

# Química Textil. Tomo II: materias colorantes

Eduardo J. Gilabert



Eduardo J. Gilabert

# Química Textil

**Tomo II. Materias colorantes**



**Editorial**

Universitat Politècnica  
de València

*Colección Académica*

Para referenciar esta publicación utilice la siguiente cita: Gilabert Pérez, E. J. (2020)  
*Química Textil Tomo II. Materias colorantes*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València

© Eduardo J. Gilabert Pérez

© 2020, Editorial Universitat Politècnica de València  
Venta: [www.lalibreria.upv.es](http://www.lalibreria.upv.es) / Ref.: 0209\_05\_01\_01

Imprime: Byprint Percom, S. L.

ISBN: 978-84-9048-899-7 (Tomo II)  
ISBN: 978-84-9048-901-7 (Obra completa)  
Impreso bajo demanda

Si el lector detecta algún error en el libro o bien quiere contactar con los autores, puede enviar un correo a [edicion@editorial.upv.es](mailto:edicion@editorial.upv.es)

La Editorial UPV autoriza la reproducción, traducción y difusión parcial de la presente publicación con fines científicos, educativos y de investigación que no sean comerciales ni de lucro, siempre que se identifique y se reconozca debidamente a la Editorial UPV, la publicación y los autores. La autorización para reproducir, difundir o traducir el presente estudio, o compilar o crear obras derivadas del mismo en cualquier forma, con fines comerciales/lucrativos o sin ánimo de lucro, deberá solicitarse por escrito al correo [edicion@editorial.upv.es](mailto:edicion@editorial.upv.es)

Impreso en España

*“La historia de una ciencia  
es una página en la historia del espíritu  
y, en relación con su origen y evolución,  
no hay otra tan curiosa y aleccionadora  
como la historia de la Química”*

Justus von Liebig (1803-1873)



## PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

El número de colorantes y pigmentos que se utilizan para colorear productos tan diversos como fibras, papel, alimentos, plásticos, etc., es extraordinariamente grande y su constitución química y modo de aplicación muy diferente, y resulta muy difícil y complejo reagrupar unos diez mil compuestos muy diversos en unas pocas clases químicas que permitan abordar su estudio y comprensión con garantías de éxito; a lo largo del texto se utilizarán las denominaciones incluidas en el “*Colour Index*”, obra en la que aparecen todos los colorantes comercializados.

Dos criterios se pueden aplicar para la sistematización del estudio de los colorantes, la clasificación química, atendiendo a su estructura química, y la clasificación tintórea, por la forma de aplicación que se deriva de sus propiedades, si bien para llegar a comprender éstas es necesario conocer su constitución y sus propiedades químicas, es decir, desarrollar la clasificación química de los colorantes. Para ello se han incluido en el texto las teorías modernas asumiendo que el lector conoce los principios de la química orgánica y que el único requisito a tener es cierto interés sobre esta rama de la química.

El libro está ordenado en su conjunto en tres capítulos aunque ésta es una división más académica que necesaria. El primer capítulo comienza por describir la relación existente entre el color de un compuesto orgánico y su estructura química, análisis que nos permite conocer las moléculas formadoras de color y las leyes que gobiernan tal relación. El segundo capítulo es realmente un resumen de química orgánica aromática donde se describen muy sucintamente las principales reacciones industriales y la obtención de los compuestos más importantes de la química de las materias colorantes. El interés se ha dirigido a los aspectos más generales, a sabiendas que con ello no se puede profundizar en el tema. Finalmente el tercer capítulo está dedicado a la química de los colorantes textiles, describiendo su clasificación química, obtención, métodos industriales, propiedades químicas y de aplicación, aunque frecuentemente se hace referencia a las propiedades tintóreas de un determinado grupo químico de colorantes o la modificación de estas propiedades por la introducción de un determinado sustituyente o por especiales características del conjunto de la molécula.

La mayoría de las publicaciones sobre colorantes tratan principalmente sobre sus aplicaciones tecnológicas y utilizan la llamada clasificación tintórea, dejando de lado los aspectos químicos relacionados con los colorantes. Es un hecho que la industria química de las materias colorantes comenzó con el descubrimiento

de la *Mauveine* por *W.H. Perkin* en 1856, fecha en la que la química empezaba a considerarse una ciencia importante; ambos acontecimientos permitieron que la química de los colorantes fuese la rama de la química orgánica donde se aplicaran las primeras teorías científicas. Estos primeros avances y éxitos han quedado en el olvido y, de hecho, se presta muy poca atención a esta parte tan importante de la química orgánica. Creo que esta publicación ayudará a rectificar esta situación algo desafortunada.

Alcoy, septiembre 1994

# ÍNDICE

PRÓLOGO .....	III
ÍNDICE.....	VII
BIBLIOGRAFÍA .....	XV

## TEMA 1: COLOR Y CONSTITUCIÓN QUÍMICA

1. Primeras teorías .....	3
2. Teorías modernas .....	5
2.1. Teoría de la mesomería .....	6
2.2. Mesomería y color .....	9
3. Absorción y color .....	11
3.1. Longitud de onda de máxima absorción .....	12
3.2. Coeficiente de extinción .....	13
3.3. Ancho de media banda .....	14
3.4. Índice de refracción .....	15

## TEMA 2: PRIMERAS MATERIAS

1. Obtención industrial de compuestos aromáticos .....	21
2. Polaridad del enlace covalente .....	22
2.1. Efecto inductivo .....	22
2.2. Efecto mesómero .....	23
3. Tipos de reactivos .....	24
4. Tipos de reacciones.....	25
5. Sustitución electrofílica aromática .....	25
5.1. Mecanismo de la sustitución electrofílica .....	25
5.2. Activación y orientación en la sustitución .....	27
5.3. Bencenos polisustituídos .....	32
5.4. Derivados del naftaleno .....	32

### **TEMA 3: SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS**

1. Reacciones de sulfonación .....	39
2. Reacciones de nitración .....	43
3. Reacciones de nitrosación y diazoación .....	46
4. Reacciones de azocoplación .....	49
5. Reacciones de halogenación .....	53

### **TEMA 4: OTRAS REACCIONES**

1. Introducción de grupos hidroxilos .....	61
2. Introducción de grupos amina .....	63
3. Reacciones de oxidación .....	67
4. Reacciones de alcohilación .....	69

### **TEMA 5: MATERIAS COLORANTES**

1. Introducción histórica .....	75
2. Clasificación de los colorantes textiles .....	76
3. Clasificación tintórea .....	80
3.1. Pigmentación .....	80
3.2. Insolubilización .....	81
3.3. Disolución sólida .....	82
3.4. Absorción difusa .....	83
3.5. Enlaces iónicos .....	84
3.6. Mordentado .....	86
3.7. Enlaces covalentes .....	87
4. Aplicación de los colorantes sintéticos .....	93
5. Afinidad entre colorante y fibra .....	94
6. Solidez del color .....	96

### **TEMA 6: COLORANTES AZOICOS**

1. Introducción .....	105
2. Obtención .....	105

3. Estructura química .....	106
4. Clasificación química .....	107
4.1. Colorantes monoazoicos .....	108
4.2. Colorantes disazoicos .....	112
4.3. Colorantes poliazoicos .....	116
5. Propiedades .....	117
5.1. Color y estructura química .....	117
5.2. Colorantes hidroxiazoicos .....	120
5.3. Colorantes aminoazoicos .....	126
5.4. Rotura del enlace azoico .....	131
6. Colorantes Azoicos Insolubles .....	132
6.1. Componentes de Copulación .....	133
6.2. Componentes Diazo .....	135
7. Aminas prohibidas .....	139

## **TEMA 7: COLORANTES DE COMPLEJO METÁLICO**

1. Introducción .....	147
2. Compuestos de coordinación .....	147
3. Complejos quelatos .....	152
4. Estabilidad de los complejos metálicos .....	154
5. Colorantes azoicos Mordentables .....	156
6. Colorantes azoicos de complejo metálico .....	157
6.1. Complejos 1:1 .....	159
6.2. Complejos 1:2 .....	160
6.3. Formazanos .....	161
7. Obtención de quelatos azoicos .....	162

## **TEMA 8: COLORANTES NITROSADOS Y NITRADOS**

1. Colorantes nitrosados .....	169
2. Colorantes nitrados .....	170
2.1. Derivados hidroxilados .....	171
2.2. Derivados aminados .....	171

**TEMA 9: COLORANTES DEL ESTILBENO Y AGENTES  
DE BLANQUEO FLUORESCENTE**

1. Introducción .....	179
2. Colorantes del estilbena .....	179
3. Agentes de blanqueo fluorescente .....	181
3.1. Modo de acción .....	182
3.2. Clasificación química .....	184
3.3. Fluorescencia y estructura química .....	187

**TEMA 10: COLORANTES ARILMETINA**

1. Colorantes del difenilmetano .....	196
2. Colorantes del triarilmetano .....	196
2.1. Derivados diaminaados .....	199
2.2. Derivados triaminaados .....	199
2.3. Derivados del difenilnaftilmetano .....	201
2.4. Derivados hidroxilados .....	202
2.5. Color y estructura química .....	203
2.6. Indicadores ácido-base .....	206
3. Colorantes del xanteno .....	207
4. Colorantes de la acridina .....	211
5. Colorantes de la quinolina .....	211
6. Colorantes del tiazol .....	212

**TEMA 11: COLORANTES METINA**

1. Introducción .....	219
2. Clasificación y obtención .....	220
3. Color y estructura química .....	222
4. Derivados azacianinas .....	224
5. Colorantes carotenoides .....	226

**TEMA 12: COLORANTES IMINOQUINONA**

1. Indaminas e indofenoles .....	233
2. Azinas .....	234
3. Oxazinas .....	235
4. Tiazinas .....	236
5. Color y estructura química .....	238
6. Bases de Oxidación .....	239

**TEMA 13: COLORANTES SULFUROSOS**

1. Introducción .....	247
2. Obtención y clasificación .....	247
3. Estructura química .....	248
4. Clasificación tintórea y aplicación .....	250

**TEMA 14: COLORANTES DE LA ANTRAQUINONA**

1. Introducción .....	257
2. Estructura química .....	257
3. Obtención de la antraquinona y sus derivados .....	258
3.1. Síntesis de la antraquinona .....	258
3.2. Derivados de la antraquinona .....	260
4. Propiedades .....	263
4.1. Tautomería de las hidroxiantraquinonas .....	263
4.2. Tautomería de las aminoantraquinonas .....	265
4.3. Acción de los ácidos y las bases .....	265
5. Colorantes de la antraquinona .....	268
6. Colorantes Tina .....	275

**TEMA 15: COLORANTES DEL ÍNDIGO**

1. Introducción .....	285
2. Estructura y propiedades .....	285
3. Clasificación química .....	287

4. Obtención y color .....	289
5. Aplicación de los colorantes Tina .....	291
5.1. Colorantes Tina Solubilizados .....	292
5.2. Potencial rédox .....	294
5.3. Agentes reductores .....	295

## **TEMA 16: COLORANTES DE LA FTALOCIANINA Y PIGMENTOS**

1. Introducción .....	303
2. Obtención .....	304
3. Color y estructura química .....	305
4. Ftalocianinas comerciales .....	306
5. Colorantes Ingrain .....	307
6. Pigmentos inorgánicos .....	308
7. Clasificación tintórea de los Pigmentos .....	310
8. Pigmentos de alta calidad .....	312

## **TEMA 17: COLORANTES NATURALES Y ALIMENTARIOS**

1. Materias colorantes Naturales .....	319
1.1. Clasificación de los carotenoides .....	328
1.2. Comparación entre los colorantes naturales y los sintéticos .....	331
2. Colorantes Alimentarios .....	336

## **TABLAS**

Tabla 1. Electronegatividades .....	343
Tabla 2. Energías de enlace .....	343
Tabla 3. Longitudes de enlace .....	344

**UN POCO DE HISTORIA**

I	Pigmentos inorgánicos azules .....	16
II	F.F. Runge .....	35
III	J. Liebig .....	55
IV	Los primeros colorantes sintéticos .....	70
V	A.W. Hofmann .....	101
VI	H.W. Perkin .....	140
VII	The Royal College of Chemistry .....	165
VIII	F.A. Kekulé .....	174
IX	La industria francesa de colorantes .....	190
X	La industria química alemana .....	214
XI	La nitrocelulosa .....	229
XII	La Alizarina .....	241
XIII	Porqué se llama Hidrosulfito .....	254
XIV	El primer Tina antraquinónico .....	280
XV	El Índigo .....	298
XVI	La ftalocianina de cobre .....	316



## BIBLIOGRAFÍA

En los últimos diez años se han publicado una serie de libros sobre colorantes, pero antes de comentarlos hay que mencionar dos clásicos ya que todavía resultan útiles. En 1952, *Venkataraman* (1) escribió una monografía compuesta por dos volúmenes sobre los colorantes sintéticos, siendo el primer libro que daba datos sobre la industria alemana de colorantes, procedentes de las ediciones BIOS y FIAT publicadas por los ejércitos inglés y americano después de la II Guerra mundial. A estos dos volúmenes se han sumado otros cinco más editados por el mismo autor, pero los capítulos están escritos por expertos en el tema (2). Otra referencia importante es la de *Fierz-David* (3) editado por vez primera en 1920; contenía descripciones detalladas y reales de reacciones específicas utilizadas normalmente para la síntesis de los colorantes y sus productos intermedios. *H.E. Fierz* era químico con *Geigy* en Basilea hasta que en 1917 ganó la cátedra de Tecnología Química en el ETH de Zurich. Entonces escribió el libro basándose en los procedimientos que había utilizado en la industria. Esto era ilegal pero *Geigy* decidió no denunciarlo ya que *Fierz* ocupaba una posición importante para educar a los alumnos en la química de las materias colorantes. El compuesto *David* es el apellido de su mujer, y en las ediciones posteriores aparece también el apellido de su profesor adjunto (4).

El libro editado por *Waring y Hallas* (5) contiene muchas descripciones detalladas de la síntesis de colorantes procedentes de las patentes a pesar de que en ellas nunca se dan las condiciones óptimas de la reacción. Similares comentarios pueden hacerse sobre el libro de *Booth* (6). La monografía de *Gordon y Gregory* (7) insiste en la química orgánica de los colorantes, ya que sus autores son químicos de esta industria. El libro editado por *Griffiths* (8) complementa al anterior en algunos aspectos de la química de los colorantes. *The Society of Dyers and Colourists* ha publicado dos volúmenes (9) sobre colorantes y productos auxiliares como libro de texto para estudiantes. Con el mismo propósito está el libro de *Ebner y Schetz* (10). También se han publicado recientemente dos libros en la Unión Soviética, el primero de ellos sobre los avances en la química y tecnología de la tintura y la síntesis de colorantes (11), y el segundo es un manual de laboratorio (12) sobre la síntesis de intermedios y colorantes. Dos libros japoneses recientes sobre colorantes, el manual de materias colorantes (13), publicado también en inglés (14), contienen datos (propiedades físicas) sobre 2.700 colorantes y pigmentos; el otro es un libro de texto (15) sobre la química de las materias colorantes, aunque no incluye los pigmentos. Finalmente, destacamos la segunda edición del libro de *Zollinger* (16) que trata sobre la síntesis, propiedades y aplicaciones de los colorantes y pigmentos orgánicos, con tres capítulos dedicados a los colorantes funcionales.

- (1) Venkataraman, K.; *The chemistry of synthetic dyes*, 2 vol. Academic Press, New York (1.952)
- (2) Venkataraman, K. (Ed.); *The chemistry of synthetic dyes*. Volumen III (1970), IV y V (1.971), VI (1.972) VII (1.974) VIII (1.978). Academic Press, New York.
- (3) Fierz, H.E.; *Grundlegende operationen der farbenchemie schulthess*, Zürich (1920)
- (4) Fierz-David, H.E. y I. Blangey; *Fundamental processes of dye chemistry*. Interscience, New York (1949)
- (5) Waring, R.D. y G. Hallas; *The chemistry and application of dyes*. Plenum Press, New York (1990)
- (6) Booth, G.; *The manufacture of organic colorants and intermediates*. Society of Dyers and Colourists, Bradford (1988)
- (7) Gordon, P.F. y P. Gregory; *Organic chemistry in color*. Springer-Verlag, Berlin (1987)
- (8) Griffiths, J.; *Developments in the chemistry and technology of organic dyes*. Blackwell Scient. Publ., Oxford (1984)
- (9) Shore, J.(Ed.); *Colorants and auxiliaries*. The Society of Dyers and Colourists, Bradford (1990)
- (10) Ebner, G. y D. Schetz; *Textilfärberei und farbstoffe*. Springer-Verlag, Berlin (1988)
- (11) Mel'nikov, B.N.(Ed.); *Uspekhi v khimii i tekhnologii krasheniya i sniteza krasitelei*. Ivan. Khim.-Tekhnol. In-t., Ivanovo (1985)
- (12) Bykova, L.M., A.V. El'tsov y I.Y. Kvitko. *Laboratornyi praktikum po sintezu promezhutochnykh produktov*. Khimiya, Leningradskoe Otdelenie, Leningrado (1985)
- (13) Okawara, H., T. Kitao, T. Hirashima y M. Matsuoka; *Shikiso handobukku. kodansha*, Tokyo (1986)
- (14) Okawara, H., T. Kitao, T. Hirashima y M. Matsuoka; *Organic colorants*. Elsevier, Amsterdam (1988)
- (15) Abeta, S. y K. Imada; *Kaisetu senryo kagaku*. Shikisensha, Tokyo (1990)
- (16) Zollinger, H.; *Color chemistry*. VCH, Berlín (1991)

## OTROS TEXTOS DE INTERÉS

- Abrahart, E.N.; *Dyes and their intermediates*, 2a edición. Edward Arnold (1977)
- Crespo Cereceda, R.; *Química de los colorantes*. CPDA de la ETSII de Tarrasa (1975)
- Ketelaar, J.; *Chemical constitution*. Elsevier, Amsterdam (1953)
- Kirk, R. y D. Othmer; *Enciclopedia de tecnología química, tomo 5: Color y colorantes*. UTEHA, México (1962)
- Lubs, H.A.; *The chemistry of synthetic dyes and pigments*. Hafner (1964)
- McLaren, K.; *The colour science of dyes and pigments*. Adam Hilger, Bristol (1986)
- Peters, A.T. y H.S. Freeman; *Colour chemistry*. Elsevier, Amsterdam (1991)
- Riquelme Sánchez, M.; *Química aplicada a la industria textil, tomo I. Química de las materias colorantes*. 2a ed. M. Marín, Barcelona (1948)
- Rys, P. y H. Zollinger; *Fundamentals of the chemistry and application of dyes*. Wiley-Interscience, London (1972)
- The Society of Dyers and Colourists, Bradford, y The American Association of Textile Chemists and Colorists, North Carolina (Ed.); *Colour Index*. 3a Ed. Vol. 1, 2, 3 y 4 (1971), 6 (1975), 5 y 7 (1982)
- The Society of Dyers and Colourists, Bradford, y The American Association of Textile Chemists and Colorists, North Carolina (Ed.); *Colour Index: Pigments and solvent dyes*, 3a Ed. (1982)



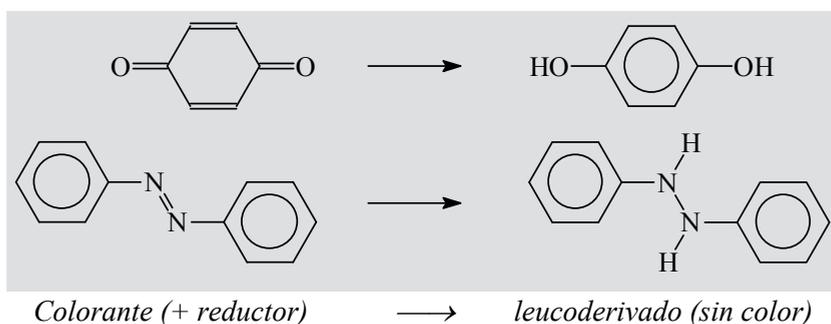
# TEMA 1

*COLOR Y CONSTITUCIÓN QUÍMICA*



## 1. PRIMERAS TEORÍAS

Durante mucho tiempo los químicos intentaron encontrar una relación entre el color de un colorante y su constitución química. Hay que retroceder hasta el siglo XIX, cuando no había industria de colorantes y se conocía muy poco acerca de la constitución de los compuestos orgánicos coloreados. Por entonces se había publicado la estructura de *Kekulé* para el benceno (1865) y aunque habían empezado las investigaciones sobre los principales colorantes naturales (Alizarina, Índigo) sólo se conocía la estructura de la *p*-benzoquinona. En 1867 *Graebe* y *Liebermann* (1) comenzaron a estudiar la relación entre el color y la estructura química. Encontraron que la reducción de los colorantes destruía rápidamente el color y dedujeron que los colorantes eran químicamente insaturados.



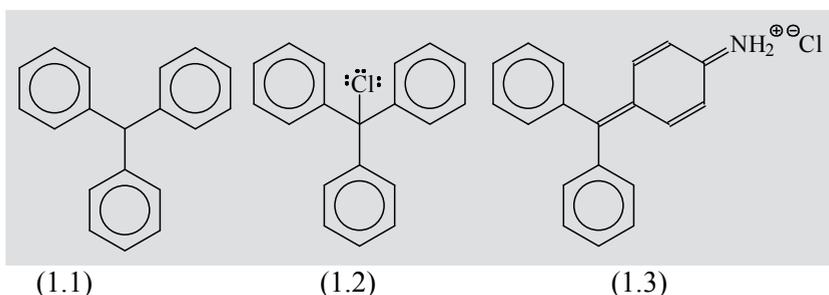
Estudiando compuestos como *p*-benzoquinona y azobenceno, *Witt* formuló su famosa teoría (2), que contenía muchas afirmaciones y conocimientos correctos, permaneciendo inalterada durante medio siglo. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes, a las que dio los nombres de cromóforos y auxocromos. Los grupos *cromóforos*, del griego portador de color, son la causa inmediata de la aparición del color, aunque ellos mismos tengan colores muy débiles. En la tabla 1.1 se indican los principales grupos, caracterizándose todos ellos por poseer un doble enlace, tanto apolares como polares. Los compuestos que contienen uno o más grupos cromóforos reciben el nombre de *cromógenos*, generadores de color. Los grupos *auxocromos*, auxiliares del color, no comunican color por sí mismos, pero tienen la propiedad de intensificar la acción de los grupos cromóforos. La introducción de tales grupos auxocromos transforma a los cromógenos en materias coloreadas. Auxocromos característicos son los grupos amino,  $-\text{NH}_2$ , e hidroxilo,  $-\text{OH}$ , así como todos sus derivados  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{O}^\ominus$ ,  $-\text{OR}$ . Aunque hoy día la teoría de *Witt* no tiene validez, su terminología es la aceptada en la química de las materias colorantes.

Así, en el estudio de los colorantes, éstos se clasifican químicamente por el cromógeno.

**Tabla 1.1. Cromóforos y cromógenos importantes**

Cromóforos		Cromógenos
-N=N-	Azo	Azobenceno
-N=O	Nitroso	Nitrosobenceno
-NO <sub>2</sub>	Nitro	Nitrobenceno
-CH=Ar	Arilmetina	Trifenilmetano
-CH=	Metina	Estilbeno
-N=Ar	Iminoquinona	<i>p</i> -Diiminoquinona
O=Ar	Quinona	<i>p</i> -Benzoquinona

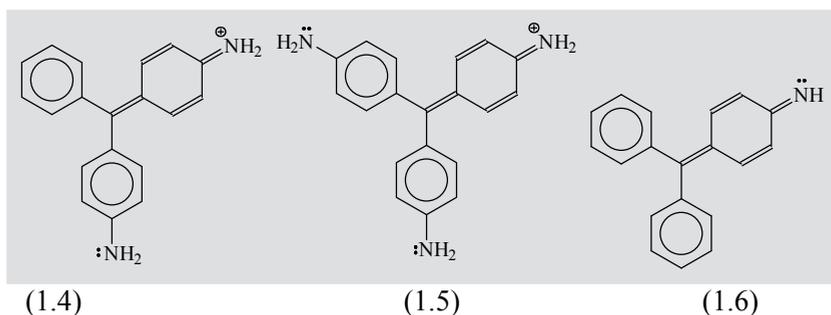
El siguiente desarrollo importante se debió a *Armstrong*, quien en 1887 propuso la "teoría quinónica" del color (3). Según ésta, los colorantes tienen la estructura de las quinonas con uno o dos átomos de oxígeno sustituidos por otros grupos. La estructura de quinona es la causa del color y éste desaparece si tal estructura de quinona se destruye, como ocurre cuando el colorante se trata con un reductor que lo transforma en "leucoderivado", es decir, un derivado incoloro y saturado. Con esta teoría se puede explicar el color de los colorantes del trifenilmetano (1.1). El derivado clorado es amarillo pálido (1.2),  $\lambda_{\max} = 420$  nm, pero sus derivados aminados en posición *para* son coloreados: amarillo anaranjado el monoaminado (1.3),  $\lambda_{\max} = 485$  nm, violeta intenso el diaminado (1.4),  $\lambda_{\max} = 570$  nm y rojo oscuro el triaminado (1.5),  $\lambda_{\max} = 538$  nm.



El cloruro de trifenilmetilo no tiene estructura quinónica, de ahí que sea incoloro, y sus derivados aminados son en realidad sales derivadas de la fucsonimina (1.6), que es el cromóforo de esta clase. La introducción de grupos amino a este cromógeno altera el color debido al efecto auxocrómico.

En el siglo XX siguieron formulándose diversas teorías que intentaban explicar más y mejor la teoría del color a medida que se obtenían datos nuevos.

Así, *Baeyer* (4), *Baly* (5) y *Watson* (6) suponen el *tautomerismo* como responsable del color, en cambio *Hewitt y Mitchell* (7) lo relacionan con la conjugación de los dobles enlaces. *Adams y Resenstein* (8) propusieron que las oscilaciones electrónicas causaban la absorción de radiación visible pero no fue hasta 1935 que *Bury* (9) destacó la relación del color con la *resonancia* del compuesto, siendo esta teoría la aceptada para explicar el color de los colorantes y posteriores investigaciones llevaron a la conclusión que el color se intensifica en aquellos colorantes para los que se podían escribir un gran número de estructuras mesómeras.



## 2. TEORÍAS MODERNAS

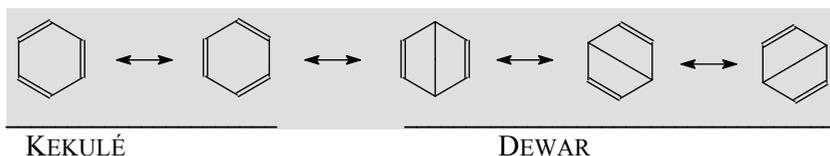
Todas las primeras teorías tenían una cosa en común: eran cualitativas. Se necesitaba un método nuevo de enfocar el problema que no sólo diera la relación entre color y estructura sino que permitiera también la valoración cuantitativa. La teoría cuántica que establecía que la energía no es continua sino que sólo tiene ciertos valores discretos, constituyó el avance decisivo. De esta nueva teoría fundamental evolucionaron las dos teorías modernas del color: la **Teoría del Enlace de Valencia (EV)** y la **Teoría del Orbital Molecular (OM)**. La principal diferencia entre ellas es que la primera está basada en el concepto del enlace de valencia, encontrándose los pares de electrones entre los átomos de la molécula, mientras que la segunda representa los electrones distribuidos en un conjunto de orbitales moleculares de energías discretas.

Desde que se publicó, la teoría EV cualitativa es la más utilizada por los químicos debido a que emplea estructuras químicas familiares, es sencilla y fácil de aplicar. En su forma cualitativa la teoría EV es similar a la teoría de la resonancia propuesta por *Bury*. En contraste, la teoría EV cuantitativa no se usa debido a la dificultad de manejo y, para moléculas grandes, es casi imposible de aplicar. En realidad, nunca se ha aplicado a las materias colorantes. La teoría OM se ha

utilizado para calcular las propiedades de las moléculas insaturadas de mayor interés en la química orgánica. El modelo PPP (10, 11) es el que más se ha utilizado y con más éxito para predecir el color y la fuerza tintórea de las materias colorantes. Con el uso de los potentes ordenadores los cálculos sobre colorantes es cuestión de segundos. Por razones obvias, en estos apuntes sólo aplicaremos la teoría EV cualitativa, aunque también se utilizarán los resultados cuantitativos de la teoría OM cuando sea necesario.

## 2.1. Teoría de la mesomería

La distribución de la densidad de carga en una molécula puede obtenerse por combinación de las llamadas *estructuras límites* o *formas canónicas*, que aunque no tengan realidad, pueden representarse por medio de fórmulas convencionales de *Lewis*. El estado real se representa entonces como un "estado intermedio" o *híbrido de resonancia* entre estas estructuras límites:



El  $\leftrightarrow$  signo indica que el estado real de la molécula se encuentra entre estas estructuras límites y que, en cierto modo, está inscrito en ellas, y no que exista un equilibrio dinámico entre los diferentes tipos de moléculas, como postuló *Kekulé* en su tiempo. En el caso del benceno, para su descripción exacta, además de las dos estructuras de *Kekulé* también deben considerarse como fórmulas límites las debidas a *Dewar*, en las que existe un enlace entre átomos de carbono situados en vértices opuestos (estos electrones a causa de la distancia que separa ambos átomos no pueden solaparse para formar un enlace verdadero). La distribución real de densidad de carga se asemeja poco a las tres fórmulas de *Dewar*; se dice, por ello, que tales estructuras "participan poco en el estado intermedio" o que "contribuyen poco al híbrido de resonancia".

A la descripción de una estructura real por combinación de estructuras límites (irreales), se la denomina *mesomería* o *resonancia* (principalmente en la bibliografía inglesa). Del tratamiento matemático de la mesomería resulta que el estado intermedio mesómero tiene un contenido menor de energía que el de cualquiera de las estructuras límites; esta diferencia de energía, que corresponde a la energía de deslocalización, se denomina *energía de mesomería* o de resonancia. En el caso del benceno, los cálculos de las entalpías de hidrogenación así como los de las entalpías de combustión considerando las energías de los enlaces dobles y

sencillos, conducen al mismo resultado: el benceno es 150,5 kJ/mol más estable que el ciclohexatrieno hipotético que se deriva de las fórmulas de *Kekulé*. Las longitudes de los seis enlaces carbono-carbono en la molécula de benceno tienen el mismo valor, 139 pm, intermedio entre la longitud de un enlace doble, 134 pm, y la longitud de un enlace sencillo, 154 pm.

El sentido de los conceptos mesomería o resonancia es el mismo que el de *deslocalización de electrones  $\pi$* ; el hecho de que se empleen diferentes términos para expresar el mismo fenómeno se debe a que para su descripción se utilizan dos sistemas diferentes de cálculo. Las expresiones como "estabilizado por mesomería" o "por resonancia" quieren decir que un determinado sistema está estabilizado por deslocalización de electrones  $\pi$ .

Además, es preciso tener siempre en cuenta que las estructuras límite no tienen realidad, que sólo son recursos formales (representaciones gráficas) para describir una determinada molécula para la que no existe una fórmula inequívoca de *Lewis*. Las expresiones como "la molécula X reacciona a través de la forma mesómera Y..." o "la molécula X puede adoptar diferentes formas mesómeras", que todavía pueden encontrarse en la bibliografía, son incorrectas y no deberían usarse<sup>(\*)</sup>. Debido a que no es posible describir exactamente una molécula como la del benceno por medio de una sola fórmula de *Lewis*, se utilizará la fórmula siguiente, en tanto que no se quiera continuar usando las fórmulas de *Kekulé* como mero símbolo.

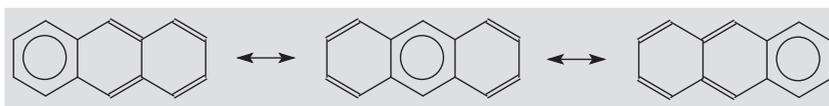


<sup>(\*)</sup>El ejemplo debido a *Wheland* que se cita en la bibliografía según el cual el estado intermedio mesómero puede compararse con un mulo, híbrido de caballo y burro, conduce a errores ya que da la sensación que las estructuras límites sean tan reales como el caballo y el burro. En cambio, *Roberts* propone una analogía mucho más adecuada; un viajero en la Edad Media que regresa de una expedición por países lejanos e intenta explicar a sus paisanos lo que es un rinoceronte lo presentaría como un intermedio entre dragón y unicornio (ambos inexistentes).

Como la descripción de sistemas electrónicos deslocalizados a través de los estados intermedios mesómeros o híbridos de resonancia de diferentes estructuras límites es muy cómoda, se relacionan a continuación algunas reglas a considerar cuando se proponen estructuras límites y sea necesario estimar su grado de participación.

- a) En todas las estructuras límites, los núcleos atómicos deben ocupar la misma posición, y el número de electrones apareados debe ser el mismo en todas las estructuras límites.
- b) La participación de una estructura límite en el híbrido de resonancia es tanto mayor cuanto mayor sea su estabilidad. Al estimar la estabilidad de las estructuras límites deben tenerse en cuenta las siguientes consideraciones
  - el número de cargas en los átomos debe ser el menor posible,
  - si existen cargas, la estructura límite más estable será aquella con las cargas del mismo signo lo más alejadas posibles, o aquella con la carga negativa localizada en el átomo más electronegativo.
- c) La energía de resonancia (es decir, la estabilidad) es tanto mayor cuanto mayor sea el número de estructuras límites similares. Si el sistema se describe por medio de fórmulas resonantes estructuralmente equivalentes, la estabilidad es máxima (se utiliza el término "degenerada" para describir esta situación). Si las estructuras límites son muy diferentes en su estabilidad, la distribución real de la densidad de carga se aproxima más a la representada por las estructuras límites más estables.

En los compuestos con más de dos anillos bencénicos condensados linealmente, tales como antraceno, solamente uno de los anillos dispone de un sextete electrónico completamente aromático, que está deslocalizado como los restantes electrones a lo largo de todo el sistema, y por ello se encuentra "diluido" en comparación con el benceno. Esto aclara el hecho de que los acenos superiores, es decir, los compuestos con varios anillos aromáticos condensados linealmente, sean tanto menos aromáticos cuanto mayor sea el número de anillos, y presentan, más bien, un carácter no saturado.

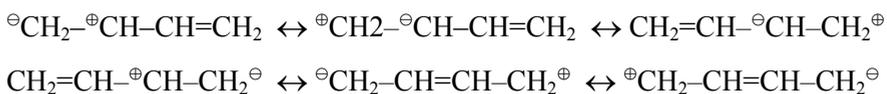


## 2.2. Mesomería y color

En la teoría EV cualitativa se supone que el estado normal de la molécula se parece al de la estructura de valencia más estable, mientras que el primer estado excitado está representado por una estructura, normalmente con carga separada, menos estable. Considérese un ejemplo muy sencillo como es la molécula de eteno; su fórmula no iónica  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  representa el estado normal y explica sus propiedades. El estado excitado, causado por una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , puede representarse como un híbrido entre dos formas polares:

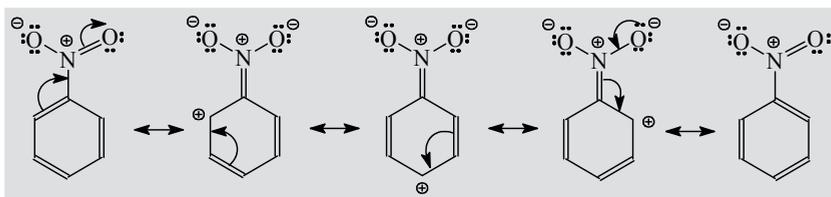


Ambas estructuras límites son poco estables, y el híbrido de resonancia tendrá un alto contenido energético. Por tanto el eteno debe absorber, como así sucede, en el ultravioleta ( $\lambda_{\text{max}} = 193 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 10.000$ ). Se puede representar la molécula de butadieno en su estado normal como  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . El estado excitado puede representarse como híbrido de las siguientes fórmulas polares:

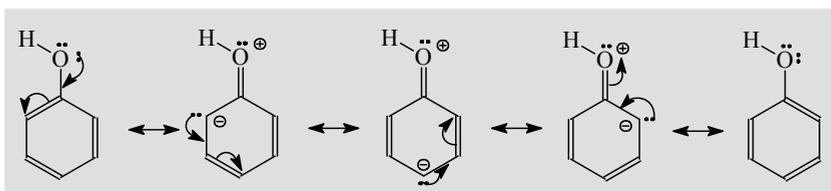


Las cuatro primeras tienen la misma estabilidad entre sí, de igual modo que las dos últimas, aunque aquellas al ser más estables contribuyen más. Los orbitales  $\pi$  no sólo solapan los átomos de carbono del doble enlace, sino también los del enlace sencillo, reduciendo la distancia entre ellos. El efecto de estos enlaces dobles conjugados es disminuir la energía necesaria para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El híbrido estará más estabilizado por resonancia, lo que significa que la diferencia de energía entre el estado normal y el excitado es menor que en el ejemplo anterior y por ello el butadieno absorbe a una longitud de onda superior a la del eteno ( $\lambda_{\text{max}}=209 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}}=25.000$ ). Para el benceno cuyas estructuras canónicas presentan tres enlaces dobles se obtienen los valores de  $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$  y  $\epsilon_{\text{max}} = 230$ .

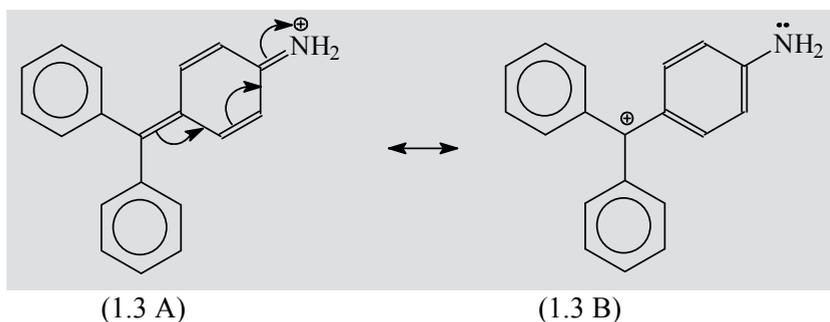
Los ejemplos anteriores han demostrado que el aumento de los cromóforos (grupos metino) provoca una modificación en la absorción de la radiación, que también se puede conseguir mediante la adición de grupos auxocromos. La tabla 11.2 muestra los valores de la absorción de un grupo de colorantes muy sencillos como son las estreptocianinas y se puede deducir fácilmente la influencia conjunta de los dos auxocromos (grupos dimetilamino) a medida que aumentan los grupos metino (cromóforos). Sin embargo, el interés se debe centrar en el estudio de los sistemas aromáticos, especialmente el benceno.



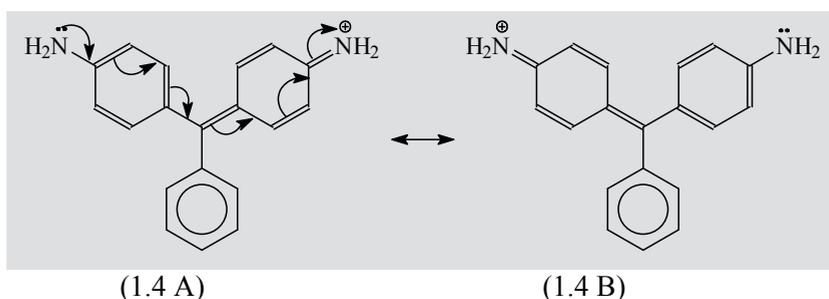
La "posibilidad de color" de una molécula existe cuando los electrones  $\pi$  del cromóforo (como el grupo nitró  $-\text{NO}_2$ ), se solapan con los del benceno originando un sistema deslocalizado mayor. Los cálculos realizados basándose en la teoría OM demuestran que a medida que un sistema deslocalizado aumenta (y aumenta el número de los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes disponibles) las diferencias de energía entre los estados normal y excitado se hacen más pequeñas. Para el nitrobenzono  $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$  y  $\epsilon_{\text{max}} = 1.000$ . Otra "posibilidad de color" se produce cuando un par de electrones no enlazante (como el grupo hidroxilo,  $-\text{OH}$ ) interacciona con los electrones  $\pi$  del benceno y aumenta su deslocalización (lo que puede ponerse de manifiesto mediante nuevas estructuras límites), de forma que las diferencias de energía entre el estado fundamental y el excitado se hacen todavía más pequeñas, y la excitación es posible con luz de longitud de onda más elevada; para el fenol  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$  y  $\epsilon_{\text{max}} = 1.470$ .



Por tanto se puede afirmar que *la resonancia afecta a los niveles de energía de los electrones haciéndolos más bajos y más próximos*. Con ello se requiere menor cantidad de energía para su excitación, y la absorción se produce a mayor longitud de onda. Ahora se puede interpretar el color de los colorantes del trifenilmetano según la teoría EV. El derivado monoaminado tiene un color débil ya que sólo puede representarse por dos formas límites, una amonio (1.3A) y otra carbonio (1.3B), siendo esta última poco estable y, por tanto, el híbrido está muy poco estabilizado por resonancia.



Si hay dos grupos amino, la molécula presentará dos estructuras límites con la misma contribución, (1.4A) y (1.4B), el híbrido será más estable y el compuesto tiene una absorción mayor.



Así pues, el grupo auxocromo permite una deslocalización mayor de electrones  $\pi$  estabilizando la molécula por resonancia. De esta forma, el conjunto de átomos que intervienen en la absorción forma parte tanto del grupo cromóforo como de los auxocromos. Todo esto obliga a reformar la nomenclatura de *Witt* para adaptarla a las nuevas teorías y permitir su uso en la química de los colorantes. Se definen los siguientes términos:

- **Sistema cromofórico**, formado por los grupos cromóforos y auxocromos. En realidad, coincide con el híbrido de resonancia.
- **Efecto auxocrómico**, obtenido por variación del número de grupos auxocromos.

### 3. ABSORCIÓN Y COLOR

Reforzando el sistema cromofórico (adición de cromóforos) de un compuesto incoloro es posible que aparezca el color, y modificando el sistema

cromofórico (adición de auxocromos) de un compuesto coloreado es posible alterar también este color, ya que cambiará la absorción correspondiente. *Siempre que la diferencia de energía entre el estado normal y el excitado sea igual a la energía de un fotón, el compuesto tiene una banda de absorción en la zona visible y tiene el color complementario del color de la luz absorbida.* Esta afirmación sin más, que aparece en muchos libros, no es totalmente exacta ya que el color de un compuesto orgánico depende de otros factores.

### 3.1. Longitud de onda de máxima absorción

Considérese que una banda simple de absorción se mueve en el espectro visible desde el ultravioleta hacia el infrarrojo. El tono percibido es complementario del color de la luz absorbida, tal como se muestra en la tabla 1.2. Los primeros químicos observaron que cuando se altera un sistema cromofórico, la banda de absorción se desplazaba hacia el violeta o hacia el rojo. En el primer caso se decía que el color se debilita, y en el segundo que se oscurece (o intensifica, o refuerza). Tales expresiones inducen a error, ya que un amarillo intenso es, obviamente, un color más oscuro (menos claro) que un turquesa pálido y se recomienda utilizar los siguientes términos: se produce un *efecto batocrómico* cuando la absorción se desplaza a mayores longitudes de onda, y un *efecto hipsocrómico* si disminuye la longitud de onda de máxima absorción.

**Tabla 1.2. Color de la luz absorbida y tono percibido**

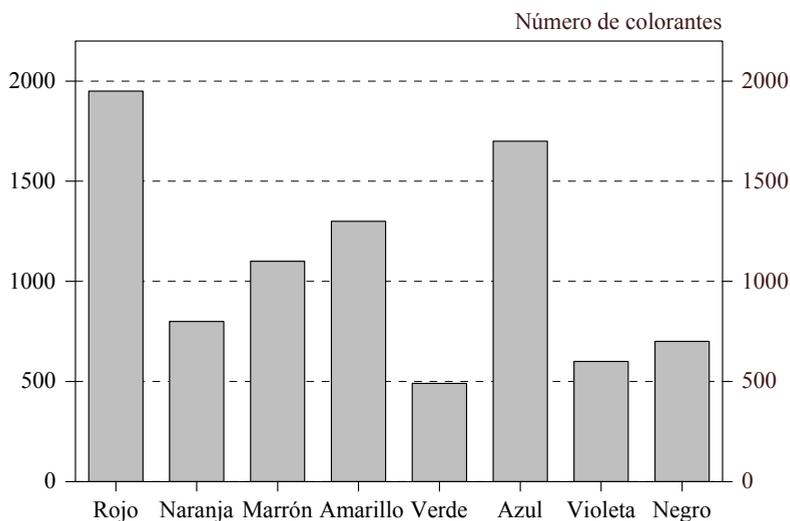
<i>Luz absorbida</i>		<i>Tono percibido</i>	
$\lambda$ (nm)	Color	Cualitativo	$h_{ab}$
400-410	Violeta	Limón	120
470-480	Azul	Amarillo	95
480-490	Azul verdoso	Naranja	63
480-500	Verde-Azul	Rojo	36
490-510	Verde azulado	Púrpura	357
530-550	Verde	Magenta	331
560-580	Amarillo verdoso	Violeta	297
570-590	Amarillo	Azul	261
580-590	Naranja	Turquesa	241
590-610	Rojo	Cian	215

De la tabla 1.2 se desprende que algunos tonos no pueden obtenerse por una banda simple de absorción, siendo el verde el ejemplo más representativo. Para obtener un color verde el colorante tiene que absorber en dos zonas del espectro visible, una en el rojo y otra en el azul. Esto supone una complicación desde el punto de vista estructural y, consecuentemente, el número de colorantes y pigmentos verdes es mucho más pequeño que el de cualquier otro tono principal

(ver la figura 1.1). Los colorantes negros son muy importantes y necesitan una combinación de varias bandas cubriendo la totalidad del espectro visible, debiendo ser similares las absorciones de cada banda. El marrón, verde oliva y otros colorantes oscuros presentan bandas de absorción en todo el espectro visible aunque las absorciones son diferentes.

### 3.2. Coeficiente de extinción

La ecuación [1.1] llamada de *Lambert-Beer* permite relacionar la absorbancia de una disolución en función de la concentración de ésta y del espesor medido, y la constante de proporcionalidad recibe el nombre de absortividad. Es costumbre expresar la concentración en mol/l, y entonces la constante recibe el nombre de coeficiente de extinción molar, o simplemente *extinción*. Es decir:



**Figura 1.1. Distribución de los colorantes y pigmentos según el tono**

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot b \cdot C \quad [1.1]$$

donde  $A(\lambda)$  es la absorbancia,  
 $b$  es el espesor de la cubeta expresado en cm,  
 $C$  es la concentración expresada en mol/l,  
 $\varepsilon(\lambda)$  es el coeficiente de extinción molar.

El coeficiente de extinción molar representa la absorbancia espectral para un espesor y concentración iguales a la unidad. En realidad es una medida de la probabilidad de un fotón de la longitud de onda exacta para que interaccione con

una molécula y sea absorbido. Si la probabilidad es del 100 % el coeficiente de extinción molar está alrededor de  $10^5$ . Los valores para la mayor parte de los colorantes son de  $10^4$ , siendo de los más altos.

Naturalmente, el mejor coeficiente de extinción será el de valor más alto, pero ésta no es una condición esencial. Si el colorante A tiene una extinción más baja que el colorante B pero cuesta menos de fabricar o tiene una afinidad mayor, siendo igual el resto de factores, A puede ser la mejor elección para su comercialización, ya que basta con utilizar más cantidad. Por definición, diremos que el colorante A es más *hipocrómico* que B, mientras que éste es más *hipercrómico* que A. En este sentido los términos anteriores también se utilizan para nombrar los efectos que disminuyen o aumentan la intensidad de la absorción.

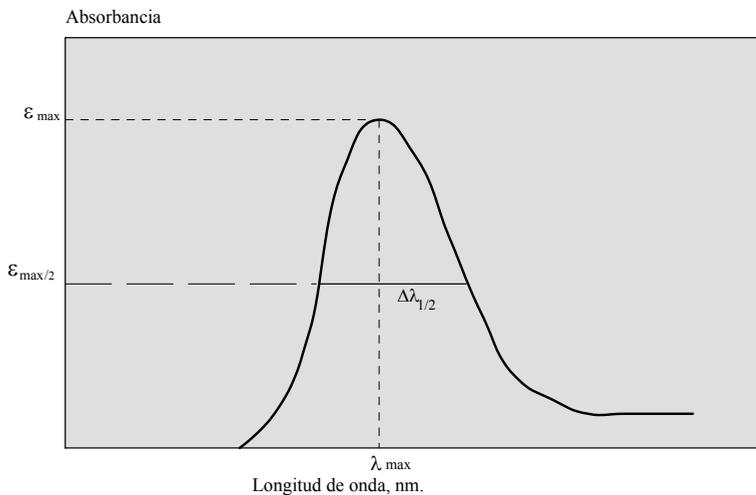


Figura 1.2. Determinación gráfica del ancho de media banda

### 3.3. Ancho de media banda

Si la longitud de onda de máxima absorción condiciona el Tono de un color y la extinción representa la Claridad, la banda de absorción gobierna el Croma. Así, el máximo Croma posible se obtiene con una banda de absorción cuyo *perfil* sea vertical, y aunque muchos colorantes en disolución tienen perfiles casi verticales, éstos se vuelven más inclinados cuando se aplican a determinadas materias, con la sola excepción de los amarillos. Esto limita seriamente la pureza de la tintura debido a una absorción no deseada. Por ejemplo, cualquier color rojo reduce bastante la cantidad de luz roja reflejada por el textil teñido. Las implicaciones comerciales de esto son muy importantes en las dos industrias –impresión y fotografía en color– que

utilizan los colores primarios sustractivos: amarillo, magenta y cian. Todos los colorantes magenta y cian conocidos absorben fuertemente en zonas espectrales donde teóricamente no debería tener lugar la absorción; por consiguiente, la impresión de colores de alta calidad necesita más de tres primarios.

Además del perfil es importante el *ancho* de la banda de absorción: si dos vidrios tienen las bandas de absorción en la zona del amarillo, uno con una anchura de banda de 30-40 nm presentará un color azul pálido mientras que el otro con un ancho de 200 nm tendrá un color azul intenso. El Cromo es una función del ancho de la banda de absorción, que viene cuantificado como el *ancho de media banda*, representado por  $\Delta\lambda_{1/2}$  y unidades en nm, o por  $\Delta f'_{1/2}$  y unidades en  $\text{cm}^{-1}$ . La figura 1.2 muestra el cálculo gráfico del ancho de media banda. La fórmula [1.2] permite que los valores del ancho de media banda expresados como número de ondas se puedan transformar en los correspondientes en longitudes de onda. Como ejemplo, los colorantes monoazoicos neutros con una  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$  tienen un  $\Delta f'_{1/2} = 5.000 \text{ cm}^{-1}$ , y al aplicar la ecuación [1.2] se obtiene el valor de  $\Delta\lambda_{1/2} = 130 \text{ nm}$ .

$$\Delta\lambda = \frac{4 \cdot 10^7 \cdot (\Delta f'_{1/2}) \cdot (\lambda_{\text{max}})^2}{4 \cdot 10^{14} - (\lambda_{\text{max}} \cdot \Delta f'_{1/2})^2} \quad [1.2]$$

### 3.4. Índice de refracción

El índice de refracción es importante sólo en el caso de los pigmentos ya que son los responsables de la difusión de la luz incidente; con los colorantes toda la difusión es debida al soporte. La efectividad de un pigmento blanco es una función de la diferencia en que su índice de refracción excede al del medio en el cual está dispersado. En completo contraste, un pigmento negro sólo puede ser efectivo si su índice de refracción es casi igual al del medio. Por ejemplo, el del Negro Anilina es igual a 1,4, mientras que el del Dióxido Titanio es igual a 2,7 (variedad rutilo).

#### NOTAS

- (1) Graebe, C. y C. Liebermann; *Ber.* 1: 106 (1868)
- (2) Witt, O.N.; *Ber.* 9: 522 (1876)
- (3) Armstrong, H.E.; *Philos. Mag.* 23: 73 (1887)
- (4) Baeyer, A.; *Annalen* 354: 152 (1907)
- (5) Baly, E.C.C.; *J. Chem. Soc.* 1029 (1904); 766 (1905); 489 (1906); 426, 1572 (1907)
- (6) Watson, E.R.; *J. Chem. Soc.* 759 (1914)

- (7) Hewitt, J.T. y H.V. Mitchell; *J. Chem. Soc.* 1251 (1907)
- (8) Adams, E.Q. y L. Rosenstein; *J. Amer. Chem. Soc.* 36: 1452 (1914)
- (9) Bury, C.R.; *J. Amer. Chem. Soc.* 57: 2116 (1935)
- (10) Pariser, R. y R.G. Parr; *J. Chem. Phys.* 21: 466 (1953)
- (11) Pople, J.A.; *Trans. Faraday Soc.* 49: 1375 (1953); *J. Phys. Chem.* 61: 6 (1957)

## BIBLIOGRAFÍA

- Brooker, L.G.S. y E.J. Van Lake, en *Encyclopedia of chemical technology*, 2 ed. (Ed. Kirk-Othmer) Vol 5. Interscience, New York (1964)
- Fabian, J. y H. Hartmann; *Light absorption of organic colorants*. Springer-Verlag, Berlin (1980)
- Griffiths, J.; *Colour and constitution of organic molecules*. Academic Press, London (1976).
- Griffiths, J; *The historical development of modern colour and constitution theory*. *Rev. Prog. Coloration* 14: 21 (1984)
- Hirayama, K.; *Hanbook of ultravioleta and visible absorption spectra of organic compounds*. Plenum Press, New York (1967)
- Lubs, H.A.; *The chemistry of synthetic dyes and pigments*. Reinhold, New York (1955)

## UN POCO DE HISTORIA (I) PIGMENTOS INORGANICOS AZULES

Los pigmentos azules se han utilizado desde la antigüedad y así los egipcios conocían el Azul Ultramar y el Lapislázuli, obtenidos de minerales procedentes de Afganistán; además fueron los primeros en conseguir pigmentos "artificiales", como el Azul Egipcio, calentando malaquita con arena, creta y sosa. En el siglo XII se dio a conocer el Índigo, cuyo color azul oscuro y su insolubilidad en agua hicieron que se utilizara exclusivamente como el único pigmento azul durante muchos años.

Como resultado de un accidente fortuito, en 1704 se descubrió un pigmento azul mucho mejor. *Diesbach* era un fabricante alemán de pinturas que producía el hidróxido de aluminio necesario para formar las "lacas", pigmentos preparados

**Para seguir leyendo, inicie el proceso de compra, click aquí**