

# SÍNTESIS ECOAMIGABLES DE COLORANTES

*Ecofriendly synthesis of colorants*

**D. ALONSO CERRÓN-INFANTES\* y MIRIAM M. UNTERLASS\***

*Los colorantes orgánicos son una clase de compuestos comerciales muy importantes que se caracterizan, principalmente, por la presencia de grupos conjugados y funciones que generan color (cromóforos) como los grupos carbonilo, azo o nitroso. Estos compuestos encuentran diversas aplicaciones en la coloración de todo tipo de sustancias, desde plásticos hasta textiles; sin embargo, las rutas sintéticas de dichos compuestos son a menudo muy tóxicas y nocivas para el medio ambiente. Esta revisión explica, en primer lugar, las bases fisicoquímicas de los colorantes y sigue con una introducción a las clasificaciones y síntesis generales. Finalmente, se destacan los nuevos avances en la síntesis hidrotermal de colorantes de alto rendimiento.*

*Palabras claves: Color, tintes, síntesis hidrotermal, tintes de alto rendimiento.*

*Organic colorants are an important type of compounds mainly characterized by the presence of conjugated moieties and color-generating functions (chromophores), such as carbonyl, azo or nitroso functions. They find various applications in coloring all kinds of substances – from plastics to clothes – but are unfortunately often synthesized by toxic and environmentally harmful routes. This review first explains the physicochemical basis of colorants, then gives an introduction to their classifications and general syntheses and ends with a highlight of recent advances in the environmentally friendly hydrothermal synthesis of colorants.*

*Keywords: Color, Dyes, Hydrothermal Synthesis, High-Performance Dyes.*

\*Institute of Materials Chemistry &  
Institute of Applied Synthetic Chemistry,  
Technische Universität Wien  
1060 Viena, Austria.

Web: [www.unterlasslab.com](http://www.unterlasslab.com),  
\*La correspondencia debe ser enviada a:  
[miriam.unterlass@tuwien.ac.at](mailto:miriam.unterlass@tuwien.ac.at)

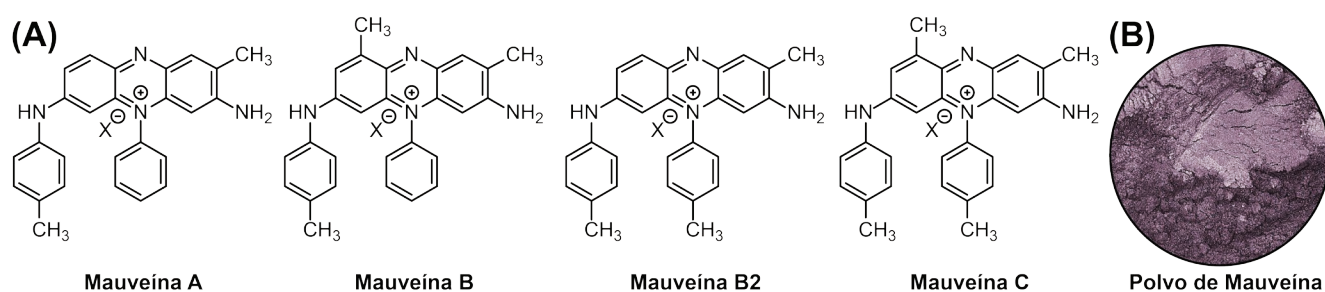
Imagen: Freepik.com

El color nos rodea literalmente en todas partes de nuestra vida diaria, y tiene un gran impacto en nuestra interacción con el ambiente y en cómo percibimos nuestro alrededor. Desde la flora en las llanuras hasta los lagos en las montañas, los colores como el azul o el verde nos inducen sensaciones de limpieza, frescura y calma. Por otro lado, los tonos rojos son mayormente asociados con la fuerza y la pasión. La humanidad ha buscado durante miles de años colorear artificialmente objetos con fines decorativos, induciendo ciertas sensaciones o generando diferentes asociaciones. En la Edad de Piedra, las pinturas rupestres se hacían usando pigmentos minerales naturales. De hecho, hasta la segunda mitad del siglo XIX, los colorantes, es decir, los compuestos utilizados para teñir artificialmente objetos, se obtenían exclusivamente de la naturaleza, tanto en forma de pigmentos minerales naturales como de colorantes extraídos de plantas (por ejemplo, el colorante azul índigo extraído de las hojas de diferentes especies de *Indigofera*). Sin embargo, la obtención de colorantes por medio de extracción de plantas presenta varias desventajas en la producción de colorantes industriales como son: (i) la pureza del colorante, (ii) las variaciones estacionales y regionales en la fuente natural de la planta, y (iii) la dificultad para realizar este tipo de procesos de extracción a gran escala. Las variaciones en el material fuente de la planta y la pureza del colorante afectan las tonalidades del color, mientras que el escalamiento a niveles industriales dificulta su uso. Estas limitaciones se superaron con el desarrollo de colorantes sintéticos. De hecho, muchas de las primeras compañías químicas eran fabricantes de colorantes y es por esto que se las considera como las precursoras de la industria química.<sup>[1]</sup>

## LOS INICIOS DE LA INDUSTRIA DEL COLOR

En 1856, William Henry Perkin, entonces asistente de August Wilhelm von Hoffmann en el Royal College of Chemistry, generó accidentalmente el colorante violeta mauveína.<sup>1</sup> Su objetivo era inicialmente sintetizar la quinina, cuya estructura química era desconocida hasta ese momento. En los primeros intentos buscó oxidar *N*-alilo-*p*-toluidina y posteriormente anilina. De esta última, Perkin obtuvo un precipitado negro, que más tarde resultó ser principalmente el colorante negro anilina, del cual se extrajo un tinte púrpura con alcohol.<sup>1</sup> El compuesto generado por Perkin era capaz de teñir la seda con un hermoso color violeta claro, el cual pronto se convirtió en un tono muy deseado en las casas de moda de Londres y París.<sup>2</sup>

Perkin patentó la entonces llamada *Aniline Violet* y, uniendo fuerzas con su hermano y su padre, fundó una compañía de fabricación de colorantes para la producción masiva del compuesto. Sin embargo, debido a un error en la fecha de presentación de la solicitud de patente francesa, los químicos franceses pudieron producir legalmente el tinte y lo llamaron "malva" (como la flor de malva, es decir, *Malva sylvestris*), la cual se convirtió en su nombre comercial. La determinación de su estructura tomó más de 150 años.<sup>3</sup> De hecho, el colorante es una mezcla de cuatro compuestos diferentes: mauveína A, mauveína B, mauveína B2 y mauveína C (ver **Figura 1**).<sup>3</sup> La mauveína es el primer representante de los miles de colorantes sintéticos que se han reportado hasta la fecha. La cuestión que surge es ¿por qué estos compuestos colorean objetos?



**Figura 1.** La mauveína. (A). Estructura química de los cuatro compuestos que constituyen el colorante. (B). Foto del polvo solidificado, adaptado de referencia 4.

[1]. Un ejemplo de empresa química que comenzó como fabricante de tintes es BASF SE, el mayor productor de productos químicos del mundo, fundada en 1865 en la región alemana de Baden y que inicialmente fabricó los insumos químicos necesarios para la producción de tintes (como la anilina). Es por tal motivo que la empresa asumió el nombre de "Badische Anilin und Soda Fabrik" (en español: Fábrica de anilina y soda de Baden). Otro ejemplo es la compañía alemana Hoechst AG, que después de varias fusiones es ahora una subsidiaria de Sanofi, la cual fue fundada inicialmente como "Teerfarben-fabrik Meister, Lucius & Co." (en inglés: Tar-dye factory Meister, Lucius & Co.). El nombre "tar-dye" (en español: colorante de alquitrán) proviene del

hecho de que los productos intermedios de la producción de colorantes, por ejemplo, las aminas aromáticas, en ese momento se derivaban del alquitrán.

- Allen, R. L.: "Colour Chemistry", Springer, 1971.
- Garfield, S.: "Mauve. How One Man Invented a Colour that Changed the World", W. W. Norton & Company, 2002.
- Seixas de Melo, J. *et al.*, *Chem. Commun.* **2007**, 0, 2624 – 2626. (□)

## EL FUNDAMENTO DE LOS COLORES

Hay varias razones por las que nuestros ojos perciben el color en un objeto cualquiera. En algunos casos, como en el de las coloridas plumas del pavo real o las alas de una mariposa, la presencia de color se basa en la interacción de la luz visible con la nanoestructura presente en dichos objetos. En la mayor parte de los demás casos, sin embargo, el color se genera por la presencia de moléculas que absorben la luz visible, y esta coloración se mantiene por completo incluso cuando el objeto es molido.<sup>1</sup> Las moléculas que exhiben color en realidad absorben ciertas longitudes de onda de luz visible (aproximadamente  $390 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ ), y, por lo tanto, sólo transmiten o reflejan la luz visible sin estas fracciones, lo que nos lleva a ver los colores complementarios. Las moléculas absorben una determinada longitud de onda debido a las transiciones electrónicas dentro de la molécula, lo que es una característica particular de cada una. Por lo tanto, para identificar un colorante, se mide el espectro de absorción (típicamente de una solución del compuesto) y se grafica la intensidad de la absorción contra la longitud de onda absorbida. La **Figura 2A** muestra el espectro de absorción de la mauveína C. Las transiciones electrónicas que subyacen a la absorción de luz visible (así como también de longitudes de onda fuera de la región visible) se resumen mediante el llamado diagrama de Jablonski (la absorción y la fluorescencia se representan esquemáticamente en la **Figura 2B**). Los máximos de absorción de una molécula corresponden a transiciones electrónicas desde el estado fundamental  $S_0$  hasta el estado excitado  $S_1$ , específicamente desde los diferentes niveles vibracionales ( $v_n$ ). Los espectros de absorción y fluorescencia reflejan la diferencia de energía de las transiciones  $S_0, v_0 \rightarrow S_1, v_n$  (absorción) y  $S_1, v_0 \rightarrow S_0, v_n$  (emisión). Idealmente, el espectro de fluorescencia es un reflejo del espectro de absorción, con el espectro de fluorescencia desplazado a ener-

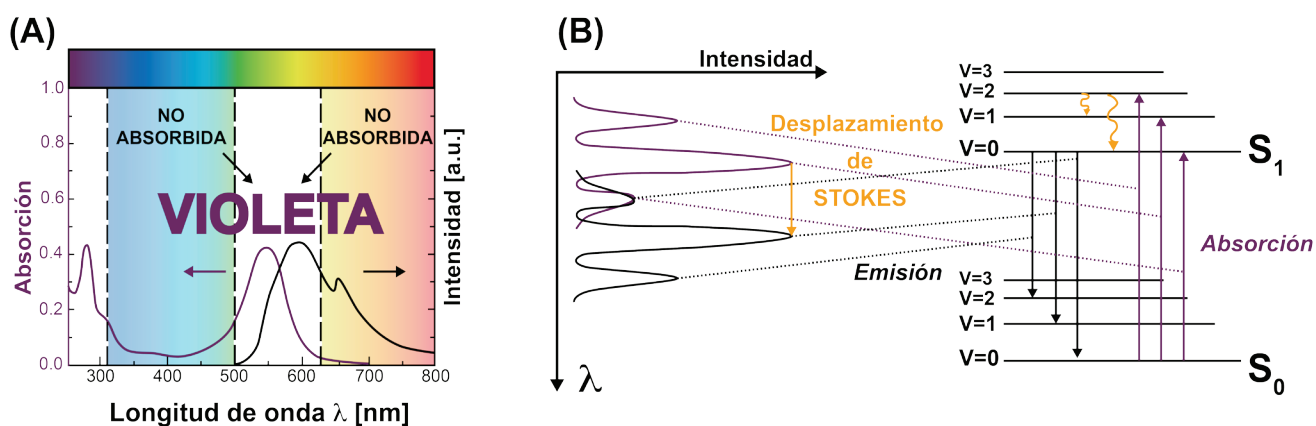
gías más bajas (también conocido como el desplazamiento de Stokes) y es principalmente una consecuencia de la relajación vibracional de  $S_1, v_n \rightarrow S_1, v_0$ .<sup>5 [2]</sup>

Las longitudes de onda no absorbidas del espectro visible son transmitidas en su mayoría por materia coloreada - la transmisión pura sólo se genera a través de soluciones - o por cualquier objeto sólido. Claramente, la luz reflejada no absorbida también se ve afectada por la forma física del objeto (como las estructuras superficiales).<sup>1</sup> La luz visible, transmitida o reflejada por un objeto coloreado, entra a nuestros ojos y es reconocida por las células fotosensibles en la retina. El hecho de que veamos colores brillantes es una consecuencia directa de los máximos agudos en el espectro de absorción de un compuesto dado, mientras que las bandas de absorción amplias dan como resultado colores apagados. Más allá de una descripción cotidiana del tipo de "rojo brillante", ¿cómo se describe correctamente el color por los químicos?

## LA DESCRIPCIÓN QUÍMICA DEL COLOR

Los colorantes se utilizan para teñir objetos, principalmente fibras textiles y plásticos. Los químicos utilizan los términos técnicos de matiz, brillo y resistencia para describir los colores con mayor precisión que en la vida cotidiana. El matiz describe las longitudes de onda predominantes de la luz reflejada y/o transmitida por bandas de color como el verde, azul o rojo. Dado que estos colores se extienden en un rango de longitud de onda, un color percibido varía al pasar a la siguiente banda, como es el caso del azul, que se vuelve más verdoso al aumentar la longitud de onda.<sup>1</sup>

El brillo del color es, como se mencionó anteriormen-

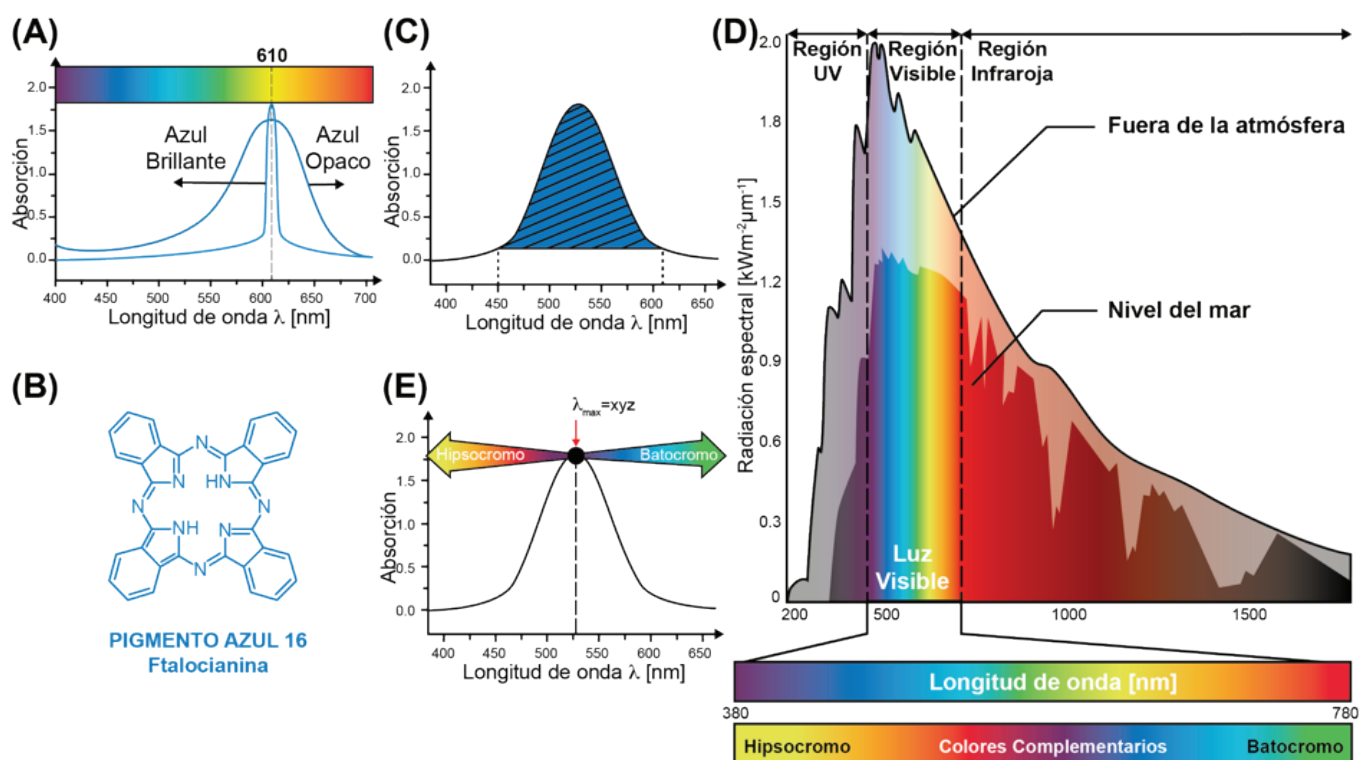


**Figura 2.** (A) Espectro de absorción (violeta) y fluorescencia (negro) de la mauveína C; (B) Extracto del diagrama de Jablonski que ilustra el origen electrónico del espectro de absorción y fluorescencia.

[2]. Se debe tomar en cuenta que la intensidad de los máximos de absorción es una consecuencia de la población de los niveles electrónicos, lo cual es explicado por el principio de *Frank-Condon*.

4. Mauve Powder. [Pinterest](#). (📄)

5. Valeur B. y Berberan-Santos, N.: "*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*", 2nd Edition, Wiley VCH: Weinheim, 2012.



**Figura 3.** Descripción química del color. **(A)** El "brillo" de un color puede interpretarse como el ancho de banda de absorción; **(B)** Estructura química de la ftalocianina (Pigmento Azul 16); **(C)** La "fuerza" de un color se puede aproximar del área bajo la curva de absorción; **(D)** Espectro de radiación solar que llega a la tierra - se destaca la región visible (380 - 780 nm), adaptado de referencia 7; **(E)** El "matiz" de un color corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ), los cambios hipsocrómicos y batocrómicos, respectivamente, describen el desplazamiento del  $\lambda_{\max}$  a longitudes de onda más bajas / más altas.

te, una consecuencia directa del ancho de las bandas de absorción visibles, ver **Figura 3A**. El ancho de las bandas de absorción de una molécula depende de la separación entre los niveles de los estados fundamental y excitado. Las bandas de absorción más amplias típicamente resultan de un mayor número de niveles vibracionales dispersos y, por lo tanto, cuanto más rígida es una molécula, más nítidas son sus bandas de absorción. Por ejemplo, entre los colorantes más brillantes están los colorantes derivados de la ftalocianina que son una clase de moléculas muy rígidas (la **Figura 3B** muestra la ftalocianina, llamada comúnmente Pigmento Azul 16).<sup>6</sup>

La fuerza (o intensidad) de un color describe la cantidad de "luz blanca" que absorbe un tinte y se puede medir por el área bajo su curva de absorción (**Figura 3C**).<sup>6</sup> La "luz blanca" describe el espectro visible completo, es decir, todas las longitudes de onda presentes al mismo tiempo. De hecho, el espectro visible es el rango de salida más fuerte de la radiación solar que llega a la Tierra (ver **Figura 3D**). Mientras menos luz blanca transmita / refleje un objeto de color, mayor será su intensidad. El espectro visible aumenta en longitud de onda de violeta a rojo (ver **Figura 3D**). Como los colores que realmente vemos son los colores complementarios de la luz

*absorbida*, la química del color se refiere al esquema de color complementario, *i.e.* del amarillo al verde (ver **Figura 3D**).

El tercer atributo de un tinte, el tono (o matices), describe el color real que muestra. Por lo tanto, los matices están determinados por las longitudes de onda absorbidas del espectro visible, es decir, los máximos de absorción,  $\lambda_{\max}$ , en el espectro UV-Vis del colorante (ver **Figura 3E**). Nuevamente, como la química del color se relaciona con el esquema de color complementario, los tonos aumentan en profundidad a medida que se mueven de amarillo a verde.<sup>1</sup> Cuando se modifica una molécula de colorante de tal manera que el matiz se mueve hacia el verde, se dice que se ha producido un desplazamiento batocrómico (del griego  $\beta\alpha\theta\acute{\upsilon}\varsigma$  (*bathys*), "profundo" y  $\chi\rho\acute{\omega}\mu\alpha$  (*chrōma*), "color"). A medida que los máximos de absorción se mueven hacia longitudes de onda más largas, los colores complementarios se mueven más hacia el verde "más profundo" (ver **Figura 3E**). Por el contrario, una alteración molecular que conduce a longitudes de onda más cortas de la absorción máxima se denomina desplazamiento hipsocrómico (del griego  $\acute{\upsilon}\psi\omicron\varsigma$  (*upsos*) "altura" y  $\chi\rho\acute{\omega}\mu\alpha$  (*chrōma*), "color"), lo cual genera que el color complementario se mueva hacia longitudes de onda superiores, es decir, hacia el amarillo (ver **Figura 3D**).<sup>1</sup>

6. Christie, R. M.: "Colour Chemistry", Royal Society of Chemistry, 2001.

7. Fondriest Environmental, Inc. "Solar Radiation and Photosynthetically Active Radiation." Fundamentals of Environmental Measurements. (Consulta: agosto 2018). (📄)

## LA MEZCLA SUSTRATIVA DEL COLOR

Los colores que resultan al mezclar tintes se generan mediante la denominada mezcla sustractiva, ver **Figura 4**. Por ejemplo, si uno mezcla un colorante azul, es decir, un compuesto que absorbe todas las longitudes de onda, excepto la azul y verde, con un colorante amarillo, *i.e.* un compuesto que absorbe todas las longitudes de onda distintas al amarillo y verde; la mezcla aparece verde, ya que el verde es el único componente no absorbido por los dos compuestos.

## COLORANTES – CLASIFICACIÓN Y RUTAS SINTÉTICAS CONVENCIONALES

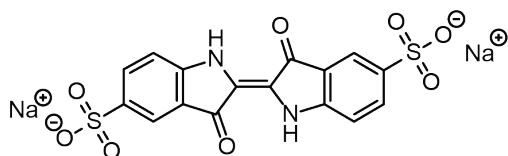
Hasta ahora, hemos se ha indicado que el color surge en su mayor parte de la presencia de moléculas que absorben ciertas fracciones de luz visible como consecuencia de las transiciones electrónicas que resultan directamente de su estructura química.

Los colorantes sintéticos capaces de colorear objetos en el rango visible surgieron en la segunda mitad del siglo XIX y no solo permitieron una amplia aplicación del color en la vida cotidiana del ser humano (como en prendas de diferentes matices, brillos y tonalidades), sino también sentaron las bases para la industria química. ¿Cómo podemos clasificar estas maravillosas moléculas y cómo se sintetizan convencionalmente?

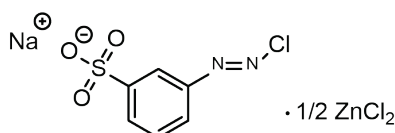
Hay dos formas principales de clasificar los colorantes: (i) por el modo de aplicación del colorante a un objeto,<sup>[3]</sup> y (ii) por su composición química. Sin embargo, ambas clasificaciones se superponen ya que existen colorantes de cualquier tipo de constitución que se aplican como dispersiones. Por otro lado, los colorantes de un cierto tipo de composición también se pueden aplicar en la coloración real de los objetos por más de un método.<sup>1</sup>

Al clasificar los colorantes de acuerdo al modo de aplicación, se puede diferenciar entre colorantes y pigmentos. El término colorante se utiliza para soluciones o dispersiones, mientras que el término pigmento se usa para aglomerados sólidos e insolubles de muchas moléculas, típicamente de más de 1  $\mu\text{m}$  en tamaño de aglomerado.

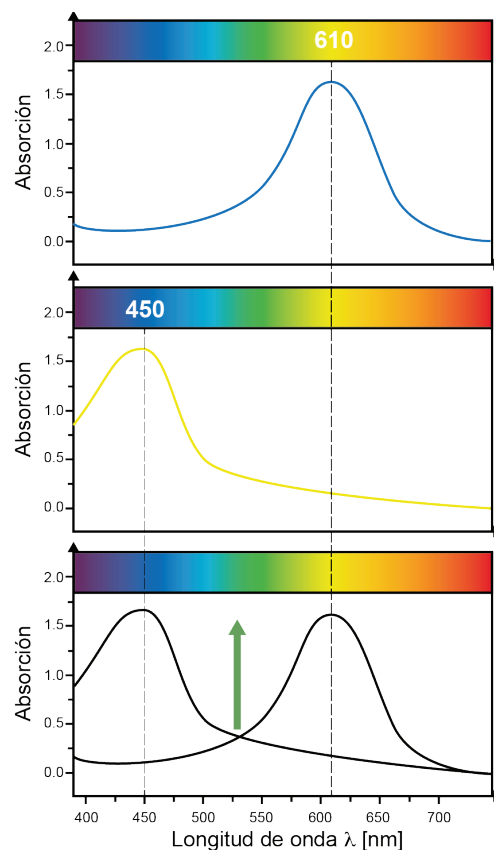
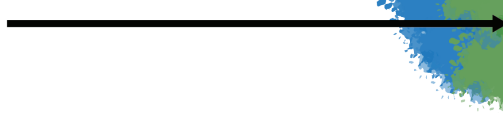
**Carmín de índigo**  
(Pigmento azul)



**Litol amarillo rápido GC**  
(Pigmento amarillo)



**Color verde**



**Figura 4.** Ilustración de la generación de color por mezcla sustractiva.

[3]. Hay que tener en cuenta que las aplicaciones en las que colorantes se clasifican, convencionalmente se basan en la aplicación más importante, que es colorear fibras textiles. Otros sustratos importantes son, por ejemplo, papel, cuero, cabello, plásticos, alimentos o cosméticos.

## A. Colorantes solubles en agua

Los colorantes se pueden subdividir en las categorías de colorantes solubles en agua e insolubles en agua. La presencia de grupos iónicos o ionizables dentro de las moléculas de colorante es la que típicamente genera solubilidad en agua (la **Figura 5** muestra algunos ejemplos). Estos grupos pueden ácidos (e.g.  $\text{CO}_2\text{H}$  o  $\text{SO}_3\text{H}$ ) o básicos (e.g.  $\text{NH}_2$ ) lo cual da lugar a los colorantes “ácidos” o “básicos”, respectivamente. Por medio de la formación de una sal con una base o ácido típicamente inorgánico, respectivamente, los colorantes que llevan grupos ácidos o básicos se vuelven solubles en agua. Los colorantes de ácido sulfónico, por ejemplo, son aislados a menudo como sales de sodio ( $\text{Na}^+\text{RSO}_3^-$ ). Dado que aquí las moléculas de colorante tienen una carga negativa, también se denominan “tintes aniónicos”. En analogía, los colorantes que llevan grupos básicos, que se aplican como sus sales en solución / dispersión, a menudo se denominan “colorantes catiónicos”. Un ejemplo de un colorante aniónico típico es Acid Red 13 (**Figura 5A**),<sup>[4]</sup> y un ejemplo de un colorante catiónico es Basic Red 9 también conocido como pararosanilina (**Figura 5B**).<sup>[5]</sup> Cuando se encuentran ambos grupos ácido y básico en un tinte, éste se considera aniónico, ya que los iones cargados negativamente dominan. Un ejemplo de un colorante que contiene ambos grupos ácido y básico es el Patent Blue V también conocido como Acid Blue 3 (**Figura 5C**).<sup>[6]</sup> Los colorantes solubles en agua se aplican en solución acuosa y se utilizan en sustratos como fibras a base de proteínas como la lana (queratina), seda (fibroína) o cuero (colágeno). No obstante, también se usan en la industria alimentaria: el Patent Blue V (también conocido como E131 y “Blue Curaçao”) es el más usado.

## B. Colorantes insolubles en agua

Los colorantes insolubles en agua suelen subdividirse en cuatro subclases: (i) *colorantes solubles en sustrato*, (ii) *colorantes temporalmente solubles en agua*, (iii) *colorantes de policondensación* y (iv) *colorantes que se forman dentro de la fibra*.

Los colorantes solubles en sustrato son solubles en solventes orgánicos y se subdividen en dos clases, según cómo se apliquen: colorantes solubles (cuando se aplican como solución en un solvente orgánico) y colorantes dispersos (cuando se aplican en dispersión acuosa). La **Figura 6** muestra un ejemplo de cada uno (Azul Solvente 6 y Naranja

Disperso 56, respectivamente). Mientras que los colorantes solubles en agua son adecuados para colorear una amplia gama de fibras polares naturales, tales como el algodón o la lana, los colorantes solubles en sustratos son adecuados para fibras (sintéticas) hidrófobas y para otros sustratos apolares como ceras, aceites y plásticos.<sup>11</sup> Los colorantes solubles en agua, en cambio, se unen a las superficies de la fibra a través de enlaces de hidrógeno o interacciones iónicas. De hecho, los colorantes dispersos se introdujeron por primera vez en la década de 1920 como colorantes para fibras de poliacetato.<sup>11</sup>

Los colorantes temporalmente solubles en agua son aquellos que se convierten en una forma soluble en agua durante la aplicación a un sustrato (una fibra, por ejemplo), la cual es, posteriormente, reconvertida químicamente a una forma insoluble en agua. Un grupo típico de colorantes que se aplican en una forma temporalmente soluble en agua son los denominados colorantes de tina. Durante la coloración en tina, la conversión del tinte de su forma insoluble a la forma soluble en agua (la denominada forma leuco) se logra gracias a la acción de un agente reductor.<sup>12</sup> Posteriormente, la forma leuco penetra en el sustrato y se reoxida a una forma intensamente coloreada (a veces esto es posible solo con el secado al aire). Los colorantes de tina poseen varias estructuras químicas, pero tienen una característica en común: la presencia de al menos un grupo carbonilo.<sup>12</sup> Un colorante de tina común es el índigo, cuya forma leuco se obtiene por tratamiento con soda cáustica y tiosulfato de sodio, el agente reductor más comúnmente usado durante la tintura en tina (ver **Figura 7**).<sup>13</sup>

Los colorantes de policondensación, alternativamente denominados colorantes de sal de Bunte, en honor a su descubridor Hans Bunte, son colorantes que durante, o después, de su aplicación al sustrato reaccionan entre sí para formar moléculas más grandes.<sup>14</sup> Normalmente, presentan grupos tiosulfato que condensan formando puentes disulfuro tras su aplicación, y que antes se usaban para teñir fibras celulósicas; sin embargo, ya no son de uso comercial.<sup>15</sup> Un ejemplo de tinte de policondensación es el CI Azufre Naranja Condensado (**Figura 8**).

8. Acid Red Powder. IndiaMart. (📄)

9. Basic Red Powder. Alibaba. (📄)

10. Patent Blue V. IndiaMart. (📄)

11. Hamprecht R. y Westerkamp A.: “Disperse Dyes”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2012**, *11*, 331 – 343.

12. Epp, D. N., *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*(8), 726 – 727. (📄)

13. Busico, V. Crespi, M. y Gutiérrez-Bouzán, C., *Materials*, **2014**, *7*, 6184 – 6193. (📄)

14. Goswami, P. y Basak, M.: “Sulfur Dyes”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, 2014.

15. Waring, D. R. y Hallas, G.: “*The Chemistry and Application of Dyes*”, Springer, 1990.

[4]. El nombre químico del Rojo Ácido 13 es (5Z)-6-oxo-5-[(4-sulfonato-1-naftil)hidraziliden]naftaleno-2-sulfonato de disodio.

[5]. El nombre químico del Rojo Básico 9 es Hidrocloruro de 4-[(4-aminofenil)-(4-iminociclohexa-2,5-dien-1-iliden)anilina].

[6]. El nombre químico del Azul Ácido 3 es Bis[hidrógeno [4-[4-(dietilamino)-5'-hidroxi-2',4'-disulfona- tobenzidriliden]ciclohexa-2,5-dien-1-iliden] dietilamonio] sal cálcica

[7]. Ya que no se disuelven en agua, este tipo de tintes forman agregados en agua, razón por la cual se forman dispersiones coloidales acuosas.

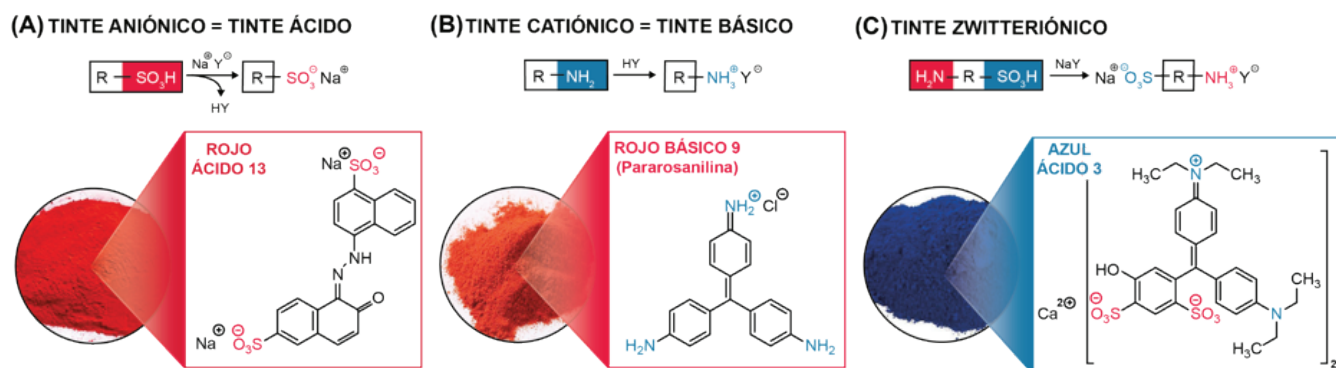


Figura 5. Las tres clases de colorantes solubles en agua: (A) aniónicos (ácidos), (B) cationicos (básicos) y (C) zwitteriónicos con ejemplos y fotos de los colorantes sólidos sin disolver. Fotos adaptadas de las páginas web 8,9 y10.

**TINTE SOLUBLE EN EL SUBSTRATO**

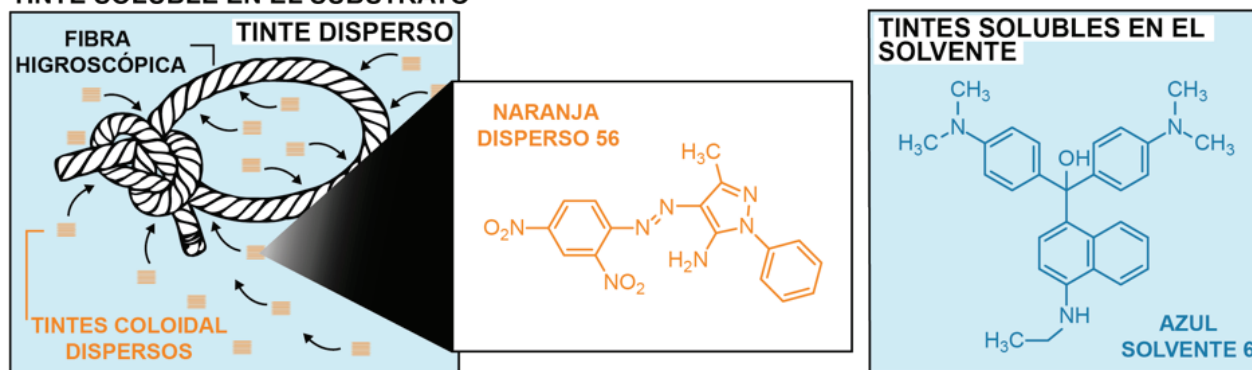
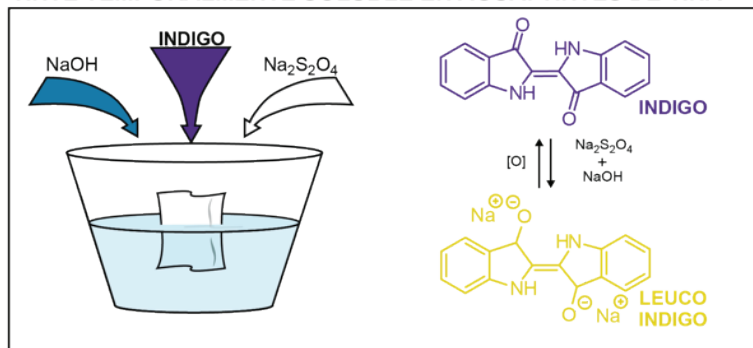
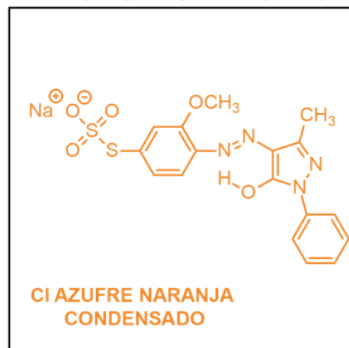


Figura 6. Colorantes insolubles en agua. A la izquierda se muestra un ejemplo de tinte disperso (naranja disperso 56) que se difunde en la fibra como agregado coloidal y a la izquierda se muestra el Azul Solvente 6, un colorante soluble en el solvente.

**TINTE TEMPORALMENTE SOLUBLE EN AGUA: TINTES DE TINA**



**TINTES-POLICONDENSACIÓN**



(Izq.) Figura 7. Proceso de coloración de un textil con índigo y leuco índigo, uno de los colorantes de tina más comunes.

(Der.) Figura 8. Colorante CI Azufre naranja condensado, un ejemplo de un tinte de policondensación.

**TINTES QUE SE FORMAN DENTRO DE LA FIBRA**

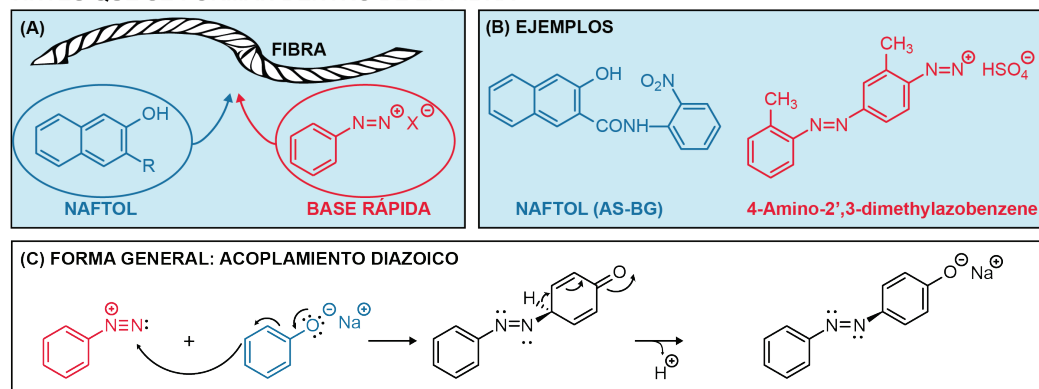


Figura 9. Tintes que se forman dentro de la fibra. (A) Representación general de la formación del tinte. (B) Un naftol y una base rápidas comúnmente usados (naftol AS-BG y la base Fast Garnet GBC). (C) Ecuación general del acoplamiento diazoico entre ambas sustancias.

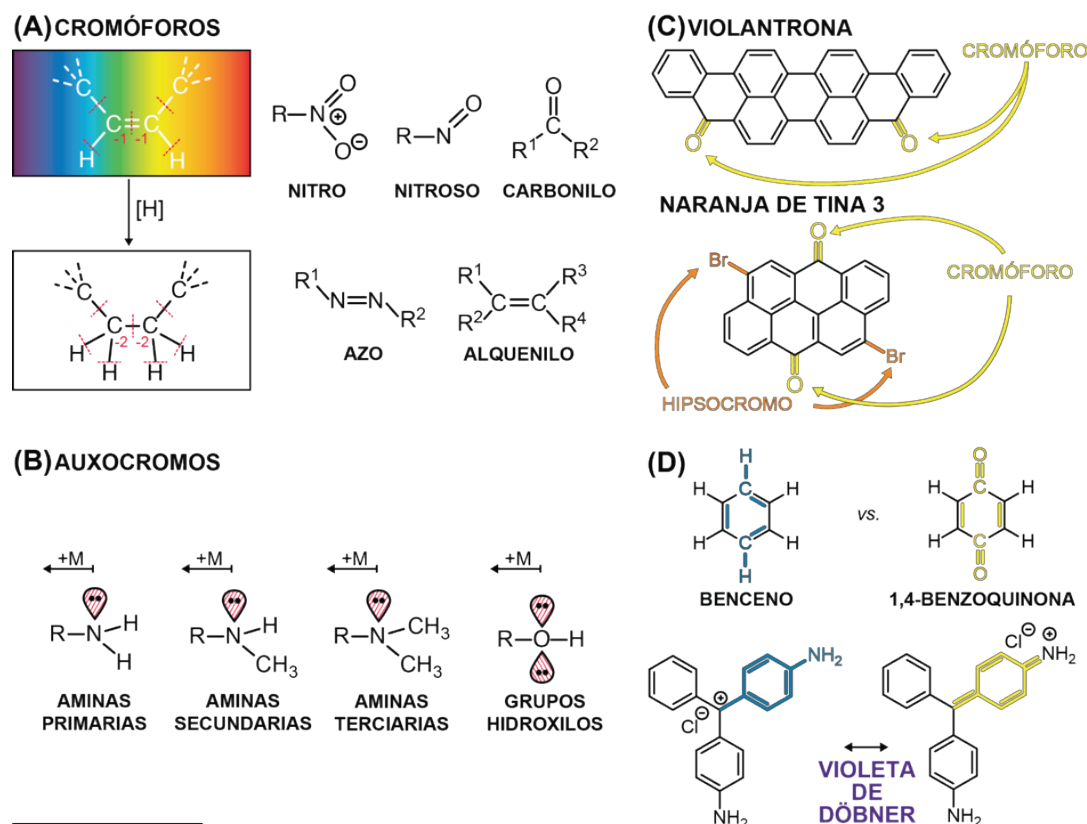
Los colorantes que se forman dentro de la fibra, o colorantes azoicos, se generan aplicando sucesivamente, o al mismo tiempo, un agente de acoplamiento (típicamente un naftol) y una sal de diazonio para generar un colorante azoico en la fibra mediante un acoplamiento azo (**Figura 9**). La formación *in situ* del colorante dentro de la fibra se logra mediante un procedimiento de tres a cuatro pasos: primero se genera un naftol soluble en agua (típicamente un naftolato de sodio); posteriormente, las fibras celulósicas se tratan con ese naftol soluble en agua y, seguidamente se genera un grupo diazonio en la base rápida (si la base rápida aún no contiene uno). Finalmente, las fibras con naftol se tratan con la base rápida diazotizada, que genera el colorante dentro de las fibras.<sup>16</sup>

La clasificación de los tintes por aplicación es aún bastante útil, dado que los colorantes que se aplican, especialmente en textiles, pero también tintes permanentes para el cabello, son a menudo mezclas complejas de varios tintes, o su estructura no se conoce exactamente. Un ejemplo es la mauveína, como se discutió anteriormente, que contiene cuatro compuestos químicamente diferentes y para el cual tomó más de 150 años aclarar la composición. Claramente, la clasificación de los colorantes en base a su estructura es más precisa; sin embargo, la estructura de un colorante condiciona fuertemente las formas en las que se puede aplicar. Como hemos visto en la sección anterior, la presencia de grupos iónicos a menudo genera solubilidad en agua y, por lo tanto, aumenta la posibilidad de aplicar un tinte desde soluciones acuosas o en ambientes ricos en agua como en los alimentos.

La clasificación de los colorantes según su constitución química da lugar a las grandes clases (las cuales comprenden muchos ejemplos) de (i) colorantes azo, (ii) colorantes azoicos, (iii) colorantes catiónicos, (iv) colorantes antraquinónicos, (v) colorantes de tina, (vi) colorantes de azufre, (vii) colorantes de policondensación, (viii) colorantes de ftalocianina, y varias clases más pequeñas tales como colorantes de quinolona o tintes de estilbeno. Hasta ahora, hemos proporcionado ejemplos de las clases de colorantes basados en la constitución, como los colorantes azoicos (**Figura 9**). De manera general, trascendiendo funciones más específicas como grupos azo, ¿es posible identificar las funciones químicas que dan lugar al color?

## CONSTITUCIÓN QUÍMICA Y COLOR

Existe un conjunto de reglas empíricas que, si se descubre que se cumplen en una molécula orgánica, es muy probable que generen color en una molécula. En primer lugar, la insaturación genera color. Esta regla de oro se descubrió de forma inversa en el siglo XIX al observar que las moléculas orgánicas coloreadas perdían su color si se reducían (**Figura 10A**). Cuando las funciones químicas se volvieron más conocidas, los "grupos insaturados" tales como el nitró (-NO<sub>2</sub>), nitroso (-NO), azo (-N<sub>2</sub>), carbonilo (>C=O), o alqueno (>C=C<) fueron claramente identificados como grupos que generan color (**Figura 10A**). Por esta razón estos grupos se denominan cromóforos (del griego χρώμα (khrōma, "color") y -φóρος (-phōros, "teniendo"), un derivado de φέρειν (phérein,



**Figura 10.** Grupos funcionales usualmente asociados al color. **(A)** Los cromóforos (e.g. funciones nitro, nitroso, carbonilo, azo, y alqueno) fueron asociados a los colores cuando los científicos descubrieron que las reacciones de reducción eliminaban la coloración de los materiales. **(B)** Los auxocromos como las aminas o hidroxilos típicamente presentan pares libres. **(C)** Ejemplos de colorantes que solo exhiben cromóforos y conjugación (violantrona), y de colorantes que presentan tanto cromóforos como hipsochromos (Vat Orange 3); **(D)** Ilustración de la teoría quinoide en el ejemplo del violeta de Döbner.

16. Chattopadhyay, D. P. : "Azoic dyeing", Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Woodhead Publishing, 2011.



"llevar"). Mientras las moléculas que llevan tales grupos insaturados presentan en su mayoría color, no necesariamente permiten la coloración de las fibras, es decir, no se adhieren necesariamente a las fibras (naturales).

Para permitir la adhesión a fibras naturales, un tinte debe tener grupos básicos o ácidos. Como hemos visto anteriormente, tales funciones también generan solubilidad en agua. Curiosamente, estos grupos funcionales también aumentan considerablemente el poder de producción de color de un tinte. Tal como se muestra en la **Figura 10B**, los ejemplos de tales grupos funcionales son grupos amino primarios, secundarios y terciarios ( $-\text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$  y  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) o grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), y se denominan **auxocromos** (del griego αύξάνω auxanō "aumento" y χρώμα chrōma "color"). Los Auxocromos llevan al menos un par de electrones solitario, que extiende el sistema pi conjugado del cromóforo y, por lo tanto, genera ligeros desplazamientos de los máximos de absorción en comparación con el cromóforo. Específicamente, los auxocromos generan cambios batocrómicos, ya que sus pares solitarios permiten donar densidad electrónica a los cromóforos mediante efectos mesoméricos positivos (+M). Si se enlazan grupos funcionales que tienen efectos inductivos receptores (-I), en lugar de grupos donantes de electrones, a un cromóforo, los máximos de absorción se desplazan hacia el azul. Por lo tanto, tales grupos se llaman hipsocromos. Típicamente, los máximos de absorción de los cromóforos se encuentran en la región UV y deben desplazarse a longitudes de onda más largas para que sean visibles para el ojo humano. Los grupos hipsocrómicos son en la práctica mucho menos importantes que los grupos auxocrómicos. Hay que tener en cuenta que hay clases de colorantes que no tienen grupos auxocromos, como muchos colorantes de tina. Estos a menudo tienen varios grupos carbonilo como cromóforos, tal como se observa en la **Figura 10C** son Violantrona y Naranja de Tina 3. Tras la preparación de la tina, es decir, al convertirse el tinte en una forma temporalmente soluble en agua por reducción (como se describió anteriormente), los grupos carbonilo se transforman en grupos hidroxilo fenólicos, que funcionan como auxocromos. Por lo tanto, la tina es típicamente de diferente color al tinte de tina en su estado oxidado.

La última regla importante que determina el color se llamó inicialmente "**teoría quinoide**", propuesta por H. E. Armstrong en 1888, la cual establece que las moléculas muestran color si su estructura puede representarse con al menos una estructura quinoide de resonancia. Las quinonas (**Figura 10D**) se definen como "compuestos que tienen una estructura de diona cíclica completamente conjugada, como la de las benzoquinonas, derivadas de compuestos aromáticos mediante la conversión de un número par de grupos

$-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  en grupos  $-\text{C}(=\text{O})-$  con cualquier reordenamiento necesario de dobles enlaces (incluyendo los análogos policíclicos y heterocíclicos)".<sup>17</sup> Después de las observaciones iniciales de Armstrong, varios estudios apuntaron al papel de la resonancia. Bury declaró de forma más general: "La intensidad de la absorción de luz que caracteriza a los colorantes se debe a una íntima asociación de un cromóforo y de la resonancia en la molécula".<sup>1</sup> Las estructuras de resonancia quinoide son, *por ejemplo*, encontrados en muchos tintes catiónicos del tipo trifenilmetano, como la violeta de Döbner (ver **Figura 10D**). Claramente, la presencia de auxocromos en un tinte permite la resonancia a través de los pares solitarios de los auxocromos (**Figura 10B**).

En resumen, hemos visto que los colorantes orgánicos tienen grupos conjugados insaturados, en forma de anillos aromáticos y cadenas de oligo (metino), así como de heteroátomos en forma de cromóforos (**Figura 10A**) y auxocromos (**Figura 10B**). Por lo tanto, se puede fácilmente inferir que hay puntos comunes en la síntesis de colorantes orgánicos.

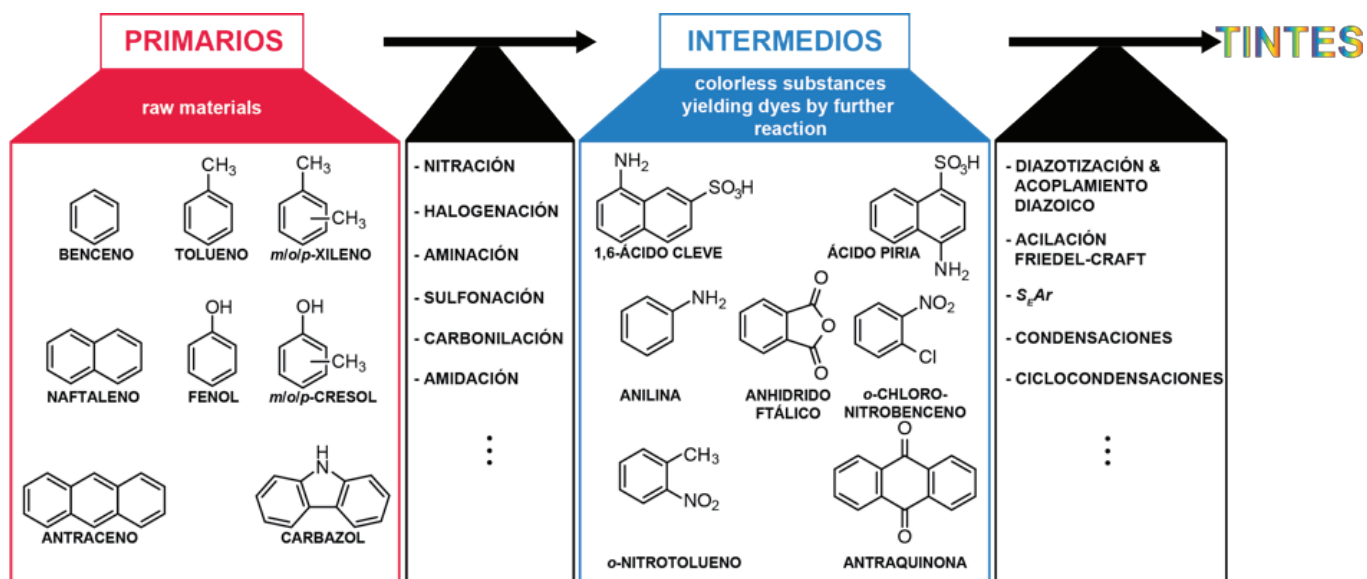
## SÍNTESIS CONVENCIONAL DE COLORANTES ORGÁNICOS

La producción de colorantes orgánicos, especialmente industrial, se resume convencionalmente en términos de una sucesión de tres clases de compuestos: primarios, intermedios y colorantes o tintes (**Figura 11**).<sup>1</sup> Como puede verse, los compuestos primarios son típicamente materias primas aromáticas, entre las que se encuentran desde el benceno hasta el carbazol (ver **Figura 11**). Como hemos visto anteriormente, la fabricación de tintes como la síntesis de mauveína de Perkin, se basó en gran medida en compuestos aromáticos extraídos de alquitrán de hulla y llevaron ese nombre, "tintes de alquitrán de hulla", por algún tiempo. Hoy en día, los compuestos primarios derivan, en su mayor parte, del petróleo. Debido a que el petróleo contiene principalmente fracciones bastante pequeñas de compuestos aromáticos, los compuestos primarios se generan típicamente a partir de componentes alifáticos del petróleo. Por ejemplo, el benceno se puede preparar industrialmente por deshidrogenación de ciclohexano, y se puede generar tolueno por deshidrogenación de metilciclohexano.<sup>1</sup> Los compuestos primarios se convierten mediante diferentes reacciones (**Figura 11**) en intermedios, los cuales se definen como "sustancias no coloreadas que contribuyen a la estructura final del colorante". Entre los compuestos intermedios principales están la anilina o anhídrido ftálico, (**Figura 11**).<sup>18</sup> Muchos compuestos intermedios llevan nombres triviales: por ejemplo, el colorante azoico es el ácido 1,6-Cleve (ácido 1-aminonaftaleno-6-sulfónico) y el ácido de

17. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J.

Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.

18. Booth, G.: *Rev. Prog. Coloration* **1977**, *8*, 1 – 9.



**Figura 11.** Compuestos implicados en la síntesis de colorantes. Los primarios son las materias primas derivadas del petróleo que forman, posteriormente, los llamados Intermedios por medio de diferentes reacciones (nitración y otras) y que, finalmente, reaccionan para producir los colorantes.

Piria el ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico.<sup>1</sup> Algunos ejemplos de compuestos intermedios de tinte para el cabello son la p-fenilendiamina y el 2,5-diaminotolueno.<sup>19</sup>

De la variedad estructural de los colorantes orgánicos que hemos mostrado como ejemplos durante este artículo, se puede deducir que el rango de reacciones que conducen a los colorantes orgánicos a partir de compuestos intermedios es extremadamente grande. De hecho, las reacciones empleadas realmente dependen del tipo de colorante final. Entre las clases de colorantes más importantes están los colorantes azoicos, los colorantes de trifenilmetano, los colorantes de antraquinona y los colorantes en tina. Entre las reacciones más utilizadas para fabricar colorantes de estas clases se encuentran las siguientes: diazotación seguida de acoplamiento azo (para colorantes azoicos), acilación Friedel-Crafts y sustitución electrofílica aromática,  $S_EAr$ , (en el caso de colorantes de trifenilmetano) y condensaciones y ciclocondensaciones (para colorantes de antraquinona, colorantes a tina), como se ve en la **Figura 11**.

La generación de tintes de tina normalmente implica reacciones de ciclocondensación bastante severas. El colorante rojo perinona, que en realidad es una mezcla de los isómeros cis y transperinona, se genera convencionalmente al condensar ácido naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico con o-fenilendiamina en ácido acético glacial en ebullición. (**Figura 12**).<sup>[20]</sup> Otro ejemplo son los llamados "pigmentos de perileno", que en realidad son diimidias de ácido 3,4,9,10-perileno tetracar-

boxílico. Éstos generan convencionalmente calentando anhídrido perilentetracarboxílico con aminas aromáticas o alifáticas primarias en solventes de alto punto de ebullición como, por ejemplo, la dimetilformamida, DMF (**Figura 12**).<sup>20</sup>

Las síntesis de ambos pigmentos están químicamente relacionadas ya que ambas se forman mediante ciclocondensación de compuestos aromáticos de partida (naftaleno y ácido / anhídrido tetracarboxílico de perileno, y con di-/aminas aromáticas), acompañados por la eliminación de  $H_2O$  como subproducto de condensación y, además, ambas requieren el uso de condiciones severas, es decir, requieren solventes tóxicos tales como DMF. Ambos colorantes son conocidos desde hace ya muchas décadas y se usaron como colorantes de tina. Sin embargo, recientemente han adquirido una creciente importancia comercial como pigmentos orgánicos: tanto la perinona como los pigmentos de perileno muestran una excelente resistencia a la luz y a la intemperie, así como una excelente estabilidad térmica y una aplicación fina en plásticos pigmentados (como el PVC, el polietileno o el ABS), o en esmaltes de alta calidad (e.g. automóviles).<sup>20</sup> A pesar de ser materiales de gran importancia, es aún más sorprendente que su producción tenga un impacto negativo en el medio ambiente pues sus síntesis son nocivas. Dado su gran volumen de producción e importancia en el mercado, el desarrollo de métodos de producción alternativos es un gran reto. Recientemente, Unterlass y sus colaboradores han desarrollado nuevos enfoques sintéticos que permiten realizar ciclocondensaciones de compuestos aromáticos empleando

19. Abrahart, E.N.: "Dyes and their Intermediates", Chemical Publishing, 1977.

20. Hunger, K. y Herbst, W. "Organic Pigments", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH: Weinheim, 2012.

SÍNTESIS CLÁSICA DE ALGUNOS TINTES DE TINA

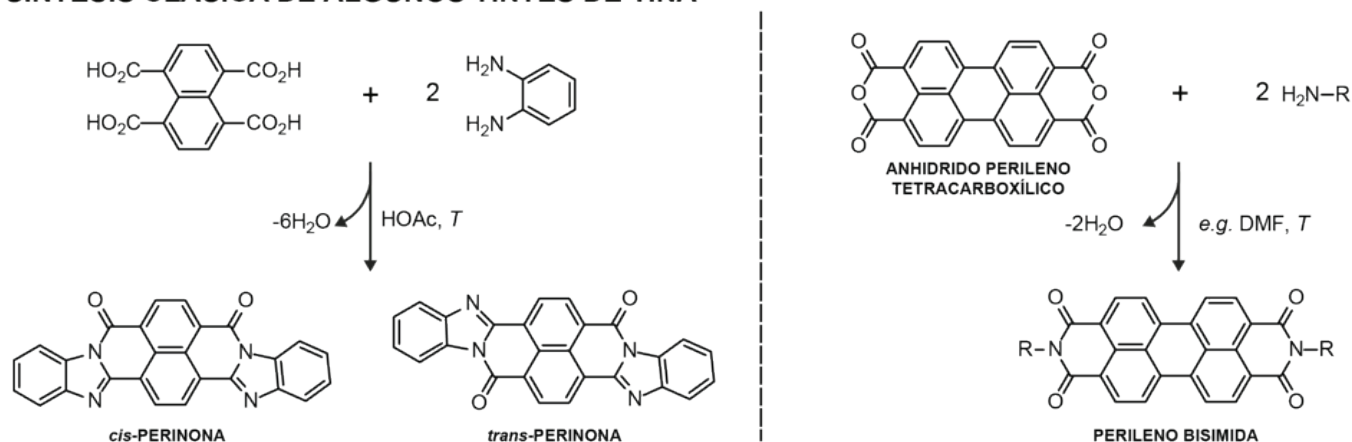
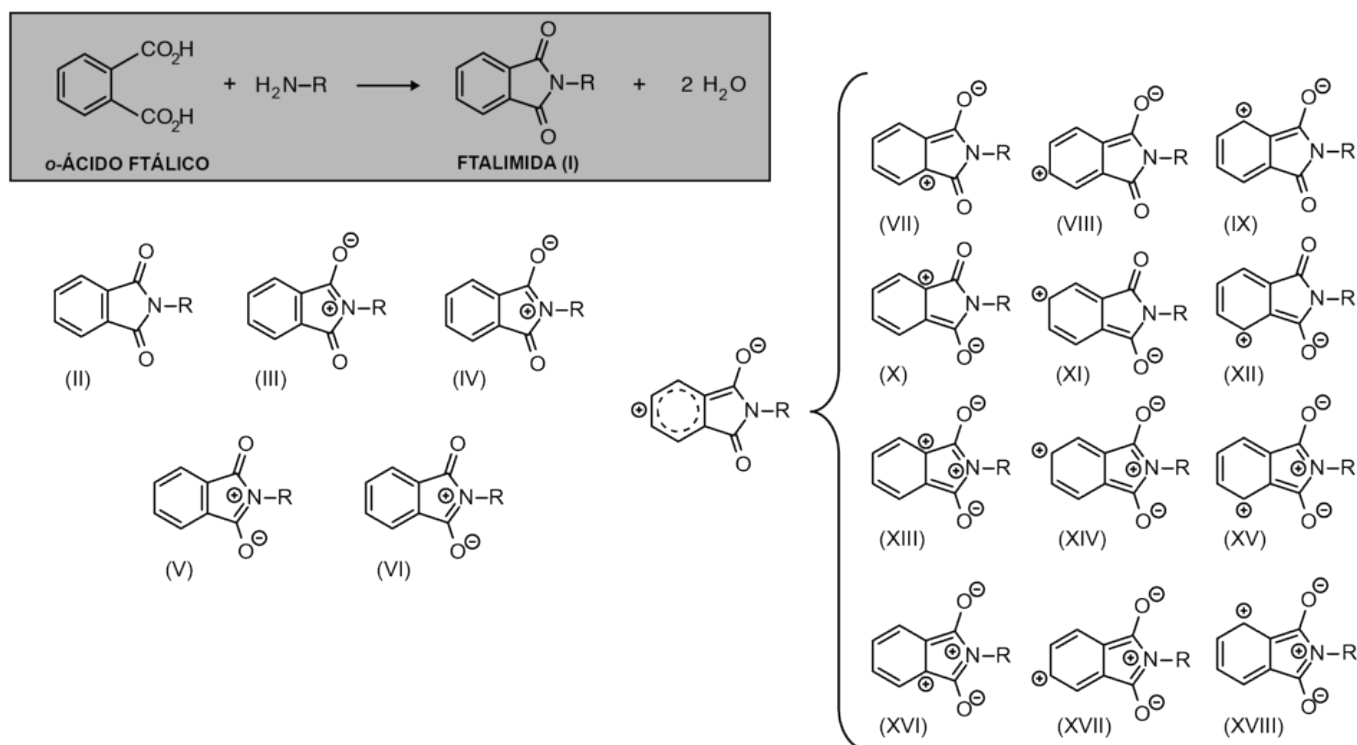


Figura 12. Síntesis clásica de dos tintes de tina: perinona (izquierda) y bisimida de perileno (derecha).

(A) CICLOCONDENSACIONES



(B) ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA



(C) SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE POLIIMIDAS

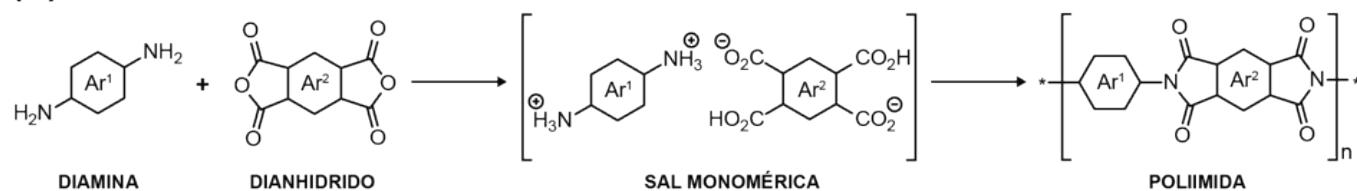


Figura 13. Ciclocondensaciones hidrotérmicas. (A) Ecuación de reacción general de una ciclocondensación; (B) Formación de ftalimida, molécula altamente estable debido a que presenta hasta 17 estructuras mesoméricas resonantes; (C) Ecuación de reacción general de la síntesis hidrotérmica de poliimidas.

solamente agua como medio de reacción.<sup>21-29</sup> Como veremos a continuación, estos enfoques son aplicables para una amplia gama de compuestos, incluyendo colorantes carbonílicos y pigmentos.

## DE LOS PLÁSTICOS A LOS PIGMENTOS: CICLOCONDENSACIONES HIDROTERMALES

Las ciclocondensaciones (**Figura 13A**) son reacciones que conducen a la formación de ciclos (principalmente heterociclos) acompañadas de la formación de un subproducto de bajo peso molecular como puede ser H<sub>2</sub>O. Estas reacciones son termodinámicamente favorables, lo que las hace básicamente no reversibles. Esto se debe a que las ciclocondensaciones son favorecidas tanto entálpica- como entrópicamente (en la ecuación de reacción general de la **Figura 13A**, se rompen 2 enlaces y se forman tres). La característica de ser entrópicamente favorecida es generalmente cierta para las condensaciones, no importa si se forma un ciclo o no, ya que al liberarse un producto secundario de bajo peso molecular, el número total de moléculas en una reacción se mantiene, cuando menos, constante. En términos de entalpía, a menudo se favorece más la formación de grupos cíclicos, especialmente cuando la nueva función cíclica está directamente unida a restos aromáticos, mediante una considerable estabilización por resonancia. Las ftalimidas sirven como buena ilustración para esto (**Figura 13B**): la función de imida cíclica se obtiene por ciclocondensación a partir de ácido o-ftálico y una amina primaria; la ftalimida puede representarse mediante estructuras mesoméricas globales, las cuales garantizan la estabilización por resonancia.<sup>30</sup>

Recientemente se descubrió que pueden generarse poliimididas (PIs) completamente aromáticas simplemente calentando una mezcla estequiométrica de diamina y monómeros de dianhídrido de ácido tetracarboxílico en agua bajo el régimen hidrotermal, es decir, bajo condiciones de temperatura y presión alta (**Figura 13C**).<sup>29</sup> Este enfoque es 'verde', ya que solo se requieren reactivos de partida y agua, el más verde de todos los solventes. Además, la síntesis hidrotermal de PIs presenta un marcado contraste con las rutas clásicas, las cuales requieren catalizadores y disolventes tóxicos como isoquinolina y N-metilpirrolidona (NMP). Las PIs son polímeros de alto rendimiento que muestran excelente estabilidad

química y térmica, y por lo tanto se aplican, por ejemplo, en la microelectrónica o aeronáutica.<sup>31</sup> Como ocupan un volumen representativo del mercado en el sector de los polímeros de alto rendimiento, un enfoque ecológico para producir PIs tiene el potencial de generar un gran impacto. A primera vista, el hecho de que una reacción de policondensación que libera H<sub>2</sub>O como subproducto puede llevarse a cabo en agua, parece contrario a la intuición. Para una reacción de equilibrio, uno esperaría, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, que un exceso del subproducto H<sub>2</sub>O desplace el equilibrio hacia el lado del reactivo. Por lo tanto, las policondensaciones suelen llevarse a cabo bajo la eliminación continua del subproducto de condensación usando trampas Dean-Stark, por ejemplo, con el fin de desplazar el equilibrio hacia el lado del producto.<sup>[32]</sup> Sin embargo, como se explicó en el párrafo anterior, como las poliimididas se forman por policondensaciones, se aplican las características de reacción de las ciclocondensaciones, es decir, la transformación está bastante favorecida, y por lo tanto no es una condensación de equilibrio real. Se ha demostrado que, cuando se ponen en contacto los monómeros de diamina y dianhídrido en H<sub>2</sub>O, estos forman primero una sal monomérica insoluble en agua (a temperatura ambiente) por medio de una reacción ácido-base: el dianhídrido se hidroliza primero al correspondiente ácido tetracarboxílico, que reacciona posteriormente con la diamina para producir una sal de ácido dicarboxílico de dicarboxilatos de diamino (**Figura 13C**, centro).<sup>27,29</sup>

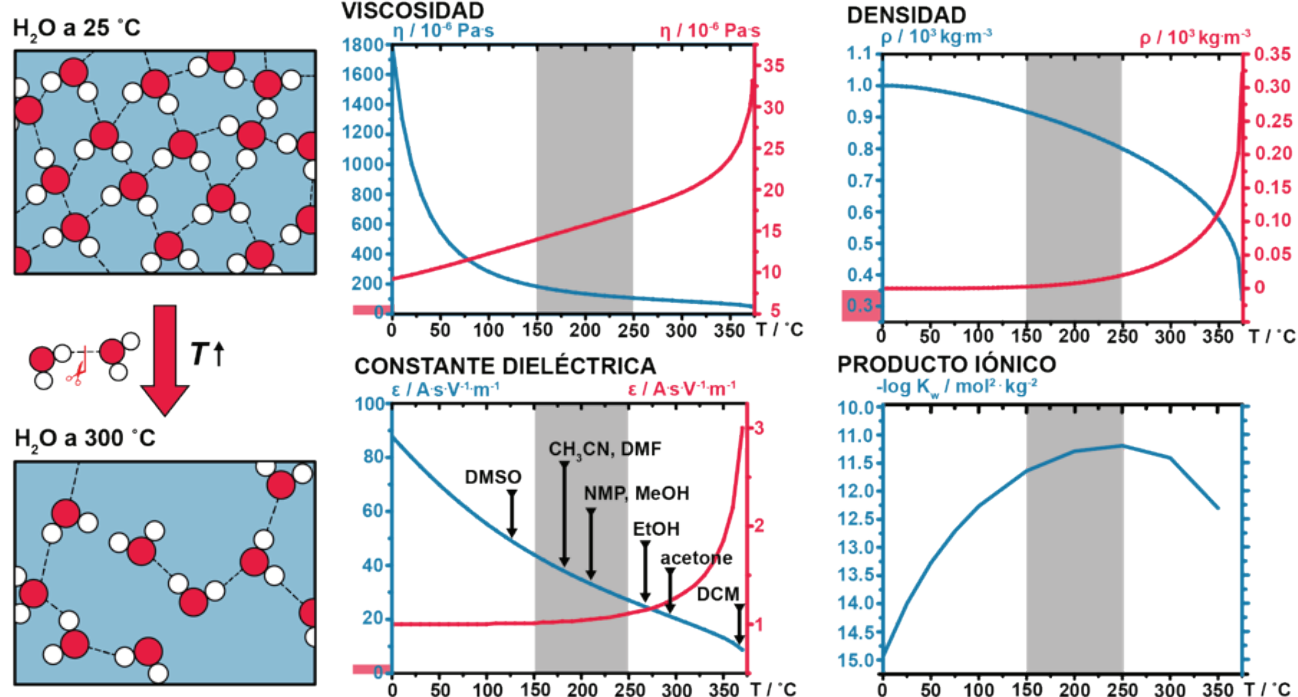
Algunos estudios micromorfológicos posteriores han demostrado que estas sales monoméricas son capaces de disolverse bajo condiciones hidrotermales, y que se someten a policondensaciones en solución.<sup>27,29,33</sup> ¿Cómo es que estas sales monoméricas que son insolubles en H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente se vuelven solubles en el régimen hidrotermal de H<sub>2</sub>O?

La respuesta está relacionada con el hecho de que las propiedades fisicoquímicas del agua cambien considerablemente con la temperatura (**Figura 14**), lo que hace que los medios hidrotermales sean muy prometedores para reacciones de compuestos orgánicos, y hasta cierto punto bastante apolares. Al aumentar la temperatura, los enlaces de hidrógeno en el agua líquida se degradan sucesivamente: la estructura del agua cambia desde una red tridimensional de geometría tetraédrica en cada molécula de H<sub>2</sub>O, hacia una

21. Taublaender, M. J. y col., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12270–1227 (□)
22. Unterlass, M. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2292 – 2294. (□)
23. Unterlass, M. M. *Biomimetics* **2017**, *2(2)*, 8. (□)
24. Leimhofer, L. y col., *J. Mater. Chem. A.* **2017**, *5*, 16326 – 16335. (□)
25. Baumgartner, B. y col., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1229 – 1232. (□)
26. Baumgartner, B. y col. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 485 – 500. (□)

27. Baumgartner, B. Puchberger M. y Unterlass, M. M. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5773 – 5781. (□)
28. Unterlass, M. M., *Mater. Today* **2015**, *18*, 242 – 243. (□)
29. Baumgartner, B. Bojdys, M. J. y Unterlass, M. M. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3771 – 3776. (□)
30. Liebman and Mørkved, *Struct. Chem.* **1995**, *6(3)*, 207.
31. Cerrón-Infantes D. A. y Unterlass, M. M. *Revista de Química PUCP* **2016**, *30(1-2)*, 3 – 6. (□)

## PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DEL AGUA A ALTAS TEMPERATURAS



**Figura 14.** Propiedades fisicoquímicas del agua a altas temperaturas (condiciones hidrotermales). A la izquierda se muestra el cambio en los enlaces de hidrógeno en agua líquida a 25 °C respecto a 300 °C. Los cuadros de la derecha muestran la viscosidad, la densidad, la constante dieléctrica y el producto iónico del agua,  $K_w$ , con la temperatura; el agua líquida se representa en azul y el vapor de agua se representa en rojo, las áreas grises resaltan el rango de temperatura utilizado normalmente en la síntesis hidrotermal.

estructura corta, cíclica y lineal de  $H_2O$  (izquierda en **Figura 14**). A temperatura ambiente existen cerca de 3.9 enlaces de hidrógeno por molécula de agua, mientras que a 300 °C hay sólo un promedio de 2.4.<sup>23</sup> Estos cambios en los enlaces de hidrógeno en el agua líquida a temperaturas elevadas inducen (i) una disminución en la viscosidad del  $H_2O$  (ii) una disminución en la densidad del  $H_2O$ , (iii) una disminución en la constante dieléctrica estática del  $H_2O$  y, (iv) un aumento del producto iónico del  $H_2O$ , el cual tiene un máximo en 250 °C, ver **Figura 14**.

La disminución de la viscosidad y la densidad son generalmente útiles para las reacciones de difusión limitada. La constante dieléctrica estática de un medio refleja su polaridad y su disminución, por lo tanto, promueve la disolución de especies bastante apolares. Se cree que estos factores juegan un papel importante durante la disolución de las sales monoméricas en la síntesis hidrotermal de poliimidas que, en cierta medida, son polares debido a sus grupos amonio, carboxilato y ácido carboxílico, pero también tienen grupos apolares aromáticos. Por último, el producto iónico,  $K_w$ , que es el producto de la concentración de  $H^+$  (o  $H_3O^+$ ) y  $OH^-$  aumenta en

tres órdenes de magnitud desde la temperatura ambiente hasta 250 °C. Por lo tanto, el agua en sí tiene la capacidad de promover reacciones catalizadas por ácidos y bases como son las ciclocondensaciones. Gracias a que las ciclocondensaciones orgánicas se puedan realizar hidrotérmicamente, esto también permite realizar simultáneamente condensaciones orgánicas e inorgánicas en medios hidrotermales. Recientemente, por medio de la síntesis hidrotermal nuestro grupo ha logrado producir materiales híbridos de  $SiO_2$ -poliimida en un solo paso.<sup>24</sup> Es especialmente la diferencia en polaridad de compuestos inorgánicos vs. orgánicos lo que normalmente no permite su formación simultánea. De hecho, los materiales híbridos suelen generarse preparando primero el componente inorgánico o el orgánico y, posteriormente, generando el segundo componente "alrededor" del primero, o mezclando los componentes inorgánicos y orgánicos prefabricados.<sup>34</sup> Por lo tanto, la posibilidad de sintetizar híbridos inorgánicos-orgánicos simultáneamente en medio verde como el agua, representa un paso importante hacia materiales híbridos verdaderamente benignos.

32. M. E. Rogers and T. E. Long: "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers", John Wiley & Sons 2003.

33. Taublaender, M. J.; Reiter M. y Unterlass, M. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700397. (□)

34. Unterlass, M. M.: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *8*, 1135 – 1156. (□)

En base a los hallazgos iniciales sobre la síntesis de las poliimididas bajo condiciones hidrotermales, recientemente se reportó la síntesis de colorantes orgánicos.<sup>21,25</sup> En estos casos se ha demostrado que tanto los pigmentos de perileno,<sup>25</sup> como los pigmentos de perinona,<sup>21</sup> pueden generarse en nada más que un medio hidrotermal a partir de mezclas estequiométricas de los reactivos de partida. A diferencia del trabajo previo sobre PIs, tanto los colorantes sintetizados como los compuestos de partida correspondientes son más apolares ya que tienen un mayor contenido en anillos aromáticos (naftaleno y restos de perileno). Además, aunque el trabajo previo sobre PIs había reportado la síntesis de la imida de 5 miembros, los reportes recientes sobre pigmentos de perileno y perinona amplían el concepto a otros heterociclos, es decir, a imidas de 6 miembros y al resto de imidazoles. Además de la síntesis hidrotérmica de colorantes orgánicos, también se ha demostrado recientemente que pueden cristalizarse en condiciones hidrotermales: tanto el índigo como el tinte pentacenetrona se disuelven y, al enfriarse de nuevo a temperatura ambiente, son obtenidos con una mayor cristalinidad.<sup>21</sup> La explicación de la disolución de ambos se atribuye, además de a la disminución de la constante dieléctrica del agua, al  $K_w$  incrementado (en el caso del índigo, por ejemplo, se cree que esto genera solubilización por protonación, algo comparable a que el índigo se vuelva soluble en su forma leuco en un medio básico).

## CONCLUSIÓN

Los colorantes son compuestos muy fascinantes que hacen que nuestra vida diaria sea hermosa. Como hemos demostrado en esta revisión, la química de los colorantes orgánicos es muy versátil. No obstante, se pueden elucidar algunos principios acerca de cómo se genera el color, es decir, la presencia de cromóforos, la conjugación y típicamente también los auxocromos. Los colorantes tienen una gran importancia industrial y enormes volúmenes de mercado, desde su aplicación clásica de colorantes en fibras naturales y sintéticas, plásticos, barnices y esmaltes, hasta para su uso en productos electrónicos orgánicos. Sin embargo, como muchos compuestos orgánicos, ciertas clases de tintes siguen siendo producidos por métodos extremadamente dañinos y tóxicos para el medio ambiente. Desde hace poco, los colorantes del tipo perinona y pigmentos de perileno pueden generarse solamente en agua a alta temperatura mediante reacciones de ciclocondensación. Es muy probable que las ciclocondensaciones hidrotérmicas sean aplicables aún a muchos otros grupos funcionales y colorantes, y tengan el potencial de contribuir significativamente a la síntesis de las moléculas que colorean nuestras vidas de una forma amigable con el medioambiente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fabián Andrés Amaya-García por sus fructíferos comentarios en la producción de este manuscrito.

Recibido: 6 de agosto de 2018

Aceptado en su forma final: 5 de octubre de 2018

## BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

### ACERCA DE COLORANTES DE ALTO RENDIMIENTO

Baumgartner, B.; Svirikova, A.; Binting, J.; Hametner, C.; Marchetti-Deschmann M. y Unterlass, M. M., [Green and highly efficient synthesis of perylene and naphthalene bisimides in nothing but water](#). *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1229 – 1232. (📄)

Taublaender, M. J.; Glöckhofer, F.; Marchetti-Deschmann, M. y Unterlass, M. M., [Green and Rapid Hydrothermal Crystallization and Synthesis of Fully Conjugated Aromatic Compounds](#). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*. (📄)

Taublaender, M. J.; Reiter M. y Unterlass, M. M., [Exerting Additive-Assisted Morphological Control during Hydrothermal Polymerization](#) *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700397. (📄)

### ACERCA DE POLIIMIDAS DE ALTO RENDIMIENTO

Leimhofer, L.; Baumgartner, B.; Puchberger, M.; Prochaska, T.; Konegger T. y Unterlass, M. M., [Green one-pot synthesis and processing of polyimide-silica hybrid materials](#) *J. Mater. Chem.A.* **2017**, *5*, 16326 – 16335. (📄)

Unterlass, M. M.: [Green Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Materials: State of the Art and Future Perspectives](#). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *8*, 1135 – 1156. (📄)

Unterlass, M. M.: [Hot Water Generates Crystalline Organic Materials](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2292 – 2294. (📄)