtiene con reacción de los oxidantes SbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub> o S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>:



También se conocen compuestos como [Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[SbF<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>F)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, entre otros.

Se observan cationes de cloro unidos a átomos de carbono, como el mostrado en la figura 21, que representan una sal de [R<sub>2</sub>Cl][H(CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)], obtenida por reacción de [H(CHB<sub>11</sub>Cl<sub>11</sub>)] con RCl (donde R = Me, Et).

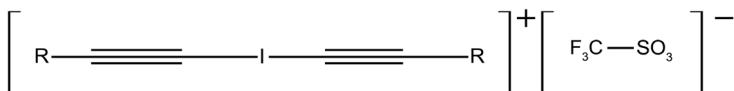
FIGURA 21. Cation dialquilcloronio, R = Me, Et y Pr.



Fuente: elaboración propia.

Desde hace mucho tiempo son conocidas las sales de yodonio, en las cuales el yodo está unido a grupos alquinilos o alquinilfenilos, como se expone en la figura 22. Estos compuestos son reactivos muy útiles en química orgánica con el fin de adquirir nuevos compuestos.

FIGURA 22. Sales de alquinilyodonium.

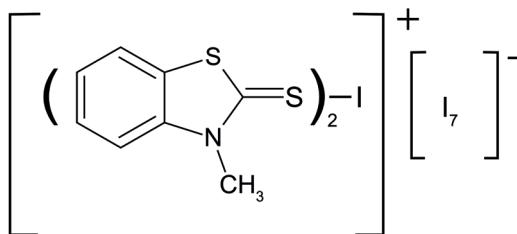


Fuente: elaboración propia.

Rafael Usón Lacal, a fines de los años 70, obtuvo una sal de oro con cloronio del tipo  $\{\text{Cl}[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\}\text{ClO}_4$ . Desde entonces se han conseguido otros halonios unidos a centros metálicos como  $\{[(\mu\text{-PAnP})\text{(AuX)}_2]\text{Ag}\}^+[\text{SbF}_6]^-$ , donde el catión halógeno se halla en el fragmento de plata(I)  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{X}-\text{Ag}^{\text{I}}$  y otros como  $\{\text{X}[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]\}^+[\text{SbF}_6]^-$ .

Existe toda una familia de halonios del tipo  $[\text{D}-\text{X}-\text{D}]^+$ , donde D pueden ser compuestos que presentan átomos dadores de N, S, Se y Te. Por ejemplo, la reacción de N-metilbenzotiazol-2-tiona con diyodo en diclorometano da lugar al derivado yodonio mostrado en la figura 23. Esta misma tiona con ICl origina al derivado cloronio, similar al de la figura 23 y donde el anión es  $[\text{ICl}_2]^-$ .

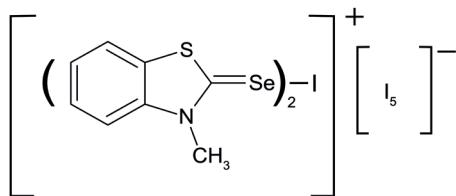
FIGURA 23. Yodonio unido a átomos de azufre.



Fuente: elaboración propia.

La reacción de N-metilbenzotiazol-2-selenona con diyodo en diclorometano ocasiona al yodonio unido a átomos de selenio, como se observa en la figura 24. El mismo reactivo, pero con IBr, origina al mismo compuesto expuesto en la figura 24, mas con contraíón  $[\text{IBr}_2]^-$ .

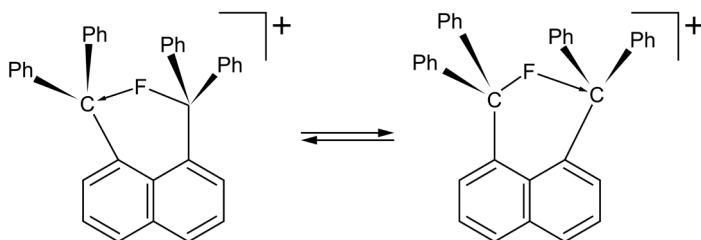
FIGURA 24. Yodonio unido a átomos de selenio.



Fuente: elaboración propia.

Desde hace muchos años se conocen los halonios del tipo  $[_3\text{RC}-\text{X}-\text{CR}_3]^+$ , donde X = Cl, Br o I. Sin embargo, no se conocía hasta 2004 ningún derivado con flúor, salvo el muy conocido  $[\text{H}_2\text{F}]^+$ . En la figura 25 se muestra un fluoronio asimétrico, que es fluxional; en el que se observa que el átomo de flúor oscila entre los dos carbonos.

FIGURA 25. Ejemplo de un fluoronio asimétrico fluxional.

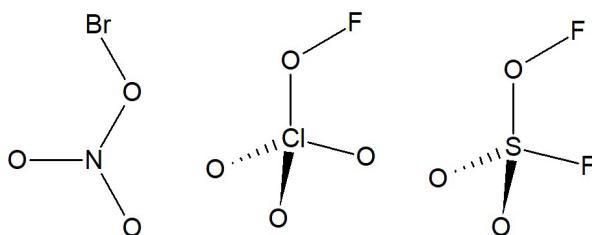


Fuente: elaboración propia.

Se ha sintetizado varios fluoronios; no obstante, los cálculos realizados por Karl Christie, mediante diversos análisis teóricos de las cargas de varios halonio, indican que para HF,  $[\text{H}_2\text{F}]^+$ ,  $[\text{CH}_3\text{FCH}_3]^+$  la carga parcial sobre el flúor es siempre negativa. Por ello, Christie plantea revisar las publicaciones donde se indica la formación del fluoronio, en el que probablemente la carga positiva es del ion y no se localiza sobre el flúor.

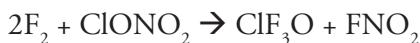
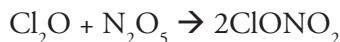
En los mecanismos de adición de dihalógenos a alquenos se muestran muchos halonios como especies intermedias. También los halógenos forman una serie de compuestos inestables con nitrato ( $\text{BrNO}_3$  y  $\text{I}(\text{NO}_3)_3$ ), perclorato ( $\text{FCLO}_4$ , y  $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$ ), fluorosulfato y trifluoroetanoato. De los estudios espectroscópicos ha quedado claro que estas especies no son iónicas, sino que existe un enlace covalente entre el halógeno y el oxígeno, tal como se puede observar en la figura 26.

FIGURA 26. Estructuras de los compuestos  $\text{BrNO}_3$ ,  $\text{FCLO}_4$  y  $\text{FSO}_3\text{F}$ .



Fuente: elaboración propia.

Estos compuestos se sintetizan según las siguientes reacciones:

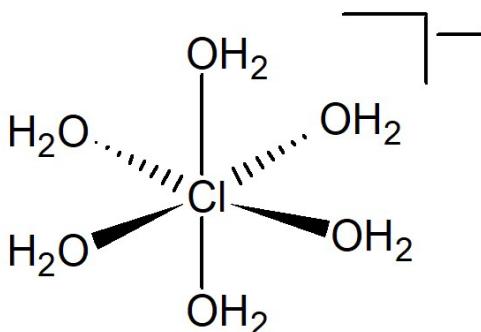


## 4.2. Haluros

Los halógenos forman haluros con elementos de los otros grupos de la tabla periódica. En el caso de los grupos 1 y 2, todos los haluros son principalmente iónicos, exceptuando el del berilio y el del litio. Muchos de ellos presentan la estructura tipo halita ( $\text{NaCl}$ ); otros, tipo  $\text{CsCl}$  y fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). Los haluros del grupo 1 son sólidos, cristalinos, blancos y muy solubles en agua. El  $\text{LiF}$  tiene una energía reticular alta (1036 kJ/mol) y la energía de solvatación no la compensa cuando interactúa con el agua; por ello, este compuesto es muy poco soluble en agua.

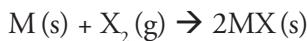
Los compuestos acuosos de los aniones haluro son en realidad clústeres de agua del tipo  $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ . Cuando uno escribe  $\text{Cl}^-$  (ac), indica una serie de especies donde el solvente —en este caso, el agua— rodea al ion cloruro tal como se representa en la figura 27. El número de moléculas de agua que rodea al cloruro es variable. Los clústeres de agua de los halógenos son investigados debido al interés que existe en explicar el comportamiento de los aniones en soluciones, así como en estudios bioquímicos. En 2006 se obtuvo el primer clúster de yoduro del tipo  $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ .

FIGURA 27. Solvatación del anión cloruro.

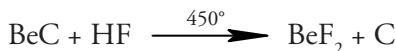


Fuente: elaboración propia.

Se pueden obtener haluros por reacción del metal con halógeno, aunque en la práctica estos se obtengan de salmueras y agua de mar principalmente.



Los compuestos de berilio son predominantemente covalentes. El pequeño catión berilio posee una densidad de carga muy elevada que polariza cualquier anión que se aproxime, para así producir el traslape. Se obtienen, por reacción de carburo de berilio, reacciones entre los elementos a altas temperaturas:



Respecto a los haluros de los elementos del bloque d (grupos 3 al 12), estos pueden ser iónicos (la mayoría), covalentes y metálicos en menor número. Muchos de los haluros metálicos en estado natural se encuentran en estado sólido, aunque hay un número reducido de haluros que pueden ser líquidos. Cuando los haluros metálicos covalentes están en fase gas y se refieren a su estructura, se habla de «estructura molecular». En el caso de los haluros de los metales de transición, aun tratándose del mismo haluro o los elementos metálicos del mismo grupo, no se puede generalizar su carácter iónico o covalente, como se verá a continuación. Por ejemplo, Wang *et al.* (2010) han estudiado el cambio de carácter de enlace de los complejos diyoduros  $MI_2^-$ , donde  $M = Cs, Cu, Ag$  y  $Au$ , y han comprobado una transición del mayor carácter iónico del  $[CsI_2]^-$  hasta el mayor carácter covalente para el anión  $[AuI_2]^-$ .

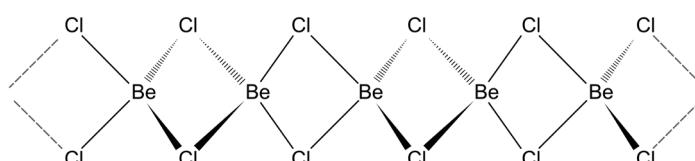
Un reporte interesante acerca de cómo cambia el carácter de enlace, manteniendo constante el metal y cambiando el halógeno, lo

han realizado Liu *et al.* (2011) para un mismo compuesto. Usando el complejo  $[XAuCN]^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), se observa la transición de carácter iónico del enlace Au—F del compuesto  $[FAuCN]^-$  y un incremento del carácter covalente desde Au—Cl hasta el relativamente más fuerte carácter covalente del enlace Au—I para  $[IAuCN]^-$ . Al igual que el estudio anterior de Wang *et al.* (2010), se estudia el cambio progresivo del carácter de enlace.

Interesantemente, Christe *et al.* (2011) encontraron la explicación que intrigó durante años, por la cual, a temperatura ambiente, en los compuestos, a pesar de tener los elementos del mismo grupo 15 (P, As, Sb y Bi), se encuentra que  $[P(C_6H_5)_4]^+N_3^-$  y  $[As(C_6H_5)_4]^+N_3^-$  son iónicos; mientras que  $Sb(C_6H_5)_4N_3$  y  $Bi(C_6H_5)_4N_3$  son considerados covalentes. En un estudio teórico encontraron que el factor clave es el valor del primer potencial de ionización de  $[M(C_6H_5)_4]$ .

Un punto interesante para considerar es que siempre se debe indicar el estado de fase del haluro cuando se describe su enlace, su estructura u otras propiedades físicas y químicas. No hacerlo puede llevar a confusiones. Por ejemplo, en fase gas, los haluros de berilio consisten en especies monoméricas lineales como  $BeF_2$ , y diméricas como  $Be_2F_4$ . En el caso del cloruro de berilio en fase gas, se observan especies diméricas planares como el  $Be_2Cl_4$ ; si se eleva la temperatura, se pueden obtener especies monoméricas lineal  $BeCl_2$ . Por el contrario, en forma sólida, el  $BeF_2$  tiene una estructura tipo cristobalita a baja temperatura; pero a altas adquiere la del cuarzo, y el cloruro de berilio forma una estructura de red polimérica donde cada centro de berilio es tetraédrico como el expuesto en la figura 28.

FIGURA 28. Estructura en cadena del  $BeCl_2$ .

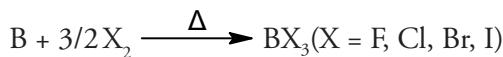


Fuente: elaboración propia.

De igual manera, el  $\text{AlCl}_3$  en estado sólido muestra conductividad eléctrica y presenta una estructura en capas, donde el Al está hexa-coordinado; en cambio, en fase gas se observan moléculas diméricas de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , las cuales no son conductoras de la electricidad y tienen menor densidad que el sólido. Otro caso interesante es el pentacloruro de fósforo que en fase gas es una molécula bipirámide trigonal  $\text{PCl}_5$ , mientras que en estado sólido está constituido por el catión  $[\text{PCl}_4]^+$  y el anión  $[\text{PCl}_6]^-$  empaquetados en forma similar al  $\text{CsCl}$ .

Los haluros del boro conocidos corresponden a  $\text{BX}_3$ ; X = F (g), Cl (g), Br (l), I (s), y a temperatura ambiente son moléculas monoméricas y planas trigonales. En muchos textos se indica que los enlaces en todos ellos son covalentes; sin embargo, R. J. Gillespie (2001), usando la teoría de átomos en moléculas (AIM), encontró que el enlace B—F era, en realidad, más del tipo iónico que covalente: con los demás halógenos, sí es predominantemente covalente. Asimismo, Gillespie planteó que el enlace Si—F tiene más carácter iónico que covalente.

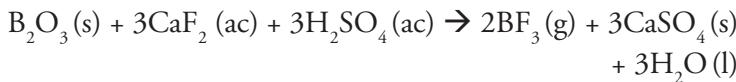
Los haluros del boro se pueden obtener por reacción entre los elementos:



En el caso del  $\text{BI}_3$ , se obtiene por reacción de boro cristalino con  $\text{I}_2$  a 900 °C catalizado con molibdeno, aunque el método preferido es por reacción de  $\text{BCl}_3$  con  $\text{HI}$  o  $\text{NaBH}_4$  con  $\text{I}_2$ .



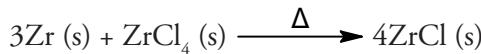
El  $\text{BF}_3$  se obtiene en gran escala, pasando el trióxido de boro, el bórax u otros boratos con fluorita sobre ácido sulfúrico concentrado:



En el caso del yoduro, este se obtiene a partir de borohidruro de sodio:

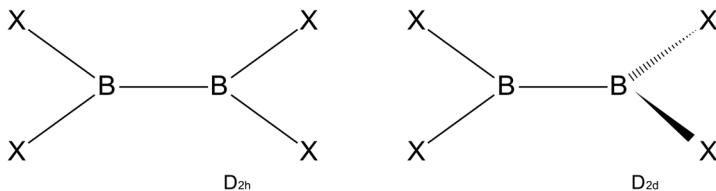


Existe una clase especial de haluros llamados subhaluros: compuestos donde la relación haluro/elemento requiere la formación de enlace elemento—elemento; por ejemplo, las especies  $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{Gd}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{ZrCl}$  y  $\text{ScCl}$  forman enlaces metal—metal y sus estructuras están constituidas por capas o cadenas de átomos. En el subhaluro  $\text{ZrCl}$  hay capas de átomos de Zr en un arreglo parecido al del grafito; es conductor de la electricidad y se puede obtener a temperaturas entre 600 a 800 °C en un recipiente cerrado e inerte para evitar la presencia de oxígeno:



Otro subhaluro conocido es  $\text{Ag}_2\text{F}$ , obtenido por reducción电解tólica a partir de  $\text{AgF}$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  a 50 °C. Por estudios de rayos X se han encontrado mezclas de plata metálica y fluoruro de plata; en cambio, en fase vapor se ha descrito mejor como  $[\text{Ag}_2]^+\text{X}^-$  (Hargittai, 2009). El  $\text{Sb}_2\text{I}_4$  es un subhaluro de antimonio que se obtiene por reacción de Sb fundido con  $\text{SbI}_3$ .

También son conocidos los subhaluros de boro(II),  $\text{B}_2\text{X}_4$ , tetrahaluros de diboro, desde el F hasta el I. Cuando se encuentran en forma sólida, tienen la simetría  $D_{2h}$  (planar); no obstante, en fase gas, las unidades  $\text{BX}_2$  giran 90° en una simetría  $D_{2d}$ , como se muestra en la figura 29. Los haluros de boro(I) tienen al boro en cúmulos. En el compuesto  $\text{B}_4\text{Cl}_4$ , el boro forma un tetraedro.

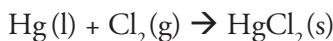
FIGURA 29. Estructuras de  $B_2X_4$ .

Fuente: elaboración propia.

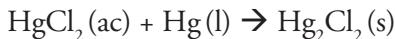
Los haluros anhidridos de los elementos del grupo 12 (Zn, Cd y Hg) se pueden obtener por reacción del metal con los haluros de hidrógeno adecuados:



En el caso de cloruros, también se pueden alcanzar por reacción entre los elementos:

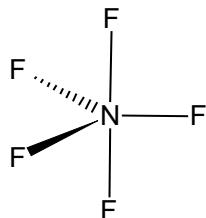


En fase vapor, los haluros de Zn existen como moléculas covalentes lineales X—Zn—X. En estado sólido, el  $ZnF_2$  adopta una estructura tipo rutilo; por otro lado, los derivados  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  y  $ZnI_2$  están distribuidos en redes de capas, siendo estos tres muy solubles en agua a diferencia del  $ZnF_2$  que es muy poco soluble. En el caso de los haluros de Cd, el  $CdF_2$  adopta estructura tipo fluorita; mientras que los restantes  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$  y  $CdI_2$  tienen estructuras en capas. El  $HgF_2$  presenta estructura tipo fluorita, y los cloruros y bromuros de Hg(II) consisten en unidades empaquetadas con centros de Hg(II) octaédricos distorsionados. Enfocándonos en el mercurio, se conocen haluros ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) de Hg(I) que contienen enlaces sencillos Hg—Hg, obtenidos usando Hg como reductor de las sales de Hg(II).



Algunos haluros del grupo p poseen estructura o tipo de enlace controversiales. Respecto a los haluros del grupo de nitrógeno, es conocido el  $\text{NF}_3$ ; sin embargo, con el fósforo se conocen el  $\text{PF}_3$  y el  $\text{PF}_5$ . Aunque ambos (N y P) elementos son del mismo grupo, algunos investigadores se han preguntado las causas de la inexistencia del compuesto  $\text{NF}_5$ . En 1990, Michels y John Montgomery, por cálculos *ab initio*, estudiaron la estructura electrónica de los compuestos  $\text{NF}_5$  y  $\text{PF}_5$  y postularon que el  $\text{NF}_5$  es capaz de existir en una coordinación pentavalente. Por su parte, Christe y Wilson, dos años después, plantearon que existen dos posibilidades: uno podría ser el  $\text{NF}_5$  covalente o también podría tener enlace iónico  $[\text{NF}_4]^+[\text{F}]^-$ . En el caso de un enlace covalente, se formaría la molécula  $\text{NF}_5$  bipirámide trigonal mostrada en la figura 30.

FIGURA 30. Posible estructura de la hipotética molécula  $\text{NF}_5$ .



Fuente: elaboración propia.

Christe y Wilson concluyen que, haciendo cálculos del ciclo Born-Haber, tienen energías similares para ambas especies y con el fin de efectos prácticos experimentalmente más accesibles sería la obtención de la sal  $[\text{NF}_4]^+[\text{F}]^-$ . Ellos también desarrollaron varias investigaciones para obtener en el laboratorio estos compuestos; pero no lo lograron atribuyendo el caso de la reacción a partir de  $\text{NF}_3$  y átomos de flúor a efectos de impedimento estérico, debido a que los cuatro enlaces acortan la distancia N—F (la distancia N—F en  $\text{NF}_3$  es 1,365 Å, mientras que para  $[\text{NF}_4]^+$  es 1,29 Å). Respecto del procedimiento

experimental que hicieron ellos por el método iónico, partiendo de  $[\text{NF}_4]^+$  más  $\text{F}^-$ , tan solo resulta en la formación de  $\text{NF}_3$  más  $\text{F}_2$ .

No obstante, como el compuesto  $\text{NF}_5$  intrigó mucho a los investigadores, Bettinger *et al.* (1998) realizaron otro estudio teórico para analizar la estructura, el enlace, las frecuencias de vibración harmónicas y las reacciones de descomposición del  $\text{NF}_5$ , y concluyeron que el débil carácter iónico y la corta separación flúor flúor (dentro de la suma de los radios de van der Waals) son los responsables de la naturaleza metaestable del  $\text{NF}_5$ .

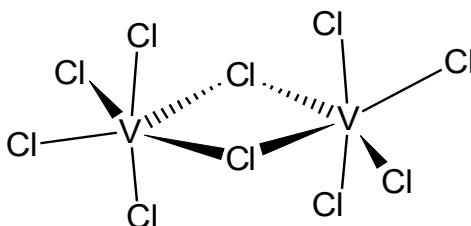
Como hay un número importante de compuestos químicos metaestables, el aislamiento en matriz o aislamiento matricial (*Matrix Isolation*) es un método empleado para atrapar dichas especies químicas que se mezclan, generalmente, con un gran exceso de un gas no reactivo que luego es condensado por medio de temperaturas criogénicas (normalmente cercanas a 15 K); de tal modo que la especie química de interés quede inmovilizada en una cavidad rodeada por capas del gas inerte. El resultado es que una especie química está aislada de otras especies en una matriz rígida e inerte, lo que previene interacciones entre estas especies (colisiones moleculares), así como descomposiciones unimoleculares. Esto permite estudiar especies químicas sumamente instables o reactivas que se pueden caracterizar por técnicas espectroscópicas como IR, Raman, UV-Vis, resonancia paramagnética electrónica o Mössbauer. En la actualidad, también el aislamiento en matriz emplea, en vez de gases, arcillas, zeolitas, polímeros y otras especies llamadas «anfitrionas».

Gracias al aislamiento en matriz, desde hace décadas, se han obtenido varios haluros que son muy inestables. Por ejemplo, en 2012, el grupo de Schlöder obtuvo el compuesto  $\text{FeF}_4$ , el cual ha sido preparado mediante la deposición conjunta de átomos de hierro ablatados con láser (*laser-ablated iron atoms*) y bajo exceso de difluor usando gases nobles (neón y argón) a temperaturas criogénicas. Otros fluoruros metálicos que fueron, durante muchos años, elusivos de sintetizar han sido conseguidos por esta técnica como  $\text{HgF}_4$ , dada en 2007 en una matriz de neón a 4 K. Publicaciones

recientes dan cuenta de la obtención de los compuestos  $\text{AuF}_6$ ,  $\text{PdF}_5$  y  $\text{PdF}_6$  por medio de esta vía.

Muchas veces se cometen errores al momento de asignar fórmulas a los compuestos sintetizados debido a dificultades en sus caracterizaciones. En 1970, se reportó la síntesis del elusivo compuesto  $\text{VCl}_5$  mediante reacción de  $\text{VOCl}_3$  y  $\text{PCl}_5$ ; sin embargo, luego se explicó que en realidad se trataba de una mezcla de  $[\text{PCl}_4]^+[\text{VCl}_5]^-$  y  $[\text{PCl}_4]^+[\text{VOCl}_4]^-$ . Pero, en 2013, Tamadon y Seppelt lograron alcanzarlo por reacción de  $\text{VF}_5$  con  $\text{BCl}_3$  a  $-78^\circ\text{C}$ , siendo en efecto su estructura dimérica como se muestra en la figura 31.

FIGURA 31. Estructura del  $\text{VCl}_5$ .



Fuente: adaptado de Tamadon y Seppelt (2003).

Los mismos investigadores sintetizaron  $\text{MoCl}_6$  y  $\text{ReCl}_6$  al reaccionar  $\text{MoF}_6$  con  $\text{BCl}_3$  a  $-78^\circ\text{C}$ , y  $\text{ReF}_6$  con  $\text{BCl}_3$  a la misma temperatura, respectivamente.

De la misma manera, solo hay un reporte experimental de Timakov *et al.* (1982), con el que supuestamente obtuvieron el haluro de paladio  $\text{PdF}_6$  asignándole la banda IR a  $711\text{ cm}^{-1}$ ; pero hasta ahora no hay una evidencia convincente de su existencia, tal como lo señala Wilson (2016), quien duda de la existencia de dicha especie basada en estudios teóricos.

Existen otros métodos de síntesis para obtener compuestos inestables bajo condiciones normales, uno de ellos es usar altas presiones. Por ejemplo, hasta hace poco se conocía que el oro podría tener estados de oxidación  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $+2$ ,  $+3$  y como máximo  $+5$ , y los

fluoruros conocidos eran  $\text{AuF}_3$  y  $\text{AuF}_5$ , siendo este último una especie polimérica inestable obtenida a partir de  $[\text{O}_2][\text{AuF}_6]$  a presión reducida; no obstante, recientemente el grupo liderado por Ma, en China, reportó en una publicación de Lin *et al.* (2018) que el flúor, el cual es pequeño y tiene alto valor de electronegatividad, puede estabilizar altos estados de oxidación como de hecho sucede en el compuesto  $\text{AuF}_5$ . El grupo de Ma —tomando en cuenta esas propiedades del flúor y considerando que las altas presiones no solo modifican las propiedades físicas y químicas de las especies, sino que también las distancias de enlace se acortan y ciertas barreras energéticas se superan— ha realizado un estudio teórico desde una atmósfera hasta 200 GPa de presión para una serie de fluoruros de oro y encontró que muy probablemente los compuestos  $\text{AuF}_4$  y  $\text{AuF}_6$  sean estables a altas presiones.

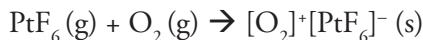
Existen muchos haluros hidratados, y se debe tener en consideración varios aspectos. Por ejemplo, el cloruro de litio puede formar una serie grande de hidratos desde  $\text{LiCl}$  (anhidro),  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}\cdot2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}\cdot3\text{H}_2\text{O}$  hasta  $\text{LiCl}\cdot5\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, es importante señalar que en estos hidratos el agua puede estar unida al metal o puede estar fuera de él. A modo de ilustración, Sohr *et al.* (2018) mostraron que, en los tri y penta hidratos de cloruro de litio, una molécula de agua no está coordinada al litio. Esto también se puede ver en el caso de la fórmula simple del cloruro de hierro(III):  $\text{FeCl}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ , pero al escribir la fórmula estructural se observan dos tipos de moléculas de agua, cuatro de coordinación y dos de hidratación:  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot2\text{H}_2\text{O}$ ; asimismo, dos cloros están en la primera esfera de coordinación y una, en la segunda.

De todos los haluros iónicos, el más conocido es el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), que es un sólido blanco con alto punto de fusión muy soluble en agua. En fase sólida forma una simetría cúbica centrada en las caras en una estructura cristalina octaédrica, donde cada ion está rodeado por seis iones de carga opuesta distribuidos en los vértices del octaedro. Cabe señalar que el  $\text{NaCl}$  es incoloro, pero cuando

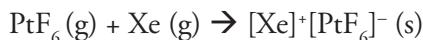
está pulverizado tiene apariencia blanca por efecto de la dispersión. En fase vapor se han observado especies monoméricas, diméricas y clústeres de  $(\text{NaCl})_n$ . Weiwei Zhang *et al.* (2013) reportaron un estudio que simulaba altas presiones, donde encontraron que las especies  $\text{NaCl}_7$ ,  $\text{NaCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Cl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{Cl}$  muestran un comportamiento metálico, al ser  $\text{NaCl}_3$  la especie estable entre 250 a 480 miles de atmósferas de presión y su estructura consiste de capas alternadas de  $\text{NaCl}$  y sodio metálico. Además, la capa de  $\text{NaCl}$  es dieléctrica, y la capa metálica, conductora de la electricidad.

Se han hecho cálculos teóricos reportados por Ma *et al.* (2010) del dímero fullerenos endohedrales  $\text{Na}@\text{C}_{60}\text{C}_{60}@\text{F}$ , que puede ser considerado una sal supermolécula, en la que existe un enlace covalente entre los dos  $\text{C}_{60}$  y un enlace iónico largo entre el catión y anión contenido en cada  $\text{C}_{60}$ .

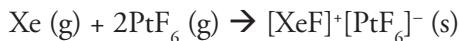
Los haluros de los gases nobles (GN), desde el punto de vista de reactividad, las estructuras diversas, los enlaces intrigantes y la historia de la química inorgánica son muy interesantes. Todo se inicia cuando Neil Bartlett, en 1962, de la Universidad de British Columbia, observó que el  $\text{PtF}_6$  podía oxidar al  $\text{O}_2$ . Como el dioxígeno (1177 kJ/mol) tiene una energía de ionización similar al xenón (1170 kJ/mol), Bartlett sospechó que el xenón también debería reaccionar con el  $\text{PtF}_6$ .



Cuando llevó a cabo el experimento con el Xe, observó un cambio dramático en el color de los reactantes y supuso que el compuesto obtenido era hexafluoruroplatinato de xenón ( $\text{XePtF}_6$ ), con lo que sería el primer compuesto reportado, en 1962, que contiene un átomo de gas inerte. Por ello, la propuesta de Bartlett de la reacción fue la siguiente:



Sin embargo, estudios posteriores pusieron en duda a este producto de reacción; en realidad, hay varios productos de reacción, debido a que es muy compleja. Despues de muchos estudios se caracterizó mejor el producto de reacción como la sal de  $[\text{XeF}]^+$ :



Unos meses después del experimento de Neil Bartlett, los investigadores del Argonne National Laboratory cerca de Chicago encontraron que el Xe reacciona con  $\text{F}_2$  para dar  $\text{XeF}_4$ .

Desde 1962, los químicos inorgánicos volcaron sus investigaciones con el fin de obtener diferentes compuestos de radón, xenón y kriptón. En 2000 se obtuvo el primer compuesto estable de argón,  $\text{HArF}$ , y durante los siguientes años se ha tratado de sintetizar un análogo del helio.

La estabilidad de los compuestos de GN es principalmente determinada por 1) la alta energía de ionización de los GN y 2) la electronegatividad de los átomos participantes. La disociación del compuesto GN-E aumenta rápidamente con el incremento de la energía de ionización del GN y la disminución de la electronegatividad del otro átomo unido (E) al GN. Esta es la razón por la cual los elementos como Xe forman compuestos más estables que los del He y que, además, los compuestos de Xe con F sean numerosos y estables.

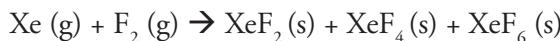
La clave de la diferencia de reactividad química entre los GN son sus diferentes energías de ionización. Como estas son más bajas para los elementos más pesados, pues será «más fácil» obtener compuestos con Rn, Xe, y Kr. El radón es radiactivo y las condiciones experimentales para estudiar su reactividad con halógenos son complicadas; por ello, los compuestos con xenón son los más numerosos con respecto a otros elementos de los gases nobles, algunos de ellos se señalan en la tabla 9.

TABLA 9. Compuestos más conocidos de xenón.

Compuestos halogenados	Compuestos oxohalogenados
$\text{XeF}^+$	$\text{FXeOXeF}$
$\text{XeF}_2$	$\text{XeOF}_4$
$\text{Xe}_2\text{F}_3^+$	$\text{XeO}_2\text{F}_2$
$\text{XeF}_3^+$	$\text{XeO}_3\text{F}^-$
$\text{XeF}_4$	$\text{XeOF}_2$
$\text{FXeFXeF}^+$	$\text{XeOF}_5^-$
$\text{XeF}_5^+$	$\text{XeO}_3\text{F}_2$
$\text{XeF}_6$	$\text{XeO}_2\text{F}_4$
$\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$	$\text{XeO}_3\text{F}_3^-$

Fuente: elaboración propia.

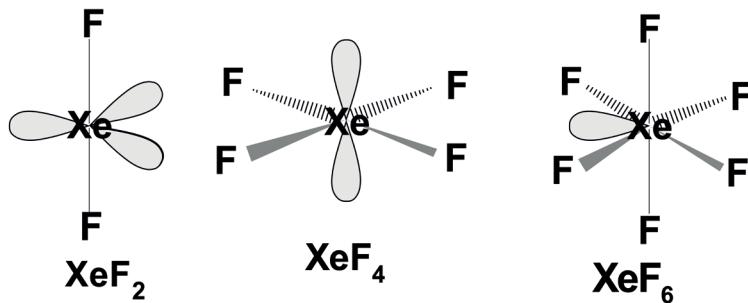
Los compuestos de xenón con flúor se obtienen por reacción directa de estos elementos a altas temperaturas (250 a 400 °C) en recipientes de níquel pasivados con flúor. Se obtiene una mezcla de  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$ .



Refinando las condiciones, es posible obtener los derivados más puros. En una relación de 2 a 1 entre Xe y  $\text{F}_2$ , y a 400 °C, se obtiene principalmente  $\text{XeF}_2$ ; si la relación es de 1 a 5, se obtiene  $\text{XeF}_4$ ; a mayor proporción del  $\text{F}_2$ , como de 1 a 20, se produce  $\text{XeF}_6$ . Los compuestos  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$  son sólidos estables que pueden ser purificados por sublimación al vacío a 25 °C.

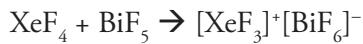
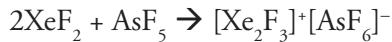
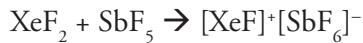
Las estructuras de estos derivados se pueden predecir por la TRPECV, como se muestra en la figura 32, donde se observa que  $\text{XeF}_6$  es una molécula fluxional, es decir, experimenta un intercambio reversible intramolecular entre dos o más conformaciones.

FIGURA 32. Estructuras de los haluros  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  y  $\text{XeF}_6$ .

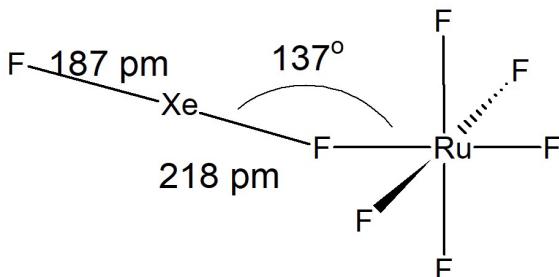


Fuente: elaboración propia.

Se pueden obtener cationes del tipo  $[\text{XeF}_n]^+$  por reacción de  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  o  $\text{XeF}_6$  con  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  o  $\text{BiF}_5$  en medios no acuosos:



Se conocen compuestos de xenón con rutenio:  $[\text{XeF}]^+ [\text{RuF}_6]^-$ . En realidad, como se muestra en la figura 33, el catión del xenón no está como un ion discreto, sino que está covalentemente unido al fluoruro del anión.

FIGURA 33. Estructura del compuesto  $[\text{XeF}_8]^+[\text{RuF}_6]^-$ .

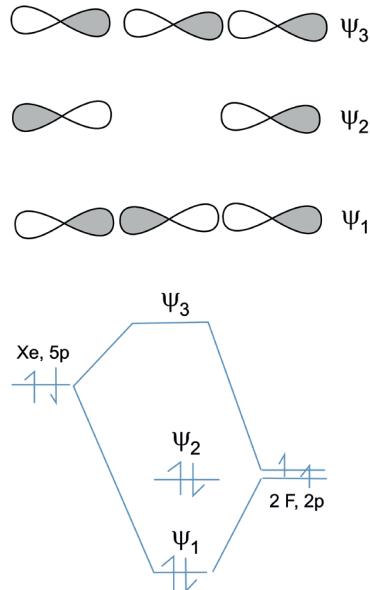
Fuente: adaptado de Bartlett (1972).

El anión de xenón  $[\text{XeF}_8]^{2-}$  presenta una estructura antíprisma cuadrada distorsionada: una de las caras es ligeramente más grande que las otras. Puede ser que esta distorsión sea causada por efecto del empaquetamiento del cristal o del par libre que ejerce influencia en el tamaño de la cara más grande.

La explicación del enlace del gas noble con otro elemento puede estar relacionada con las contribuciones iónicas y covalentes que todo enlace heteronuclear tiene. El gas noble, por su condición de elemento más electronegativo del periodo, atrae la carga electrónica del otro átomo vía fuerzas culómbicas. La contribución covalente puede ser porque un átomo o un grupo provee un orbital vacío y actúa como ácido de Lewis, y el gas noble se comporta como una base de Lewis, donador de carga electrónica.

La teoría orbital molecular (TOM) explica el enlace en  $\text{XeF}_2$ ; básicamente, el Xe emplea su orbital 5p lleno; mientras que cada flúor aporta con su orbital 2p (cada uno con un electrón) como se indica en la figura 34. Se consideran tres orbitales moleculares: el primero, enlazante; el segundo, no enlazante, y el tercero, antienlazante. Como Xe y 2F aportan cuatro electrones en total, se llena el orbital enlazante y el no enlazante. Se obtiene un enlace de tres centros y cuatro electrones (3c—4e). De la misma forma, para el  $\text{XeF}_4$  se forman dos enlaces (3c—4e), y en el caso de  $\text{XeF}_6$ , tres enlaces (3c—4e).

FIGURA 34. Diagrama TOM para  $\text{XeF}_2$ .



Fuente: elaboración propia.

Como se puede apreciar, la química de los haluros no deja de sorprender, ya sea por el estudio de sus enlaces, sus diversos métodos de síntesis, sus cambios de estructura o sus inimaginables propiedades físicas y químicas.

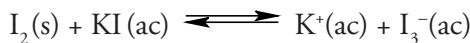
## CAPÍTULO V

### Especies poliatómicas

Los halógenos pueden formar compuestos poliatómicos —también llamados «especies interhalogenadas»— consigo mismos (homonucleares) y entre ellos (heteronucleares).

#### 5.1. Polihalógenos homonucleares

Se conoce una serie de aniones polihalógenos (polihalogenuros), así como cationes (polihalogenatos). El polihalogenuro más conocido es el anión triyoduro y es muy común encontrar en muchos textos la siguiente expresión: «Para solubilizar el yodo en agua se debe adicionar yoduro de potasio». En realidad, se trata de la siguiente reacción:



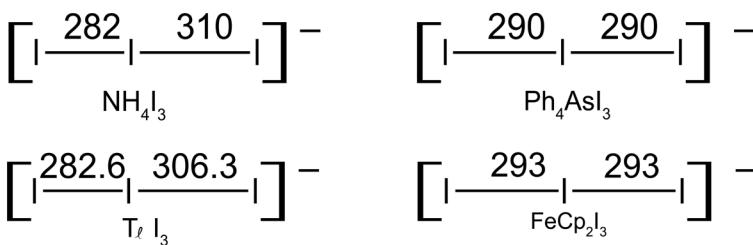
La constante de equilibrio es aproximadamente de 698 a 25 °C. De la misma manera, en agua, el dibromo reacciona con yoduro para obtener  $[\text{IBr}_2]^-$ .

Entonces, no es que el diyodo se solubilice en agua (es muy poco soluble: 1 g se disuelve en 3450 mL de agua a 20 °C), sino más bien ocurre una reacción de equilibrio en la que se obtiene triyoduro de potasio; compuesto que sí es soluble en agua. No es necesario utilizar únicamente KI, ya que, por ejemplo, el diyodo en una solución acuosa de HI también forma la especie  $[\text{I}_3]^-$ .

El anión triyoduro fue descubierto en 1819, pero la estructura de este anión recién se ha podido dilucidar hace unas décadas. En el caso de  $\text{NH}_4\text{I}_3$ , las distancias de enlaces yodo—yodo son 282 y

310 pm, mostradas en la figura 35, por lo que se trata de un triyoduro asimétrico. En el caso de  $\text{Ph}_4\text{AsI}_3$ , las distancias de enlaces son iguales a 290 pm; por tanto, se refiere a un triyoduro simétrico. En ambos casos, la distancia de enlace del yodo—yodo del  $\text{I}_2$  libre (267 pm) se alarga a 282, 290 y 310 pm cuando se forman los triyoduros. La distancia I—I no es la misma en los triyoduros, como se puede apreciar en la figura 35, si comparamos los valores de  $\text{NH}_4\text{I}_3$ ,  $\text{Ph}_4\text{AsI}_3$ ,  $\text{TlI}_3$  y  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]\text{I}_3$ . En general, varían de 270 a alrededor de 350 pm, y se debe al tamaño y efecto polarizante del catión.

FIGURA 35. Estructuras y distancias en pm del ion triyoduro:  $\text{NH}_4\text{I}_3$ ,  $\text{Ph}_4\text{AsI}_3$ ,  $\text{TlI}_3$  y  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]\text{I}_3$ .



Fuente: adaptado de Bernstein y Herbstein (1968), y Tebbe y Georgy (1986).

El enlace del triyoduro simétrico puede ser explicado como uno del tipo Pimentel-Rudle 3c—4e. Respecto de la estructura asimétrica, ha sido explicada como un complejo de transferencia de carga y, por otros, como enlace halógeno.

Otra forma en la que se presenta el anión  $[\text{I}_3]^-$ , señalado por Savastano (2021), es la angular, como sucede en el compuesto (tri-t butilfosfonio ( $\mu_2$ —tri-yodo) hexakis(yodo) digermanio), donde ese anión actúa como puente entre dos centros de Ge(0) y el ángulo I—I es  $74,1^\circ$ .

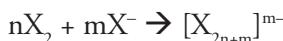
El yodo es capaz de formar enlaces consigo mismo (concatenación) en gran extensión, lo que no ocurre con los demás halógenos. Son conocidas especies con más atómico que yodo que triyoduro; este es el caso de compuestos como  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{I}_5]$ ,  $\text{KI}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $[(\text{Me}_3\text{Ph})\text{N}]$

$I_9$ ,  $(Me_3S)_3I_{26}$ ,  $(Fc)_3I_{29}$  ( $Fc$  = ferroceno), entre otros. En la bibliografía se pueden encontrar cientos de poliyoduros que tienen la fórmula general  $[I_{2m+n}]^{n-}$ , donde  $m$  es un número entero y  $n$  varía entre 1 a 4, que pueden verse como un agregado de moléculas  $I_2$  al yoduro  $[I]^-$  o triyoduro  $[I_3]^-$ ; así, por ejemplo, para  $[I_7]^-$  su representación sería  $I_3^- \dots I_2 \dots I_2$  y para  $[I_9]^-$ ,  $I_2 \dots I_2 \dots I^- \dots I_2 \dots I_2$ . Dependiendo de la cantidad de diyodo y en presencia de yoduro, del tipo de solvente y catión, así como la presencia de otras sustancias químicas, se pueden formar otros poliyoduros como  $[I_5]^-$ ,  $[I_7]^-$ ,  $[I_9]^-$  y así hasta  $[I_\infty]^{8-}$ .

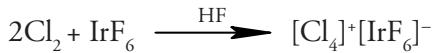
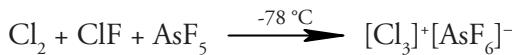
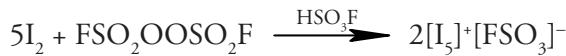
Los poliyoduros en estado sólido muestran una variedad en composición química y unas estructuras desde las más simples y lineales como  $[I_3]^-$  y  $[I_4]^{2-}$  a las formas en «V» como  $[I_5]^-$ , en zigzag como  $[I_{23}]^{3-}$ , en redes complejas de dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D), en forma de jaula como  $[I_9]^-$  y  $[I_7]^-$ , hasta los homopolímeros infinitos poliyoduros  $[I_\infty]^{8-}$ .

A diferencia del yodo, que forma muchos poliyoduros, con el bromo no se ha podido obtener muchos de estos compuestos. Los polibromuros conocidos, según reportan Aragoni *et al.* (2022), son la serie de  $[Br_3]^-$  a  $[Br_{11}]^-$ , al igual que polibromuros mayores como  $[Br_{20}]^{2-}$  y  $[Br_{24}]^{2-}$ . Se ha reportado una red infinita de polibromuro en el compuesto  $\{[Et_4todit \cdot 2Br]^{2+} (Br_2)_2 (Br_2)_3\}_\infty$ , ( $Et_4todit = 4,5,9,10\text{-tetratiocino-[1,2-b:5,6-b']-1,3,6,8\text{-tetraethyl-diimidazolil-2,7-ditiona}}$ ). Son pocos los policloruros conocidos, como los aniones, según Schmidt (2020),  $[Cl_3]^-$ ,  $[Cl_5]^-$ ,  $[Cl_9]^-$ ,  $[Cl_{11}]^-$  y  $[Cl_{13}]^-$  y los dianiones  $[Cl_8]^{2-}$  y  $[Cl_{12}]^{2-}$ . Los polifluoruros conocidos son  $[F_3]^-$  y  $[F_5]^-$ , como  $MF_3$  (donde  $M = K, Rb, Cs$ ), sintetizados por Ault y Andrews (1976), y los obtenidos por Brosi *et al.* (2015) corresponden a  $PrF_4$ ,  $CrF_5$  y  $AuF_5$ .

En general, los aniones polihalogenados se obtienen por reacción de dihalógeno con el haluro, empleando solventes orgánicos, líquidos iónicos, así como utilizando solo los dihalógenos. La reacción general es la siguiente:

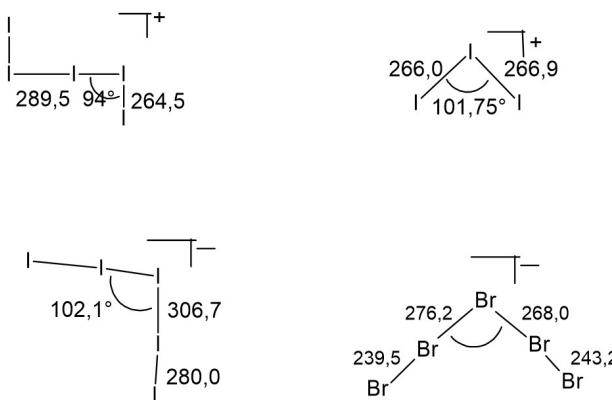


Además de las especies aniónicas de polihalógenos, se conocen especies poliatómicas catiónicas como  $[\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Cl}_3]^+$ ,  $[\text{Cl}_4]^+$ ,  $[\text{Br}_2]^+$ ,  $[\text{Br}_3]^+$ ,  $[\text{Br}_5]^+$ ,  $[\text{I}_2]^+$ ,  $[\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{I}_4]^+$ ,  $[\text{I}_5]^+$ ,  $[\text{I}_7]^+$ ,  $[\text{I}_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{I}_4]^{2+}$ . Por medio de agentes oxidantes es posible obtener estos cationes en medios no acuosos:



Experimentalmente ha sido posible obtener datos estructurales de algunas especies policatiónicas, en especial las de yodo que se muestran en la figura 36.

FIGURA 36. Cationes poliyodo  $[\text{I}_5]^+$  de  $[\text{I}_5][\text{AsF}_6]$  y  $[\text{I}_3]^+$  de  $[\text{I}_3][\text{AsF}_6]$ . Aniones  $[\text{I}_5]^-$  de  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}]\text{I}_5$  y  $[\text{Br}_5]^-$  de  $[(\text{ttmgm-Br}_4)(\text{BF}_2)_2](\text{Br}_5)_2$ . Distancias en pm.



Fuente: adaptado de Apblett *et al.* (1986); Passmore, Sutherland y White (1981); Tebbe y Buchem (1998), y Vitske *et al.* (2012).

La explicación del enlace polihalógeno del tipo  $[X_{2n+1}]^-$  ( $X = Cl$  y  $Br$ ;  $n = 1, 2, 3, 4$  y  $5$ ) fue estudiada por la función de onda localizada en bloque, utilizando un análisis de enlace de valencia, en el que Wang *et al.* (2017) concluyeron que, en el enlace halógeno entre el  $X$ -central y los dihalógenos circundantes  $X_2$ , juega un rol dominante la transferencia de carga del par solitario del halogenuro central al orbital de la especie  $X_2$  ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). En el caso de los trihalogenuros  $[X_3]^-$ , según Sonnenberg *et al.* (2019), los cálculos de química cuántica indican que la carga negativa se divide entre los dos átomos terminales; así, el átomo central presenta una carga más positiva que la de los átomos terminales. Además, el átomo de halógeno central se acerca cada vez más a la neutralidad al pasar del trifluoruro al triyoduro. Para los trihalogenos catiónicos  $[X_3]^+$ , los datos experimentales como los cálculos DFT en estado sólido indican la forma V para yodo y bromo.

En cuanto a los polihalogenuros con más de tres átomos, Pichierri (2011) realizó estudios para  $[Br_5]^-$  basados en química cuántica MPWB1K y otros niveles de teoría (B3LYP, HF, MP2) para ese compuesto  $C_{2v}$  en forma de V del tipo  $[Br_2 \cdot Br \cdot Br_2]^-$ , y predijo que un ángulo de  $92^\circ$  tendría 16 kJ/mol menos energía que la estructura lineal, lo que luego se confirmó con prueba estructural con el compuesto  $[(ttmgn-Br_4)(BF_2)_2](Br_5)_2$  [ttmgn = 1,4,5,8-tetrakis(tetrametilguanidinil)naftaleno], donde el grupo  $[Br_5]^-$  cristaliza en forma de V con un bromuro central que coordina dos moléculas de  $Br_2$ , según Haller y Riedel (2014). La forma V para  $[I_2 \cdot I \cdot I_2]^-$  ha sido estudiada por Kloo (2002) por medio de la química cuántica y de los datos estadísticos estructurales que se correlacionan muy bien con los valores experimentales de la estructura de estos pentayoduros.

## 5.2. Polihalógenos heteronucleares

Una de las fascinantes propiedades de los halógenos es la habilidad de reacción entre ellos, y la formación de derivados mixtos halogenados neutros, catiónicos o aniónicos que son conocidos

como especies interhalogenadas. Los derivados neutros presentan las fórmulas  $XY$ ,  $XY_3$ ,  $XY_5$  y  $XY_7$ ; todos ellos son diamagnéticos y los principales están señalados en la tabla 10. La única especie del tipo  $XY_7$  es  $IF_7$ , y los estudios teóricos indican que las especies  $BrF_7$  y  $ClF_7$  son inestables.

TABLA 10. Compuestos interhalogenados neutros, catiónicos y aniónicos.

$XY$	$XY_3$	$XY_5$	$XY_7$
$ClF$	$ClF_3$	$ClF_5$	
$BrF$	$BrF_3$	$BrF_5$	
$IF$	$IF_3$	$IF_5$	$IF_7$
$BrCl$			
$ICl$	$(ICl_3)_2$		
$IBr$			

$XY_2^+$	$X_2Y^+$	$XY_4^+$	$XY_6^+$	$XYZ^+$
$ClF_2^+$	$Cl_2F^+$	$ClF_4^+$	$ClF_6^+$	$BrICl^+$
$BrF_2^+$	$I_2Cl^+$	$BrF_4^+$	$BrF_6^+$	
$IF_2^+$	$I_2Br^+$	$IF_4^+$	$IF_6^+$	
$ICl_2^+$				
$IBr_2^+$				

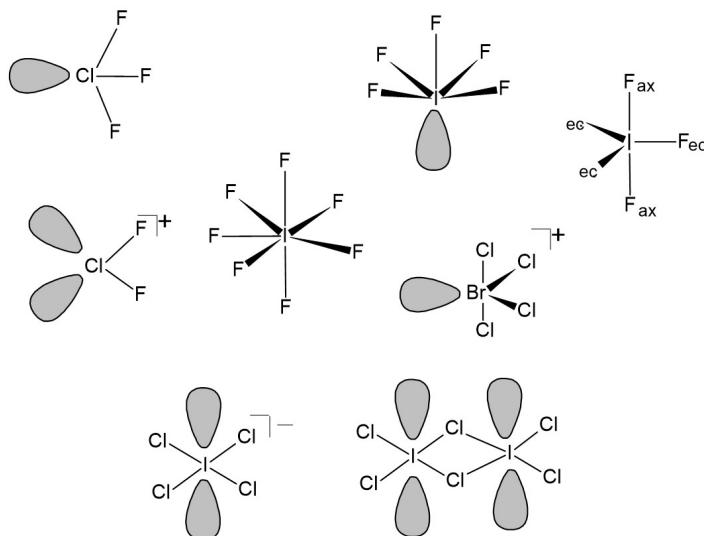
$XY_2^-$	$XYZ^-$	$XY_4^-$	$XY_3Z^-$	$XY_6^-$	$XY_8^-$
$BrCl_2^-$	$IBrCl^-$	$ClF_4^-$	$ICl_3F^-$	$BrF_6^-$	
$ICl_2^-$		$BrF_4^-$		$IF_6^-$	$IF_8^-$
$IBr_2^-$		$IF_4^-$			

Fuente: elaboración propia.

Las estructuras de las especies catiónicas y aniónicas  $[BrF_2]^+$ ,  $[BrF_4]^+$ ,  $[BrF_6]^+$ ,  $[BrF_4]^-$  y  $[BrF_6]^-$  se han determinado por difracción de rayos X.

Muchas de las estructuras de los compuestos interhalogenados pueden ser predichas por la teoría de repulsión de los electrones de la capa de valencia; sin embargo, algunas de ellas no. Por ejemplo, en  $\text{ICl}_3$ , en estado cristalino se encuentra formando el dímero  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  que posee estructura planar y simetría  $\text{D}_{2h}$ . Asimismo, los cristales ortorrómbicos de  $\text{IF}_3$  muestran estructura polimérica, donde los átomos de yodo tienen una coordinación planar pentagonal, debido a la formación adicional de dos enlaces débiles puentes de flúor. Los compuestos interhalogenados del tipo  $\text{XY}_3$  presentan estructuras en forma de T distorsionadas con simetría  $\text{C}_{2v}$ . El anión  $[\text{ICl}_4]^-$ , mostrado en la figura 37, comprende una estructura plana con simetría  $\text{D}_{4h}$ . Algunas estructuras de las especies interhalogenadas se muestran en la figura 37.

FIGURA 37. Estructuras de algunos compuestos interhalogenados.

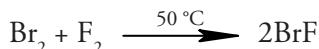
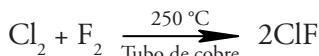


Fuente: elaboración propia.

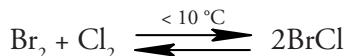
Las especies del tipo  $\text{XY}_5$  contienen estructuras piramidal cuadrada distorsionadas con simetría  $\text{C}_{4v}$ . La única del tipo  $\text{XY}_7$ , como

es  $\text{IF}_7$  —sintetizada en 1931—, tiene estructura bipirámide pentagonal y simetría  $D_{5h}$ , y ha sido muy estudiada desde los aspectos de química teórica hasta los espectroscópicos y estructurales. La especie  $\text{IF}_7$  en fases líquida y gaseosa es fluxional, debido a que los siete flúor en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear son equivalentes, lo cual implica un intercambio muy rápido intramolecular entre los flúor axiales y ecuatoriales. En algunos textos se indica la participación de orbitales híbridos  $\text{sp}^3\text{d}^3$  para explicar el enlace en  $\text{IF}_7$ , pero ahora se sabe que los orbitales d no participan. Otra explicación fue proporcionada por Rundle y Pimentel, quienes propusieron el modelo de enlace  $3c-4e$  (tres centros, cuatro electrones) y por el par de enlace recoplado. En la actualidad, el enlace halógeno explica mejor el enlace de los compuestos  $\text{XY}_5$  y  $\text{XY}_7$ .

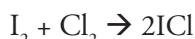
Las moléculas interhalogenadas diatómicas se preparan por reacción directa entre los elementos:



Al pasar dicloro sobre dibromo líquido a temperaturas menores a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , se obtiene  $\text{BrCl}$  en equilibrio con sus elementos:



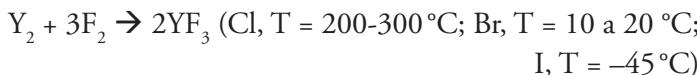
La adición de diyodo sobre  $\text{Cl}_2$  líquido durante 24 horas produce  $\text{ICl}$ :



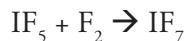
La estabilidad de estas especies es paralela a la diferencia de electronegatividad entre los halógenos ( $\text{IF} > \text{BrF} > \text{ClF} > \text{ICl} > \text{IBr} > \text{BrCl}$ ). Esto se debe a la contribución electrostática por la separación de cargas  $\text{X}^{\delta+}-\text{Y}^{\delta-}$ . Por esta misma razón, la longitud del enlace  $\text{X}-\text{Y}$  es cercana

a la suma de los radios covalentes de X y de Y solamente cuando la diferencia de electronegatividad entre los dos halógenos es pequeña. El enlace en estas moléculas se origina por la formación de un enlace sencillo  $\sigma$ , debido a la superposición de los orbitales p de cada halógeno.

El modo más simple de preparar estos compuestos  $XY_3$ ,  $XY_5$  y  $XY_7$  es por reacción directa:



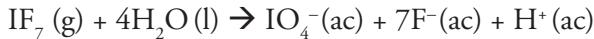
$IF_7$  se puede obtener también pasando una mezcla de vapor de  $IF_5$  y  $F_2$  sobre un tubo de platino a  $270^\circ\text{C}$ :



Las reacciones que involucran diflúor se llevan a cabo en equipos hechos de cobre, níquel o polímeros clorofluorocarbonados en condiciones anhidras estrictas. El corcho, el jebe, las grasas lubricantes y el vidrio no deben estar en contacto con el diflúor, puesto que son rápidamente atacados por esta molécula.

Las especies interhalogenadas neutras son, en general, igual o más reactivas que los halógenos, excepto las del tipo  $XF$ ; además, se comportan como agentes oxidantes y se hidrolizan con el agua para formar haluros y aniones oxohalogenados:

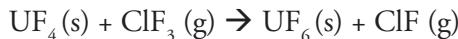




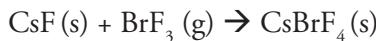
Sumado a su comportamiento como oxidantes, son halogenantes. Si bien por la termodinámica son menos agentes fluorinantes que el F<sub>2</sub>, la velocidad de las fluoraciones es mucho mayor que la del difluor; por ello, son considerados agentes fluorinantes agresivos y, por tanto, reaccionan incluso con los solventes. Sin embargo, el compuesto BrF<sub>3</sub> puede ser utilizado con solventes halogenados como CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> y CFCl<sub>3</sub>.

ClF<sub>3</sub> se usa como agente fluorinante en la formación de películas pasivas de fluoruros metálicos en el interior de los aparatos de níquel cuando se usa la química del flúor.

ClF<sub>3</sub> y BrF<sub>3</sub> reaccionan vigorosamente, a veces de forma explosiva, con materia orgánica; quema el asbesto, y remueve el oxígeno de los óxidos metálicos. ClF<sub>3</sub> se utiliza mucho para producir UF<sub>6</sub> con el fin de enriquecer <sup>235</sup>U y formar fluoruros anhidros.



Debido a su comportamiento ácido-base de Lewis, los compuestos interhalogenados pueden reaccionar con un gran número de fluoruros:



También se han encontrado interesantes reacciones de los compuestos con el fullereno C<sub>60</sub>, como por ejemplo la del ICl.



El compuesto C<sub>60</sub>Cl<sub>30</sub> ha sido obtenido por la reacción de C<sub>60</sub> con SbCl<sub>5</sub>, ICl o ICl<sub>3</sub>. Otro derivado con menos cloros, C<sub>60</sub>Cl<sub>6</sub>, es

el producto de reacción de  $C_{60}$  y ICl en clorobenceno. Mediante estudios de la teoría de densidad funcional (DFT) se ha postulado la existencia de especies como  $Br_2F_n$  ( $n = 1-6$ ), así como derivados del tipo  $HBrF_n$  ( $n = 2,4$ ).

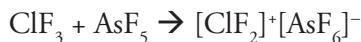
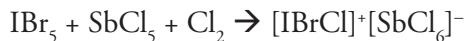
Los compuestos interhalogenados aniónicos de cloro y flúor se pueden obtener por reacción de solvolisis de fluoruros metálicos sobre  $ClF_3$  líquido:



A partir de  $BrF_3$  y  $F_2$  por radiación UV a temperatura ambiente se obtiene  $BrF_5$  que, tras reacción con KF o RbF, produce el anión hexafluoruro de bromo:



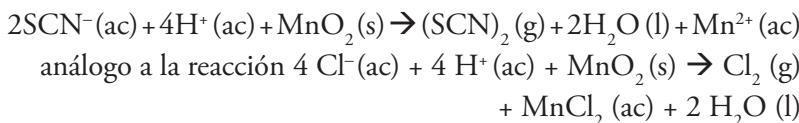
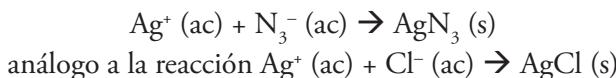
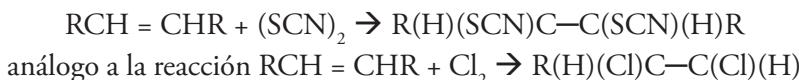
Los derivados interhalogenados catiónicos se obtienen en medios no acuosos:



Se ha sintetizado y caracterizado una serie de cationes polihalógenos que poseen átomos de flúor como puente; por ejemplo, el catión  $[Br_2F_5]^+$  está formando un puente simétrico  $[F_2Br-\mu-F-BrF_2][SbF_6]$ ; en cambio, el catión  $[Br_3F_8]^+$  presenta un compuesto puente asimétrico.

### 5.3. Pseudohalógenos

Los pseudohalógenos, término acuñado por Birckenbach y Kellermann en 1925, son un grupo de especies químicas univalentes que pueden ser lineales o planos que forman aniones, hidrácidos, dímeros neutros consigo mismos y compuestos interhalogenados, y que, además, tienen algunas propiedades físicas y químicas semejantes a los halógenos. Por ejemplo, los dipseudohalógenos poseen reactividad algunas veces parecida a los dihalógenos: se adicionan a alquenos, reaccionan con iones plata y los pseudohalogenuros se oxidan para dar dipseudohalógenos:



Se debe tener mucho cuidado al comparar la reactividad de los pseudohalogenuros que muchas veces difieren si los comparamos con los halógenos. Por ejemplo, el HCl es un ácido fuerte; mientras que el HCN es débil, y en el caso de las azidas ( $\text{N}_3^-$ ), dos de ellas no dan lugar a la especie  $\text{N}_6^-$ .

En términos generales, estos compuestos son volátiles, forman sales metálicas, su enlace puede ser tipo iónico o covalente y existen en forma ácida. En la tabla 11 se mencionan algunos pseudohalógenos más conocidos.

TABLA 11. Pseudohalógenos.

Pseudohalógeno	Pseudohalógeno	Ácido
$\text{CN}^-$ cianuro	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ cianógeno o dicianogeno	$\text{HC}\equiv\text{N}$ cianuro de hidrógeno
$\text{SCN}^-$ tiocianato	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ tiocianógeno o ditiocianogeno	$\text{HSCN}$ tiocianato de hidrógeno o ácido tiociánico
$\text{SeCN}^-$ selenocianato	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{Se}-\text{Se}-\text{C}\equiv\text{N}$ selenocianógeno	$\text{HSeCN}$ ácido selenociánico
$\text{OCN}^-$ oxicianato o cianato $\text{NCO}^-$ isocianato		$\text{HO}\text{CN}$ ácido ciánico $\text{HNCO}$ ácido isociánico
$\text{CNO}^-$ fulminato		$\text{HCNO}$ ácido fulmínico $\text{CNOH}$ ácido isofulmínico
$\text{NNN}^-$ azida		$\text{HNNN}$ ácido hidrazoico

Fuente: elaboración propia.

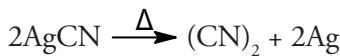
Es de notar que el tiocianato de hidrógeno existe con su tautómero isotiocianato de hidrógeno:



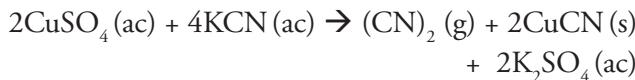
Todavía no se ha obtenido el pseudohalógeno, diazida,  $(\text{N}_3)_2$ ; pero se han hecho estudios teóricos *ab initio*. Los que sí se conocen son los fulminatos  $\text{CNO}^-$  como el de plata, mercurio, entre otros metales. En 2007, casi 300 años después de la síntesis de  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , el grupo de Thomas Klapötke, en Alemania, determinó

la estructura de este compuesto. Los cristales son ortorrómbicos y la estructura molecular es lineal del tipo O=N=C—Hg—C=N—O.

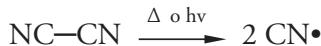
El dicianógeno N≡C—C≡N, comúnmente denominado «cianógeno», fue preparado en 1815 por J. Gay-Lussac, calentando AgCN o Hg(CN)<sub>2</sub> a 400 °C al vacío.



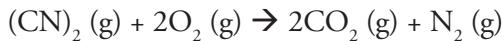
También se obtiene por reacción a 50 °C de una solución de cianuro de potasio y sulfato de cobre.



El dicianógeno sufre reacciones fotoquímicas y térmicas en fase gas, y los radicales resultantes CN son isolobales a los átomos de cloro; por ello, la reactividad es parecida a la de los halógenos:



El dicianógeno, a diferencia de los halógenos, lleva a cabo una reacción muy exotérmica con el oxígeno del aire, en la que se produce un color violeta:



Asimismo, reacciona con el agua sufriendo hidrólisis y se producen muchos compuestos como urea, formiato de amonio, oxamida y oxalato de amonio. En medio alcalino se obtienen cianuros y cianatos:



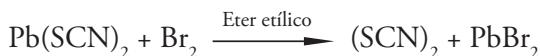
El cianuro de hidrógeno (HCN), descubierto por Carl Wilhelm Scheele, es un líquido muy volátil, incoloro y sumamente tóxico. Cuando se burbujea en agua, forma la solución llamada «ácido cianhídrico» o antiguamente llamada «ácido prúsico». Este compuesto está presente en las almendras amargas y en otros frutos y plantas, como la yuca, donde el glucósido linamarina por hidrólisis libera cianuro; además, es producido por la quema de biomasa.

Existen especies un tanto más exóticas como el paracianógeno compuesto por C y N, sólido marrón oscuro insoluble en agua y alcohol, que fue descubierto por Gay-Lussac en 1816, cuya estructura completa aún no está elucidada, mas se sabe que es un polímero que contiene al carbono hibridizado en  $\text{sp}^2$  y el nitrógeno está en unidades  $-\text{C}=\text{N}-$  y grupos nitrilo. En el laboratorio se obtiene paracianógeno mediante tres métodos: la pirólisis del cianuro de plata, la fotólisis del cianógeno y la pulverización de un electrodo de carbono en un plasma de nitrógeno. Por calentamiento a 800 °C de paracianógeno se obtiene dicianógeno.

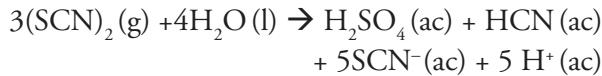
Existen otros pseudohalógenos derivados del dicianógeno, como el tiocianógeno que se prepara por reacción de tiocianato plata con dibromo o diyodo en éter:



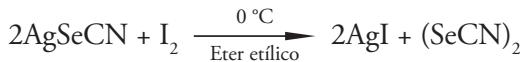
También se obtiene a partir de plomo(II) con dibromo en éter:



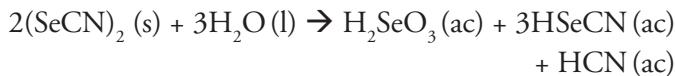
El compuesto  $(\text{SCN})_2$  reacciona con el agua:



El diselenocianógeno puede ser preparado al mezclar diyodo con exceso de selenocianato de plata:



La reacción con agua del diselenocianógeno forma una serie de ácidos:



Existe además alguna especie metálica como  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ , que puede ser considerado pseudohalógeno, ya que forma compuestos del tipo  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ,  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{ICo}(\text{CO})_4]$  y  $\text{Ag}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , y se adiciona a alquenos.

## CAPÍTULO VI

# Compuestos de halógenos con hidrógeno

Todos los halógenos forman compuestos con el hidrógeno, incluso en el caso del nuevo halógeno Ts se ha descrito teóricamente la existencia de TsH, en donde Ts cedería electrones al hidrógeno; por ello, es considerado un monohidruro, contrariamente a lo que sucede con los demás halógenos. Por tanto, algunos los llaman «haluros de hidrógeno», y otros, «hidruros de halógeno»; esto depende de la diferencia de electronegatividad entre los elementos.

Por los valores de la entalpía de formación y la energía de dissociación mostrados en la tabla 12, se observa que la estabilidad disminuye desde HF hacia HI; ello debido a que el incremento de tamaño incompatibiliza el solapamiento efectivo entre los orbitales 1s de hidrógeno y np del halógeno.

TABLA 12. Propiedades de los compuestos HX (g).

Parámetro	HF	HCl	HBr	HI	HAt
Entalpía estándar de formación (kJ/mol)	-273,30	-92,31	-36,29	26,50	ND
P eb/ °C	20	-85	-66,38	-35,55	-3
P f / °C	-83,36	-114,17	-86,80	-50,76	ND
Longitud de enlace A	0,917	1,274	1,414	1,609	1,72

Fuente: adaptado de Haynes (2014).

El punto de ebullición de HF es mucho mayor que el esperado por la formación de enlaces de hidrógeno más fuertes que en el caso de los otros halógenos.

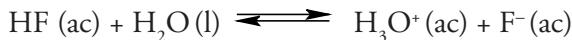
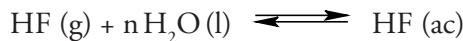
Los hidruros de cloro, bromo y yodo son gases covalentes, incoloros y de olor penetrante. Se disuelven en disolventes no ionizantes como tolueno o  $\text{CHCl}_3$ , conservando su carácter covalente; no conducen la electricidad ni afectan al papel de tornasol azul.

Cuando están en forma gaseosa, los  $\text{HX}$  se nombran «haluros de hidrógeno». Cuando estos se disuelven en agua, se denominan «hidrácidos», debido a que ese medio presenta propiedades ácidas. Por ejemplo,  $\text{HCl}$  gas se denomina «cloruro de hidrógeno»; pero cuando está en solución acuosa se escribe  $\text{HCl}(\text{ac})$  o  $\text{HCl}(\text{aq})$  y recibe el nombre de «ácido clorhídrico».

## 6.1. Ácido fluorhídrico

$\text{HF}$  a condiciones normales es un gas incoloro, miscible en agua, entre  $-83,1$  y  $19,5$  °C se encuentra en estado líquido. Tanto como gas y líquido es corrosivo. La densidad de  $\text{HF}$  líquido a  $19,5$  °C es  $0,99$  g/mL y gas a  $25$  °C es  $1,15$  g/L.

El fluoruro de hidrógeno, al disolverse en agua, forma el ácido fluorhídrico:



$$K = 6,7 \times 10^{-4} \text{ (25 °C)}$$

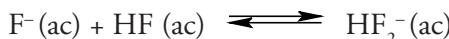
Se estima el valor de  $\text{pK}_a$  del  $\text{HF}(\text{ac})$  en  $3,2$ . Es un ácido débil a diferencia de sus análogos  $\text{HX}(\text{ac})$  y la explicación de ello ha sido atribuida a la mayor fuerza del enlace  $\text{H—F}$  comparada con los otros enlaces  $\text{HX}$  (ver tabla 7), a la formación de hipotéticos dímeros como  $\text{H}_2\text{F}_2$ , al equilibrio entre moléculas iónicas y neutras de  $\text{HF}$ ; no obstante, estas explicaciones no tienen un sustento experimental. Pese a ello, estudios recientes permiten arrojar mayor luz de por qué

el HF es un ácido débil. Cuando el HF interactúa con el agua, existen compuestos intermediarios involucrados en el mecanismo de su disociación que son relevantes para explicar por qué este es un ácido débil. Se ha encontrado que, a temperaturas criogénicas, las mezclas binarias de HF y H<sub>2</sub>O en varias composiciones favorecen la formación de especies pares iónicas intermediarias del tipo F<sup>-</sup>•H<sup>+</sup>•OH<sub>2</sub>, como se muestra en la reacción de disociación:



Otras investigaciones que trabajaron con mezclas de HF y H<sub>2</sub>O en concentraciones molares entre 0,2; 0,5 y 0,8 han postulado la existencia de especies no ionizadas como H<sub>2</sub>O•HF, especies que comparten un protón del tipo F<sup>δ-</sup>...H<sup>δ+</sup>...OH<sub>2</sub> y especies par iónicas contactadas como F<sup>-</sup>•H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

HF en soluciones más concentradas, a diferencia de los otros ácidos, se disocia más porque existe un segundo paso de equilibrio importante a altas concentraciones de HF:



$$K = 3,86 \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

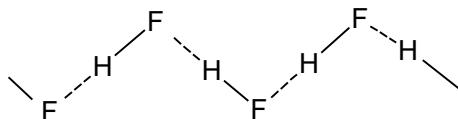
De hecho, los estudios computaciones teóricos de una mezcla de 98% de HF y 2% de H<sub>2</sub>O indican la presencia del siguiente equilibrio de disociación:



El ion difluoruro de hidrógeno es muy estable. Además, la interacción de fluoruros con HF da una serie de polifluoruros de hidrógeno del tipo [H<sub>n</sub>F<sub>n+1</sub>]<sup>-</sup>. Tanto el anión más simple, difluoruro de hidrógeno, como los otros más complicados forman compuestos con metales. Un ejemplo de ellos es Ba(H<sub>3</sub>F<sub>4</sub>). El HF sólido tiene

una estructura en cadenas zigzag como se ilustra en la figura 38, de manera similar ocurre en los estados líquido y gaseoso.

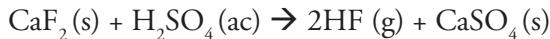
FIGURA 38. Estructura en zigzag de HF sólido.



Fuente: elaboración propia.

La estructura en zigzag se debe a la formación del enlace de hidrógeno; por ello, se tienen dos distancias de enlace HF: 92 pm para el enlace covalente y 157 pm para el enlace de hidrógeno. El ángulo HFH es de 120°. En el caso de los otros haluros de hidrógeno (HCl, H, Br y HI), este enlace de hidrógeno es muy débil y no se observan las estructuras en zigzag similares a las del HF.

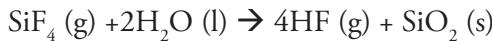
HF se produce calentando fluoruro de calcio con ácido sulfúrico concentrado:



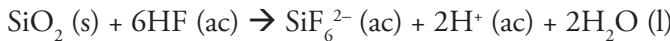
Otra forma industrial para obtener HF es como un subproducto en la industria de los fertilizantes, donde se genera el ácido hexafluorosilícico, el cual se degrada térmicamente:



El tetrafluoruro de silicio formado se hidroliza para dar también HF:

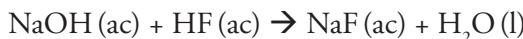


El HF es una de las pocas sustancias que ataca al vidrio y al concreto; por consiguiente, se guarda en botellas de plástico. La reacción global que ocurre en contacto con el vidrio básicamente es la siguiente:



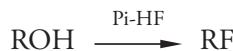
Esta propiedad se aprovecha para el grabado del vidrio, en donde, con cera, se protege una parte del vidrio.

HF se emplea como materia prima para preparar compuestos inorgánicos fluorados:



En el caso del fluoruro de potasio, se observa una solvatación progresiva:  $\text{KF} \bullet \text{HF}$ ,  $\text{KF} \bullet 2\text{HF}$ ,  $\text{KF} \bullet 3\text{HF}$  y  $\text{KF} \bullet 4\text{HF}$ . El fluoruro de sodio que se usa para fluorar el agua y las pastas dentales —también se emplean  $\text{SnF}_2$  o  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ — ayuda a la formación de la fluorapatita, la cual es más resistente que la hidroxiapatita presente en el esmalte dental.

La baja nucleofilicidad del fluoruro en HF lo hace inapropiado como agente fluorinante en sustancias orgánicas; pero se usa en combinación con aminas, como el reactivo de Olah (HF-piridina), usado, por ejemplo, en la conversión de alcoholes en fluoruros de alquilo:

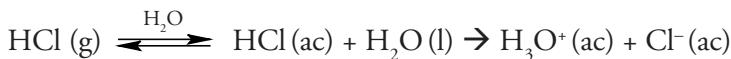


El HF (ac), si bien es un ácido débil, es muy corrosivo; de hecho, en contacto con la piel produce una severa necrosis y causa una toxicidad local. El fluoruro se une a los iones de calcio y magnesio de los tejidos e interfiere con el metabolismo celular, lo que induce la muerte celular y la necrosis. Además, es muy lipofílico y rápidamente penetra muy profundo en el tejido.

## 6.2. Ácido clorhídrico

HCl es un gas incoloro con olor irritante que condensa a  $-114,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En estado líquido mantiene una densidad de  $1,045\text{ g/mL}$  y gas,  $1,639\text{ g/L}$ . Es extraordinariamente soluble en agua, en un litro de agua se pueden disolver hasta 507 litros de HCl a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La solución acuosa de HCl se denomina ácido clorhídrico y, según Trummel (2016), tiene un  $\text{pK}_a = 5,9 \pm 0,4$ . Una solución saturada de ácido clorhídrico contiene 42,7 % en masa de HCl (g). La solución concentrada de ácido clorhídrico que se adquiere en los laboratorios tiene 38 % en masa de HCl.

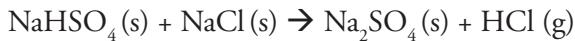
HCl es un ácido fuerte y se ioniza casi completamente en agua, según la reacción:



Un método para producir HCl en el laboratorio y en la industria es la reacción del cloruro de sodio con ácido sulfúrico; en el primer paso se forma hidrógeno sulfato de sodio:

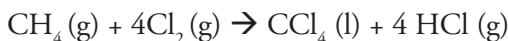


Luego, la mezcla se calienta a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se obtiene más HCl:



Finalmente, el gas se disuelve en agua para formar el ácido clorhídrico.

También se puede preparar HCl por reacción directa del  $\text{H}_2$  con el  $\text{Cl}_2$  (es un método industrial), aunque, en la actualidad, la mayor cantidad de HCl se obtiene como subproducto de otras reacciones industriales, como la cloración de metano:



La industria química consume miles de toneladas de ácido clorhídrico. Se usa para la eliminación de óxido de las superficies de acero, la galvanización de metales, la purificación de la glucosa y el jarabe de maíz, el tratamiento en los pozos petroleros, la refinación del jabón, el tratamiento de gases, la fabricación de compuestos clorados como PVC, el curtido del cuero, la fotografía, los textiles, etc. En las ferreterías se vende HCl impuro, el cual lleva el nombre comercial de ácido muriático y se caracteriza por el color amarillo debido a las impurezas de hierro.

HCl es esencial para la digestión. En el estómago, el jugo gástrico contiene ácido clorhídrico (las células parietales segregan por separado iones  $H^+$  y  $Cl^-$ ), por lo cual este jugo tiene un pH bajo y es capaz de matar algunos microorganismos patógenos y de desnaturizar algunas proteínas. Además, la generación de HCl es necesaria para la secreción y activación de la enzima proteolítica pepsina. Cuando se segregá mucho o poco HCl, se sufren varios problemas digestivos.

Inhalar HCl provoca tos, asfixia e irritación a las vías respiratorias, y la exposición crónica produce bronquitis. El ácido clorhídrico causa quemaduras a la piel y, en contacto con los ojos, irritación, conjuntivitis y daño a la córnea.

### 6.3. Ácidos bromhídrico y yodhídrico

El HBr es un gas incoloro con densidad 3,55 g/L a 25 °C y solidifica a  $-86,8$  °C; es soluble en agua: en un litro de agua a 0 °C es posible disolver 612 litros de HBr. Por otro lado, HI es un gas incoloro, su densidad es 6,613 g/L y solidifica a  $-50,6$  °C; es muy soluble en agua: en un litro de agua se puede disolver 423 litros de HI.

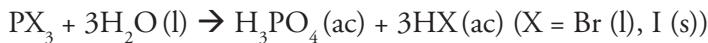
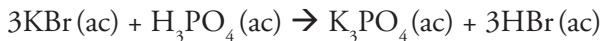
Ambos compuestos, HBr y HI, reaccionan con el agua y brindan soluciones fuertemente ácidas. De acuerdo con Trummel (2016), los valores de  $pK_a$  son  $-8,8 \pm 0,8$  y  $-9,5 \pm 1,0$ , respectivamente. Por cálculos teóricos, en la teoría de densidad funcional se ha encontrado que, en solución acuosa, el ácido brómico forma clústeres del tipo

$\text{HBr}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-4$ ), y que el HBr no se disocia antes de formar estos clústeres con tres o preferentemente cuatro moléculas de agua. El bromuro y yoduro de hidrógeno se sintetizan por reacción directa de los elementos con  $\text{H}_2$ :



En ambos casos se emplea el catalizador de platino; no obstante, la reacción para el bromo procede entre 200 a 300 °C, mientras que para el yodo es necesario llegar a los 500 °C. Es posible también obtener HI por reacción de  $\text{H}_2$  y  $\text{I}_2$  a temperatura ambiente, pero a altas presiones 0,2 GPa.

En el laboratorio se consiguen estos ácidos a partir de sus sales con ácido fosfórico, por reacción de haluros de fósforo con agua y por reacción de diyodo con sulfuro de hidrógeno:



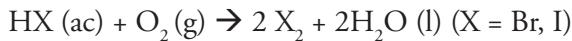
Estos ácidos reaccionan con ácido sulfúrico para dar los dihalógenos respectivos:



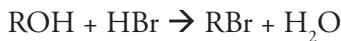
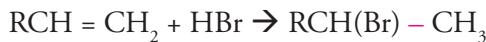
Estas dos últimas reacciones no ocurren con el HCl ni con el HF, debido a que no son los agentes reductores suficientemente fuertes; mas si HBr reduce el azufre del sulfato a dióxido de azufre, HI (que es el más reductor de esta serie) lo reduce a sulfuro de hidrógeno.

El HCl sí reacciona con el permanganato de potasio que es mejor oxidante que el ácido sulfúrico, mostrado en el apartado 3.4.2.

A diferencia de HCl(ac) que es estable al aire, tanto HBr(ac) como HI(ac) son inestables y se oscurecen debido a la formación del halógeno libre.



HBr se emplea en la industria química para producir Br<sub>2</sub>, bromuros de sodio, calcio y zinc, en la fabricación de retardantes de flama, en las reacciones orgánicas de hidrobrominación de alquenos y alquinos, en la síntesis de bromuros de alquilo, entre otras aplicaciones.



Se ha observado que el HBr causa irritación en la nariz y garganta en cantidades pequeñas como 3 a 4 ppm, es corrosivo a la piel y puede causar quemaduras graves. Cuando se ingiere, provoca quemaduras en la boca y el estómago. Existen pocos reportes de toxicidad de HI, pero se sabe que su inhalación causa irritación a las vías respiratorias; cerca de 35 ppm producen irritación a la garganta, y en cantidades mayores causan edema pulmonar.



## CAPÍTULO VII

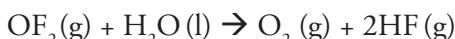
# Compuestos oxigenados de los halógenos

### 7.1. Óxidos

Muchos de los óxidos con halógenos son inestables y tienden a detonar por un *shock* o exposición a la luz; algunos son mostrados en la tabla 13. FOF es el más estable de estos compuestos binarios y se prepara burbujeando diflúor sobre una solución diluida de hidróxido de sodio acuoso:



El difluoruro de oxígeno fue obtenido en 1927 por Lebeau y Damiens por reacción de diflúor y dioxígeno. Posteriormente, ellos en 1929 lo sintetizaron mediante reacción de diflúor en hidróxido de sodio acuoso. Es un gas incoloro y venenoso, y a  $-145^{\circ}\text{C}$  se condensa y se obtiene un líquido amarillo. Presenta una estructura angular y es un oxidante fuerte, aunque no reacciona rápidamente, ya que debe ser activado mediante una descarga eléctrica. Es estable a condiciones ambientales y no reacciona con el vidrio. En presencia de humedad y de una chispa, el difluoruro de oxígeno reacciona explosivamente (se liberan 74,4 kcal) y se produce oxígeno y fluoruro de hidrógeno:



Los compuestos  $\text{O}_2\text{F}_2$  y  $\text{O}_4\text{F}_2$ , mostrados en la tabla 13, se preparan mezclando oxígeno y diflúor con una descarga eléctrica. El compuesto  $\text{O}_2\text{F}_2$ , obtenido por Russ y Menzel en 1933, es de color naranja, se descompone térmicamente para dar  $\text{F}_2$  y  $\text{O}_2$  y es un

fuerte agente oxidante y fluorinante. Su estructura es parecida a la del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero con una menor longitud de enlace O—O. El compuesto  $\text{O}_4\text{F}_2$ , aislado por Grosse, Kirshenbaum y Streng en 1960 a 77 K, es un sólido rojo-café y se descompone térmicamente. Sobre su estructura, usando Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), se postula que es un dímero de OOF; mientras que en un estudio de la técnica Raman se propone la estructura mostrada en la figura 39.

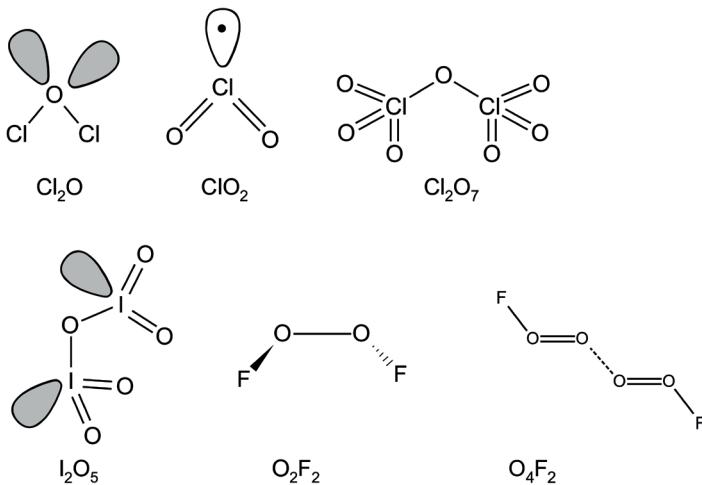
TABLA 13. Óxidos de los halógenos.

Con F	Con Cl	Con Br	Con I
$\text{OF}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{Br}_2\text{O}$	
$\text{O}_2\text{F}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_2$	$\text{BrOBrO}$	
		$\text{BrBrO}_2$	
$\text{O}_3\text{F}_2^*$	$\text{Cl}_2\text{O}_3$	$\text{Br}_2\text{O}_3$	
	$\text{Cl}_2\text{O}_4$	$\text{Br}_2\text{O}_4$	$\text{I}_2\text{O}_4$
		$\text{Br}_2\text{O}_5$	$\text{I}_2\text{O}_5$
$\text{O}_4\text{F}_2$			
	$\text{Cl}_2\text{O}_6$		$\text{I}_2\text{O}_6$
	$\text{Cl}_2\text{O}_7$		
	$\text{ClO}_2$	$\text{BrO}_2$	
			$\text{IOIO}_3$
			$\text{I}(\text{IO}_3)_3$
		$\text{Br}_3\text{O}_8$	
		$\text{BrO}_3$	

Nota. \*Es en realidad una mezcla de  $\text{O}_2\text{F}_2$  y  $\text{O}_4\text{F}_2$ .

Fuente: elaboración propia.

FIGURA 39. Estructura de algunos oxohalogenuros.

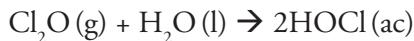


Fuente: elaboración propia.

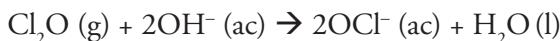
La sustancia  $\text{ClOCl}$ , a condiciones normales, es un gas rojo amarillento, y a 2 °C es un líquido. Es extraordinariamente inestable y explota con *shock* y con el impacto. Se prepara al pasar dicloro en aire seco sobre  $\text{HgO}$  y se condensa con nitrógeno líquido:



El  $\text{Cl}_2\text{O}$  es muy reactivo con el agua, con la cual produce ácido hipocloroso:



En medio básico se obtienen hipocloritos:



El dióxido de cloro,  $\text{ClO}_2$ , tiene gran importancia industrial y es el más conocido de los óxidos de cloro. A condiciones normales, es un gas que, de acuerdo con la pureza, varía de verde amarillo a rojo amarillo. Este gas es irritante; su olor puede ser percibido entre 14 y 17 ppm, a 45 ppm es peligroso. Un recinto que contiene más de 10 % de  $\text{ClO}_2$  puede ser dañado por la reacción explosiva de este óxido.

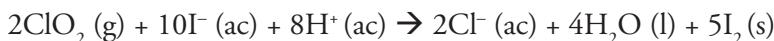
$\text{ClO}_2$  se prepara en forma pura por reacción de clorato de plata con dicloro:



La densidad de carga negativa de  $\text{ClO}_2$  está repartida entre los tres átomos de manera que no se dimeriza. A  $-78^\circ\text{C}$  forma un clatrato  $\text{ClO}_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$ , y en medio alcalino se desproporciona:



El óxido  $\text{ClO}_2$  es un oxidante fuerte y reacciona con yoduros:



$\text{ClO}_2$  reacciona con metales (Zn, Cd, Mg, Ni, Al) en medio acuoso para formar cloritos metálicos:

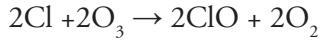
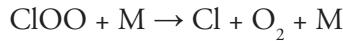


El dióxido de cloro se usa en la producción de  $\text{NaClO}_2$  utilizado en el blanqueo y en el tratamiento de aguas (destruye principalmente fenoles y es germicida).

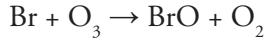
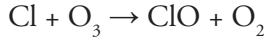
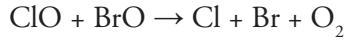
$\text{ClO}$  y su dímero  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  son especies oxidadas de cloro que tienen un rol importante en la destrucción de la capa de ozono. Se ha encontrado que el compuesto  $\text{ClOOCl}$  es un intermediario clave en las reacciones de descomposición del ozono:



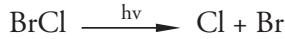
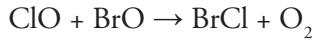
M = un chaperón que colisiona ( $\text{N}_2$  o  $\text{O}_2$ )



Asimismo, se ha encontrado que  $\text{BrO}$  y el átomo de Br también llevan a cabo reacciones en las que destruyen el ozono.



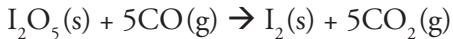
La obtención de Cl y Br también podría llevarse a cabo por las siguientes reacciones:



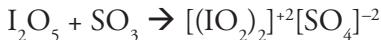
Los óxidos de bromo y yodo tienen poco interés en la industria, pero uno de los óxidos de yodo es útil:  $\text{I}_2\text{O}_5$ , el cual se forma por deshidratación del ácido yódico a 200 °C bajo corriente de aire seco:



$\text{I}_2\text{O}_5$  es un sólido blanco, estable y un agente altamente oxidante. El compuesto reacciona con gases reductores como CO y se usa en química analítica para cuantificar CO.



También el óxido de yodo reacciona con trióxido de azufre para formar cationes  $[\text{IO}_2]^+$ :



## 7.2. Oxoácidos

Los oxoácidos de los halógenos son compuestos importantes, dos de los más conocidos corresponden a los ácidos hipocloroso y perclórico. Los más simples son del tipo HOX; no obstante, a medida que se incorporan más átomos de oxígeno, se obtienen cada vez más oxoácidos.

Es muy común encontrar en los libros de texto de colegio algunos compuestos oxoácidos de flúor que no existen, como  $\text{HFO}_3$  o  $\text{HFO}_4$ , entre otros. El único oxoácido conocido de flúor es  $\text{HOF}$ , que no es estable a condiciones ambientales, solo a bajas temperaturas.

Antes de continuar con las propiedades de los oxoácidos del grupo 17, llamará la atención escribir estos ácidos como  $\text{HOClO}_n$  ( $n = 0-3$ ), en vez de  $\text{HClO}_m$  ( $m = 1-4$ ). Esto se ha hecho por razones didácticas: para resaltar que en todas estas especies existe un enlace H—O—Cl.

En la tabla 14 se muestran los oxoácidos más importantes. Algunos de ellos no existen en forma pura, unos solo son estables en medio acuoso y otros solo existen en forma sólida, líquida o gaseosa.

TABLA 14. Fórmulas, nombres y estabilidad de los oxoácidos.

F	Cl	Br	I
<p>HOF</p> <p>Ác. Hipofluoroso</p> <p>Solo estable como gas y sólido a baja temperatura.</p> <p>Oxidante fuerte.</p> <p>Termodinámicamente inestable en agua.</p>	<p>HOCl</p> <p>Ac. Hipocloroso</p> <p>Observado espectroscópicamente en fase gas. Inestable, ácido débil (<math>pK_a</math> 7,40), existe en soluciones acuosas muy diluidas.</p>	<p>HOBr</p> <p>Ac. Hipobromoso</p> <p>Observado espectroscópicamente en fase gas. Inestable, ácido débil (<math>pK_a</math> 8,55), existe en soluciones acuosas muy diluidas por muy poco tiempo.</p>	<p>HOI</p> <p>Ac. Hipoyodoso</p> <p>Inestable, ácido débil (<math>pK_a</math> 10,5), existe en soluciones acuosas muy diluidas por muy poco tiempo.</p>
.	<p>HOClO</p> <p>Ac. Cloroso</p> <p>Desproporciona rápidamente.</p> <p>Inestable, no ha sido aislado, solo existe en solución acuosa.</p> <p>Ácido débil (<math>pK_a</math> 1,94) y oxidante fuerte más en medio ácido que en básico.</p>	<p>HOBrO</p> <p>Ac. Bromoso</p> <p>Desproporciona rápidamente.</p> <p>Muy inestable.</p>	<p>HOIO</p> <p>Ac. Yodoso</p> <p>Desproporciona rápidamente.</p> <p>Muy inestable.</p>
	<p>HOClO<sub>2</sub></p> <p>Ac. Clórico</p> <p>Inestable, no ha sido aislado, solo existe en solución acuosa, ácido fuerte (<math>pK_a</math> -2,7) y fuerte agente oxidante.</p>	<p>HOBrO<sub>2</sub></p> <p>Ac. Brómico</p> <p>Inestable, estable solo en disolución acuosa diluida durante un corto tiempo, ácido fuerte (<math>pK_a \approx -2</math>) y fuerte agente oxidante.</p>	<p>HOIO<sub>2</sub></p> <p>Ac. Yódico</p> <p>Observado espectroscópicamente en fase gas.</p> <p>Aislado en forma de cristales.</p> <p>En solución acuosa es ácido moderadamente fuerte (<math>pK_a</math> 0,78) y fuerte agente oxidante.</p> <p><math>HI_3O_8</math></p> <p>Ac. Piroyodico o ácido yódico anhídrico, en realidad es <math>HIO_3 \cdot I_2O_5</math> aislado en forma cristalina.</p>

	$\text{HOClO}_3$ Ac. Perclórico Aislado como gas, sólido y líquido incoloro. Se descompone lentamente en solución acuosa, ácido muy fuerte ( $\text{pK}_a$ entre -14,01 y -15,23), es considerado un superácido $\text{H}_0 \approx 13,0$ y agente oxidante fuerte, A mayor concentración y temperatura aumenta su acción oxidante. Anhidro es muy fuerte agente oxidante. Forma mezclas explosivas.	$\text{HOBrO}_3$ Ac. Perbrómico Observado espectroscópicamente en fase gas. Estable solo en disolución acuosa en concentraciones menores a 6 M, se descompone a mayores concentraciones, es ácido fuerte ( $\text{pK}_a \approx -10$ ) y fuerte agente oxidante.	$\text{HOIO}_3$ Ac. Metaperyódico Observado espectroscópicamente en fase gas. Obtenido como cristales incoloros.
			$(\text{HO})_5\text{IO}$ Ac. Ortoperyódico Aislado en forma de cristales. Estable en solución acuosa por corto tiempo, es ácido débil: $\text{pK}_1 0,98 \pm 0,18$ , $\text{pK}_2 7,42 \pm 0,03$ , $\text{pK}_3 10,99 \pm 0,02$ En solución acuosa está en equilibrio con las especies $\text{H}_3\text{IO}_5$ , $\text{HIO}_4$ , y polímeros. Fuerte agente oxidante.

Fuente: adaptado de Haynes (2014-2015), Downs (1975), Wiberg (2001) y Valkai (2017).

Por ejemplo, el ácido cloroso ( $\text{HOClO}$ ) puro es inestable (es el menos estable de los oxoácidos de cloro) y se desproporciona; solo es estable en agua por muy corto tiempo. Es un fuerte agente oxidante, capaz de penetrar las paredes celulares bacterianas y de

casuarles daño mortal. Su sal de sodio es estable y posee aplicaciones industriales como la producción de dióxido de cloro.

La fuerza de los oxoácidos de los halógenos es variable, tal como se aprecia en la tabla 15, en donde, en el caso de los oxoácidos del cloro, el más débil es el ácido hipocloroso, y el más fuerte, el ácido perclórico.

TABLA 15. Valores de  $pK_a$  de los oxoácidos del cloro.

Ácido	$pK_a$	Observaciones del ácido	Anión correspondiente
HOCl	7,40 <sup>1</sup>	oxidante fuerte y ácido débil	ClO <sup>-</sup>
HOClO	1,94 <sup>1</sup>	oxidante fuerte	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
HOClO <sub>2</sub>	-2,7 <sup>2</sup>	oxidante fuerte	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HOClO <sub>3</sub>	-15,2 <sup>3</sup>	oxidante fuerte y ácido fuerte	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

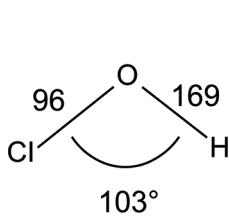
Fuente: adaptado de (1) Haynes (2014), (2) Holleman y Wiberg (1995), y (3) Trummel *et al.* (2016).

Se puede observar, según los valores de la tabla 15, que la fuerza de esos ácidos varía sistemáticamente con el número de átomos de oxígeno que solo están unidos al cloro (esto excluye al oxígeno del OH). Se visualiza que, a mayor número de átomos de oxígeno, más ácido es el compuesto. En el caso de HOClO<sub>3</sub>, este tiene tres átomos de oxígeno unidos al cloro que lo empobrecen electrónicamente, y ejercen un fuerte efecto inductivo en la polaridad del enlace O—H que logra debilitarlo. Por ello, será favorable que se rompa el enlace O—H y se forme el perclorato. Además, el anión perclorato se estabiliza por la gran delocalización de la carga negativa sobre cuatro átomos de oxígeno. A menor número de átomos de oxígeno que rodeen al cloro, menor será el efecto inductivo

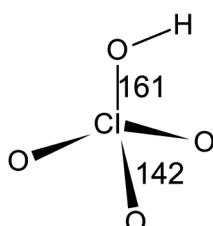
que se ejerza para debilitar el enlace O—H y menor será la estabilización de la carga negativa de la base conjugada; ambos efectos contribuyen a que la especie sea menos ácida.

Se ha podido determinar datos estructurales de algunos oxoácidos mostrados en la figura 40.

FIGURA 40. Estructuras de los oxoácidos HOCl y HOClO<sub>3</sub>.



a) HOCl (gas)



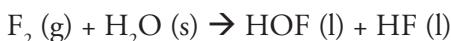
b) HOClO<sub>3</sub> (sólido)

Nota. Las longitudes de enlace están expresadas en pm.

Fuente: adaptado de Deely (1987), y Simon y Borrmann (1988), respectivamente.

### 7.2.1. Ácidos hipohalogenosos y sales hipohalogenitos

HOF es el único oxoácido de flúor conocido, a pesar de que se han hecho varios estudios teóricos sobre la existencia de especies HOFO, HOFO<sub>2</sub> y HOFO<sub>3</sub>. El ácido hipofluoroso se obtiene al fluorar hielo a bajas temperaturas (−40 °C):

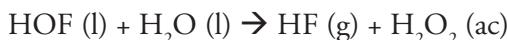


el compuesto funde a −117 °C y se descompone térmicamente a 25 °C a HF y a dioxígeno:



Al pasar  $F_2$  por una solución acuosa de acetonitrilo, se obtiene el complejo  $HOF \bullet MeCN$ , que se encuentra estable durante algunas horas, a diferencia del  $HOF$  que es inestable. Este complejo se usa como agente fluorinante y reactivo transferidor de oxígeno, con la particularidad única de que, en dicha especie, el oxígeno es electrofílico, debido a que está unido al flúor.

La reacción del ácido hipofluoroso con el agua forma peróxido de hidrógeno:



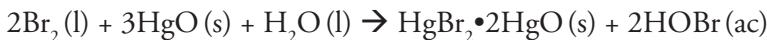
Se conocen compuestos enlazados covalentemente al  $OF$  como  $CF_3OF$ ,  $SF_5OH$ ,  $O_3ClOF$ ,  $FSO_2OF$ .

Los ácidos  $HOCl$  (ac),  $HOBr$  (ac) y  $HOI$  (ac) se preparan al pasar el dihalógeno a través del agua. Esta es una típica reacción de redox de desproporción o dismutación, donde una sustancia química —que tiene a un elemento en un estado de oxidación— produce otras especies con estados de oxidación más altos y más bajos que la especie de sustancia de partida.



En este caso, el estado de oxidación del dihalógeno es cero. Como productos de reacción, se obtienen  $HX$  y  $HOX$ , donde  $X$  tiene estado de oxidación  $-1$  y  $+1$ , respectivamente.

Se adiciona  $HgO$  para desplazar la reacción hacia la derecha, ya que se forma  $HgO \bullet HgX_2$ , lo que retira el haluro. Por ejemplo, para obtener  $HOBr$  (ac) se trata dibromo con óxido de mercurio(II) en medio acuoso:

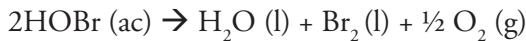
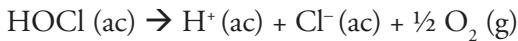


Estos ácidos hipohalogenosos no existen en forma pura, solo están presentes en solución acuosa hasta cierta concentración.

HOCl (ac) se concentra a  $-40^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar 4 % en peso; el HOBr (ac) alcanza el 7 %, y el HOI es totalmente inestable. Cuando se trata de concentrar más el HOCl (ac), se forma gas monóxido de dicloro:



Los ácidos hipohalogenos se descomponen por cambios de pH, presencia de  $\text{XO}^-$ , luz o catalizadores. Las reacciones de descomposición son las siguientes:



HOCl (ac) en medio ácido lleva a cabo una reacción adicional, puesto que se descompone ligeramente en lo siguiente:



En medio básico llega a descomponerse totalmente y resulta cloruro y clorato.

Es posible obtener HOCl en fase vapor por reacción de  $\text{Cl}_2\text{O}$  gaseoso con hielo a bajas temperaturas (entre  $-20$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ ), al usar nitrógeno líquido en una reacción de equilibrio:



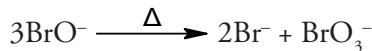
Los hipohalogenitos se forman al pasar el dihalógeno a través de las disoluciones básicas a baja temperatura:



En esta reacción, el hipohalogenito obtenido se debe separar del haluro y, en algunos casos, de los iones  $\text{XO}_3^-$ . Para obtener hipobromito de sodio, se logra la reacción entre el dibromo e hidróxido de sodio:



El calor causa la siguiente reacción de desproporción:

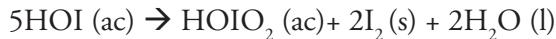


Por ello, la reacción para obtener el hipobromito de sodio se realiza a 0 °C, así se evita la reacción de desproporción.

Se puede obtener HIO por medio de la siguiente reacción:



Sin embargo, el ácido hipoyodoso se descompone inmediatamente a diyodo y ácido yódico:



El hipoclorito de sodio en solución es la más importante de las oxosales de cloro. Se emplea como desinfectante y agente blanqueador (por sus propiedades oxidantes). Se prepara en la electrólisis del NaCl (se permite que se mezclen los productos de la electrólisis) y, por reacción de dicloro, en una solución acuosa fría de hidróxido de sodio (15 al 20%):

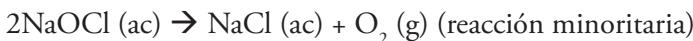


Durante muchos años, el hipoclorito de sodio comercial ofrecido a la industria era la solución acuosa, no una sólida; por ello, una versión comercial de hipoclorito sólido era la de calcio, que se prepara de una suspensión de hidróxido de calcio y dicloro:



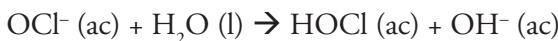
En 2013, una empresa japonesa sacó al mercado el hipoclorito de sodio pentahidratado  $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en forma de cristales con punto de fusión de 25 a 27 °C estable durante un año y a temperaturas menores a 7 °C; en la actualidad, muchas empresas lo producen y ofrecen comercialmente. Sin embargo, es de resaltar que la sal anhidra de hipoclorito de sodio se descompone violentamente.

El hipoclorito de sodio acuoso que se vende comercialmente es estable a niveles de pH mayores que 12, pero con el tiempo se descompone por diversos factores, como calentamiento, cambios de pH, presencia de metales pesados, entre otros, mediante dos reacciones:

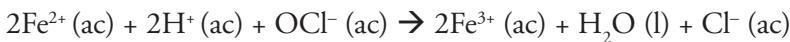
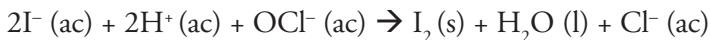


La solución de hipoclorito de sodio se utiliza para decolorar y blanquear la pulpa de madera y textiles, así como un oxidante en la síntesis orgánica. El hipoclorito de calcio y sodio se usan como desinfectantes.

Las soluciones acuosas de los hipohalogenitos dan reacción alcalina:

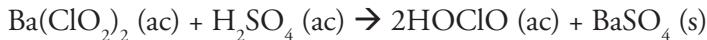


$\text{HOCl}$  y sus sales son oxidante fuertes; algunas de estas reacciones redox se muestran a continuación:

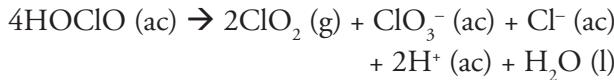


### 7.2.2. Ácidos halogenosos y sales halogenitos

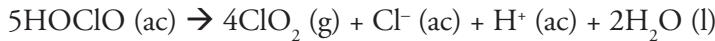
El ácido cloroso en solución acuosa se prepara por reacción de sales de bario y ácido sulfúrico:



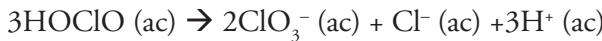
HOClO puro no se ha aislado, tan solo se conoce en solución acuosa, donde es sumamente inestable y se descompone en cloruro, dióxido de cloro, agua, entre otras especies. En medio ácido y en ausencia de iones cloruro, se descompone tal como se observa:



Pero en presencia de iones cloruro, se descompone en la siguiente reacción:

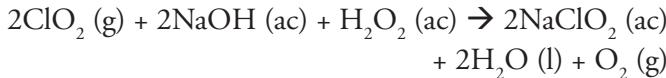


En altas concentraciones de HOClO, la reacción siguiente es importante:



El mecanismo de la reacción de desproporción, según Hong y Rapson (1968), involucra la presencia de los compuestos intermedios: HOCl, Cl—C1O<sub>2</sub> y C1<sub>2</sub>. No obstante, Horváth *et al.* (2003) identificaron los siguientes: HOCl, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, •ClO y •OH.

Los cloritos de los metales alcalinos son estables, pero los de los metales pesados son explosivos. De todos ellos, el clorito de sodio es el más conocido y de mayor importancia industrial, el cual se prepara pasando dióxido de cloro sobre una solución alcalina de peróxido de hidrógeno:

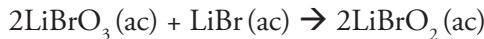


El  $\text{NaClO}_2$  se utiliza en el blanqueo de algodón, rayón, nílon, pulpa de papel, aceites, ceras, entre otros. Al ser muy soluble en agua, se emplea para desinfectar el agua después de descomponerse en dióxido de cloro. Otros usos que se pueden mencionar son enjuagues bucales, pastas de dientes, geles, y como agente oxidante en química orgánica.

El ácido bromoso ( $\text{HOBrO}$ ) que se forma se desproporciona rápidamente a compuestos de Br(I) y Br(V). De la misma manera, el ácido yodoso  $\text{HOIO}$  sufre una rápida reacción de desproporción:

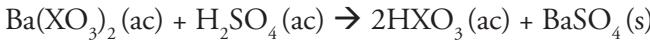


Los bromitos alcalino y alcalino téreos se pueden obtener por reducción de bromatos y bromuros metálicos por una reacción de comproporción:



### 7.2.3. Ácidos halogénicos y sales halogenatos

Los ácidos y sus sales son oxidantes fuertes en medio ácido, cuya fuerza oxidante es la siguiente:  $\text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$ . Los ácidos se preparan a partir de sus sales de bario, tratándolos con ácido sulfúrico:



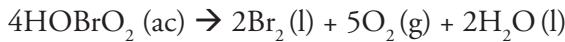
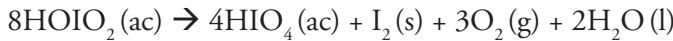
Los ácidos brómico y clórico no se pueden obtener en forma pura, sino en solución acuosa (hasta 40%). Si se evapora el agua, se descomponen. En cambio, el ácido yódico es más estable y se puede obtener como sólido puro.

El ácido brómico es un ácido fuerte ( $pK_a = 2$ ) y es considerado como un agente oxidante fuerte. Por ejemplo, oxida el peróxido de hidrógeno a dioxígeno y el azufre a ácido sulfúrico.

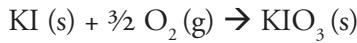
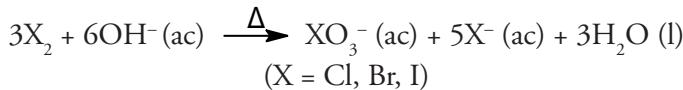
El ácido yódico cristalino se deshidrata por calentamiento térmico:



Los ácidos libres se descomponen en sus elementos:



Las sales halogenatos se preparan a partir de los halógenos o los haluros con oxidantes apropiados:

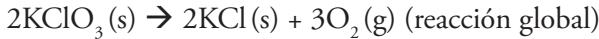
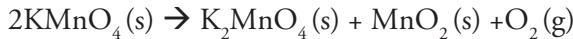


Los cloratos se descomponen al calentarse:

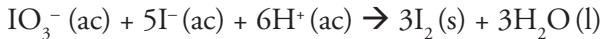


Al seguir calentando hasta  $370\text{ }^\circ\text{C}$ , el perclorato se dismuta a KCl y  $\text{O}_2$ . Si se adiciona un catalizador, la reacción procede más rápidamente:





La reacción de yodato con yoduro es una típica reacción de comproporción o conmutación, donde, en un proceso redox, un elemento pasa de tener dos estados de oxidación diferentes —que están como reactivos— a tener como producto de reacción a un solo compuesto, en el que ese elemento tiene un único estado de oxidación. En otras palabras, el elemento se oxida y reduce en una misma reacción:

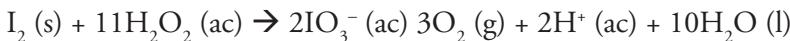
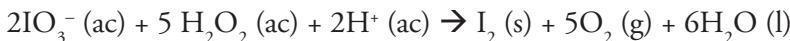


En este caso, el yodato tiene el yodo en estado de oxidación +5, y el yoduro, en -1, mientras que el único compuesto de yodo que aparece como producto tiene estado de oxidación 0.

En 1921, William C. Bray reportó la primera reacción oscilatoria donde se formaba y consumía diyodo en una reacción química que involucraba al yodato con peróxido de hidrógeno en medio acuoso ácido. El alumno de Bray, Herman A. Liebhafsky, realizó aportes importantes a esta reacción y, con el tiempo, esta se denominó «reacción de W. C. Bray y A. H. Liebhafsky». La reacción del proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno es la siguiente:

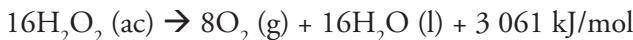


Se puede dividir en etapas, donde el sistema oscilante permite que se genere y luego se consuma el diyodo:



En la primera reacción, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  actúa como un agente reduc-  
tor, mientras que, en la segunda, este mismo compuesto actúa  
como un agente oxidante.

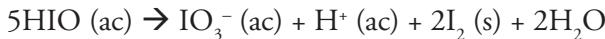
La reacción que proporciona energía al sistema oscilante es la  
siguiente:



El mecanismo de esta interesante reacción todavía no está claro, pero se presume 1) la existencia de radicales libres y 2) la presencia de  $\text{O}_2$  transportado a la solución desde la atmósfera; ambas juegan un rol importante. Asimismo, se ha postulado que el compuesto HIO formado por



es el que se oxida por el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Además, se cree que ocurre la reac-  
ción de desproporción de HIO:



#### 7.2.4. Ácidos perhalogénicos y sales perhalogenatos

El más conocido de este grupo es el ácido perclórico, que se prepara por medio de la siguiente reacción:

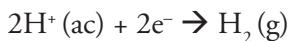


El ácido perclórico es un ácido muy fuerte. Cuando está puro es un líquido incoloro que explota de forma impredecible y se descom-  
pone en los elementos dicloro y dioxígeno.



Hay que tener mucho cuidado cuando se trabaje con  $\text{HClO}_4$ , ya que, al ser una especie fuertemente oxidante, reacciona violentamente en contacto con materia orgánica como madera o papel, y se produce fuego. Este reactivo se vende en solución acuosa concentrada al 70 % en peso.

El perclorato de potasio se prepara industrialmente por oxidación electrolítica:



El perclorato de potasio se usa en los fuegos artificiales, en las luces de bengala y en la obtención de perclorato de amonio, el cual se usa como propulsor sólido de cohetes (en cada lanzamiento del trasbordador espacial se consumían varios cientos de toneladas de perclorato de amonio):

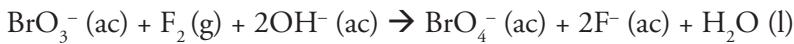
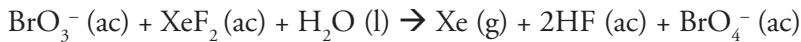


El perclorato de amonio se descompone si se calienta por arriba de 200 °C:



La obtención del ácido perbrómico y sus sales tuvo que esperar un buen tiempo (fue obtenido por E. Appelman en 1968), con respecto a los análogos de cloro y yodo, ya que se creía que era imposible sintetizarlos. La explicación que se daba correspondía a la supuesta inestabilidad del bromo al tener altos estados de oxidación, debido a las altas energías de promoción y a la debilidad de los enlaces 4d del bromo comparada con los 2p del oxígeno. En realidad, el paso del bromato al perbromato requiere un mayor potencial de oxidación (+1,74 V), en comparación con el clorato (+1,23 v) y

yodato (+1,64 V). En consecuencia, tan solo se necesita un agente oxidante sumamente fuerte para obtenerlo. Por eso con  $\text{XeF}_2$  o  $\text{F}_2$  es posible el paso de bromato a perbromato:



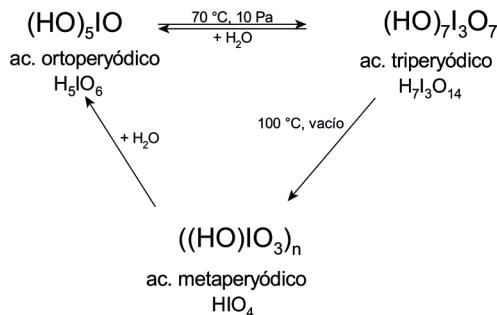
La reacción del bromato con diflúor en medio alcalino se usa en la industria química para producir ácido perbrómico que no se obtiene puro, puesto que no se puede eliminar el agua sin descomponerlo, sino con un máximo de 55 % en solución acuosa. En solución es estable por tiempo indefinido, ya que es un oxidante lento. Una solución 3M oxida fácilmente al acero inoxidable y hace explosión con el papel de China.

Se conocen muy pocas especies de bromo con estado de oxidación +7. Aparte del  $[\text{BrO}_4^-]$ , podemos citar a  $\text{BrO}_3\text{F}$ , sales de  $[\text{BrF}_6]^+$  y  $[\text{BrO}_3\text{F}_2]^-$ .

El perbromato es estable a temperatura ambiente, pero a 275 °C el perbromato de potasio se descompone en bromato de potasio. El perbromato de sodio es sumamente soluble en agua, mientras que el de potasio es menos soluble.

Se conoce un gran número de ácidos peryódicos y de peryodatos —mostrados en la tabla 14— que se transforman unos en otros por pérdida o ganancia de agua tal como se visualiza en la figura 41.

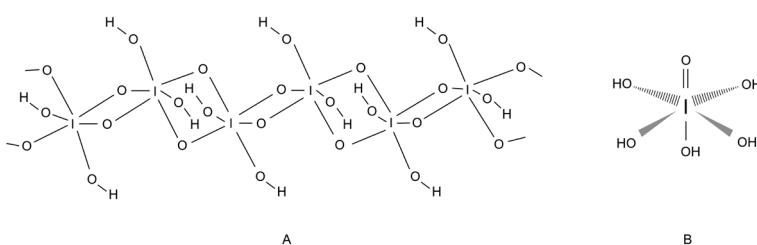
FIGURA 41. Cambios térmicos entre los ácidos peryódicos.



Fuente: adaptado de Wiberg (2001).

Asimismo, estos intercambios de agua dan lugar a condensaciones de diversas especies que, a partir del ácido ortoperyódico, como se muestra en la figura 41, pueden originar, en primera instancia, al ácido diperyódico del cual solo se conocen sus sales (no ha sido aislado), luego el ácido triperyódico y así sucesivamente hasta dar una serie de ácidos poliperyódicos.

FIGURA 42. Estructura de los ácidos metaperiódico (A) y ortoperyódico (B).

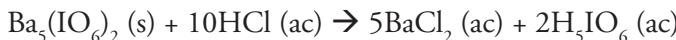


Fuente: adaptado de Kraft y Jansen (1997).

De estos oxoácidos de yodo, los más conocidos son el ácido peryódico ( $HIO_4$ , llamado también «ácido metaperyódico») y el ácido ortoperyódico ( $H_5IO_6$ ) cuyas estructuras se muestran en la figura 42.

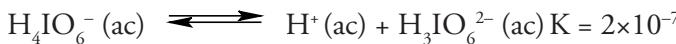
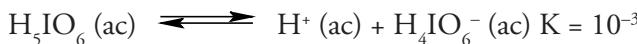
A partir de los peryodatos y el ácido nítrico concentrado, se obtiene el ácido peryódico. Este es un ácido débil y en medio ácido es un oxidante fuerte.

La reacción del ortoperyodato de bario con ácido clorhídrico da lugar a la formación del ácido ortoperyódico:

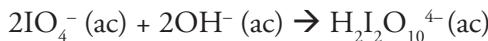


El  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , que también se obtiene por oxidación del ácido yódico, cuando se deshidrata, es sólido, incoloro y delicuescente. Por calentamiento a 70 °C y 10 Pa en vacío se transforma en el ácido triperyódico:  $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$  (ver figura 41). Este último es también un sólido incoloro e higroscópico.

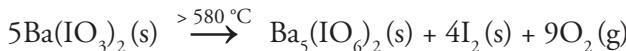
Los peryodatos llevan a cabo reacciones de equilibrio en medio ácido. Las principales son las siguientes:



En soluciones acuosas a 25 °C, predomina el peryodato ( $\text{IO}_4^-$ ). En solución alcalina, el peryodato se dimeriza:



Los ácidos peryódicos son poderosos agentes oxidantes que reaccionan suave y rápidamente. Se conocen las sales  $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ,  $(\text{Na}_3(\text{OH})_2\text{IO}_4)$ ,  $\text{CsIO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{I}_2\text{O}_9$ , entre otras. Las sales se obtienen por oxidación de yoduro o por desproporción de yodatos:



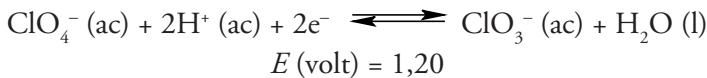


## CAPÍTULO VIII

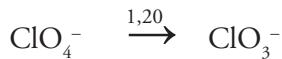
### Diagramas de Latimer y Frost de halógenos

Con el objetivo de comprender la química de los halógenos, es necesario conocer los procesos redox que se llevan a cabo en muchas de sus reacciones. Así, para tener una percepción rápida de la química redox de los halógenos, se hace uso de los diagramas de Latimer y de Frost.

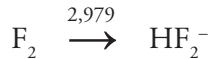
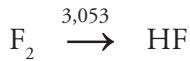
Los valores de los potenciales de reducción se pueden colocar en diagramas, ya que permiten interpretarlos más fácilmente. Los diagramas tipo Latimer muestran los valores de potencial electroquímico escritos para sucesivas reacciones redox del más alto al más bajo estado de oxidación en fuertes medios ácidos (pH 0) y básicos (pH 14). En resumen, brindan información del estado de oxidación del elemento y el valor de potencial estándar de reducción de la semireacción en la que intervienen las especies. Por ejemplo, en vez de escribir la reacción:



en el diagrama Latimer se mostraría como:



Para el caso del flúor, a pH ácido puede tener dos valores, según los productos de reacción:

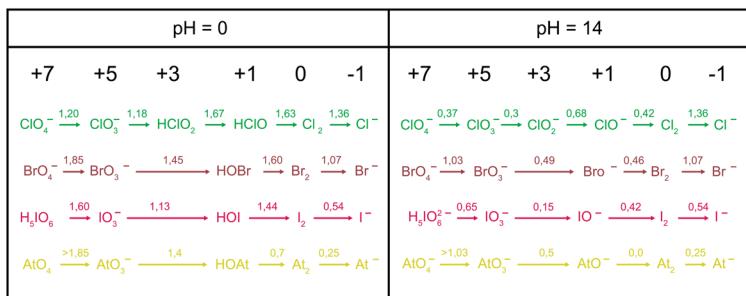


Y en medio básico:



Los diagramas de Latimer nos permiten también predecir la química redox de estas especies. Por ejemplo, según la figura 43, el alto valor positivo del potencial, al ir del perclorato al clorato (1,20 V) a pH ácido, señala que el perclorato es un oxidante muy fuerte. Es más, en las especies  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{Cl}_2$ , por una simple inspección, podemos ver que son muy oxidantes en medio ácido.

FIGURA 43. Diagrama de Latimer de los halógenos.



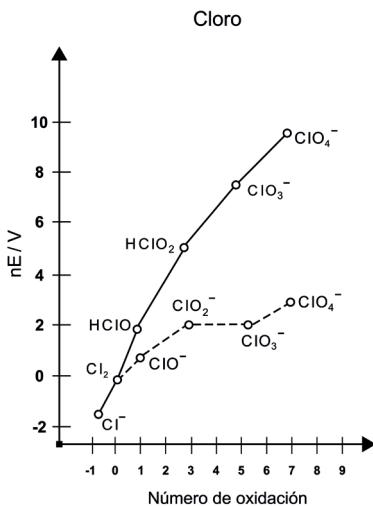
Fuente: adaptado de Bratsch (1989).

Un diagrama de Frost muestra la ordenada en valor de la energía libre relativa y el estado de oxidación en la abscisa. Cuando el elemento tiene el estado de oxidación cero, la energía libre también es cero. Este diagrama nos permite tener una imagen visual de la

química redox de los elementos y sus compuestos, así como obtener información valiosa. Recordando que una especie es más estable cuando su valor de energía libre es más negativo, estos diagramas exponen la estabilidad y el poder oxidante de las especies químicas.

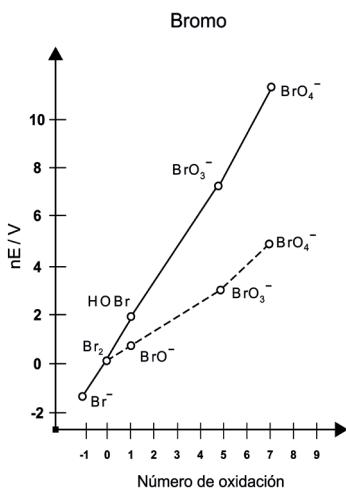
En las figuras 44, 45 y 46 se visualizan los diagramas de Frost de los halógenos. Se observa que los potenciales redox son mayores en medio ácido (mayor pendiente) que en medio básico (menor pendiente), y que los iones cloruro, bromuro y yoduro son las especies más estables. Por otro lado, la especie que está más arriba y a la derecha del diagrama es la especie oxidante más fuerte. Como se puede apreciar en los diagramas, los iones perclorato, bromato y yodato son los oxidantes más fuertes. Además, todos (excepto  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$ ) son fuertes agentes oxidantes. Otra información importante es que, mediante estos diagramas, se puede predecir las reacciones de desproporción, también llamadas «dismutación». Por ejemplo, en medio básico (líneas punteadas), si tomamos las líneas que unen al  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}^-$ , el dicloro está en el punto convexo, lo cual indica que el dicloro se desproporciona a  $\text{Cl}^-$  y  $\text{ClO}^-$ . En medio ácido, la línea que une a las especies  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$  y  $\text{ClO}_3^-$  tiene al  $\text{HClO}_2$  en el punto convexo; por ello, podemos inferir que la especie  $\text{HClO}_2$  se desproporciona a  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{HClO}$ .

FIGURA 44. Diagrama de Frost de los compuestos de cloro. La línea continua es en medio ácido y la punteada, en medio básico.



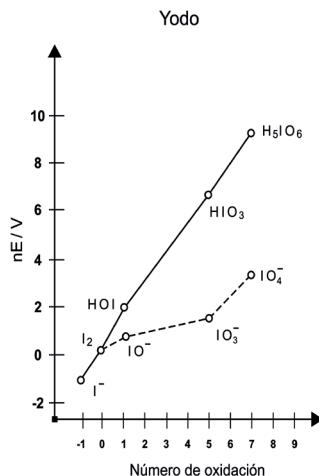
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 45. Diagrama de Frost de los compuestos de bromo. La línea continua es en medio ácido, y la punteada, en medio básico.



Fuente: elaboración propia.

FIGURA 46. Diagrama de Frost de los compuestos de yodo. La línea continua es en medio ácido, y la punteada, en medio básico.



Fuente: elaboración propia.



## CAPÍTULO IX

### Lecturas

#### 9.1. Reseña del cisplatín, cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

El uso de metales en medicina causa, incluso para muchos médicos, rechazo, y más aun los compuestos clorados. Ello es debido al desconocimiento de que la reactividad de los compuestos es diferente a la de sus elementos. Por ejemplo, el cloro presente en el compuesto Cl<sub>2</sub> tiene diferente reactividad al cloro de NaCl, al cloro de PtCl<sub>2</sub>, al cloro en clorobenceno y así sucesivamente. En el caso de los metales, los compuestos de bismuto y hierro han sido usados como fármacos desde hace décadas, tal es el caso del subsalicilato de bismuto contra el malestar estomacal, y de compuestos de hierro como suplemento nutricional y como tratamiento y prevención de la anemia.

El cisplatín es el medicamento metálico y halogenado usado en el tratamiento de los cánceres: de testículos, de ovarios, de cabeza y cuello, de pulmones, de mamas, cervical, entre otros. Fue sintetizado primero por el químico italiano Michele Peyrone (1813-1883) en 1844; por esto, se denominó «cloruro de Peyrone». Posteriormente, como muchos compuestos sintetizados por los químicos, fue dejado de lado hasta que décadas después se encontró una aplicación. Esto aconteció recién en 1965 cuando el biofísico Barnett Rosenberg (1926-2009) medía el efecto de la corriente eléctrica sobre *Escherichia coli*, mediante el uso de electrodos de platino en un buffer de cloruro de amonio en el que se producen células filamentosas que eran 300 veces más grandes que las normales. Estudios posteriores demostraron que este efecto típico de inhibición celular no era por la corriente eléctrica, sino por una sustancia de platino, dado que el electrodo, supuestamente inerte, había formado con el

*buffer* un compuesto que prevenía la división celular. Al experimentar con varios compuestos de transición, Rosenberg encontró que el agente causante de la inhibición era el isómero cisplatín sintetizado por Peyrone y que el transplatín no causaba ese efecto. Tras la publicación del artículo del grupo de investigación de Rosenberg, en la revista *Nature*, en 1969, de este hallazgo, se iniciaron los estudios clínicos en 1971 y, luego de las fases clínicas de rigor, se aprobó su uso en 1978.

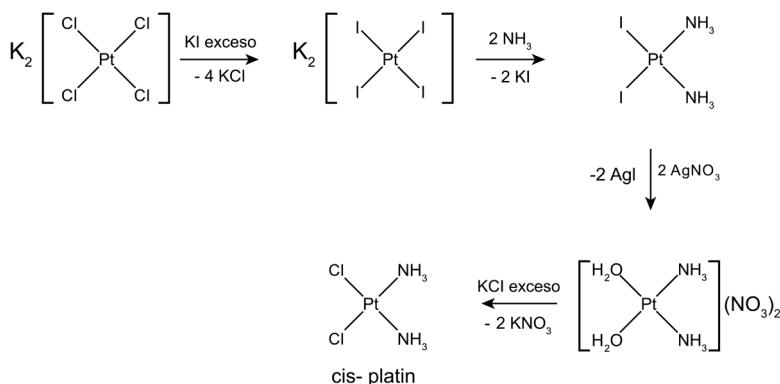
La biografía de Peyrone es peculiar. Se graduó de doctor en Medicina en la Universidad de Turín en 1835, cuya primera misión fue hacer frente a una epidemia de cólera que afectó a Europa por esos años. Cuatro años después abandonó la medicina por la química y se convirtió en estudiante de fisiología química en París, bajo la dirección de Jean Baptiste André Dumas. Posteriormente, en 1842 se trasladó a Alemania y, por órdenes del gran químico alemán Justus von Liebig, en la Universidad de Gießen (la actual Universidad de Liebig), inició sus investigaciones en la química del platino.

La investigación de Peyrone era estudiar cómo la sal de Magnus —que en ese tiempo era descrita como  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , en realidad es  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ — reaccionaba con otros compuestos. En muchos de los intentos que realizó Peyrone para sintetizar la sal de Magnus por otros métodos, encontró que, por adición de un exceso de amoníaco a una solución ácida de cloruro de platino(II), obtenía dos compuestos: una sal verde (sal de Magnus) y otra amarilla desconocida. A raíz de un tratamiento químico logró separar con éxito ambos compuestos, pero resultó que este nuevo compuesto amarillo tenía la misma composición química de la sal de Magnus, vale decir,  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ , pese a que ambos tenían diferentes propiedades físicas y químicas. Es por ello que, en su publicación de 1844, le fue difícil explicar los datos experimentales del cisplatín, debido a que la composición química era similar a la sal de Magnus. Sin embargo, en su publicación del año siguiente usó el término *isómero* (usado en ese tiempo por los químicos orgánicos) para diferenciar ambos compuestos. En 1856, Peyrone publicó la síntesis del compuesto trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , obtenido por reacción de ácido nítrico

con la sal de Magnus, aunque ya había sido sintetizado por Reiset precisamente el mismo año en que Peyrone reportó el cisplatín, esto es, en 1844. Años después, el cisplatín fue caracterizado por Alfred Werner en 1893. Para conocer la personalidad de Peyrone, basta leer su reporte en inglés de la síntesis del cisplatín, donde manifestó esta frase: «Estoy decidido para perseguir este tema con todas mis energías, sin tener en cuenta las dificultades que se pueden encontrar en cada paso en una investigación tan costosa y delicada».

Debido al interés farmacológico del cisplatín, varios investigadores perfeccionaron la ruta sintetizada de Peyrone, y fue la de Dhabra (ver figura 47), reportada en 1970, la más empleada y la que hace uso del efecto trans. En este esquema se parte de la sal  $K_2[PtCl_4]$  que se convierte en el análogo yodado luego de un tratamiento con exceso de KI; más adelante se adiciona amoniaco y se sustituyen dos yoduros por dos moléculas de amoniaco, y se forma cis-[PtI<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que se trata con nitrato de plata y después con KCl en exceso. De esta forma, sí se obtiene cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

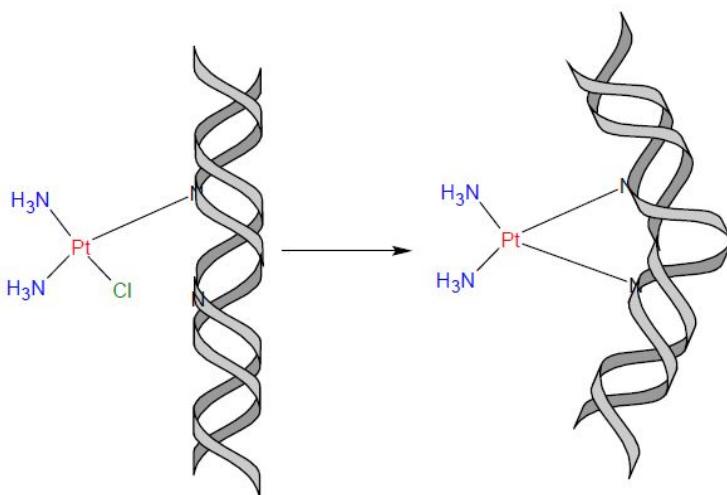
FIGURA 47. Ruta sintética propuesta por Dhara para la síntesis de cisplatín.



Fuente: elaboración propia.

El mecanismo de acción a nivel celular ha sido muy estudiado: involucra la unión del cisplatín con el ADN en la posición N7 de dos bases vecinas de guanina. En este sentido, se distorsiona el ADN que en algunas células tumorales no es reconocido, por lo que el ADN no se repara y así mueren. En otros casos, esta distorsión, expuesta en la figura 48, causa que la replicación del ADN se bloquee.

FIGURA 48. Ligera distorsión del ADN causada por la unión del compuesto de platino (cargas omitidas por simplificación).



Fuente: elaboración propia.

La principal desventaja del cisplatín es que causa una inflamación a las venas donde se administra; además, es muy tóxico, daña las células sanas y puede causar náuseas, toxicidad renal, entre otros. Con el tiempo han aparecido mejoras y se han sintetizado nuevos medicamentos de segunda (carboplatín) y tercera generación (oxaliplatín y lobaplatín): compuestos derivados del cisplatín.

## 9.2. Empleo del Cl<sub>2</sub> en la potabilización del agua

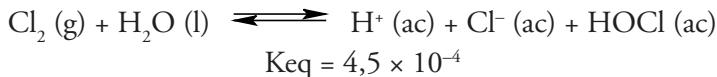
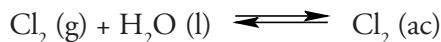
En 1908 ocurrió un hito importante en la historia de la humanidad. Por primera vez se empleó un reactivo químico para potabilizar agua de consumo humano a una población: el Cl<sub>2</sub>. El agua de río o de fuentes subterráneas contiene impurezas; algunas se ven cuando el agua está turbia, pero muchas de ellas no se observan a simple vista, como las sustancias químicas disueltas en ella y en los microorganismos. El agua de pozo o de río, por un proceso de decantación, flocculación y filtración, se puede volver cristalina, mas no potable. Es necesario eliminar los microorganismos patógenos que son los que causan enfermedades, bacterias, virus y parásitos protozoos. Si el agua de río se contamina por las deposiciones y la presencia de diversos animales, puede contener bacterias como *Escherichia coli* y *Shihella dysenteriae*; virus como norovirus y rotavirus; parásitos como *Giardia intestinalis* y *Cryptosporidium homini*, entre otros.

Si bien antes de 1908 se emplearon filtros de arena o de carbón para purificar el agua, este tratamiento no elimina los microorganismos patógenos; por consiguiente, la humanidad tenía un serio problema con las graves enfermedades causadas por beber agua; muchas de las cuales causaban desde leves trastornos estomacales hasta la muerte. La única forma conocida de eliminar los microorganismos patógenos era hervir el agua. A partir del uso de Cl<sub>2</sub>, que elimina los microorganismos presentes en el agua (aunque no los elimina todos, en especial cuando están en forma de quistes), el número de muertes y enfermedades causadas por consumo de agua no purificada en las ciudades disminuyó grandemente. Aun así, en pleno siglo XXI, cerca de 1,8 millones de personas por cada año fallecen por diarrea, debido principalmente a que cerca del 30 % de la población mundial no cuenta con agua potable.

Si bien el Cl<sub>2</sub> era ya conocido en la antigüedad, su empleo en medicina ocurrió a inicios del siglo XIX. Durante muchos siglos, las matronas ayudaron en el parto a las gestantes; no obstante, ya por el siglo XIX, los médicos hacían esa labor y era frecuente la falta de

higiene; producto de ella podía ocurrir la fiebre puerperal: un proceso infeccioso muy grave causado por microorganismos como *Streptococcus agalactiae*, *Streptococcus pyogenes* o *Escherichia coli*. Respecto a este problema de salud, dos médicos ofrecieron aportaciones. Por un lado, en Boston (EE. UU.), Oliver W. Holmes (1809-1894), en 1843, se dio cuenta de que los que atendían en el parto no se lavaban las manos; por ello, propuso que esa era la causa de la infección. Por otro lado, en Viena (Austria), Ignaz P. Semmelweis (1818-1865), en 1846, luego de una investigación en una clínica, donde ocurrían muchas muertes por infecciones por el parto, relacionó este suceso con la sala de autopsias e indicó que los médicos, después de la autopsia, se lavaran las manos con una solución lechada de cal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a la cual se le había burbujeado  $\text{Cl}_2$ ; la combinación de ambos reactivos forma el hipoclorito de calcio. Es necesario señalar que ambas contribuciones no fueron aceptadas por sus contemporáneos colegas y pasaron muchos años hasta que fue práctica obligatoria en la higiene de los partos y las operaciones médicas.

Durante el proceso de potabilización del agua para consumo humano, el  $\text{Cl}_2$  se burbujea en un reservorio de agua. Siguiendo esto, el dicloro se disuelve en agua y da lugar a una variedad de especies que están en equilibrio:  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{ac})$ ,  $\text{H}^+(\text{ac})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{ac})$ ,  $\text{HOCl}(\text{ac})$  y  $\text{OCl}^-(\text{ac})$ . Por ello, la reacción del dicloro en agua es un tanto compleja, y es muy sensible al pH:

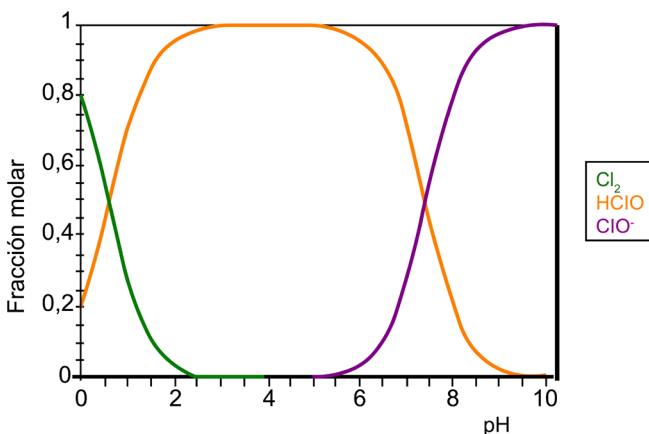


El ácido hipocloroso formado se disocia:



En la figura 49 se observa la variación de la presencia de las especies  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$  en el agua, según pH a 25 °C. A pH altos, la especie predominante es el anión hipoclorito; en cambio, a pH muy ácidos, es el  $\text{Cl}_2$ . Mientras que a pH neutro están presentes  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$ , a medida que disminuye el pH hasta 2, la que predomina es  $\text{HOCl}$ . Por consiguiente, el control de pH es vital en el proceso de desinfección.

FIGURA 49. Diagrama de distribución de las especies de cloro a 25 °C.



Fuente: adaptado de Snoeyink y Jenkins (1980).

En condiciones naturales en el agua,  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$  son las especies cloradas que predominan. De los tres potenciales compuestos  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  y  $\text{OCl}^-$ , el ácido hipocloroso es la especie probablemente más efectiva que actúa como oxidante y clorinante, cuya acción combinada destruye los microorganismos, ya que al ser una especie sin carga penetra mejor las paredes celulares. Está demostrado que el  $\text{OCl}^-$  es mucho menos efectivo como desinfectante que el  $\text{HOCl}$ .

La adición del  $\text{Cl}_2$  al agua no solo elimina a los patógenos, sino también causa la oxidación de especies metálicas como hierro(II),

manganese(II), entre otras. Asimismo, reacciona con una variedad de compuestos nitrogenados orgánicos e inorgánicos. Como algunas de estas sustancias causan olor o sabor desagradable al agua, el dicloro, al reaccionar con ellas, origina la disminución de esas sensaciones desagradables.

En la actualidad, se ha generado una gran preocupación por la existencia de muchos compuestos orgánicos presentes en el agua, ya sea por la actividad industrial o simplemente por la presencia de compuestos orgánicos naturales como los ácidos húmicos que pueden ser clorados, lo que da lugar a algunos compuestos organoclorados que probablemente causen daños a las personas. Algunos compuestos orgánicos como  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CHCl}_3$  son cancerígenos. La OMS fijó un límite aceptable de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  para el triclorometano en el agua potable. Los compuestos clorados no son ajenos a los productos naturales, pues se sabe que las algas producen cerca de 5 millones de toneladas de clorometano cada año, y los líquenes y hongos, compuestos orgánicos clorados más complejos. Una solución alternativa al  $\text{Cl}_2$  es usar ozono o dióxido de cloro.

En muchas piscinas se usa  $\text{Cl}_2$  o hipoclorito para desinfectarlas, pero ahora se conoce que origina una serie de compuestos clorados —se sospecha que algunos de ellos sean carcinogénicos, mutanogénicos o teratogénicos—; por tanto, existe un riesgo de enfermar al nadar en esas aguas si es que no hay un control de calidad estricto. Asimismo, se han reportado casos donde por descuido se ha adicionado ácido muriático ( $\text{HCl}$ ) al agua de la piscina, lo que ha ocasionado que el pH disminuya y por equilibrio, mostrado en la figura 49, se libera el gas  $\text{Cl}_2$  que causa serios problemas en el tejido ocular, en el sistema respiratorio y en la piel.

Otra preocupación de salud pública, con respecto al uso del  $\text{Cl}_2$ , es que se ha creado una resistencia bacteriana. Diversos estudios, por los años 80, reportaron casos de microbios que cuando están presentes en partículas de cierto tamaño son protegidos, y luego de la cloración permanecen activos. Hasta la actualidad se han publicado varios estudios donde se compara la resistencia de las bacterias

presentes en agua tratada con  $\text{Cl}_2$  con las no tratadas con ese elemento, y se comprobó que las primeras son más resistentes.

### 9.3. Las lámparas halógenas de tungsteno

La lámpara halógena es uno de los pocos casos comunes donde se está llevando a cabo una misma reacción química continua y repetidamente sin que el usuario se dé cuenta.

Una lámpara halógena está construida por un bulbo de cuarzo, en el que se encuentran un filamento de tungsteno (también llamado «wolframio»), el gas inerte (puede ser un gas noble o nitrógeno) y una pequeña cantidad de dihalógeno gaseoso en su interior, como el diyodo o dibromo. Cuando uno enciende el interruptor de la lámpara halógena, la corriente calienta el filamento de tungsteno a una temperatura mayor a  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo que causa que una parte de los átomos de tungsteno del filamento se desprenda en forma gaseosa y se dirija hacia la superficie interna de la lámpara del cristal de cuarzo. Por su parte, el dihalógeno que está en forma gaseosa por pirólisis se disocia en átomos de halógeno que se difunden a la pared interna del bulbo de cuarzo, donde se combina con el tungsteno para generar el haluro de tungsteno ( $\text{WX}_2$ ).

Como la temperatura de las paredes del bulbo de cuarzo alcanza una temperatura cercana a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que es mayor a la temperatura de condensación de  $\text{WX}_2$ , este reactivo no se condensa en la superficie del bulbo de vidrio. Como dentro de la lámpara hay un diferencial de temperatura, se crea un flujo en el movimiento de las sustancias que están dentro del bulbo, producto del cual el haluro de tungsteno formado se dirige al filamento de W, donde la alta temperatura (mayor a  $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) causa la descomposición del  $\text{WX}_2$  en átomos de tungsteno, los cuales se depositan en el filamento y en los átomos de halógenos para luego difundirse dentro del bulbo de cuarzo. Este proceso se repite una y otra vez, según la reacción reversible global:



Todo lo anterior implica que el filamento de tungsteno pueda estar a una mayor temperatura, lo que produce mayor luz por unidad de energía eléctrica consumida que sin el halógeno. Además, el filamento de tungsteno dura más gracias al ciclo reversible; claro que siempre algunos átomos de tungsteno se depositan en otras partes como la interior del bulbo. Esto con el tiempo causa que el filamento se desgaste.

Por otro lado, las lámparas de haluros metálicos están fabricadas de cuarzo fundido —el cual es un material que puede soportar altas temperaturas y presiones— y contienen en su interior argón, mercurio y haluros metálicos, donde el mercurio le da luminosidad y el color es proporcionado por los haluros metálicos. Cabe señalar que los electrodos son de tungsteno. Al inicio, cuando no está encendida la lámpara, el mercurio y el haluro metálico están depositados en el tubo de cuarzo fundido. Luego, cuando se enciende la lámpara, el argón se calienta y fluye causando un arco de diferentes temperaturas, por lo que consigue que el mercurio se vaporice; así, obtiene el arco viaje de un electrodo al otro en el tubo de descarga. Mientras que el arco de vapor de mercurio golpea el recipiente y otras sustancias, estas se calientan y logran que los haluros metálicos se vaporicen y disocien. Los átomos metálicos formados se dirigen desde el arco hacia las zonas más frías de la lámpara y, posteriormente, se recombinan con el halógeno presente. En el ínterin, los átomos metálicos son excitados e ionizados, lo que da lugar a un espectro de luz que depende de la naturaleza de cada metal.

Las lámparas de haluros metálicos son más eficientes que las incandescentes o las halógenas de tungsteno. Pueden producir luces de color azul, rojo, verde, entre otros. La temperatura que alcanzan estas lámparas varía desde 3 000 a 6 000 K. Además, existen variaciones de estas lámparas construidas de varios tipos de haluros metálicos como  $NaI$ ,  $DyI_3$ ,  $TmI_3$ ,  $FeI_2$ ,  $SnBr_2$ ,  $PbI_2$ , entre otros.

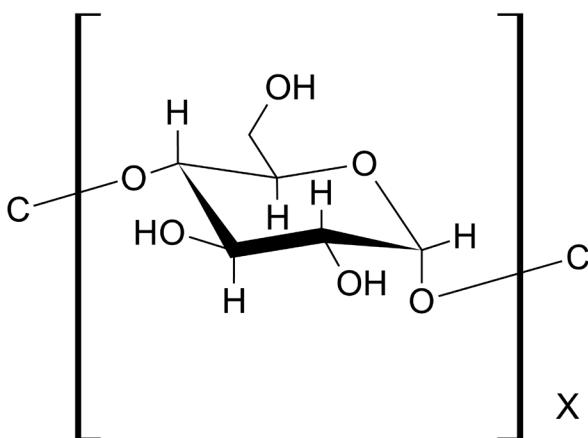
## 9.4. Reacción de yodo con almidón: ¿es tan simple como parece?

La famosa reacción del almidón con yodo que da una coloración azul fue descubierta en 1814 por Coling y Claubry. Por medio de esta reacción colorida, los químicos analíticos son capaces no solo de comprobar la presencia de yodo, sino también de cuantificarlo. Cuando el yodo se usa como sustancia oxidante, el método analítico se denomina «yodimetría»; en cambio, cuando el yoduro se utiliza como reductor, se llama «yodometría». En estos casos se emplea como indicador visual una solución de almidón, que en realidad es un sistema coloidal, el cual indica que la formación del color azul intenso (absorbe con una intensidad máxima cerca de 600 nm) es debido a la formación del complejo yodo con el almidón.

El producto de reacción o, mejor dicho, la interacción entre el yodo y el almidón, ha sido objeto de estudio muy esporádico a través de los años y se ha especulado mucho con la naturaleza del enlace entre ambas sustancias; por tanto, se han realizado muchos estudios para explicar la naturaleza del color azul. Como la reacción para formar el compuesto azul parte de una mezcla de  $I_2$  con  $I^-$ , mucho se especuló si el producto era el diyodo o los yoduros.

Lo que se sabía es que el almidón está constituido por amilosa y amilopectina. Por los años 40 del siglo XX, el grupo de investigación de Rundle estableció que solo la amilosa, que se observa en la figura 50, en un arreglo helicoidal, forma la coloración azul con el yodo luego de un estudio de difracción de rayos X del precipitado de butanol de la amilosa. Rundle señaló que las cadenas de amilosa asumen la configuración de una hélice muy apretada de aproximadamente 13,7 Å de diámetro con una longitud de 8 Å por vuelta, en períodos que contienen seis residuos de glucosa por vuelta de la hélice de amilosa. Más adelante, se encontró una cavidad central de aproximadamente 5 Å en la estructura helicoidal de la amilosa que podría acomodar a los poliyoduros.

FIGURA 50. Estructura básica de la amilosa.



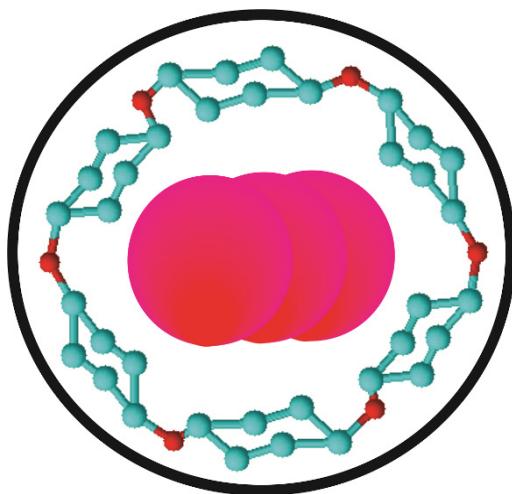
Fuente: elaboración propia.

Como se sabe, el yodo es capaz de formar enlaces consigo mismo (concatenación) en gran extensión, lo que no ocurre con los otros halógenos. Son conocidas sales de triyoduro como  $KI_3$  y compuestos como  $[Me_4N][I_5]$ ,  $KI_7 \cdot 9H_2O$ , entre otros. En la bibliografía se pueden encontrar cientos de poliyoduros que presentan la fórmula general  $[I_{2m+n}]^{n-}$ , donde  $m$  es un número entero y  $n$  varía entre 1 a 4. Sobre esta base, se plantea la siguiente pregunta: ¿qué poliyoduro está presente? Algunos postularon que el yodo estaba como  $I_2$ , unos como  $[I_3]^-$  (el poliyoduro más estable) y otros como poliyoduros de mayor extensión.

Hasta la década de los 60 se postulaba que el complejo yodo amilosa no estaba constituido por unidades  $I_2$ , sino por  $[I_3]^-$  en un arreglo lineal de los yodos en números tan variables desde 50 hasta 500, los cuales se hallaban dentro del arreglo helicoidal de la amilosa. Por la década de los 70 aparecieron estudios de espectroscopía Raman y Mössbauer, como el de Teitelbaum, quien propuso que la especie predominante era en realidad el pentayoduro  $[I_5]^-$  en el complejo de yodo con amilosa. El mismo Teitelbaum desarrolló

los estudios en los años 80 y usó como reactivos de partida la solución acuosa de diyodo/yoduro y el vapor de diyodo. Sorprendentemente, para ambos casos, el resultado es el mismo: pentayoduro  $[I_5]^-$ . A pesar de ello, aún en la actualidad, en algunos textos y portales web se muestran gráficos, como el de la figura 51, donde el poliyoduro es  $[I_3]^-$ .

FIGURA 51. Representación clásica mostrada en muchos textos de la interacción del triyoduro con la amilosa.



Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, en los estudios mecánico-cuánticos realizados por Minick, en 1991, el investigador señala que en la formación del complejo de color azul no están involucradas las especies negativas de yodo (poliyoduros), sino que la especie neutra no lineal  $I_6$  es la que interactúa con la amilosa y la responsable del típico color azul, e identificó a  $(C_6H_{10}O_5)_{16,5}I_6$  como la unidad polimérica.

En 2000, Immel y Lichtenthaler reportaron dos polimorfos de la amilosa: la forma A nativa de doble hélice y la contraparte  $V_H$  monocatenaria. Luego de un análisis señalaron que la forma A es una cadena muy compacta, cuyo interior era inaccesible para las

moléculas pequeñas; en cambio, la forma  $V_H$  contiene seis glucosas por vuelta y presenta un exterior hidrofílico de 13,5 Å de diámetro con un canal interior hidrofóbico, cuyo diámetro es 5,4 Å. Por ello, postularon que los iones poliyoduros  $[I_{\infty}]^{\delta-}$ , cuando interaccionan con la amilosa  $V_h$ , permiten que esta cambie a una forma espiral (helicoidal), dentro de la cual se incrustan los poliyoduros.

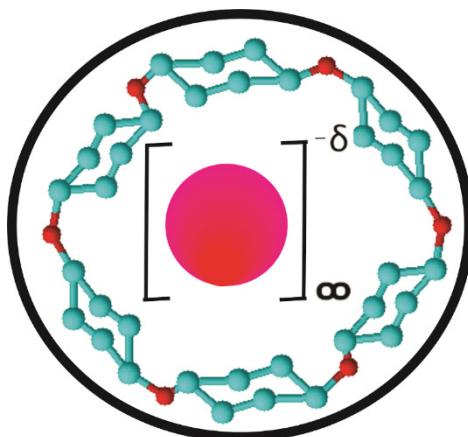
En el complejo azul oscuro de amilosa-poliyoduro, el canal hidrofóbico de la amilosa  $V_h$  en forma de hélice es una matriz bien ordenada para la incorporación y alineación de las especies de yodo-yoduro, con el fin de elaborar una cadena lineal de poliyoduro con un ajuste estérico casi perfecto y en plena complementariedad de las regiones hidrofóbicas del huésped y del anfitrión.

Se han realizado varios estudios con otras moléculas modelo para estudiar la interacción del yodo con la amilosa, desde compuestos orgánicos como la  $\alpha$ -ciclodextrina hasta inorgánicos  $\{(C_4H_{12}N_2)_2[CuI_4](I_2)\}_n$  como el reportado por Redel. Madhu *et al.* (2016) publicaron un artículo en el que estudian los polímeros cristalinos de yoduros infinitos presentes en una parte del complejo pirroloperileno-yodo (*pyrroloperylene-iodine*) caracterizado por rayos X. Este complejo absorbe casi las mismas longitudes de onda que el complejo yodo-amilosa; asimismo, las señales de baja frecuencia del Raman son similares. Estas son evidencias de gran peso que indicarían que el complejo yodo-amilosa está formado por cadenas infinitas de poliyoduro  $[I_{\infty}]^{\delta-}$ , como el mostrado en la figura 52. Por último, la geometría de la cadena de poliyoduro del complejo pirroloperileno-yodo es casi lineal, al igual que otros poliyoduros reportados en contraposición con algunos no lineales.

Respecto al color azul intenso se postuló inicialmente que es debido al complejo de transferencia de carga que se origina entre los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilos y glicosilos de la amilosa con el yodo, sin embargo, esto se ha descartado. Por consiguiente, se ha propuesto que el tipo especial del enlace poliyoduro produce la absorción espectral característica azul a 620 nm. La interacción amilosa-yodo-yoduro se ha modelado con cálculos de estructura

electrónica, donde se plantean cambios en la estructura de la hélice luego de la unión del yodo. Se ha demostrado que las estructuras de poli- $I_2$  son responsables del color azul mejorado en determinadas condiciones (por ejemplo, amilosa seca/sólida). Es poco probable que existan estructuras  $[poli-I_n]^-$  dentro de la hélice de amilosa que sean responsables del color azul; en cambio, los pares  $I_2/I_n^-$  con bandas de transferencia de carga desde el orbital ocupado  $[I_n]^-$  ( $n > 3$ )  $\sigma^*$  al orbital vacío  $\sigma^*$  de  $I_2$  son razonablemente responsables del color azul.

FIGURA 52. Probable estructura del complejo almidón yodo.



Fuente: elaboración propia.

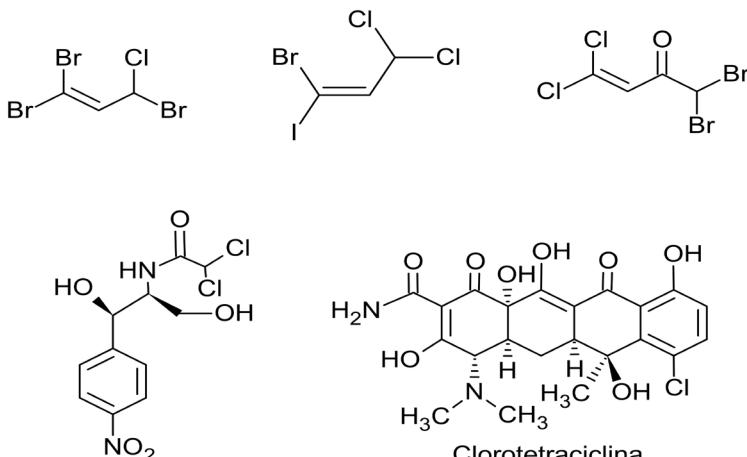
## 9.5. Compuestos organohalogenados

Existen muchos compuestos químicos orgánicos sintéticos que contienen halógenos, como el freón  $CCl_2F_2$  y el teflón (politetrafluoroetileno); sin embargo, contrariamente a lo que se cree, existen muchos compuestos químicos orgánicos naturales, cuyo número se incrementa debido a que cada año se descubren nuevos compuestos en la naturaleza. En 1968 se reportaron 30 de estos compuestos,

y en 2012 el número aumentó significativamente a más de 5000. Algunos de los compuestos organohalogenados encontrados en la naturaleza son los que se observan en la figura 53.

La mayoría de los compuestos organohalogenados naturales fueron encontrados en organismos del mar, como algas, esponjas, hongos, cianobacterios, entre otros. Otra fuente importante de organohalógenos son los volcanes, incluso se ha considerado que son una fuente natural de generación de compuestos clorofluorocarbonos; no obstante, son cantidades sumamente pequeñas si las comparamos con las generadas por la industria. Los más abundantes son los compuestos clorados y bromados, expuestos en la tabla 16; mientras que los fluorados y yodados son poco numerosos. También se han hallado compuestos con dos o más átomos de halógeno presentes, como diclorobromoetano, diclorobromopropino, fluorotriclorometano, entre otros.

FIGURA 53. Compuestos organohalogenados.



Fuente: elaboración propia.

Por una parte, el cloranfenicol es un antibiótico bacteriostático de amplio espectro, obtenido inicialmente de una bacteria saprofita

(*Streptomyces venezuelae*). Por otra, la clorotetraciclina que actúa como antibiótico fue aislada de la bacteria *Streptomyces aureofaciens*.

TABLA 16. Compuestos organohalogenados detectados en fumarolas y el gas de lava.

Compuestos clorados	Compuestos bromados
Clorometano	Bromometano
Diclorometano	Dibromometano
Triclorometano	Tribromometano
Tetraclorometano	
Cloroetano	Bromoetano
Dicloroetano	
Cloropropano	
Clorobutano	Bromobutano
Diclorobutano	
Triclorobutano	
Tetraclorobutano	
Cloroeteno	Bromoeteno
Dicloroeteno	
Tricloroeteno	
Tetracloroeteno	
Cloropropeno	Bromopropeno
Dicloropropeno	
Tricloropropeno	
Tetracloropropeno	
Clorobuteno	
Diclorobuteno	
Triclorobuteno	
Clorobutadieno	Bromobutadieno
Diclorobutadieno	
Tetraclorobutadieno	
Cloroetino	Bromoetino

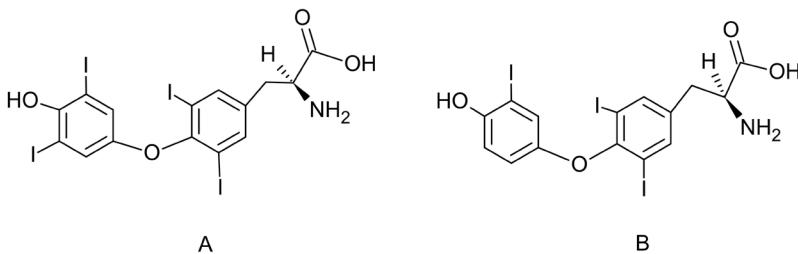
Dicloroetino	
Dicloropropino	
Tricloropropino	
Tetracloropropino	
Clorobutenino	
Diclorobutenino	
Triclorobutenino	
Cloropropino	
Clorobutino	Bromobutino
Diclorobutino	
Clorociclopenteno	
Diclorociclopenteno	
Triclorociclopenteno	
Clorohexano	
Cloroestireno	
Clorobenceno	Bromobenceno
Diclorobenceno	
Triclorobenceno	
Clorotolueno	
Clorociclohexano	
Clorofurano	Bromofurano
Diclorofurano	
Tetracloropropadieno	
Clorotiofeno	
Diclorotiofeno	

Fuente: adaptado de Jordan *et al.* (2000).

A parte de extraer y caracterizar estos compuestos, los investigadores exploran su generación, así como la interacción de estos con otras sustancias químicas presentes en el agua, en el aire y en sus aplicaciones en medicina.

Uno de los compuestos más conocidos en medicina es el yodo (un oligoelemento) presente en la glándula tiroides que produce principalmente las siguientes dos hormonas: tiroxina y triyodotironina, mostradas en la figura 54. Ambas sustancias regulan el metabolismo del organismo e inciden en el crecimiento y la funcionalidad de otros sistemas vitales del cuerpo humano, como la estimulación del metabolismo de los hidratos de carbono, la síntesis y degradación de las proteínas, la temperatura del cuerpo, entre otros.

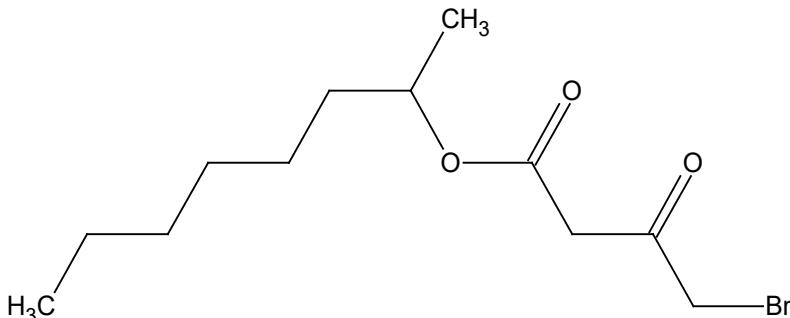
FIGURA 54. Tiroxina (A) y triyodotironina (B).



Fuente: elaboración propia.

Además de la tiroxina, existen otros organohalógenos presentes en el cuerpo humano y que tienen funciones importantes. Se puede mencionar al compuesto 2-octil-gamma-bromoacetoacetato: un éster bromado (ver figura 55) que ha sido aislado del fluido cerebroespinal humano, el cual se ha demostrado que induce eficientemente el sueño de movimientos oculares rápidos (conocido como fase REM).

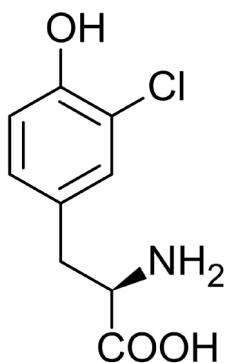
FIGURA 55. 2-octil-gamma-bromoacetoacetato.



Fuente: elaboración propia.

Sorprendentemente, los estudios bioquímicos han encontrado que el sistema inmune puede usar el cloro libre vía las células blancas de la sangre para hacer frente a las infecciones y eliminar patógenos. Producto de la reacción de HClO en LDL —del inglés *low density lipoproteins* (lipoproteínas de baja densidad)— con residuos de tirosilo presente en pequeños péptidos, se obtiene la clorotirosina, representada en la figura 56.

FIGURA 56. 3-Clorotirosina.



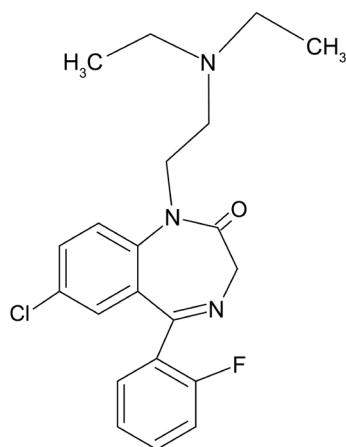
Fuente: elaboración propia.

La detección de clorotirosina libre en sangre u orina puede ser útil para monitorear la activación de neutrófilos en pacientes asmáticos.

La adición de halógenos o la sustitución de hidrógenos por halógenos (en especial con flúor) a un compuesto orgánico acarrean muchas consecuencias importantes en la reactividad de las moléculas. Por ejemplo, el acético es un ácido débil ( $pK_a = 4,76$ ); en cambio, el ácido trifluoroacético es ácido fuerte ( $pK_a = 0,23$ ). Otro caso son los compuestos perfluorados  $CF_3OH$  ( $pK_a = 1,4$ ),  $F_3C-CF_2OH$  ( $pK_a = 1,5$ ) y  $F_3C-CF_2CF_2OH$  ( $pK_a = 1,1$ ) que en la práctica se comportan como ácidos fuertes, a diferencia de sus análogos hidrocarbonados que son alcoholes.

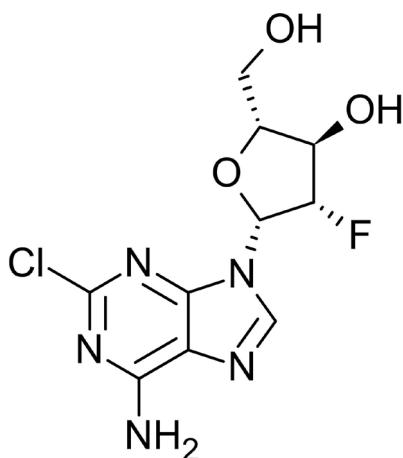
Existen muchos compuestos químicos usados en medicina y muchos más en estudios clínicos. Algunos de ellos son expuestos en las figuras 57-65.

FIGURA 57. El flurazepam es un medicamento usado para inducir al sueño.



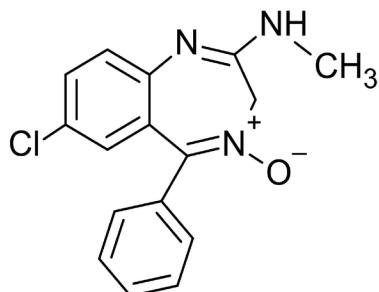
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 58. La clofarabina es un compuesto que tiene actividad antitumoral y es muy usada para combatir la leucemia linfoblástica aguda.



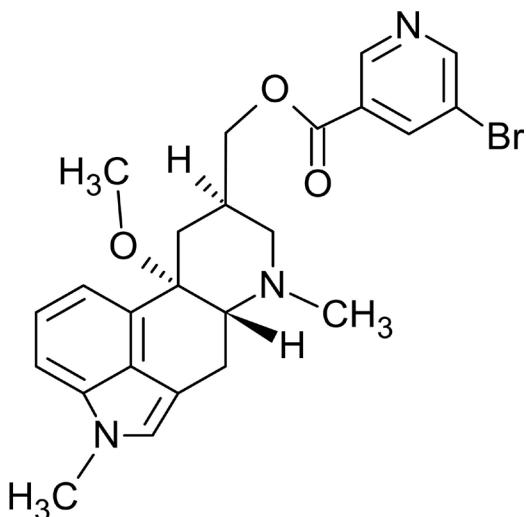
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 59. El clordiazepóxido se usa para tratar la ansiedad, el insomnio, el alcoholismo, los trastornos de pánico, entre otros.



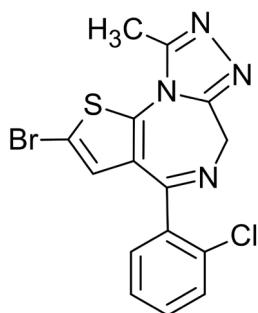
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 60. La nicergolina se emplea para mejorar la cognición, así como la función conductual de las personas que sufren demencia de leve a moderada.



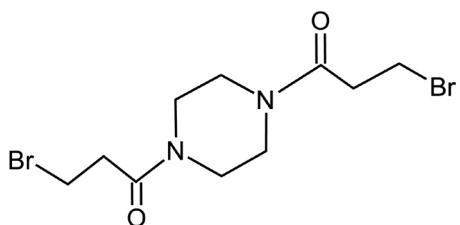
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 61. El brotizolam se emplea como hipnótico y sedante. Reduce el tiempo del despertar, así como prolonga el tiempo de sueño.



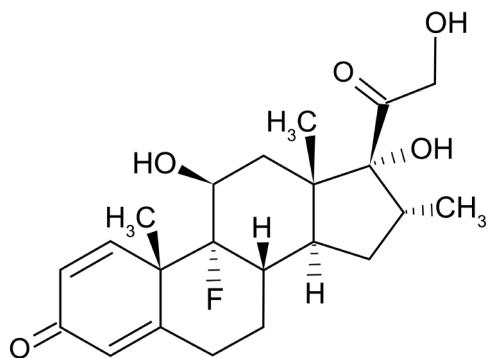
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 62. El pipobromán es una droga que se emplea para combatir el cáncer; además, presenta una actividad clínica bien documentada contra la policitemia vera y la trombocitemia esencial.



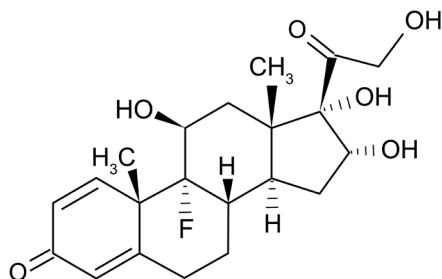
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 63. La dexametasona es un fármaco cuya acción es antiinflamatoria e inmunosupresora. Se usa para tratar la artritis reumatoide.



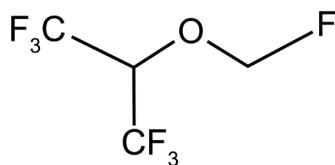
Fuente: elaboración propia.

FIGURA 64. La triamcinolona es un medicamento que se emplea para tratar picazones, enrojecimiento, entre otras molestias de la piel.



Fuente: elaboración propia.

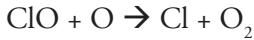
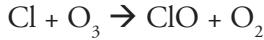
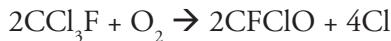
FIGURA 65. El sevoflurano es un anestésico por inhalación, usado normalmente para pacientes extrahospitalarios.



Fuente: elaboración propia.

Los compuestos clorofluorocarbonos son sustancias químicas muy contaminantes que afectan la capa de ozono. Estos compuestos surgieron por la necesidad de reemplazar refrigerantes —amoniaco, dióxido de azufre, entre otros— muy tóxicos, cuyo derrame o fuga causaban graves accidentes e intoxicaciones. Los clorofluorocarbonos como  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CF}_2\text{BrCl}$  fueron los primeros compuestos en aparecer a fines de 1920, debido a que poseen buenas propiedades como refrigerantes y no son tóxicos; pero, años después, por los años 70, Mario Molina y Sherwood Rowland reportaron que esos compuestos causaban la disminución de la capa de ozono, ya que se desintegran en la atmósfera y generan radicales Cl que no

solo descomponen al ozono, sino que interfieren en su generación al reaccionar con los átomos de oxígeno:



Por las exigencias de las agencias reguladoras ambientales, la industria química optó por los refrigerantes de segunda generación: moléculas donde algunos enlaces C—Cl se reemplazan por enlaces C—H; estas se denominaron «hidroclorofluorocarbonos». Por ejemplo, se reemplazó  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  por  $\text{CHClF}_2$ ; otros compuestos de esta segunda generación son  $\text{CHClF}-\text{CF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CH}_3$ , entre otros. Si bien es cierto que el impacto ambiental de los hidroclorofluorocarbonos es menor al de los clorofluorocarbonos, existió la preocupación por buscar nuevos compuestos y disminuir aún más el efecto en la capa de ozono, lo que originó la aparición de la tercera generación de refrigerantes: los hidrofluorocarbonos. Todos los enlaces C—Cl son reemplazados por C—H, tal es el caso de  $\text{CFH}_2-\text{CF}_3$ , el cual fue muy utilizado desde los años 90 como refrigerante en las casas y empresas, así como en el aire acondicionado de los vehículos.

El problema con los refrigerantes hidrofluorocarbonos es que absorben radiación IR y causan el efecto invernadero. Debido a ello, la industria química se dirigió a la búsqueda de nuevos refrigerantes que no fueran tóxicos, no provocaran daño a la capa de ozono, ni originaran el efecto invernadero, o al menos, que minimizaran sus efectos. Poco después surgieron las hidrofluoroolefinas, los refrigerantes de cuarta generación; por ejemplo,  $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CFH}$  y  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CFH}_2$ . El único inconveniente de

estos compuestos es que la incorporación del doble enlace lo hace reactiva frente a algunas sustancias químicas. Además, es ligeramente inflamable, con el riesgo de causar un incendio, aunque, en condiciones normales de funcionamiento de un equipo de refrigeración, el compuesto no es inflamable.

Los perfluorocarbonos son compuestos de fórmula  $C_x Y_y$ , solo contienen átomos de carbono y flúor en alkanos, alquenos, alquinos y derivados del benceno. El enlace C—F es muy fuerte, mas en los perfluorocarbonos la adición de múltiples enlaces C—F incrementa la fuerza de enlace C—F de átomos vecinos y también la de los enlaces C—C; de tal forma que hacen a estos compuestos química y térmicamente muy estables si los comparamos con los mismos derivados hidrógeno carbonos. El más conocido es el teflón (polietrafluoroetileno), que es un polímero obtenido a partir del tetrafluoroeteno  $CF_2 = CF_2$ ; aparte de ser utilizado en sartenes y ollas, tiene diversas aplicaciones y uso, como revestimiento para soportar temperaturas elevadas y ambientes muy corrosivos en naves espaciales, en medicina, en electrónica, etc.

## 9.6. Superhalógenos

Los clústeres son un conjunto de átomos o moléculas enlazadas que forman agregados homogéneos  $A_n$  y  $M_n$ . Los clústeres heterogéneos son formados por átomos diferentes y son del tipo  $X_n Y_m$ . El rango de n comienza en 2 y puede alcanzar valores de  $10^6$  o  $10^8$ . Los más conocidos de boro son los boranos, y de carbono, los fullerenos; pero también hay los formados por átomos diferentes (por ejemplo, los carboranos), por elementos de los grupos principales y los de transición como  $Au_{20}$ . Por algunas características peculiares de algunos de estos clústeres, se forman fuertes enlaces o capas electrónicas cerradas, que se originan por la agrupación de átomos y dan lugar a la creación de especies (denominadas «superátomos»), las cuales se comportan como si fueran un solo átomo en sus reacciones.

químicas. En esta categoría de superátomos se encuentran superhalógenos, superálcalis, superlacalino téreos, entre otros.

Los superhalógenos, además de tener una química parecida a la de los halógenos, tienen afinidades electrónicas mayores a la de cualquier átomo de halógeno, que son las siguientes: 3,40 eV para F; 3,61 eV para Cl; 3,36 eV para bromo, y 3,06 para I. Para ilustrar,  $\text{LiF}_2$  y  $\text{MnO}_4$  estiman el valor de afinidad electrónica de 5,45 eV y 5 eV, respectivamente; por ello, son considerados superhalógenos.

El término «superhalógeno» fue acuñado por Gennady L. Gutsev y Alexander I. Boldyrev en 1981 para referirse a las especies tipo  $\text{MX}_{(n+1)/m}$ , donde n representa la máxima valencia del átomo central M, y m, la valencia normal de X. Inicialmente, esta clase de compuestos estaba constituida de átomos metálicos del bloque s, y X era halógeno. Con el tiempo se descubrieron otras especies; el rango de metales se amplió a los de transición, y los átomos que rodean a este metal pueden ser también oxígeno, nitratos, cianuros, etc. En la actualidad también comprenden algunas especies como boranos que no poseen metales, ni halógenos, ni algunas sustancias orgánicas.

El ejemplo típico de superhalógeno es el clúster  $\text{Al}_{13}$  que se comporta como el átomo de cloro. La configuración electrónica del clúster de aluminio es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ , mientras que la del clúster de  $\text{Al}_{13}^-$  es  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^5$ . Además, al igual que los halógenos que aceptan un electrón (su afinidad electrónica es 3,6 eV) y se forman los haluros, este clúster de aluminio gana un electrón y forma la especie  $\text{Al}_{13}^-$ , con lo que adquiere la configuración electrónica cerrada de 40 electrones:  $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$ . Esta especie presenta simetría icosaédrica con un átomo de aluminio en el centro; además, la diferencia de energía entre su HOMO y LUMO es grande.

Se ha estudiado la reactividad de este superhalógeno de aluminio con  $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ , entre otras especies. A partir de esto, se han obtenido clústeres  $\text{Al}_{13}\text{I}_x^-$  y  $\text{Al}_{14}\text{I}_y^-$ ; interesantemente, los más estables de la serie  $\text{Al}_{13}\text{I}_x^-$  son cuando x es par (x = 2, 4, 6 y 8), y para  $\text{Al}_{14}\text{I}_y^-$ , cuando y es impar (y = 3, 5, 7 y 9). La reacción con  $\text{HI}$  produce algunas especies, siendo la mayoritaria  $\text{Al}_{13}\text{I}^-$ , en la cual los estudios

han demostrado que el electrón extra se localiza en el clúster  $\text{Al}_{13}$ , lo que indica que el clúster mantiene su integridad en esta reacción química y presenta mayor afinidad electrónica que el yodo: características que lo definen como superhalógeno. Finalmente, se puede señalar que la estabilidad de  $\text{Al}_{13}\text{I}^-$  es similar a la de  $\text{BrI}^-$ .

Otros ejemplos de superhalógenos son los compuestos tipo  $\text{MX}_2^-$  ( $\text{M} = \text{Li, Na}; \text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ),  $\text{MnO}_4^-$ ,  $(\text{BO}_2)_n^-$ ,  $\text{Al}(\text{CN})_4^-$ ,  $\text{CuCl}_n^-$  ( $n \geq 2$ ),  $\text{Mg}_3\text{F}_7^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{PtF}_6^-$ , entre otros. Los superhalógenos iónicos se emplean en los líquidos iónicos, y los neutros se utilizan como oxidantes. Asimismo, la unión de superhalógenos con superálcalis forma las llamadas supersales.

En la actualidad, existe una nueva serie de compuestos que tienen mayores afinidades electrónicas que los superhalógenos y que forman iones altamente electronegativos cuando son usados como ligandos en los compuestos de coordinación. Estas especies, que se comportan como agentes fuertemente oxidantes —por ello, son capaces de oxidar al agua—, se denominan «hiperhalógenos». Por ejemplo,  $[\text{MX}_2]^-$  (donde  $\text{M} = \text{Li, Na, y X} = \text{Cl, Br, I}$ );  $[\text{M}(\text{BF}_4)_4]^-$  (donde  $\text{M} = \text{Na, Li}$ );  $[\text{M}(\text{N}_5)_{(k+1)}]^-$  (donde  $\text{M} = \text{Li, Be, B}$ );  $[\text{M}_2(\text{N}_5)_{(2k+1)}]^-$  (donde  $\text{M} = \text{Li, Be}$ );  $[\text{M}(\text{BO}_2)_n]^-$  (donde  $\text{M} = \text{Mg, Au, Cu, Au, Mn, Fe}$ ).



## Referencias generales

- ATKINS, Peter; Tina OVERTON, Jonathan ROURKE, Mark WELLER, Fraser ARMSTRONG y Michael HAGERMAN (2010). *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry* (5.<sup>a</sup> edición). Nueva York: W. H. Freeman and Company.
- BEYER, Lothar y Vicente FERNÁNDEZ (2000). *Química inorgánica*. Barcelona: Ariel.
- BUSCH, Mariana (2003). «Halogen Chemistry». En Robert Meyer (ed.), *Physical Science and Techology, Inorganic Chemistry* (pp. 197-222). Waco: Academic Press.
- CARRIEDO, Gabino (2015). *Química inorgánica* (volumen 1: «Elementos representativos»). Madrid: Síntesis.
- COTTON, Albert; Geoffrey WILKINSON, Carlos MURILLO y Manfred BOCHMANN (1999). *Advanced Inorganic Chemistry* (6.<sup>a</sup> edición). Chichester: John Wiley & Sons.
- DOWNS, Anthony y C. J. ADAMS (1975). *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*. Oxford: Pergamon Press.
- GREENWOOD, Norman y Alan EARNSHAW (1997). *Chemistry of the Elements* (2.<sup>a</sup> edición). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- GUTMANN, Viktor (ed.) (1967). *Halogen Chemistry* (volúmenes 1-3). Nueva York: Academic Press.
- HALKA, Monica y Brian NORDSTROM (2010). *Halogens and Noble Gases*. Nueva York: Facts on File.
- HAYNES, William M. (ed.) (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95.<sup>a</sup> edición). Boca Ratón: CRC Press.
- HOUSECROFT, Catherine y Alan SHARPE (2012). *Inorganic Chemistry* (4.<sup>a</sup> edición). Hardow: Pearson Education Limited.
- KING, Bruce (ed.) (2005). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (2.<sup>a</sup> edición). Chichester: John Wiley & Sons.

- MASSEY, Alan (2000). *Main Group Chemistry* (2.<sup>a</sup> edición). Chichester: John Wiley & Sons.
- METRANGOLO, Pierangelo y Giuseppe RESNATI (eds.) (2008). *Halogen Bonding* (volumen 126: «Structure and Bonding»). Berlín: Springer.
- METRANGOLO, Pierangelo y Giuseppe RESNATI (eds.) (2015a). *Halogen Bonding I* (volumen 358: «Topics in Current Chemistry»). Suiza: Springer.
- METRANGOLO, Pierangelo y Giuseppe RESNATI (eds.) (2015b). *Halogen Bonding II* (volumen 359: «Topics in Current Chemistry»). Switzerland: Springer.
- NAVARRO, Alejandro (2015). *El secreto de Prometeo y otras historias sobre la tabla periódica de los elementos* (2.<sup>a</sup> edición). Madrid: Guadalmazán.
- RAYNER-CANHAM, Geoff y Tina OVERTONE (2014). *Descriptive Inorganic Chemistry* (6.<sup>a</sup> edición). Nueva York: W. H. Freeman and Company.
- SAXENA, P. B. (2007). *Chemistry of Interhalogen Compounds*. Nueva Delhi: Discovery Publishing House.
- SEED, Mayce; Julius MAYNARD y Robert BRASTED (1954). *Comprehensive Inorganic Chemistry* (volumen 3: «The Halogens»). Princeton: D. Van Nostrand Company.
- WIBERG, Nils; A. F. HOLLEMAN y Egon WIBERG (eds.) (2001). *Holleman-Wiberg's Inorganic Chemistry*. San Diego: Academic Press.

## Referencias especializadas

### Propiedades de los halógenos

- BARBER, Robert; Paul KAROL, Hiromichi NAKAHARA, Emanuele VARDACI y Erich VOGT (2011). «Discovery of the Elements with Atomic Numbers Greater than or equal to 113 (IUPAC Technical Report)». *Pure and Applied Chemistry*, 83(7), 1485-1498. Recuperado de <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/PAC-REP-10-05-01/html>
- BATSANOV, Stepan (2001). «Van der Waals Radii of Elements». *Inorganic Materials*, 37(9), 871-885.
- CORDERO, Beatriz; Verónica GÓMEZ, Ana PLATERO-PRATS, Marc REVÉS, Jorge ECHEVERRÍA, Eduard CREMADES, Flavia BARRAGÁN y Santiago ALVAREZ (2008). «Covalent radii revisited». *Dalton Transactions*, (21), 2832-2838.
- GUÉRARD, François; Jean-François GESTIN y Martin BRECHBIEL (2013). «Production of [ $^{211}\text{At}$ ]-Astatinated Radiopharmaceuticals and Applications in Targeted  $\alpha$ -Particle Therapy». *Cancer Biotherapy and Radiopharmaceuticals*, 28(1), 1-20. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23075373>
- LEIMBBACH, David; Julia KARLS, Yangyang GUO, Rizwan AHMED, Jochen BALLOF, Lars BENGTSSON, Ferran BOIX, et al (2020). «The electron affinity of astatine». *Nature Communications*, 11, 3824. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17599-2>
- LIDE, David (ed.) (2003-2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (84.<sup>a</sup> edición). Boca Ratón: CRC Press.
- MEEK, Terry (1995). «Electronegativities of the Noble Gases». *Journal of Chemical Education*, 72(1), 17-18. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ed072p17>

- OGANESSIAN, Yu; F. S. ABDULLIN, P. D. BAILEY, D. BENKER, M. E. BENNETT, S. N. DMITRIEV, J. G. EZOLD... y M. G. ITKIS (2010). «Synthesis of a New Element with Atomic Number Z = 117». *Physical Review Letters*, 104(14), 142-502. Recuperado de <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.142502>
- THORNTON, Brett (2010). «Finding Eka-iodine: Discovery Priority in Modern Times». *Bulletin for the History of Chemistry*, 35(2), 86-96.
- WILBUR, Scott (2013). «Enigmatic Astatine». *Nature Chemistry*, 5(3), 246.

### Enlace químico en los compuestos halogenados

- ARKEL, Edward van (1956). *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*. Nueva York: Interscience.
- BOILY, Jean-François (2002). «Intramolecular Bonding and Charge Distributions in  $\text{XO}_4$  (X = Si, P, S, Cl and Ge, As, Se, Br) Oxyanions from Topological Analyses of the Electron Density». *Journal of Physical Chemistry A*, 106(18), 4718-4724.
- BRINCK, Tore y André BORRFORS (2022). «The Importance of Electrostatics and Polarization for Noncovalent Interactions: Ionic Hydrogen Bonds vs. Ionic Halogen Bonds». *Journal of Molecular Modeling*, 28(275), 1-16. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05189-6>
- CAVALLO, Gariela; Pierangelo METRANGOLO, Robert MILANI, Tulio PILATI, Arti PRIIMÄGI, Giuseppe RESNATI y Giancarlo TERRANEO (2016). «The Halogen Bond». *Chemical Reviews*, 116(4), 2478-2601. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
- CHEN, Lina; David Woon y Thom DUNNING (2013). «High Level ab Initio Calculations for  $\text{ClF}_n^+$  ( $n = 1-6$ ) Ions: Refining the Recoupled Pair Bonding Model». *Journal of Physical Chemistry A*, 117(20), 4251-4266. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23590689>
- CHLORINE (s. f.). «Chlorine». *Chlorine*. Recuperado de <http://www.xpsfitting.com/search/label/Chlorine>.

- COSTA, Paulo (2017). «The Halogen Bond: Nature and Applications». *Physical Sciences Reviews*, 2(11). Recuperado de <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0136>
- GILHEANY, Declan (1994). «No d Orbitals but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds: Chemical Bonding in Phosphines, Phosphine Oxides, and Phosphonium y Lides». *Chemical Reviews*, 94(5), 1339-1374.
- GILLESPIE, Ronald (2001). «Electron Densities, Atomic Charges, and Ionic, Covalent, and Polar Bonds». *Journal Chemical Education*, 78(12), 1688-1691.
- GILLESPIE, Ronald y Bernard SILVI (2002). «The Octet Rule and Hypervalence: Two Misunderstood Concepts». *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 53-62. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00102-9)
- GOULD, Mark; Chistopher TAYLOR, Stephen WOLFF, Graham CHANDLER y Dylan JAYATILAKA (2008). «A Definition for the Covalent and Ionic Bond Index in a Molecule. An Approach Based on Roby's Atomic Projection Operators». *Theoretical Chemistry Account*, 119, 275-290.
- HUBER, Stefan (ed.) (2021). *Halogen Bonding in Solution*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- JENSEN, William (2006). «The Origin of the Term “Hypervalent”». *Journal of Chemical Education*, 83(12), 1751-1752.
- KETELAAR, Jan (1958). *Chemical Constitution: An Introduction to the Theory of Chemical Bond* (2.<sup>a</sup> edición). Ámsterdam: Elsevier.
- KIRSHENBOIM, Omer y Sebastian KOZUCH (2016). «How to Twist, Split and Warp a  $\sigma$ -Hole with Hypervalent Halogens». *Journal of Physical Chemistry A*, 120(47), 9431-9445. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.6b07894>
- KUTZELNIGG, Werner (1984). Chemical Bonding in Higher Main Group Elements. *Angewandte Chemie International Edition Engl.*, 23: 272-295. <https://doi.org/10.1002/anie.198402721>
- Li, Bo; Shuang-Quan ZANG, Li-YAWANG y Tomas MAK (2016). «Halogen Bonding: A Powerful, Emerging Tool for Constructing High-Dimensional Metal-Containing Supramolecular Networks». *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 1-21.

- MAGNUSSON, Eric (1990). «Hypercoordinate Molecules of Second-Row Elements: d Functions or d Orbitals?». *Journal of the American Chemical Society*, 112(22), 7940-7951. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00178a014>
- MOSQUERA, Marta; Pilar GOMEZ, Isabel DIAZ, Lina AGUIRRE, Andrea IENCO, Gabriele MANCA y Carlo MEALLI (2016). «Intriguing I<sub>2</sub> Reduction in the Iodide for Chloride Ligand Substitution at a Ru(II) Complex: Role of Mixed Trihalides in the Redox Mechanism». *Inorganic Chemistry*, 55(1), 283-291. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.5b02307>
- NIST X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY DATABASE (2020). NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology. [Versión 5.0]. Recuperado de <https://srdata.nist.gov/xps>
- OTTOSSON, Niklas; Robert VÁCHA, Emad AZIZ, Wandared POKAPANICH, Wolfgang EBERHARDT, Svante SVENSSON, Gunnar ÖHRWALL, Pavel JUNGWIRTH, Olle BJÖRNEHOLMI y Bernd WINTER (2009). «Large Variations in the Propensity of Aqueous Oxychlorine Anions for the Solution/Vapor Interface». *Journal of Chemical Physics*, 131(12), 124706-124706-7. Recuperado de <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/131/12/124706/896212/Large-variations-in-the-propensity-of-aqueous?redirectedFrom=fulltext>
- PAULING, Linus (1965). *Uniones químicas*. Buenos Aires: Kapelusz.
- PIMENTEL, George (1951). «The Bonding of Trihalide and Bifluoride Ions by the Molecular Orbital Method». *Journal of Chemical Physics*, 19(4), 446-448.
- PRIIMÄGI, Arri; Gabriella CAVALLO, Pierangelo METRANGOLO y Giuseppe RESNATI (2013). «The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances». *Accounts of Chemical Research*, 46(11), 2686-2695. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar400103r>
- RILEY, Kevin; Jane MURRAY, Jindřich FANFRLÍK, Jan ŘEZÁČ, Ricardo SOLÁ, Monica CONCHA, Felix RAMOS y Peter POLITZER (2013). «Halogen Bond Tunability II: The Varying Roles of Electrostatic

- and Dispersion Contributions to Attraction in Halogen Bonds». *Journal of Molecular Modeling*, 19, 4651-4659. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s00894-012-1428-x>
- ROBINSON, Edward; Samuel JOHNSON, Ting-HUA TANG y Ronald GILLESPIE (1997). «Reinterpretation of the Lengths of Bonds to Fluorine in Terms of an Almost Ionic Model». *Inorganic Chemistry*, 36(14), 3022-3030.
- RUNDLE, R. E. (1947). «Electron Deficient Compounds». *Journal of the American Chemical Society*, 69(6), 1327-1331. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01198a028>
- RUNDLE, R. E. (1963). «On the Problem Structure of  $\text{XeF}_4$  and  $\text{XeF}_2$ ». *Journal of the American Chemical Society*, 85(1), 112-113. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00884a026>
- SANDERSON, Robert Thomas (1964). *Chemical Periodicity*. Londres: Reinhold.
- SHAIK, Sason; David DANOVICH, Wei Wu y Philippe HIBERTY (2009). «Charge-Shift Bonding And its Manifestations in Chemistry». *Nature Chemistry*, 1, 443-449. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/nchem.327>
- SHAIK, Sason; Philippe MAITRE, Gjergji SINI y Philippe HIBERTY (1992). «The Charge-Shift Bonding Concept. Electron-Pair Bonds with very Large Ionic-Covalent Resonance Energies». *Journal of the American Chemical Society*, 114(20), 7861-7866. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ja00046a035>
- VAN DER MAELEN, Juan; Mario CERONI y Javier RUIZ (2020). «The X-ray constrained wavefunction of the  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-S-C}(\text{Br}_2)\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]\text{Br}$  complex: a theoretical and experimental study of dihalogen bonds and other noncovalent interactions». *Acta Crystallographica. B76*, 802-814. Recuperado de <https://doi.org/10.1107/S2052520620009889>
- WANG, Weizhou (2011). «Halogen Bond Involving Hypervalent Halogen: CSD Search and Theoretical Study». *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9294-9299. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp204744m>
- WOON, David y Thom DUNNING (2009). «Theory of Hypervalency: Recoupled Pair Bonding in  $\text{SF}_n$  ( $n = 1-6$ )». *Journal of Physical*

- Chemistry A*, 113, 7915-7926. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp901949b>
- ZHAO, Lili; Sudip Pan, Nicole Holzmann, Peter Schwerdtfeger, and Gernot Frenking (2019). *Chemical Reviews*, 119 (14), 8781-8845. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00722
- ZHDANKIN, Viktor (2014). *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*. Minnesota: John Wiley & Sons.

## Dihalógenos

- BLAHA, Peter y Karlheinz SCHWARZ (1992). «Solid state effects in the molecular crystals of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , and  $\text{I}_2$ ». *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 261(1992), 355-365.
- CLARK, Jim (2022). «The Oxidising Ability of the Group 7 Elements (The Halogens)». *Chemguide*. Recuperado de <https://www.chemguide.co.uk/inorganic/group7/halogensasoas.html>
- FERNANDES DE FARIAS, Robson (2017). «Estimation of some physical properties for tennessine and tennessine hydride ( $\text{TsH}$ )». *Chemical Physics Letters*, 667, 1-3. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.023>
- FINLAYSON-PITTS, B. (2013). «Chlorine chronicles». *Nature Chemistry*, 5, 724. Recuperado de: <https://doi.org/10.1038/nchem.1717>
- FORSLUND, Linnea y Nikolas KALTZOYANNIS (2003). «Why is the  $\text{F}_2$  Bond so Weak? A Bond Energy Decomposition Analysis». *New Journal of Chemistry*, 27(7), 108-114. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/nj/b301947k>
- FRICKE, B. (1975). «Superheavy elements a prediction of their chemical and physical properties». En B. C. Tofield y B. Fricke, *Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry* (volumen 21: «Structure and Bonding»). Nueva York: Springer-Verlag. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/BFb0116498>

- FRISCH, Michael; Janet del BENE, Stephen BINKLEY y Henry SCHAEFER (1986). «Extensive Theoretical Studies of the Hydrogen-Bonded Complexes  $(H_2O)_2$ ,  $(H_2O)_2H^+$ ,  $(HF)_2$ ,  $(HF)_2H^+$ ,  $F_2H^-$ , and  $(NH_3)_2$ ». *The Journal of Chemical Physics*, 84, 2279-2289. Recuperado de <https://doi.org/10.1063/1.450390>
- GRINEVA, Olga V. (2023). «Comparison of Intermolecular Halogen... Halogen Distances in Organic and Organometallic Crystals». *International Journal of Molecular Sciences*, 24(15), 11911. Recuperado de <https://doi.org/10.3390/ijms241511911>
- IVLEV, Sergei; Antti KARTTUNEN, Markus HOELZEL, Matthias CONRAD y Florian KRAUS (2019). «The Crystal Structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $F_2$  Revisited». *Chemistry A European Journal*, 25, 3310. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chem.201805298>
- KIRK, Raymond y Donald OTHMER (1998). *Enciclopedia de tecnología química*. Ciudad de México: Limusa.
- KYZER, Jillian y Marvin MARTENS (2021). «Metabolism and Toxicity of Fluorine Compounds». *Chemical Research in Toxicology*, 34(3), 678-680. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00439>
- METRANGLO, Pierangelo y Giuseppe RESNATI (2011). «Tracing iodine». *Nature Chemistry*, 3, 260. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/nchem.998>
- RATTLEY, Matt (2012). «Ambiguous bromine». *Nature Chemistry*, 4, 512. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/nchem.1361>
- ROESKY, Herbert W. (2010). «A flourish of fluorine». *Nature Chemistry*, 2, 240. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/nchem.569>
- SEPPELT, Konrad (ed.) (2021). «About  $F_2$ ». En *The Curious World of Fluorinated Molecules* (volumen 6: «Progress in Fluorine Science») (pp. 5-14). Recuperado de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819874-2.00002-3>
- STOJANOVSKA, Marina; Vladimir M. PETRUSEVSKI y Bojan ŠOPTRAJANOV (2020). «The concept of sublimation – iodine as an example». *Educación Química*, 23(1), 171-175. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(17\)30149-0](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(17)30149-0)
- YAMASAKI, Kyoko (1962). «The Crystal Structure and Lattice Energy of Halogen Molecules». *Journal of the Physical Society of Japan*, 17,

- 1262-1267. Recuperado de <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.17.1262>
- WILLIAMS, Elizabeth (2018). «Targeting tennessine». *Nature Chemistry*, 10, 1172. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0160-2>

## Compuestos halonio y haluro

- ARKEL, Edward van (1956). *Molecules and Crystals in Inorganic Chemistry*. Nueva York: Interscience.
- BARLUENGA, José (1999). «Transferring Iodine: More than a Simple Functional Group Exchange in Organic Synthesis». *Pure Applied Chemistry*, 71(3), 431-436.
- BARTLETT, Neil; M. GENNIS, D. D. GIBLER, Barbara K. MORRELL y Allan ZALKIN (1973). «Crystal structures of [xenon fluoride(+)] [ruthenium hexafluoride(-)] and [xenon pentafluoride(+)] [ruthenium hexafluoride(-)]». *Inorganic Chemistry*, 12(8), 1717-1721. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ic50126a002>
- BETTINGER, Holger; Paul SCHLEYER y Henry SCHAEFER (1998). «NF<sub>5</sub> Viable or Not?». *Journal of the American Chemical Society*, 120(44), 11439-11448. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja9813921>
- CERONI-GALLOSO, Mario y Durand KORALI (2006). «Compuestos de helio, neón y argón». *Rev. Soc. Quím. Perú*, 72(4), 205-225. Recuperado de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2006000400005&script=sci\\_abstract](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2006000400005&script=sci_abstract). ISSN 1810-634X
- CHRISTE, Karl; Ralf HAIGES, Jery BOATZ, Donald JENKINS, Edward GARNER y David DIXON (2011). «Why are [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](+)N<sub>3</sub><sup>-</sup> and [As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](+)N<sub>3</sub><sup>-</sup> Ionic Salts and Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sub>3</sub> and Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Covalent Solids? A Theoretical Study Provides an Unexpected Answer». *Inorganic Chemistry*, 50(8), 3752-3756. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic2001078>
- CHRISTE, Karl; Ralf HAIGES, Martin RAHMB, David DIXON y Monica VASILIU (2017). «Misconceptions on Fluoronium Ions and Hypervalent

- Fluorine Cations». *Journal of Fluorine Chemistry*, 204, 6-10. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.09.011>
- CHRISTE, Karl y William WILSON (1992). «Nitrogen Pentafluoride: Covalent  $\text{NF}_5$  versus Ionic  $\text{NF}_4^+\text{F}^-$  and Studies on the Instability of the Latter». *Journal of the American Chemical Society*, 114(25), 9934-9936.
- GILLESPIE, Ronald (1998). «Covalent and Ionic Molecules: Why Are  $\text{BeF}_2$  and  $\text{AlF}_3$  High Melting Point Solids whereas  $\text{BF}_3$  and  $\text{SiF}_4$  Are Gases?». *Journal of Chemical Education*, 75(7), 923-925.
- GILLESPIE, Ronald (2001). «Electron Densities, Atomic Charges, and Ionic, Covalent, and Polar Bonds». *Journal of Chemical Education*, 78(12), 1688-1691.
- GOULD, Mark; Christopher TAYLOR, Stephen WOLFF, Graham CHANDLER y Dylan JAYATILAKA (2008). «A Definition for the Covalent and Ionic Bond Index in a Molecule. An Approach Based on Roby's Atomic Projection Operators». *Theoretical Chemistry Account*, 119, 275-290.
- HARGITTAI, Magdolna (2009). «Structural Effects in Molecular Metal Halides». *Accounts of Chemical Research*, 42(3), 453-462.
- JAIN, Vimal e Indira PRIYADARSINI (eds.) (2018). *Organoselenium Compounds in Biology and Medicine: Synthesis, Biological and Medicine: Synthesis, Biological and Therapeutic Treatments*. Croydon: The Royal Society of Chemistry.
- KETELAAR, Jan (1958). *Chemical Constitution: An Introduction to the Theory of Chemical Bond* (2.ª edición). Nueva York: Elsevier.
- LIN, Jianyan; Shoutao ZHANG, Wei GUAN, Guochun YANG y Yanming MA (2018). «Gold with +4 and +6 Oxidation States in  $\text{AuF}_4$  and  $\text{AuF}_6$ ». *Journal of the American Chemical Society*, 140(30), 9545-9550. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.8b04563>
- LIU, Hong-Tao; Xiao-Gen XIONG, Phuong DAU, Yi-Lei WANG, Jun LI y Lai-Sheng WANG (2011). «The Mixed Cyanide Halide Au(I) Complexes,  $[\text{XAuCN}]^-$  (X = F, Cl, Br, and I): Evolution from Ionic to Covalent Bonding». *Chemical Science*, 2, 2101-2108. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/sc/c1sc00487e>

- MA, Fang; Zhi-Ru LI, Zhoung-Jun ZHOU, Di WU, Ying LI, Yin-Feng WANG y Ze-Sheng LI (2010). «Modulated Nonlinear Optical Responses and Charge Transfer Transition in Endohedral Fullerene Dimers  $\text{Na}@\text{C}_{60}\text{C}_{60}@F$  with n-Fold Covalent Bond (n = 1, 2, 5, and 6) and Long Range Ion Bond». *Journal of Physical Chemistry C*, 114(25), 11242-11247. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9116479>
- METRANGOLO, Pierangelo y Giuseppe RESNATI (eds.) (2015). *Halogen Bonding II* (volumen 359: «Topics in Current Chemistry»). Switzerland: Springer.
- MICHELS, H. H. y John MONTGOMERY (1990). «The Electronic Structure and Stability of  $\text{NF}_5$  and  $\text{PF}_5$ ». *Journal of Chemical Physics*, 93(3), 1805-1813. Recuperado de <https://doi.org/10.1063/1.459108>
- PERKINS, Angela (2005). *Alkynylodonium Salts in Organic Synthesis. Application towards the Synthesis of the Core of ( $\pm$ )-Halichlorine. And Attempts towards the Synthesis of Kinamycin f.* (Tesis de doctorado). The Pennsylvania State University, Pensilvania. Recuperado de [https://etda.libraries.psu.edu/files/final\\_submissions/232](https://etda.libraries.psu.edu/files/final_submissions/232)
- PETERSON, Paul; Benedict BONAZZA y Paul HENRICHs (1973). «Cyclization of Mono- and Dimethylated Dihalides to Five- and Six-Membered Ring Halonium Ions». *Journal of the American Chemical Society*, 95(7), 2222-2229. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00788a022>
- RILEY, Kevin y Khanh TRAN (2017). «Strength, Character, and Directionality of Halogen Bonds involving Cationic Halogen Bond Donors». *Faraday Discussions*, 203, 47-60. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/fd/c7fd00106a>
- SCHLÖDER, Tobias; Thomas VENT-SCHMIDT y Sebastian RIEDEL (2012). «A Matrix-Isolation and Quantum-Chemical Investigation of  $\text{FeF}_4$ ». *Angewandte Chemie Internacional Editions*, 51(48), 12063-12067. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/anie.201206464>
- SOHR, Julia; Horst SCHMIDT y Wolfgang VOIGT (2018). «Higher Hydrates of Lithium Chloride, Lithium Bromide and Lithium Iodide». *Acta Crystallographica Section C. Structural Chemistry*, 74(2), 194-202. Recuperado de <https://doi.org/10.1107/S2053229618001183>

- STOYANOV, Evgenii; Irina STOYANOVA, Fook THAM y Christopher REED (2010). «Dialkyl Chloronium Ions». *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4062-4063. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja100297b>
- STRUBLE, Mark; Maxwell HOLL, Michael SCERBA, Maxime SIEGLER y Thomas LECTKA (2015). «Search for a Symmetrical C—F—C Fluoronium Ion in Solution: Kinetic Isotope Effects, Synthetic Labeling, and Computational, Solvent, and Rate Studies». *Journal of the American Chemical Society*, 137(35), 11476-11490. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5b07066>
- TAMADON, Farhad y Konrad SEPPELT (2013). «The Elusive Halides  $VCl_5$ ,  $MoCl_6$ , and  $ReCl_6$ ». *Angewandte Chemie International edition*, 52(2), 767-769. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/anie.201207552>
- TIMAKOV, Andrei; V. N. PRUSAKOV y Y. V. DROBYSHEVSKII (1982). *Russian Journal Inorganic Chemistry*, 27, 1704-1706.
- TORNIEPORTH-OETTING, Inis y Thomas Klapotke (1993). «Homopolyatomic and Heteropolyatomic Halogen Cations». *Heteroatom Chemistry*, 4(6), 543-552.
- TURUNEN, Lotta y Máté ERDÉLYI (2020). «Halogen Bonds of Halonium Ions». *Chemical Society Reviews*, 49, 2688-2700. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cs/d0cs00034e>
- WANG, Huadong; Charles WEBSTER, Lisa PÉREZ, Michael HALL y François GABBAÏ (2004). «Reaction of the 1,8-Bis(diphenylmethylium) naphthalenediyl Dication with Fluoride: Formation of a Cation Containing a C—F→C Bridge». *Journal of the American Chemical Society*, 126(26), 8189-8196. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja048501y>
- WANG, Yi-Lei; Xue-Bin WANG, Xiao-Peng XING, Fan WEI, Jun LI, Lai-Sheng WANG (2010). «Photoelectron Imaging and Spectroscopy of  $MI_2^-$  (M = Cs, Cu, Au): Evolution from Ionic to Covalent Bonding». *Journal of Physical Chemistry A*, 114(42), 11244-11251. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp103173d>
- WILSON, Antony; Timothy NGUYEN, Felix BROSI, Xuefeng WANG, Lester ANDREWS, Sebastian RIEDEL, Adam BRIDGEMAN y Nigel YOUNG

- (2016). «A Matrix Isolation and Computational Study of Molecular Palladium Fluorides: Does  $\text{PdF}_6$  Exist?». *Inorganic Chemistry*, 55(3), 1108-1123. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.5b02273>
- ZHANG, Ke; Janardhana PRABHAVATHY, John YIP, Lin KOH, Geok TAN y Jagadese VITTAL (2003). «First Examples of  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{X}-\text{Ag}^{\text{I}}$  Halonium Cations (X = Cl and Br)». *Journal of the American Chemical Society*, 125(28), 8452-8453. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja035064z>
- ZHANG, Weiwei; Artem OGANOV, Alexander GONCHAROV, Qiang ZHU, Salah BOULFELFEL, Andriy LYAKHOV, Elissaios STAVROU, Maddury SOMAYAZULU, Vitali PRAKAPENKA y Zuzana KONOPKOVA (2013). «Unexpected Stable Stoichiometries of Sodium Chlorides». *Science*, 342(6165), 1502-1505. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24357316>

## Especies poliatómicas

- APBLETT, Allen; Friedrich GREIN, James P. JOHNSON, Jack PASSMORE y Peter S. WHITE (1986). «Preparation and X-ray Crystal Structure of Pentaiodine(1+) Hexafluoroarsenate(1-) and Electronic Structure of the Pentaiodine(1+) Cation». *Inorganic Chemistry*, 25(4), 422-426. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ic00224a009>
- ALKORTA, Ibon; Fernando BLANCO y José ELGUERO (2009). «A Computational Study of the Cooperativity in Clusters of Interhalogen Derivatives». *Structural Chemistry*, 20, 63-71.
- ARAGONI, Carla; Francesca CHERCHI, Vito LIPPOLIS, Anna PINTUS, Enrico PODDA, Alexandra SLAWIN, Derek WOOLLINS y Massimiliano ARCA (2022). «Self-Assembly of Supramolecular Architectures Driven by  $\sigma$ -Hole Interactions: A Halogen-Bonded 2D Network Based on a Diiminedibromido Gold(III) Complex and Tribromide Building Blocks». *Molecules*, 27(19), 6289. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.3390/molecules27196289>

- AULT, Bruce y Lester ANDREWS (1976). «Matrix Reactions of Alkali Metal Fluoride Molecules with Fluorine. Infrared and Raman Spectra of the Trifluoride Ion in the  $M^+F_3^-$  Species». *Journal of the American Chemical Society*, 98(6), 1591-1593. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00422a058>
- BERNSTEIN, T. y F. H. HERBSTEIN (1968). «The Crystal Structure of Ferricinium Triiodide,  $(C_5H_5)2FeI_3$ ». *Acta Crystallographica*, B24, 1640-1645. Recuperado de <https://doi.org/10.1107/S0567740868004784>
- BIRCKENBACH, L. y K. KELLERMANN (1925). «Über Pseudohalogene (I)». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. A/B*, 58, 786-794. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/cber.19250580429>
- BROSI, Felix; Thomas VENT-SCHMIDT, Stefanie KIENINGER, Tobias SCHLÖDER, Helmut BECKERS y Sebastian RIEDEL (2015). «Polyfluorides and Neat Fluorine as Host Material in Matrix-Isolation Experiments». *Chemistry A European Journal*, 21(46), 16455-16462. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chem.201502849>
- FAN, Qunchao; Zhixiang FAN, Yanping NIE, Weiguo SUN, Yi ZHANG y Hao FENG (2015). «Analytical Potential Energy Functions for Some Interhalogen Diatomic Electronic States». *The European Physical Journal D*, 69(1). Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1140/epjd/e2014-50639-7>
- GONG, Liangfa; Qianshu LI, Wenguo Xu, Yaoming XIE y Henry SCHAEFER (2004). «Novel Interhalogen Molecules: Structures, Thermochemistry, and Electron Affinities of Dibrominje Fluorides  $Br_2Fn/Br_2Fn^-$  (n = 1-6)». *Journal of Physical Chemistry A*, 108(16), 3598-3614. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp031311%2B>
- HALLER, Heike y Sebastian RIEDEL (2014). «Recent Discoveries of Polyhalogen Anions from Bromine to Fluorine». *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 640(7), 1281-1291.
- IVLEV, Sergei; Antti KARTTUNEN, Magnus BUCHNER, Matthias CONRAD y Florian KRAUS (2018). «The Interhalogen Cations( $Br_2F_5$ ) and  $(Br_3F_8)^+$ ». *Angewandte Chemie International Edition*, 57(44), 14640-14644. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201803708>

- KLOO, Lars; Jan ROSDAHL y Per SVENSSON (2002). «On the Intra- and Intermolecular Bonding in Polyiodides». *European Journal Inorganic Chemistry*, (5), 1203-1209. Recuperado de [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200205\)2002:5<1203::AID-EJIC1203>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200205)2002:5<1203::AID-EJIC1203>3.0.CO;2-O)
- LI, Qianshu; Liangfa GONG, Yaoming XIE y Henry SCHAEFER (2004). «Hypervalency Avoided: Simple Substituted  $\text{BrF}_3$  and  $\text{BrF}_5$  Molecules. Structures, Thermochemistry, and Electron Affinities of the Bromine Hydrogen Fluorides  $\text{HBrF}_2$  and  $\text{HBrF}_4$ ». *Journal of the American Chemical Society*, 126(45), 14950-14959. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja040110w>
- O'DRISCOLL, Paul; Kathrin LANG, Nicholas MINOGUE y John SODEAU (2006). «Freezing Halide Ion Solutions and the Release of Interhalogens to the Atmosphere». *Journal of Physical Chemistry A*, 110(14), 4615-4618. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16599426>
- PASSMORE, Jack; George SUTHERLAND y Peter S. WHITE (1981). «X-ray Crystal Structure of Triiodine(1+) Hexafluoroarsenate(V),  $\text{I}_3\text{AsF}_6$ ». *Inorganic Chemistry*, 20(7), 2169-2171. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ic50221a044>
- PICHIERRI, Fabio (2011). «Structure and Bonding in Polybromide Anions  $\text{Br}^- (\text{Br}_2)_n$  ( $n = 1-6$ )». *Chemical Physics Letters*, 515(1-3), 116-121. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.003>
- SAVASTANO, Matteo (2021). «Words in Supramolecular Chemistry: The Ineffable Advances of Polyiodide Chemistry». *Dalton Transactions*, 50, 1142-1165. Recuperado de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/dt/d0dt04091f>
- SCHMIDT, Benjamin (2020). *From Polyinterhalides to Polypseudohalides: Synthesis, Characterization and Applications of Compounds Based on  $\text{BrCl}$  and  $\text{BrCN}$* . (Tesis de doctorado). Freie Universität Berlin, Berlín.
- SHELLHAMER, Dale y Victor HEASLEY (2009). «ChemInform Abstract: The Chemistry of Interhalogen Monofluorides». *ChemInform*, 40(20). Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chin.200920253>

- SONNENBERG, Karsten; Lisa MANN, Frenio REDEKER, Benjamin SCHMIDT y Sebastian RIEDEL (2020). «Polyhalogen and Polyinterhalogen Anions from Fluorine to Iodine». *Angewandte Chemie International Edition*, 59(14), 5464-5493. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/anie.201903197>
- SUN, Wei-Ming; Dan Hou, Di Wu, Xiang-Hui LI, Ying LI, Jing-Hua CHEN, Chun-Yan LI y Zhi-Ru LI (2015). «Theoretical Characterization of a Series of N5-Based Aromatic Hyperhalogen Anions». *Dalton Transactions*, 44(46), 19901-19908. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26513608>
- SVENSSON, Per y Lars KLOO (2003). «Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide-Iodine Systems». *Chemical Reviews*, 103(5), 1649-1684. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/cr0204101>
- TEBBE, Karl-Friedrich y Rita BUCHEM (1998). «Über die Decamethylferroceniumpolyiodide  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Fe}]I_x$  mit  $x = 3, 5$  und  $6,5$ . Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Triiodids  $(\text{DMFc})\text{I}_3$ , eines Pentaiodids  $(\text{DMFc})\text{I}_5$  und eines Hexacosaiodids  $(\text{DMFc})4\text{I}_{26}$ ». *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624, 671-678. Recuperado de [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199804\)624:4<671::AID-ZAAC671>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199804)624:4<671::AID-ZAAC671>3.0.CO;2-X)
- TEBBE, Karl-Friedrich y U. GEORGY (1986). «Die Kristallstrukturen von Rubidiumtriiodid und Thalliumtriiodid». *Acta Crystallographic*, C42, 1675. Recuperado de <https://doi.org/10.1107/S0108270186090972>
- THANTHIRIWATTE, Sahan; Monica VASILIU, David DIXON y Karl CHRISTE (2012). «Structural and Energetic Properties of closed Shell  $\text{XF}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, and I; n = 1-7}$ ) and  $\text{XO}_n\text{F}_m$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, and I; n = 1-3; m = 0-6}$ ) Molecules and Ions Leading to Stability Predictions for Yet Unknown Compounds». *Inorganic Chemistry*, 51(20), 10966-10982.
- VITSKE, V.; H. HERRMANN, M. ENDERS, E. KAIFER y H. J. HIMMEL (2012). «Wrapping an Organic Reducing Reagent in a Cationic Boron Complex and Its Use in the Synthesis of Polyhalide Monoanionic Networks». *Chemistry*, 18, 14108-14116. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chem.201202113>

- WANG, Changwei; David DANOVICH, Sason SHAIK y Yirong Mo (2017). «Halogen Bonds in Novel Polyhalogen Monoanions». *Chemistry*, 23(26), 8719-8728. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/chem.201701116>
- WIEBENGA, Eelko; E. E. HAVINGA y K. H. Boswijk (1961). «Structures of Interhalogen Compounds and Polyhalides». *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 3, 133-169. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60239-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60239-3)

## Compuestos de halógenos con hidrógeno

AYOTTE, Patrick; Martin HÉBERT y Patrick MARCHAND (2005). «Why is Hydrofluoric Acid a Weak Acid». *Journal of Physical Chemistry*, 123(18), 184501. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16292908>

AYOTTE, Patrick; Sylvain PLESSIS y Patrick MARCHAND (2008). «Trapping Proton Transfer Intermediates in the Disordered Hydrogen-Bonded Network of Cryogenic Hydrofluoric Acid Solutions». *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(32), 4785-4792.

BINNS, Jack; Xiao-Di Liu, Philip DALLADAY-SIMPSON, Veronika AFONINA, Eugene GREGORYANZ y Ross HOWIE (2017). «Synthesis and Stability of Hydrogen Iodide at High Pressures». *Physical Review B*, 96(14), 144105.

BURGHER, François; Laurence MATHIEU, Elian LATI, Philippe GASSER, Laurent PENO-MAZZARINO, Joël BLOMET, Alan HALL y Howard MAIBACH (2010). «Experimental 70% Hydrofluoric Acid Burns: Histological Observations in an Established Human Skin Explantsek Vivomodel». *Cutaneous and Ocular Toxicology*, 30(2), 100-107. Recuperado de <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/15569527.2010.533316>

CONLEY, Clinton y Fu-Ming TAO (1999). «Ionic Dissociation of Hydrogen Bromide in Water Clusters: A Computational Study». *Chemical Physics Letters*, 301(1-2), 29-36.

- HATZIFOTIS, M.; A. WILLIAMS, M. MULLERY S. PEGG (2004). «Hydrofluoric Acid Burns». *Burns*, 30(2), 156-159. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.burns.2003.09.031>
- ÖZCAN, Mutlu; Arezo ALLAHBEICKARAGHI y Mine DÜNDAR (2012). «Possible Hazardous Effects of Hydrofluoric Acid and Recommendations for Treatment Approach: A Review». *Clinical Oral Investigations*, 16(1), 15-23. Recuperado de <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22065247>
- SODEBERG, Kjell; Petri KUUSINEN, Laurence MATHIEU y Alan HALL (2004). «An Improved Method for Emergent Decontamination of Ocular and Dermal Hydrofluoric Acid Splashes». *Veterinary and Human Toxicology*, 46(4), 216-218.
- THOMAS, Vibin y Radu IFTIMIE (2009). «Toward Understanding the Dissociation of Weak Acids in Water: Using IR Spectroscopy to Identify Proton-Shared Hydrogen-Bonded Ion-Pair Intermediates». *Journal of Physical Chemistry B*, 113(13), 4152-4160.
- TRUMMAL, Aleksander; Lauri LIPPING, Ivari KALJURAND, Ilmar KOPPEL y Ivo LEITO (2016). «Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide». *Journal of Physical Chemistry A*, 120(20), 3663-3669. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02253>

## Compuestos oxigenados de los halógenos

- ALMÖF, Jonas; Jan LUNDGREN e Ivar OLOVSSON (1971). «Hydrogen Bond Studies. XLV. The Crystal Structure of HClO<sub>4</sub>·2.5H<sub>2</sub>O». *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(5), 898-904.
- CALLEGARI, Andrea; Patrice THEULÉ, Roman SCHMIED, Thomas RIZZO y J. MUENTER (2003). «The Dipole Moment of HOCl in V<sub>OH</sub> = 4». *Journal of Molecular Spectroscopy*, 221(1), 116-120.
- CLARK, A.; Brian BEAGLEY, D. CRUICKSHANK y T. HEWITT (1970). «An Electron-Diffraction Investigation of Gaseous Perchloric Acid and Calculation of its Skeletal Force Field and Amplitudes of Vibration».

- Journal of the Chemical Society A*, 1613-161. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/J19700001613>
- DEELY, Catherine (1987). «Vibration-Rotation Spectra of Deuterated Hypochlorous Acid and the Determination of the Equilibrium Structure». *Journal of Molecular Spectroscopy*, 122(2), 481-489. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(87\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90022-1)
- ERYILMAZ, Müjde e Ismail PALABIYIK (2013). «Hypochlorous Acid-Analytical Methods and Antimicrobial Activity». *Tropical Journal of Pharmaceutical Research February*, 12(1), 123-126.
- HARMONY, Marlin; Victor LAURIE, Robert KUCZKOWSKI, D. RAMSAY, R. SCHWENDEMAN, Frank LOVAS, Walter LAFFERTY y Arthur MAKI (1979). «Molecular Structures of Gas-Phase Polyatomic Molecules Determined by Spectroscopic Methods». *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(3), 619-722. Recuperado de <https://doi.org/10.1063/1.555605>
- HOLLEMAN, Arnold F. y Egon WIBERG (1995). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruter.
- HONG, C. C. y W. H. RAPSON (1968). «Kinetics of Disproportionation of Chlorous Acid». *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 2053-2060.
- HORVÁTH, Attila; István NAGYPÁL, Gábor PEINTLER, Irving EPSTEIN y Kenneth KUSTIN (2003). «Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Chlorous Acid». *Journal of Physical Chemistry A*, 107(36), 6966-6973.
- IRVING, Kenneth; Martina KIENINGER y Oscar VENTURA (2019). «Basis Set Effects in the Description of the Cl-O Bond in ClO and XCLO Isomers (X = H, O, Cl) Using DFT and CCSD(T) Methods». *Journal of Chemistry*, 1-23. Recuperado de <https://doi.org/10.1155/2019/4057848>
- KIRIHARA, Masayuki; Tomohide OKADA, Yukihiro SUGIYAMA, Miyako AKIYOSHI, Takehiro MATSUNAGA y Yoshikazu KIMURA (2017). «Sodium Hypochlorite Pentahydrate Crystals (NaOCl·5H<sub>2</sub>O): A Convenient and Environmentally Benign Oxidant for Organic Synthesis». *Organic Process Research & Development*, 21(12), 1925-1937. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.oprd.7b00288>

- KIRK-OTHMER (ed.) (1998). *Enciclopedia de tecnología química*. Ciudad de México: Limusa.
- KRAFT, Thorsten y Martin JANSEN (1997). «Crystal Structure Determination of Metaperiodic Acid,  $\text{HIO}_4$ , with Combined X-Ray and Neutron Diffraction». *Angewandte Chemie International Edition Engl.*, 36, 1753-1754. Recuperado de <https://doi.org/10.1002/anie.199717531>
- LUJÁN QUIROGA, Sandra y Luis PERISSINOTTI (2011). «Chlorine Oxoacids and Structure of Dichlorine Oxides». *The Chemical Educator*, 16, 275-278. Recuperado de <http://chemededucator.org/bibs/0016001/16110275.htm>
- MARKOVIĆ, Smiljana; Novica RAKIĆEVIĆ y Djuro MIŠLJENOVIC (2002). «The Temperature Dependence of the Disproportionation Reaction of Iodous Acid in Aqueous Sulfuric Acids Solutions». *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(5), 347-351.
- SANDERSON, Robert (1960). *Chemical Periodicity*. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation.
- SIMON, Arndt y Horst BORRMANN (1988). «The Structures of Perchloric Acid,  $\text{HClO}_4$ , and Its Anhydride,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ». *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(10), 1339-1341.
- SUZUKI, Masao y Antonio GUARNIERI (1979). «Microwave Zeeman Spectrum of Hypochlorous Acid». *Zeitschrift fur Naturforschung A*, 30(4), 497-505. Recuperado de <https://doi.org/10.1515/zna-1975-0418>
- THANTHIRIWATTE, Sahan; Monica VASILIU, David DIXON y Karl CHRISTIE (2012). «Structural and Energetic Properties of Closed Shell  $\text{XF}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}; n = 1-7$ ) and  $\text{XO}_n\text{F}_m$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}; n = 1-3; m = 0-6$ ) Molecules and Ions Leading to Stability Predictions for Yet Unknown Compounds». *Inorganic Chemistry*, 51, 10966-10982. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic301438b>
- TRUMMAL, Aleksander; Lauri LIPPING, Ivari KALJURAND, Ilmar A. KOPPEL e Ivo LEITO (2016). «Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide». *Journal of Physical Chemistry A*, 120(20), 3663-3669. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02253>

ZHENG, Jing; O. ULENIKOV, E. BEKHTEREVA, Yung DING, Sheng HE, Shui Hu, Xiang WANG y Qing ZHU (2001). «High-Resolution Rotational Analysis of Deuterated Hypochlorous Acid: Ground State, (100), and (020) Vibrational States». *Journal of Molecular Spectroscopy*, 209, 105-115.

## Diagramas de Latimer y Frost de halógenos

BRATSCH, Steven (1989). «Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298,15 K». *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 1-21. Recuperado de <https://doi.org/10.1063/1.555839>

ENTEZARI, Mohammad y Peeter KRUUS (1994). «Effect of Frequency on Sonochemical Reactions. I: Oxidation of Iodide». *Ultrasonics Sonochemistry*, 1(2), 575-579.

PONIKVAR-SVET, Maja; Diana ZEIGER y Joel LIEBMAN (2015). «Which Halogen is the Strongest Oxidant? A Study with Systematics and Surprises». *Structural Chemistry*, 26, 1621-1628.

## Lecturas

### *Reseña del cisplatín, cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*

ALDERDEN, Rebecca; Matthew HALL y Trevor HAMBLEY (2006). «The Discovery and Development of Cisplatin». *Journal of Chemical Education*, 83(5), 728-734.

HERNANDEZ, Marcelo; Suellen CAVALCANTI, Diogo MOREIRA, Walter de AZEVEDO JUNIOR y Ana LEITE (2010). «Halogen Atoms in the Modern Medicinal Chemistry: Hints for the Drug Design». *Current Drug Targets*, 11(3), 1-12.

- KAUFFMAN, George; Raffaele PENTIMALLI, Sandro DOLDI y Matthew HALL (2010). «Michele Peyrone (1813-1883), Discoverer of Cisplatin». *Platinum Metals Review*, 54(4), 250-256.
- REEDIJK, Jan (2011). «Increased Understanding of Platinum Anticancer Chemistry». *Pure and Applied Chemistry*, 83(9), 1709-1719.

### *Empleo del Cl<sub>2</sub> en la potabilización del agua*

- AL-BERFKANI, Mohammad; Anies ZUBAIR y Husham BAYAZED (2014). «Assessment of Chlorine Resistant Bacteria and their Susceptibility to Antibiotic from Water Distribution System in Duhok Province». *Journal of Applied Biology and Biotechnology*, 2(6), 10-13.
- LAVONEN, Elin; Michael GONSIOR, Lars TRANVIK, Philippe SCHMITT-KOPPLIN y Stephan KÖHLER (2013). «Selective Chlorination of Natural Organic Matter: Identification of Previously Unknown Disinfection Byproducts». *Environmental Science & Technology*, 47(5), 2264-2271.
- LUH, Jeanne y Benito MARIÑAS (2007). «Inactivation of *Mycobacterium avium* with Free Chlorine». *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5096-5102.
- SEDLAK, David y Urs von GUNTEN (2011). «The Chlorine Dilemma». *Science*, 331(6013), 42-43.
- SNOEYINK, Vernon y David JENKINS (1980). *Water Chemistry*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- XIAO, Feng; Xiangru ZHANG, Hongyan ZHAI, Irene Lo, George TIPOE, Mengting YANG, Yang PAN y Guanghao CHEN (2012). «New Halogenated Disinfection Byproducts in Swimming Pool Water and Their Permeability across Skin». *Environmental Science & Technology*, 46, 7112-7119.

### *Las lámparas halógenas de tungsteno*

- DETTINGMEIJER, J.; G. DITTMER, A. KLOPFER y J. SCHRÖDER (1975). «III. Regenerative Chemical Cycles in Tungsten-Halogen Lamps». *Philips Technical Review*, 35(11-12), 302-306.

HILPERT, K. y U. NIEMANN (1997). «High Temperature Chemistry in Metal Halide Lamps». *Thermochimica Acta*, 299(1-2), 49-57.

WORK, Dale (1981). «Chemistry of Metal Halide Lamps: A Review». *Lighting Research & Technology*, 13(3), 143-152.

*Reacción de yodo con almidón: ¿es tan simple como parece?*

BERSOHN, R. e I. ISENBERG (1961). «Metallic Nature of the Starch-Iodine Complex». *The Journal of Chemical Physics*, 35(5), 1640-1643.

Du, Xiongwei; Hongjie AN, Zhongdong LIU, Hongshun YANG y Lijuan WEI (2013). «Probing Starch-Iodine Interaction by Atomic Force Microscopy». *Scanning*, 36(4), 394-400.

IMMEL, Stefan y Frieder LICHTENTHALER (2000). «The Hydrophobic Topographies of Amylose and its Blue Iodine Complex». *Starch/Stärke*, 52(1), 1-8.

KONISHI, T.; W. TANAKA, T. KAWAI y T. FUJIKAWA (2001). «Iodine L-edge XAFS Study of Linear Polyiodide Chains in Amylose and  $\alpha$ -Cyclodextrin». *Journal of Synchrotron Radiation*, 8, 737-739.

MADHU, Sheri; Hayden EVANS, Vicky DOAN-NGUYEN, John LABRAM, Guang Wu, Michael CHABINNYC, Ram SESHADRI y Fred WUDL (2016). «Infinite Polyiodide Chains in the Pyrroloperylene-Iodine Complex: Insights into the Starch-Iodine and Perylene-Iodine Complexes». *Angewandte Chemie-International Edition*, 55(28), 8032-8035.

MINICK, Mark; Kristen FOTTA y Arshad KHAN (1991). «Polyiodine Units in Starch-Iodine Complex: INDO CI Study of Spectra and Comparison with Experiments». *Biopolymers*, 31(1), 57-63.

OPHARDT, Charles (2003). *Chemistry Demonstrations*. «Virtual Chembook». Recuperado de <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/548starchiodine.html>

REDEL, Engelbert; Caroline RÖHR y Christoph JANIAK (2009). «An Inorganic Starch-Iodine Model: The Inorganic-Organic Hybrid Compound  $\{(C_4H_{12}N_2)_2[Cu^I_4](I_2)_n\}$ ». *Chemical Communications*, 16, 2103-2105.

- RUNDLE, R. y F. EDWARDS (1943). «The Configuration of Starch in the Starch-Iodine Complex. IV. An X-Ray Diffraction Investigation of Butanol-Precipitated Amylose». *Journal of the American Chemical Society*, 65(11), 2200-2203.
- SAENGER, Wolfram (1984). «The Structure of the Blue Starch-Iodine Complex». *Naturwissenschaften*, 71, 31-36.
- TASUMI, Mitsuo (1972). «Resonance Raman Spectrum of the Starch-Iodine Complex». *Chemistry Letters*, 1(1), 75-78.
- TEITELBAUM, Robert; Stanley RUBY y Tobin MARKS (1978). «On the Structure of Starch-Iodine». *Journal of the American Chemical Society*, 100(10), 3215-3217.
- TEITELBAUM, Robert; Stanley RUBY y Tobin MARKS (1980). «A Resonance Raman/Iodine Mössbauer Investigation of the Starch-Iodine Structure. Aqueous Solution and Iodine Vapor Preparations». *Journal of the American Chemical Society*, 102(10), 3322-3328.

### *Compuestos organohalogenados*

- GRIBBLE, Gordon (1994). «Natural Organohalogens: Many More than You Think». *Journal of Chemical Education*, 71(11), 907-911.
- GRIBBLE, Gordon (2004). «Natural Organohalogens: A New Frontier for Medicinal Agents». *Journal of Chemical Education*, 81(10), 1441-1449.
- GRIBBLE, Gordon (2012). «Recently Discovered Naturally Occurring Heterocyclic Organohalogen Compounds». *Heterocycles*, 84(1), 157-207.
- GRIBBLE, Gordon (2015). «Biological Activity of Recently Discovered Halogenated Marine Natural Products». *Marine Drugs*, 13, 4044-4136.
- JORDAN, Armin; Jochen HARNISCH, Reinhard BORCHERS, François LE GUERN y Hiroshi SHINOHARA (2000). «Volcanogenic Halocarbons». *Environmental Science & Technology*, 34(6), 1122-1124.

- KEPPLER, Frank; R. EIDEN, V. NIEDAN, J. PRACHT y H. SCHÖLER (2000). «Halocarbons Produced by Natural Oxidation Processes During Degradation of Organic Matter». *Nature*, 403(6767), 298-301.
- LERI, Alessandra; Alexandra HAKALA, Matthew MARCUS, Antonio LANZIROTTI, Christopher REDDY y Satish MYNENI (2010). «Natural Organobromine in Marine Sediments: New Evidence of Biogeochemical Br Cycling». *Global Biogeochemical Cycles*, 24(4). Recuperado de <https://doi.org/10.1029/2010GB003794>
- MURPHY, Christopher (2003). «New Frontiers in Biological Halogenation». *Journal of Applied Microbiology*, 94(4), 539-548. Recuperado de <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2003.01900.x>
- SICARD, Alexandre y Tom BAKER (2020). «Fluorocarbon Refrigerants and their Syntheses: Past to Present». *Chemical Reviews*, 120(17), 9164-9303. Recuperado de <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00719>

### *Superhalógenos*

- CASANOVA, David; Jon M. MATXAIN y Jesús M. UGALDE (2016). «Plasmonic Resonances in the  $\text{Al}_{13}^-$  Cluster: Quantification and Origin of Exciton Collectivity». *Journal of Physical Chemistry A*, 120(23), 12742-12750. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b03210>
- GIRI, Santanab; Swayamprabha BEHERA y Jena PURU (2014). «Superalkalis and Superhalogens As Building Blocks of Supersalts». *Journal of Physical Chemistry A*, 118(3), 638-645. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp4115095>
- GUTSEV, G. L. y A. I. BOLDYREV (1981). «DVM-X $\alpha$  Calculations on the Ionization Potentials of  $\text{MX}_{k+1}^-$  Complex Anions and the Electron Affinities of  $\text{MX}_{k+1}$  “superhalogens”». *Chemistry Physics*, 56(3), 277-283. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80150-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80150-4)
- HAN, Young-Kyu y Jaehoon JUNG (2008). «Does the “Superatom” Exist in Halogenated Aluminum Clusters?». *Journal of the American*

- Chemical Society, 130(1), 2-3.* Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja074225m>
- LUO, Zhixun y Shiquan LIN (2024). «Advances in Cluster Superatoms for a 3D Periodic Table of Elements». *Coordination Chemistry Reviews, 500*, 215505. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215505>
- SMUCZYŃSKA, Sylwia y Piotr SKURSKI (2009). «Halogenoids as Ligands in Superhalogen Anions». *Inorganic Chemistry, 8(21)*, 10231-10238. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic901253r>
- SRIVASTAVA, Ambrish Kumar (2023). «Recent Progress on the Design and Applications of Superhalogens». *Chemical Communications, 59(40)*, 5943-5960. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/d3cc00428g>
- WILLIS, Mary; Matthias GOTZ, Anil K. KANDALAM, Gerd F. GANTEFÖR y Puru JENA (2010). «Hyperhalogens: Discovery of a New Class of Highly Electronegative Species». *Angewandte Chemie International Edition, 49*, 8966-8970. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201002212>

Desde mucho antes de su origen conceptual en 1811, cuando Johann Schweigger introdujo el término «halógeno» para describir la capacidad del cloro para formar sales, estos elementos y sus compuestos han sido fundamentales en el avance de la química. Este vocablo, que proviene del griego halos («sales») y gen (que deriva de geno «que produce»), ha evolucionado para abarcar los elementos del grupo 17 de la tabla periódica: flúor, cloro, bromo, yodo, astato y tenesino. El estudio de los halógenos en medicina es fundamental, ya que elementos como el yodo regulan el metabolismo y el crecimiento a través de hormonas tiroideas esenciales. Además, compuestos como el bromo y el cloro desempeñan roles críticos en funciones neurológicas e inmunológicas, como inducir el sueño REM y combatir infecciones. Asimismo, es relevante estudiar los halógenos para la industrialización de productos químicos y farmacéuticos.

*La química de los halógenos* de Mario Ceroni Galloso ofrece una exploración exhaustiva de estos elementos vitales y sus compuestos. Este libro analiza las propiedades químicas y físicas de los halógenos, teniendo en cuenta sus diversas aplicaciones industriales. Con un enfoque riguroso y accesible, Ceroni Galloso presenta los avances teóricos y prácticos en la química de los halógenos en un libro ideal tanto para estudiantes de nivel avanzado, investigadores como para profesionales del área.

### **Mario Ceroni Galloso**

Es químico egresado de la UNMSM, con grados de maestría y doctorado, miembro de la Academia Nacional de Ciencias. Se desempeña como docente principal e investigador Renacyt especializado en síntesis y seguridad química, con más de 30 publicaciones científicas; asesor de varias tesis en química de pregrado y posgrado, y responsable de varios proyectos de investigación. Ha sido decano nacional del Colegio de Químicos del Perú, presidente de la Sociedad Química del Perú, presidente del Capítulo Peruano de la American Chemical Society, director de la Revista de la Sociedad Química del Perú, vicedecano de Investigación y Posgrado de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM y presidente de la Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas. Publicó el libro *Seguridad química* (2004). Entre sus competencias profesionales y académicas se pueden mencionar resolver problemas químicos; evaluar, elaborar y llevar a cabo proyectos originales, y asesorar y liderar grupos de investigación.

ISBN: 978-9972-46-757-8



9 789972 467578