

De la estructura molecular a la predicción: razonamiento visual en química orgánica y fotoquímica

Juan Seguro

3Dresyns by Resyner Technologies S.L.

© 2026 Juan Seguro. Todos los derechos reservados.

Correspondencia: info@3Dresyns.com · www.3Dresyns.com

HEB-003 · Artículo Técnico Independiente · Versión v0.2 · 22 de septiembre de 2026

Resumen

La química orgánica y la fotoquímica pueden presentarse al estudiante como catálogos de reacciones, efectos de sustituyentes y valores espectrales. Surge una comprensión más compacta cuando la estructura molecular se traduce en distribución de densidad electrónica, polaridad, conjugación, diferencias de energía orbital y rutas de reacción accesibles. Este artículo desarrolla esa cadena predictiva utilizando la química de fotoiniciadores como estudio de caso documentado. La tesis doctoral del autor de 1999 aporta datos experimentales de absorción UV, fotofísica y fotopolimerización para fotoiniciadores comerciales de Tipo I y Tipo II, incluidos derivados de benzofenona, tioxantonas, alfa-aminoalquilfenonas y óxidos de acilfosfina. Aquí se redibujan nuevas figuras a partir de datos tabulados de la tesis para mostrar cómo una modificación estructural puede desplazar los máximos de absorción y alterar el solapamiento espectral con las líneas de emisión de una lámpara de mercurio. El objetivo no es reducir la fotoquímica orgánica a la regla de que las cargas opuestas se atraen o que una mayor conjugación siempre produce un desplazamiento al rojo. Se trata, más bien, de mostrar cómo una representación basada en la distribución electrónica y la energética de los estados excitados restringe el comportamiento plausible y permite una predicción cualitativa. La proposición central es que la comprensión se vuelve predictiva cuando un cambio estructural puede seguirse a través de sus consecuencias electrónicas hasta una respuesta observable.

Palabras clave: fotoiniciadores; fotoquímica orgánica; densidad electrónica; polaridad; conjugación; cromóforo; auxocromo; desplazamiento batocrómico; desplazamiento hipsocrómico; fotoiniciador Tipo I; fotoiniciador Tipo II; benzofenona; tioxantona; absorción UV-visible

1. Propósito y límite de evidencia

Este artículo es un complemento de HEB-002 centrado en química. HEB-002 desarrolla el argumento más general de que la comprensión conectada puede hacer reconstruible el conocimiento [3]. HEB-003 pregunta qué ocurre cuando esa comprensión se vuelve suficientemente estructural como para sustentar una predicción. El núcleo documental es la tesis doctoral del autor de 1999. Los valores numéricos y las comparaciones entre familias de las figuras de datos se redibujan a partir de las tablas de la tesis y no mediante digitalización de las curvas antiguas. Cuando la propia tesis presenta una interpretación mecanística, dicha interpretación se informa como tal.

El artículo plantea una proposición central:

estructura → distribución electrónica → energías de estado → absorción / reactividad → comportamiento observable

2. De memorizar reacciones a visualizar la distribución electrónica

Un principiante puede encontrarse la química orgánica como una larga lista de reacciones con nombre y flechas. Una representación más transferible comienza preguntando dónde se concentra la densidad electrónica, dónde está empobrecida y qué reorganizaciones son coherentes con la estructura. La polaridad de enlace puede representarse cualitativamente mediante cargas parciales, por ejemplo $C\delta^+-O\delta^-$, sin implicar cargas iónicas completas. El comportamiento nucleofílico y electrofílico se vuelve entonces menos arbitrario porque las regiones ricas en electrones interactúan con centros deficientes en electrones.

Esta representación es solo un punto de partida. Resonancia, simetría orbital, accesibilidad estérica, disolvente, cinética, termodinámica y estructura de los estados excitados pueden invalidar una predicción electrostática simplista. Su valor es que transforma una flecha de símbolo memorizado en una propuesta de redistribución de densidad electrónica.

3. Cromóforos, sustituyentes y desplazamientos espectrales

La tesis desarrolla explícitamente la conexión entre estructura molecular y absorción UV-visible. Describe los cromóforos como grupos de átomos cuya separación energética determina transiciones electrónicas características, y señala que los cambios estructurales modifican tanto la energía como la intensidad de absorción. Los efectos de los sustituyentes se clasifican como desplazamientos batocrómicos o hipsocrómicos y como cambios hipercrómicos o hipocrómicos de intensidad. [1]

$$\Delta E = hc/\lambda$$

En consecuencia, una transición de menor energía corresponde a una longitud de onda mayor. La extensión de la conjugación puede reducir la separación HOMO-LUMO relevante para una transición y, por tanto, desplazar la absorción hacia longitudes de onda mayores. La tesis también señala que un sustituyente puede afectar distintas transiciones en direcciones diferentes; por ello, una etiqueta simple asociada a un sustituyente no es un predictor universal.

Relación conceptual entre conjugación, separación energética y longitud de onda de absorción

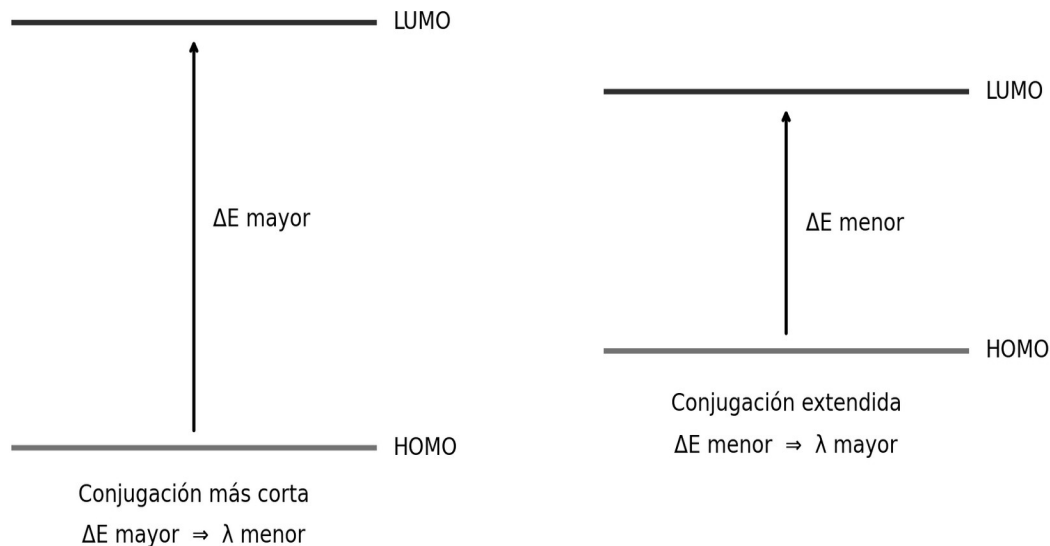


Figura 1. Relación conceptual entre conjugación, separación energética de la transición y longitud de onda de absorción. El panel izquierdo representa una separación HOMO-LUMO mayor y una longitud de onda menor; el panel derecho, una separación menor y una longitud de onda mayor. Esquema conceptual, no cálculo cuántico-químico.

4. Los fotoiniciadores como caso visual de predicción estructural

Los fotoiniciadores son especialmente instructivos porque su comportamiento útil comienza con la absorción. La tesis establece que el primer paso de la fotoquímica es la absorción de un fotón y que la naturaleza del estado excitado depende de la estructura molecular y de los orbitales moleculares. También distingue dos familias básicas de radicales libres: fotoiniciadores de Tipo I, que experimentan fotofragmentación directa, y fotoiniciadores de Tipo II, que avanzan mediante procesos bimoleculares como transferencia de electrón/protón con un coiniador. [1]

Para el estudiante, esto crea una cadena conectada: el cromóforo determina dónde se absorbe la luz; el paisaje de estados excitados determina qué procesos primarios son accesibles; la generación de radicales determina si puede iniciarse la reacción; y el solapamiento espectral con la fuente de irradiación restringe la eficiencia práctica.

5. Derivados de benzofenona: consecuencias visibles de la sustitución estructural

El Capítulo X de la tesis compara varios fotoiniciadores comerciales de Tipo II. Los derivados de benzofenona muestran una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ intensa en la región UV corta y una transición $n \rightarrow \pi^*$ mucho más débil a mayor longitud de onda. La tesis informa de que la sustitución en para puede modificar notablemente el espectro. Quantacure BMS, por ejemplo, presenta una absorción intensa desplazada al rojo alrededor de 315 nm en isopropanol, interpretada como carácter de transferencia de carga introducido por el sustituyente metilfeniltio. Trigonal 12 también muestra un desplazamiento al rojo asociado con la extensión de la conjugación. [1]

Los máximos de absorción tabulados para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en isopropanol proporcionan una demostración visual compacta de esta diversidad estructural:

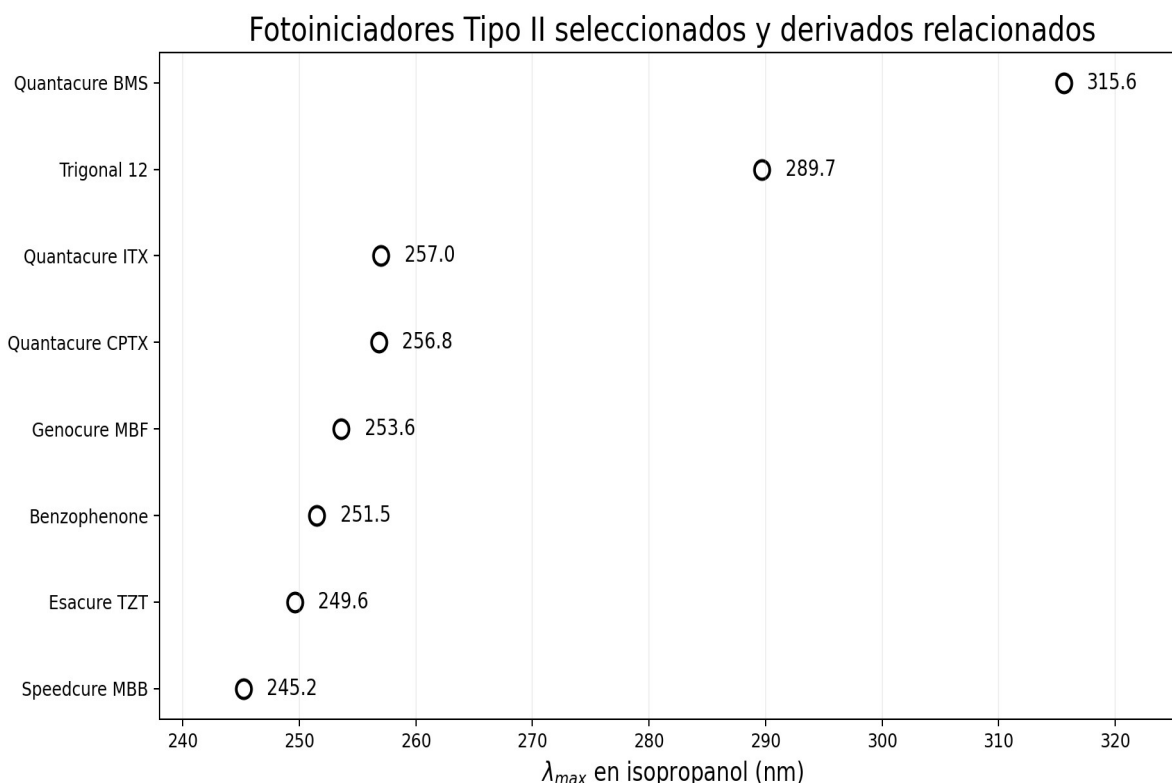


Figura 2. Redibujada a partir de la Tabla X.1 de la tesis [1]. Máximos de absorción λ_{max} en isopropanol para fotoiniciadores de Tipo II seleccionados y derivados relacionados. Los valores proceden de datos tabulados de la tesis, no de curvas digitalizadas.

La figura no es una clasificación del rendimiento práctico de los fotoiniciadores. El máximo de absorción por sí solo no determina la eficiencia de iniciación. La propia tesis subraya que los efectos estructurales también controlan la naturaleza del estado triplete excitado de menor energía y la formación de intermediarios radicalarios. [1]

6. Tioxantonas: desplazamiento de la absorción útil hacia el UV cercano

Las tioxantonas ofrecen un puente especialmente claro entre modificación estructural y aplicación. La tesis describe su utilidad en sistemas pigmentados como consecuencia de su absorción en el UV cercano a longitudes de onda mayores, lo que puede evitar parte del apantallamiento causado por los pigmentos coloreados. La sustitución modifica el perfil detallado de absorción, y la tesis informa de desplazamientos variables hacia el rojo y hacia el azul con el disolvente, coherentes con un carácter mixto de los estados excitados. También analiza diferencias entre ITX y CPTX en relación con los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes. [1]

El punto educativo importante no es memorizar que “tioxantona significa desplazada al rojo”. Lo importante es que un cromóforo fusionado junto con un patrón de sustitución modifica la estructura electrónica y, por tanto, la energía e intensidad de las transiciones accesibles.

7. Fotoiniciadores Tipo I de UV cercano y solapamiento espectral

La tesis también compara fotoiniciadores Tipo I de UV cercano como Irgacure 369, Irgacure 907, Lucirin TPO e Irgacure 819 con las tioxantonas Tipo II ITX y CPTX. La Tabla XII.3 informa del comportamiento de extinción en longitudes de onda importantes de emisión de una lámpara de mercurio de presión media. Estos valores discretos son especialmente útiles para un gráfico nuevo porque conectan directamente la absorción molecular con una fuente real de irradiación. [1]

Datos discretos de extinción en las principales líneas de emisión de una lámpara de mercurio

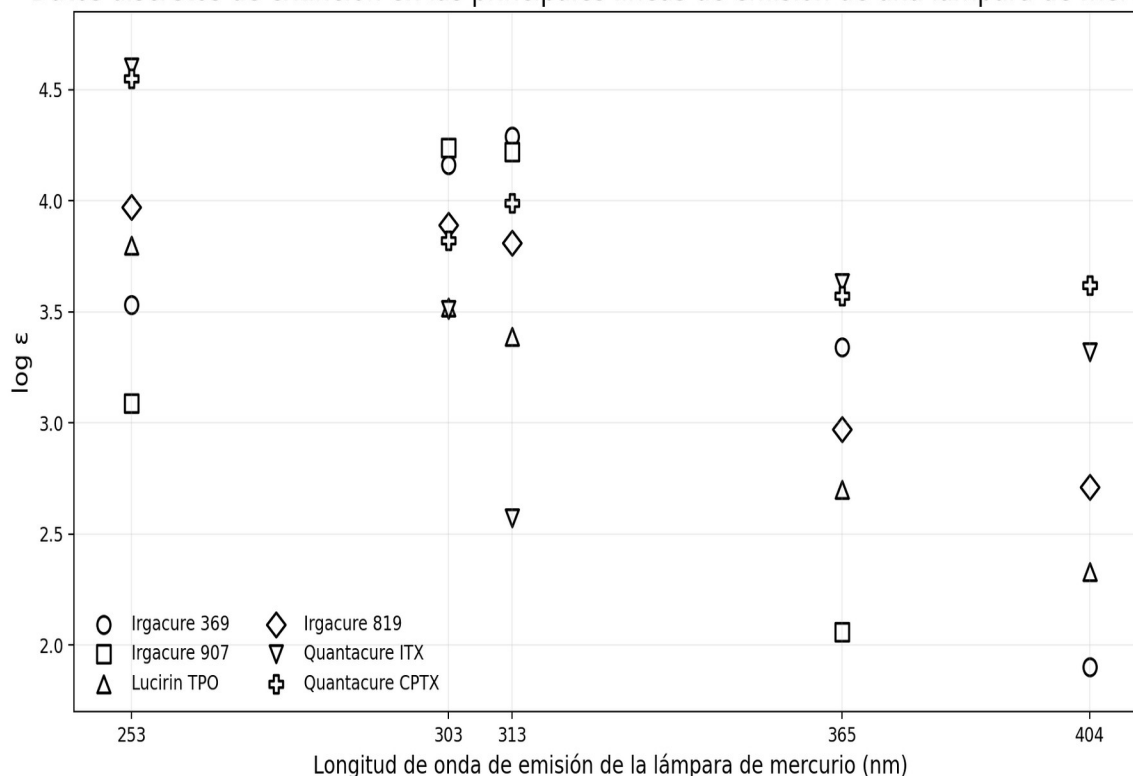


Figura 3. Valores discretos redibujados a partir de la Tabla XII.3 de la tesis [1]. $\log \epsilon$ en las principales longitudes de onda de emisión de una lámpara de mercurio de presión media para fotoiniciadores seleccionados de UV cercano. Los marcadores no se unen porque la tabla proporciona valores discretos y no espectros continuos. La tabla de la tesis no informa de un valor a 404 nm para Irgacure 907, por lo que ese punto se omite intencionadamente.

Esta figura hace visualmente inmediata una idea de ingeniería. Un fotoiniciador no necesita simplemente absorber “en el UV”. Su absorción debe solaparse suficientemente con la salida espectral realmente disponible en la formulación y la geometría de uso. La tesis aplica la misma lógica a tintas pigmentadas: la absorción de los pigmentos crea ventanas espectrales y los sistemas de fotoiniciación pueden diseñarse para aprovechar esas ventanas. [1,2]

8. El problema de la ventana espectral del pigmento

Los pigmentos compiten con los fotoiniciadores por la radiación incidente. La tesis define la ventana espectral de un pigmento como la región en la que se transmite suficiente radiación para que el iniciador compita eficazmente por la luz. En el trabajo posterior de optimización, las propiedades de absorción de pigmentos y fotoiniciadores se utilizaron conjuntamente para diseñar mezclas de fotoiniciadores con absorción UV-visible ampliada. Es un ejemplo concreto de cómo la comprensión se vuelve predictiva: los espectros no se limitan a registrarse; restringen el diseño de formulaciones. [1,2]

emisión de la fuente $\cap$ transmisión del pigmento $\cap$ absorción del fotoiniciador $\rightarrow$ ventana de excitación utilizable

9. De la posición espectral al rendimiento fotoquímico

Un desplazamiento al rojo puede ser útil, pero no es automáticamente beneficioso. La absorción a mayor longitud de onda puede mejorar el solapamiento con una fuente o penetrar una ventana del pigmento, pero la iniciación práctica también depende de la absortividad, la población del estado excitado, el cruce intersistema, la energía y vida media del triplete, la eficiencia de ruptura de enlace o de transferencia electrónica, la desactivación por oxígeno, la reactividad radicalaria, la viscosidad de la formulación y la concentración. La tesis informa explícitamente de que la actividad del fotoiniciador se asocia predominantemente con los máximos de absorción del cromóforo, mientras que los efectos estructurales desempeñan un papel principal en la naturaleza del estado triplete excitado de menor energía y en la formación de intermediarios radicalarios. [1]

Esto evita que el modelo educativo se convierta en otro límite oculto. El razonamiento de estructura a espectro restringe posibilidades; no elimina la necesidad de experimentar.

10. Tipo I y Tipo II como representaciones mecanísticas diferentes

La clasificación Tipo I y Tipo II es útil porque vincula la estructura del estado excitado con una ruta de iniciación diferente. Los sistemas Tipo I sufren escisión unimolecular tras la excitación. Los sistemas Tipo II dependen de un encuentro bimolecular, habitualmente con una amina terciaria, seguido de transferencia de electrón/protón o abstracción de hidrógeno. La distinción proporciona al estudiante un mapa mecanístico que conecta la absorción con la generación de radicales iniciadores. [1]

La tesis también muestra por qué la clasificación no debe tratarse como una predicción completa. Dentro de cada familia, la sustitución modifica la absorción, el carácter del estado, el rendimiento radicalario, la vida media y la sensibilidad al oxígeno. Por tanto, el nombre de una familia es una representación inicial, no la explicación final. [1]

11. Polaridad, transferencia de carga y efectos del disolvente

La tesis analiza estados excitados de transferencia de carga y efectos de la polaridad del disolvente. Informa de que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ pueden desplazarse hacia longitudes de onda menores en disolventes más polares cuando el estado fundamental se estabiliza en mayor medida, mientras que las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ pueden desplazarse hacia longitudes de onda mayores cuando el estado excitado se estabiliza más. Este es otro ejemplo en el que el mismo observable -un desplazamiento espectral- no puede predecirse correctamente a partir de una única dirección memorizada sin identificar la transición y los estados que se estabilizan. [1]

Por tanto, una representación más profunda pregunta: ¿qué estado presenta mayor separación de carga, qué estado estabiliza el entorno y cómo modifica eso ΔE ?

12. La comprensión se vuelve predictiva cuando la cadena está completa

Una cadena conceptual útil para la fotoquímica orgánica es:

estructura $\rightarrow$ distribución electrónica $\rightarrow$ conjugación / carácter del estado $\rightarrow \Delta E \rightarrow \lambda, \epsilon \rightarrow$ ruta del estado excitado $\rightarrow$ radicales $\rightarrow$ respuesta de curado

Cada flecha puede fallar si domina una variable omitida. La geometría puede interrumpir la conjugación. Un sustituyente puede alterar el orden de los estados en lugar de limitarse a extender un sistema π . Una absorción intensa puede producir un estado improductivo. Una ruta fotoquímica favorable puede ser desactivada por oxígeno. Un buen iniciador puede quedar apantallado por un pigmento. La cadena es valiosa precisamente porque indica al científico dónde buscar cuando predicción y experimento divergen.

13. Implicaciones para la enseñanza de la química orgánica y la fotoquímica

Los ejemplos químicos respaldan una estrategia general de enseñanza: reducir el número de hechos aislados mostrando las variables estructurales que los generan. No debería pedirse al estudiante únicamente que recuerde si un sustituyente produce un desplazamiento al rojo, sino que razone sobre conjugación, donación o retirada electrónica, carácter de transferencia de carga y transición observada. Del mismo modo, una familia de fotoiniciadores no debería aprenderse solo como una lista de nombres comerciales, sino como un conjunto de cromóforos relacionados con rutas características de estados excitados.

- Preguntar dónde se concentra y dónde se empobrece la densidad electrónica antes de preguntar hacia dónde debe ir una flecha curva.
- Relacionar la sustitución con resonancia, conjugación y cambios en las energías de estado antes de memorizar desplazamientos espectrales.
- Utilizar conjuntamente espectros de absorción y líneas de lámpara para que la longitud de onda se convierta en una restricción de ingeniería y no en un número aislado.
- Distinguir posición espectral de eficiencia fotoquímica.
- Utilizar las clasificaciones de familias como mapas, pero comprobar dónde se apartan los miembros del patrón familiar.

14. Conclusiones

1. Los patrones de reactividad orgánica se vuelven más reconstruibles cuando se expresan como cambios de densidad electrónica y no como flechas aisladas.
2. La sustitución en un cromóforo puede modificar tanto la energía como la intensidad de absorción, produciendo efectos batocrómicos, hipsocrómicos, hiperocrómicos o hipocrómicos.
3. La extensión de la conjugación suele reducir las energías de transición relevantes y desplazar la absorción hacia longitudes de onda mayores, pero la dirección y la magnitud dependen de los estados electrónicos realmente implicados.
4. Los datos de la tesis de 1999 aportan ejemplos experimentales en derivados de benzofenona, tioxantonas y fotoiniciadores Tipo I de UV cercano.
5. El máximo de absorción no es una medida completa del rendimiento de un fotoiniciador; el carácter del estado excitado, la formación de radicales y el entorno de formulación siguen siendo esenciales.
6. La selección práctica de un fotoiniciador depende del solapamiento espectral entre la fuente de irradiación, la ventana de transmisión del pigmento y la absorción del fotoiniciador.
7. Un modelo estructural útil adquiere valor científico cuando produce predicciones comprobables y permanece abierto a la corrección experimental.

La conclusión más general es:

Quando la comprensión es suficientemente estructural, se vuelve predictiva.

Referencias

[1] Seguro, J. Photochemical Characteristics and Design of Synergistic Photoinitiator Combinations for UV Curable Inks and Coatings. PhD thesis, Manchester Metropolitan University, Department of Chemistry and Materials, in collaboration with Swale Process, Manchester, UK, 1999.

[2] Seguro, J.; Allen, N. S.; Edge, M.; McMahon, A. Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. *Progress in Organic Coatings* 37(1-2) (1999) 23-37. DOI: 10.1016/S0300-9440(99)00052-1.

[3] Seguro, J. HEB-002 - The Hidden Boundary Problem: Understanding, Visualisation and Scientific Reasoning. 3Dresyns Independent Technical Articles, English version v0.2, 22 September 2026.

Límite del conocimiento

Los gráficos numéricos de este artículo se redibujan únicamente a partir de valores tabulados en la tesis de 1999 [1]. La Figura 2 presenta valores discretos de λ_{max} y la Figura 3 datos discretos de extinción en líneas específicas de la lámpara de mercurio; ninguno debe interpretarse como una reconstrucción de un espectro continuo entre puntos tabulados. Las afirmaciones mecanísticas atribuidas a la tesis se informan dentro del alcance de ese trabajo. La figura conceptual HOMO-LUMO es esquemática y no representa un cálculo cuántico-químico de ningún fotoiniciador específico.

Limitaciones

Los datos de fotoiniciadores se generaron con los instrumentos, disolventes, fuentes de irradiación y materiales comerciales del estudio doctoral. El artículo no afirma que los grados comerciales antiguos sean composicionalmente idénticos a productos actuales con nombres comerciales similares. El comportamiento de absorción por sí solo no puede predecir el rendimiento completo de curado. Para este artículo no se realizó nueva espectroscopia, cálculo cuántico-químico ni experimento cinético.