UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS A TEMPERATURAS BAJAS MEDIANTE EL USO DE METALES SOPORTADOS

Por

LAURA IVONE PUENTE LUNA

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS QUIMICAS con Orientación en Química Analítica Ambiental

Diciembre, 2007

SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS A TEMPERATURAS BAJAS MEDIANTE EL USO DE METALES SOPORTADOS.

Aprobación de la Tesis

_____

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Asesor de la Tesis

_____

Evaluador (a) de la Tesis

_____

Evaluador (a) de la Tesis

_____

Dr. Sergio Fernández Delgadillo
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Boris I. Kharisov Asesor de mi tesis. Así como a la Dra. Aracely Rodríguez por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

A mi familia por el apoyo moral que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo **Página**

1. INTRODUCCIÓN 14

1.1 Descubrimiento y Descripción de las Ftalocianinas . . . 14
1.2 Materiales Precursores para la Síntesis a Escala Industrial 17
1.3 Objetivos del Trabajo 20
1.3.1 Objetivo General 20
1.3.2 Objetivos Particulares 20
1.4 Fundamento Teórico y Antecedentes 21
1.4.1 Descubrimiento de las Ftalocianinas Ácidas y Metálicas 21
1.4.2 Técnicas Clásicas de Síntesis de Ftalocianinas . . 22
1.4.3 Técnicas de Síntesis a Bajas Temperaturas 23
1.4.4 Aplicaciones 25
1.4.5 Propiedades 29
1.4.6 Técnicas de Obtención 34
1.4.7 Metales Soportados 44
1.4.8 Recuperación de Solventes 52

2. METODOLOGÍA 58

2.1 Obtención de Metales Soportados 58
2.2 Caracterización del Metal Soportado 60
2.3 Influencia del Solvente 63
2.4 Caracterización de Ftalocianinas 64
2.5 Purificación y Recuperación de Solventes 65

3. RESULTADOS 67

3.1 Resultados de Rendimientos Obtenidos con Ambos Soportes 67
3.2 Análisis de Difracción de Rayos X 72
3.3 Análisis de Fuerza Atómica 75
3.4 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo 76
3.5 Resultados de Análisis Elemental Orgánico 84
3.6 Resultados de Recuperación de Solventes 85

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS 86

Capítulo **Página**

4.1 Obtención del Metal Soportado 86
4.2 Obtención de Ftalocianinas Metálicas 89
4.3 Infrarrojo 90
4.4 Selección de Solvente y Rendimiento 91
4.5 Recuperación y Purificación de Solventes 93

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 97

5.1 Ventajas del Método Empleando Metales Soportados . . 97
5.2 Síntesis de Ftalocianinas de Cobre y Niquel 98
5.3 Elección del Solvente y Purificación del Producto 98
5.4 Análisis Espectroscópicos 99
5.5 Purificación y Recuperación de Solventes 99
5.6 Recomendaciones 100

REFERENCIAS 102

APENDICES 111

LISTA DE TABLAS

Tabla **Página**

1. Rendimiento de Ftalocianinas Metálicas con el mismo Precursor 25

2. Relación de Densidades de las Ftalocianinas 30

3. Producción de Ftalocianinas Mediante Técnicas Tradicionales 39

4. Producción de Ftalocianinas Mediante Irradiación de Microondas 40

5. Producción de Ftalocianinas Mediante Ultrasonido 41

6. Producción de Ftalocianinas Mediante Electrosíntesis 41

7. Producción de Ftalocianinas Mediante Síntesis a Bajas Temperaturas 42

8. Distribución del uso de Algunos Solventes Comunes 53

9. Áreas Específicas de Superficies de Soportes 61

10. Relación de Cantidades para la Síntesis de Ftalocianinas Metálicas 63

11. Resultados de Ftalocianinas de Cobre 70

12. Resultados de Ftalocianinas de Níquel 70

Tabla **Página**

13. Solventes Seleccionados para la Síntesis de Ftalocianinas de Cobre y Níquel 71

14. Señales Espectroscópicas de las Ftalocianinad de Cobre y Níquel 76

15. Porcentajes Obtenidos en AEO para CuPc y NiPc 84

16. Relación de Muestras a Analizar por Cromatografía 93

17. Efecto del Solvente Prótico en la Electrosíntesis de H_2Pc a Partir de Ftalonitrilo 95

18. Resultados de Ftalocianina de Cobre con una Relación Molar de 4:1 96

19. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Cu/Al_2O_3 a Temperatura de 273 K 111

20. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Cu/Al_2O_3 a Temperatura de 283 K 111

21. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Cu/Grafito a Temperatura de 273 K 112

22. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Cu/Grafito a Temperatura de 283 K 113

23. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Ni/Grafito a Temperatura de 273 K 114

24. Resultados de Síntesis de Ftalocianinas de Ni/Grafito a Temperatura de 283 K 115

Tabla **Página**

25. Resultados Cromatográficos de Cu/Grafito a Temperatura de 273 K 116

26. Resultados Cromatográficos de Cu/Grafito a Temperatura de 283 K 117

27. Resultados Cromatográficos de Ni/Grafito a Temperatura de 273 K 118

28. Resultados Cromatográficos de Ni/Grafito a Temperatura de 283 K 119

29. Pesos en Gramos para la Síntesis de CuPc a T = 0ºC con Grafito 120

30. Pesos en Gramos para la Síntesis de CuPc a T = 10ºC con Grafito 121

31. Pesos en Gramos para la Síntesis de NiPc a T = 0ºC con Grafito 122

32. Pesos en Gramos para la Síntesis de NiPc a T = 10ºC con Grafito 123

LISTA DE FIGURAS

Figura **Página**

1. Ftalocianina Metálica Clásica 15

2. Ftalocianina de Cobre y Hexadecacloro 16

3. Principales Precursores de Ftalocianinas 18

4. Esctructura en Columna de Cristales Líquidos de Ftalocianina . . 26

5. (a) Esquema explotado de un disco compacto (b) Estructura de la Naftalocianina utilizada en un CD-R 27

6. Formación de Ftalocianinas Metálicas a Partir de Ftalonitrilo . . . 35

7. Proceso de Ciclización de Ftalonitrilo 35

8. Mecanismo de Ciclización de Ftalonitrilo 37

9. Típico Reactor de Microondas para Experimentos a Escala de Laboratorio 43

10. Estructura de C_8K. Intercalación de Grafito sobre una base Polimérica de Radicales Bifenilos 45

11. a) Ejemplos de Reacciones de Isomerización Catalizados por M/Al_2O_3 48

b) Reacciones de Isomerización para la Formación de Cicloalquenos 49

Figura **Página**

12. Secuencia de Isomerización-Deshidratación Catalizada por la alta Área Superficial del Sodio 50

13. Estructura Probable para el C_8K 51

14. Diagrama de Flujo del Proceso de Adsorción 56

15. Diagrama de Flujo para la Obtención de un Solvente para re-uso 56

16. Esquema General del Proceso de Recuperación de Solventes . . 57

17. Producción de Metal Soportado 60

18. Destilación Simple para la Recuperación de Solventes 66

19. Equipo de Cromatografía de Gases 66

20. Producción de Ftalocianina de Cobre con Alúmina a las dos Temperaturas 67

21. Producción de Ftalocianina de Cobre con Grafito a lãs dos Temperaturas 68

22. Producción de Ftalocianina de Cobre a una Temperatura de 0ºC con ambos Soportes 68

23. Producción de Ftalocianina de Cobre a una Temperatura de 10ºC con ambos Soportes 69

24. Producción de Ftalocianina de Níquel con Grafito a las dos Temperaturas 69

Figura **Página**

25. Difractograma del Óxido de Cobre(II) 72

26. Difractograma de Cobre Elemental en Alúmina 72

27. Difractograma de Cobre Elemental en Grafito 73

28. Difractograma para el Óxido de Níquel(II) 73

29. Difractograma de Níquel Elemental en Alúmina 74

30. Difractograma de Níquel Elemental en Grafito 74

31. Análisis de Fuerza Atómica para el Cobre Elemental en Alúmina 75

32. Espectro Infrarrojo de Estándar de Ftalonitrilo 76

33. Espectro Infrarrojo de Estándar de Ftalocianina de Cobre 77

34. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Metanol a T = 0ºC 77

35. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Metanol a T = 10ºC 78

36. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Pentanol a T = 0ºC 78

37. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Pentanol a T = 10ºC 79

38. Espectro de CuPc en Grafito-Metanol a T = 0ºC 79

39. Espectro de CuPc en Grafito– Pentanol a T = 0ºC 80

Figura **Página**

40. Espectro de CuPc en Grafito – Metanol a T = 10ºC 80

41. Espectro de CuPc en Grafito – Pentanol a T = 10ºC 81

42. Espectro de NiPc en Grafito – Metanol a T = 0ºC 81

43. Espectro de NiPc en Grafito – Pentanol a T = 0ºC 82

44. Espectro de NiPc en Grafito – Metanol a T = 10ºC 82

45. Espectro de NiPc en Grafito – Pentanol a T= 10ºC 83

46. Recuperación de Solventes a 0ºC con Ni y Cu en Grafito 85

47. Recuperación de Solventes a 10ºC con Ni y Cu en Grafito 85

NOMENCLATURA

AA	Absorción Atómica
CN	Ciano
CuPc	Ftalocianina de Cobre
C_8K	Grafito Laminar Potasio
DBU	1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno
DME	Dimetiletanolamina
H_2Pc	Ftalocianina Ácida
MPc	Ftalocianina Metálica
n-BuLi	n-butillitio
Pc	Ftalocianina
PN	Ftalonitrilo
PM	Ftalimida
THF	Tetrahidrofurano

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Descubrimiento y Descripción de las Ftalocianinas

Durante milenios, los colores han fascinado a la humanidad. Por muchos siglos, las materias primas naturales sirvieron como fuente exclusiva para los colorantes; en los cuales se usaban plantas, animales y minerales. Con el desarrollo de la química orgánica y una mejor comprensión de las reacciones químicas, se tuvo la capacidad de fabricar también pigmentos sintéticos. A finales del siglo XIX se empezaron a obtener los primeros éxitos sostenidos en la síntesis de pigmentos. Sin embargo a pesar de la luminosidad de sus colores, la mayoría de estos colorantes producidos sintéticamente decepcionaba por sus características de autenticidad.

Uno de los retos más importantes en la fabricación de colorantes ha sido la búsqueda de pigmentos adecuados para pinturas para vehículos, que se inició

en los años 40 del siglo XX y sigue siendo de máxima importancia. Se buscan pigmentos de alto rendimiento, hechos a la medida de la correspondiente aplicación y que deberán distinguirse por una gran fuerza de coloración, muy buena dispersibilidad y resistencia a la luz, buena estabilidad frente a cambios de temperatura, así como una alta resistencia frente a influencias meteorológicas y químicas [1].

La clase de macrociclos llamadas Ftalocianinas, bien conocidas por sus moléculas aromáticas de 18 electrones (figura 1) libres de metal (Pc ácidas o H_2Pc), y sus numerosos complejos metálicos ("MPc", ftalocianinas metálicas o, más exactamente ftalocianinatos), pertenecen a una clase importante de macrociclos de color azul intenso que son muy estables térmica y químicamente, no son tóxicos ni contaminantes y tienen diversas aplicaciones en la industria, principalmente en la producción de pigmentos.

Todo lo anterior hace a las ftalocianinas, compuestos únicos e interesantes [2].

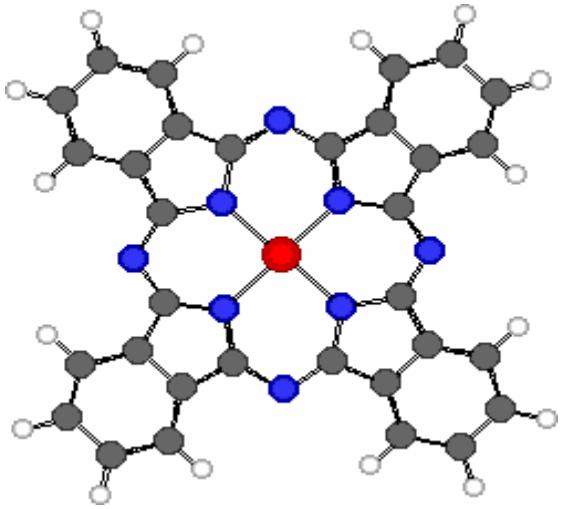


Figura 1. Ftalocianina Metálica Clásica. [2]

En la actualidad, las modificaciones de las ftalocianinas de cobre son técnicamente relevantes, así como también lo son las versiones especiales parcialmente cloradas para pinturas de efecto para automóviles (Figura 2). Además se trata también de los primeros cromóforos que fueron lanzados al mercado inicialmente como pigmentos y más tarde también como colorantes. [1].

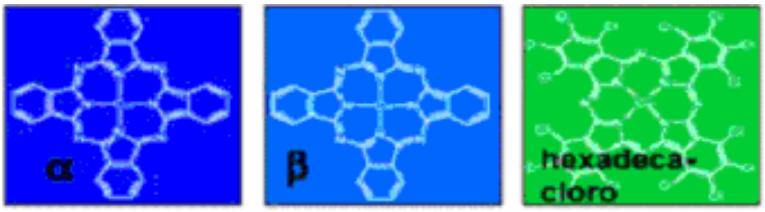


Figura 2. Ftalocianinas de Cobre y Hexadecacloroftalocianina de Cobre. [2]

La hexadecacloroftalocianina de cobre, es químicamente otro producto, debido a que se diferencia de los otros pigmentos en que sus átomos de hidrógeno han sido remplazados por átomos de cloro. Este pigmento es de color verde.

La alfa-ftalocianina de cobre y la beta-ftalocianina de cobre son químicamente el mismo compuesto. Sólo se diferencian en su ordenamiento cristalino obteniéndose un aumento en la estabilidad del compuesto al transformar la forma alfa a la forma beta. Ambas son azules pero con diferente tonalidad. La alfa-ftalocianina de cobre posee tonalidad roja; en cambio la beta-ftalocianina de cobre presenta tonalidad verde. La forma beta tiene mayor estabilidad que la forma alfa. [2]

En general, las áreas principales de investigaciones académicas sobre las ftalocianinas han sido: a) la obtención de nuevos macrociclos presentando diversos sustituyentes orgánicos, b) el estudio físico-químico de dichos macrociclos y de sus complejos metálicos y c) la optimización de los métodos de preparación [2].

1.2 Materiales Precursores para la Síntesis a Escala Industrial

A escala industrial la producción de ftalocianinas se lleva a cabo empleando diversos materiales precursores, tales como: ftalimida [3], o-cianobenzamida [4], anhídrido ftálico [5]; catalizadores Na_2MoO_4, MoO_3, $(NH_4)_2MoO_4$; y promotores como: tetrametilurea, disolventes con elevados puntos de ebullición, tales como: triclorobenceno, nitrobenceno, diclorobenceno, quinolina, α-metilnaftalina, etc., mismos que son sumamente tóxicos a la salud además de contaminantes al medio ambiente; metales cerovalentes como Cu°, y sales metálicas a elevadas temperaturas.

Una de las variables que juega un papel crucial durante el proceso, es la temperatura; normalmente se emplean alrededor de 140 a 250°C, la temperatura empleada depende en gran medida de la clase de materiales precursores y disolventes utilizados durante la síntesis de ftalocianinas.

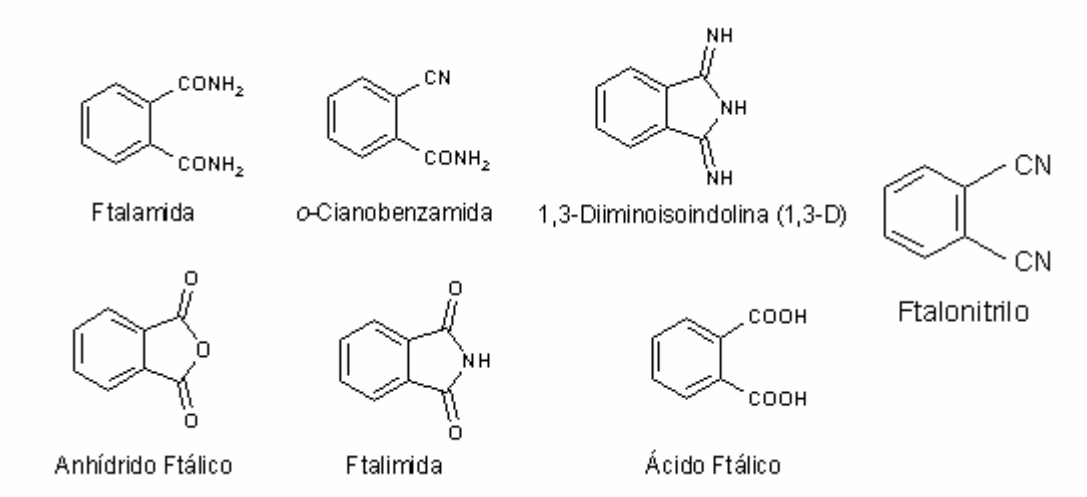


Figura 3. Principales Materiales Precursores para Síntesis de Ftalocianinas. [2]

En seguida, se explican brevemente algunos de los procedimientos utilizados en la producción, tanto a escala industrial como a nivel laboratorio, de ftalocianinas ácidas [1] y ftalocianinas metálicas.

I. Producción de ftalocianinas ácidas:

1. Se mezclan litio metálico y ftalonitrilo [6] en 1-pentanol, se refluja el sistema a 140 °C y se obtiene la ftalocianina de litio. Esta se somete a una hidrólisis ácida, obteniéndose la ftalocianina ácida [1].
2. Se mezcla ftalonitrilo [6] con hidroquinona y se calienta la mezcla hasta fundir la hidroquinona, aproximadamente a unos 200°C. El resultado final es la ftalocianina ácida.

II. Producción de ftalocianinas metálicas:

1. Se mezclan anhídrido ftálico, urea, la sal del metal que se quiere obtener y molibdato de amonio en un recipiente, se agrega un disolvente de alto

punto de ebullición, como triclorobenceno, se calienta la mezcla entre 120-250°C y se obtiene la ftalocianina del metal [2] de la sal empleada.

Los procesos de síntesis de ftalocianinas tanto ácidas como metálicas requieren del empleo de elevadas temperaturas (en el rango de 120 a 250°C) para llevar a cabo la preparación de estos compuestos.

Es importante mencionar el impacto tanto ambiental como a la salud, del empleo de disolventes como: triclorobenceno, nitrobenceno, diclorobenceno, quinolina y α-metilnaftalina, etc. en la síntesis de ftalocianinas, sobre todo a escala industrial. Los altos índices de temperaturas utilizados en la síntesis contribuyen al aumento en la producción de gases invernadero que favorecen el calentamiento global. Además, los rangos elevados de temperaturas incrementan los costos de operación y producción, encareciendo el producto final.

1.3 Objetivo del Trabajo

1.3.1 Objetivo General

Sintetizar ftalocianinas metálicas a bajas temperaturas a partir de metales soportados, en solventes alcohólicos de bajo peso molecular y realizar la recuperación de éstos en un proceso químico que no atente contra la salud y el ambiente.

1.3.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar metales soportados de Cu y Ni empleando como soportes: Al_2O_3 y Grafito.
- Caracterizar los metales soportados por Difracción de rayos-X y AFM.
- Sintetizar ftalocianinas metálicas de cobre y níquel.
- Evaluar la influencia de los solventes no acuosos sobre la formación de ftalocianinas a bajas temperaturas (273K y 283K).
- Caracterizar las ftalocianinas obtenidas por IR y Análisis Elemental Orgánico.
- Determinar el % de recuperación y purificación de los solventes utilizados en la síntesis.

1.4 Fundamento Teórico y Antecedentes

1.4.1 Descubrimiento de las Ftalocianinas Ácidas y Metálicas

En 1907, A. Braun y E. Tscherniac [3,4] descubrieron por casualidad este compuesto de coloración azul. A pesar de un planteamiento equivocado sobre la estructura, Diesbach y von der Weid [3] encontraron 20 años más tarde una posibilidad para su síntesis. Finalmente fue Linstead [4] quien, en el año 1934, en cooperación con la ICI (Investment Company Institute), descubrió la estructura molecular correcta. Fue una labor bastante difícil, ya que la ftalocianina de cobre existe con diez modificaciones diferentes del cristal. Un año después de descubrir su estructura, la ICI ya comercializaba este pigmento, seguida poco después por BASF y Dupont.

Las ftalocianinas son compuestos de coordinación descubiertos por accidente a comienzos del siglo XX, [6] fueron utilizados en un principio como pigmentos para tintas de impresión y en la industria textil. Actualmente, a más de 75 años de su descubrimiento, no se ha perdido el interés en seguir investigando nuevas rutas para su obtención, tanto desde el punto de vista académico, así como, para la optimización de las técnicas industriales ya existentes. Las ftalocianinas son atractivas a la industria debido a que exhiben interesantes propiedades físicas, muy singulares y poco convencionales para su aplicación en ciencia de los materiales, presentan altas intensidades en su

coloración que varían desde el azul-oscuro al bronce metálico dependiendo del proceso de manufacturación y la forma química y cristalina del material[1], exhiben una elevada estabilidad química y térmica, [2] y muestran comportamiento semiconductor [3-4]; por ejemplo, las ftalocianinas han sido usadas para incorporar propiedades semiconductoras en polímeros o para el desarrollo de transistores de película delgada [5-7].

1.4.2 Técnicas clásicas de síntesis de ftalocianinas

Las técnicas clásicas de Linstead [8-9] fueron empleadas en los comienzos para la obtención de ftalocianinas ácidas o metálicas partiendo de diversos materiales precursores, tales como, ftalonitrilo [6], o-cianobenzamida [4], 1,3-diiminoisoindolina (1,3-D) [7], ftalimida [8], ácido ftálico [9], entre otros, generalmente en disolventes no acuosos de alto punto de ebullición como: nitrobenceno, o-diclorobenceno y triclorobenceno, etilenglicol, α-metilnaftálico, quinolina, a temperaturas elevadas (140 a 250 ºC).

Para mejorar las técnicas de síntesis tradicionales con el uso de urea y anhídrido ftálico, se busca emplear nuevos catalizadores y promotores (los clásicos son molibdato de amonio y tetrametilurea, respectivamente), disolventes y sus mezclas, variando temperatura, tiempo y otras variables de los procesos. Al mismo tiempo, se han reportado métodos poco comunes para esta área, tales como: calentamiento con microondas sin uso de solventes,

tratamiento ultrasónico (que también se utiliza para decolorar y destruir el macrociclo), el uso de la “electrosíntesis directa” (electrólisis con ánodos de sacrificio), y el empleo de irradiación ultravioleta e incluso láser [2-3].

1.4.3 Técnicas de Síntesis de Ftalocianinas a Bajas Temperaturas

La técnica electroquímica para la síntesis de ftalocianina ácida y metálica usualmente no es empleada a nivel industrial. La factibilidad de la electrosíntesis de ftalocianinas metálicas fue reportada por primera vez por C. H. Yang, [9] quien obtuvo “MPc” de Cu, Ni, Co, Mg y Pb usando sales metálicas o los metales elementales de Fe y Cu como fuente del átomo central. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente. Posteriormente, el grupo de investigación de *Petit* [10] estudió la electrosíntesis de CuPc por electroreducción de Pc con una hoja de cobre o una capa de cobre electrodepositada sobre platino como ánodo.

Las técnicas para la síntesis de ftalocianinas ácidas y metálicas a bajas temperaturas (273K y 283K) empleando ftalonitrilo [6] como agente precursor, representan el enfoque principal de esta tesis. Los siguientes son algunos experimentos que utilizan bajas temperaturas y al ftalonitrilo como el agente precursor [6] (Ver TABLA1).

Horiguchi[11] y colaboradores experimentaron con una mezcla de 32 g de ftalonitrilo [6], 6.8 g de CuCl, 10 g de NaOH, 75 g de MeOH y 25 g de xileno en un matraz de fondo plano, agitaron la mezcla a 25-30 ºC por 5 h, después de realizar los procedimientos necesarios para su purificación, se obtuvieron 24.8 g de ftalocianina de cobre (CuPc).

Tomoda[12] y colaboradores sintetizaron ftalocianinas ácidas mediante irradiación UV a temperatura ambiente, los experimentos consistieron en la disolución de 0.115 g de sodio metálico en 125 mL de varios alcoholes entre ellos el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico, pentanol e isopentanol. Después de disuelto el sodio, añadieron 1.28 g de ftalonitrilo [6], se empleó durante el experimento atmósfera de N_2 y una lámpara de rayos UV (lámpara de alta presión de mercurio de 100W y filtro pirex). Los rendimientos a temperatura ambiente y a 70 ºC fueron de 3 a 16% y de 0 a 40% respectivamente. *Leznoff* [13], y colaboradores experimentaron con la síntesis de ftalocianinas metálicas trabajando a temperatura ambiente, empleando como disolventes alcoholes primarios de bajo peso molecular como el metanol y etanol. Se mezclaron 0.256 mg de ftalonitrilo [6], en 3 mL del alcohol, después se agregó el metal correspondiente, 0.088 mg Ca en virutas, 0.053 mg de Mg en polvo, 0.168 mg de Fe en polvo y 0.143 mg de Zn en polvo y se agitaron magnéticamente durante un período de 20 a 26 días (ver TABLA 1). [6].

TABLA 1

RENDIMIENTO DE FTALOCIANINAS METÁLICAS CON EL MISMO PRECURSOR FTALONITRILO

Precursor	*Disolvente*	*Tiempo (h)*	*Metal*	*Rendimiento (%)*
6	etanol	480	Ca [1]	9
6	metanol	600	Mg	12
6	metanol	480	Zn	12
6	metanol	624	Fe	8
6	metanol	600	Cu	< 1

El producto en esta reacción no fue ftalocianina de calcio sino acida.

En las últimas décadas se han realizado investigaciones para llevar a cabo la síntesis de ftalocianinas ácidas y metálicas disminuyendo la cantidad de energía aplicada (calor). La meta: alcanzar un intervalo de temperaturas entre los 0 - 50 °C, que se podría considerar “ambiente” en la región de Nuevo León.

Los disolventes peligrosos han sido sustituidos en gran medida por alcoholes de bajo peso molecular, reduciendo los peligros a la salud laboral por la contaminación ambiental.

1.4.4 Aplicaciones

Entre las principales aplicaciones de las ftalocianinas se encuentran:

I. Se utilizan ftalocianinas ácidas, de magnesio, cloroaluminio y vanadio en los haces de luz de los láser de las impresoras y fotocopiadores [14-16], debido a que son suficientemente solubles en disolventes

orgánicos y muestran una adecuada absorción a 694.3 nm para servir como elementos de repetición en los rubíes de los láser [17].

II. Son una considerable promesa en el desarrollo de dispositivos de óptica no-lineal [18-27], debido a su gran no-linealidad de tercer grado, tiempos de respuesta rápidos, características únicas de absorción electrónica y, alta estabilidad térmica y a la intemperie [28-31]. El alto grado de no-linealidad es originado por su enorme distribución deslocalizada de electrones π.

III. Muchos derivados de ftalocianinas, es decir, ftalocianinas que están sustituidas con cadenas flexibles, forman cristales líquidos [32-37], en los cuales las moléculas se configuran por sí solas en estructuras columnares ordenadas [38-44]. Como se muestra en la Figura 4.

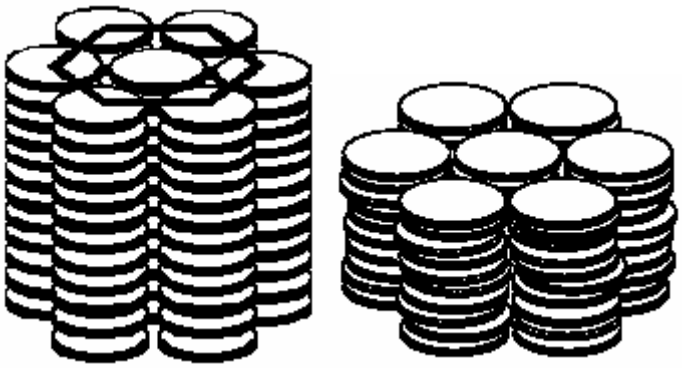


Figura 4. Estructura en Columna de Cristales Líquidos de Ftalocianina. [32-37]

IV. Las ftalocianinas y sus derivados son empleados en forma de capas absorbentes del almacenamiento de datos en discos compactos (R-CDs), [45-48]. La Figura 5a muestra un esquema general de un disco

compacto, la capa *E* es policarbonato y la capa *D* es de ftalocianina, la Figura 5b muestra la estructura de un derivado de la familia de las ftalocianinas, una naftalocianina.

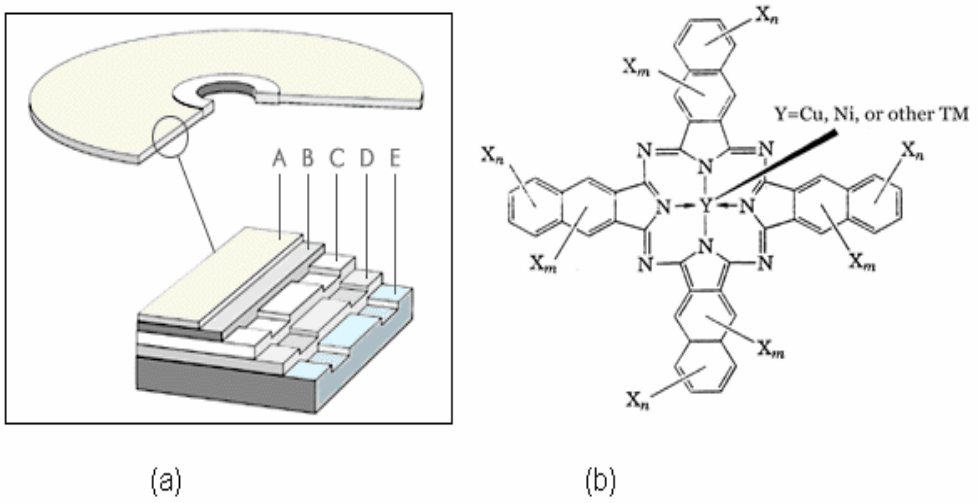


Figura 5. (a). Esquema Explotado de un Disco Compacto, (b) Estructura de la Naftalocianina Utilizada en los Cd-R. [45-48]

La industria de los Cd-R utiliza primordialmente iones Cu^{2+} y Ni^{2+} por su elevada longevidad. Iones más lábiles como Mg^{2+} o Li^{+} se pueden emplear para aplicaciones biológicas porque pueden ser removidos fácilmente. La longevidad especificada por los fabricantes oscila entre los 20-100 años.

V. Se ha observado que las propiedades semiconductoras de las ftalocianinas están moduladas por la absorción y desorción de gases. De tal forma que pueden emplearse como componentes activos, como películas delgadas en sensores de gases, por ejemplo, para la detección de NO_2 y NH_3 [49-60]. Trabajos [60] en el área han

demostrado que modificando el metal coordinado en la cavidad central o los sustituyentes orgánicos de la periferia, puede llevar al desarrollo de sensores específicos para estos gases.

VI. Las ftalocianinas poseen interesantes propiedades como catalizadores, estas propiedades fueron descubiertas en 1936 en la reacción de intercambio entre hidrógeno y agua y la catálisis de agua desde oxígeno e hidrógeno [61]. Una variedad de compuestos, por ejemplo, alcanos, oleofinas, aromáticos, alcoholes, aldehídos, aromáticos alílicos, fenoles, tioles, cumenos, polímeros y azúcar son oxidados mediante oxígeno cuando las ftalocianinas de hierro, cobre o cobalto se encuentran presentes como catalizadores [62-64], así, los ftalocianinsulfonatos de cobalto y vanadio catalizan la oxidación de mercaptanos y otros compuestos de azufre del petróleo [62,65], las ftalocianinas de magnesio y hierro catalizan la oxidación de cumeno en aire [66], la ftalocianina de cobalto cataliza la oxidación de tolueno y etil benceno a alcohol bencílico [67], y el alcohol isopropílico se oxida a acetona mediante el uso de ftalocianinas de cobre o de otros metales como catalizadores [68]. Algunas ftalocianinas poseen la habilidad de catalizar la hidrogenación del monóxido de carbono formando hidrocarburos C_1–C_5 [69]; también es posible la formación de amoniaco a temperatura ambiente partiendo de nitrógeno e hidrógeno en contacto con una película de sodio [70].

VII. Futuros usos incluyen a las ftalocianinas como indicadores de iones, tales como, hierro(II), molibdeno(V) y uranio(IV) [71], o indicadores de

reacciones redox [72], aplicaciones médicas como reemplazo de la hemoglobina [73], o indicadores de esterilización [74] y, en los filtros de los cigarros, para la remoción de óxidos de nitrógeno [75].

1.4.5 Propiedades

Desde el momento del descubrimiento y elucidación de su estructura [76-79], las ftalocianinas siguen siendo compuestos organometálicos muy complejos pero atractivos para investigadores debido a su estabilidad.

Las ftalocianinas MPc son altamente estables hasta más de 500ºC, lo cual no es típico para materiales orgánicos debido a la única conjugación de enlaces por toda la estructura supramolecular. Son insolubles en agua, lo que las hace atractivas para la industria de pigmentos. Cuando es necesario hacerlas solubles en agua, se introducen grupos hidrofílicos en calidad de sustitutos. Un ion metálico divalente, por ejemplo, Cu^{2+}, forma generalmente 4 enlaces metal-nitrógeno, dos de los cuales son formalmente covalentes y los demás son covalente-coordinados.

La estabilidad de estos enlaces depende de la naturaleza del metal. Por ejemplo son “fuertes” los de Cu o Ni, pues no pueden ser eliminados sin destrucción del macrociclo, y “débiles” los de Mg o Sb que se eliminan fácilmente con uso de un ácido diluido y como resultado la ftalocianina metálica (MPc) se transforma en ftalocianina ácida (H_2Pc). [3]

El peso molecular de la ftalocianina ácida ($C_{32}H_{18}N_8$) es de 514.55 g/mol, las densidades de las ftalocianinas se ven influenciadas fuertemente por su composición química (ver TABLA 2).

TABLA 2

RELACIÓN DE DENSIDADES DE LAS FTALOCIANINAS.

Ftalocianina	**Densidad (g/cm^3)**
β-H_2Pc	1.43 g/cm^3
β-CuPc	1.61 g/cm^3
Policloro CuPc	2.14 g/cm^3
β-CoPc	1.50 g/cm^3
β-NiPc	1.59 g/cm^3

Gran parte de las ftalocianinas no funden pero subliman arriba de 200 °C, técnica que puede ser empleada para su purificación. Una excepción es la ftalocianina de silicio [$Si(OC_{18}H_{37})_2Pc$] la cual funde a 152 °C [80].

Solubilidad

Las ftalocianinas no-sustituidas en general tienen una muy pobre solubilidad en solventes orgánicos, tales como, alcoholes, éteres o cetonas las solubilidades son considerablemente bajas. Solamente en solventes con alto punto de ebullición, tales como, quinolina, triclorobenceno y benzofenona es

posible su recristalización a elevadas temperaturas. Sin embargo, las solubilidades presentan un máximo de varios miligramos por litro, por ejemplo, un litro de benceno disuelve 0.15 mg de α- o γ-CuPc y 0.046 mg de β-CuPc a 40 °C [81]. Las solubilidades de otras ftalocianinas dependen en gran medida del átomo metálico central y de los grupos sustituyentes unidos a la ftalocianina.

Las ftalocianinas y sus derivados no-sustituidos pueden disolverse en medios altamente ácidos, como ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfúrico o ácido fluorhídrico anhídro, presumiblemente debido a la protonación de los átomos de nitrógeno puente [82-84]. En presencia de bases fuertes se lleva a cabo la desprotonación reversible de los grupos centrales imino.

Por ejemplo, la solubilidad en ácido sulfúrico depende de la temperatura y la concentración [85], en particular la remoción de cobre (de CuPc) desde la ftalocianina sólida en ácido sulfúrico en una rango de 25 – 65% de H_2SO_4 a 25 – 70°C varía desde 0.6 a $9.2x10^{-6}$ mol/L en un tiempo de 5 a 100 h respectivamente. La estabilidad de las ftalocianinas metálicas se incrementa en el orden ZnPc < CuPc < CoPc < NiPc < CuPcCl [86].

El color de las disoluciones que contienen ftalocianinas en ácido sulfúrico depende del grado de protonación, por ejemplo, las disoluciones de H_2Pc son color amarillo parduzco, las de CuPc amarillo verdoso a verde aceituna. Las ftalocianinas se pueden precipitar de las disoluciones ácidas mediante dilución con agua. Así mismo, la ftalocianina de cobre puede disolverse en solventes

inorgánicos como amoniaco líquido en aproximadamente 20 mg por cada 100 mL a -33.5 °C [87].

Las solubilidades de las ftalocianinas pueden mejorarse en algunos casos mediante una oxidación reversible empleando peróxidos o hipocloritos orgánicos, a sustancias solubles en solventes orgánicos de los cuales estas pueden ser regeneradas mediante una reducción [88].

Estabilidad Térmica

Tanto las ftalocianinas ácidas (H_2Pc) como sus derivados exhiben una elevada estabilidad térmica, por ejemplo la ftalocianina de cobre puede sublimarse sin descomposición a 500-580°C a presión normal y atmósfera inerte [89]. Al vació, la estabilidad se ve incrementada por encima de los 900°C [90], (al vació la ftalocianina de cobre policlorada es estable térmicamente por encima de los 600°C). La ftalocianina de cobre (CuPc) se descompone vigorosamente a 405 – 420 °C en presencia de aire y en atmósfera pura de nitrógeno simultáneamente ocurren la sublimación y descomposición a unos 460–630 °C [91-92]. En general todas las ftalocianinas son más estables en atmósfera de nitrógeno que de oxígeno.

Varias metaloftalocianinas poliimidas exhiben buenas estabilidades térmicas y termooxidativas a temperaturas superiores a los 500 °C en atmósfera de N_2 u

O_2 y por consiguiente son de interés para producir películas termoestables y recubrimientos [93].

Propiedades del color

Las ftalocianinas absorben fuertemente en el rango de espectro entre 600 a 700 nm, por consiguiente hay colores que van del azul al azul-verde. El color de los pigmentos sólidos es influenciado por las modificaciones del cristal [81,94]. En la serie H_2Pc, NiPc, CuPc, CoPc con la misma modificación del cristal, el color cambia desde azul verdoso intenso a azul rojizo intenso. La única metaloftalocianina con un color brillante que satisface el tono azul verdoso indispensable para impresión es la ftalocianina de cobre (CuPc). La intensidad del color decrece con el tamaño de partícula del cristal, la cantidad del material floculado y del aglomerado [95].

Estructura cristalina y polimorfismo

La estructura cristalina y el polimorfismo de las ftalocianinas han sido investigadas en diferentes publicaciones [96-99]. Las ftalocianinas fueron de los primeros sólidos orgánicos cuya estructura fue determinada mediante análisis por rayos X de monocristal [100-102]. Las diversas modificaciones de H_2Pc, CuPc y otros derivados difieren en color y propiedades físicas, por ejemplo, se conocen 5 modificaciones polimórficas de CuPc, se denominan como α, β, γ, δ, y

ε [81] y se han descrito dos modificaciones más en la literatura [103-109]. De acuerdo a sus solubilidades en benceno (buenas solubilidades implican inestabilidad), las series de estabilidades termodinámicas para los 5 polimorfos de la CuPc en secuencia de incremento se definen $\alpha = \gamma < \delta < \varepsilon < \beta$ [81].

Es de importancia en la industria de los pigmentos sintetizar ftalocianinas con las mejores propiedades de color [110-112]. La forma α- es la deseable, sin embargo al ser inestable termodinámicamente, es necesario modificar la estructura de la ftalocianina para llegar a la forma β- que si es estable. Para ello se disuelve β-CuPc en ácido sulfúrico concentrado o tratándola con 40 – 90 % de ácido sulfúrico, después de hidrólisis del sulfato verde-amarillo se genera la forma α-, después [110,111,113], la modificación β- frecuentemente es convertida a la modificación α- mediante una molienda en seco con la presencia de aditivos (como sales). Todas las modificaciones pueden ser transformadas a la forma más estable calentándolas en disolventes inertes con altos puntos de ebullición.

1.4.6. Técnicas de obtención

Las ftalocianinas (Pc) pueden ser obtenidas por reacciones térmicas, partiendo de diversos materiales precursores, tales como ftalonitrilo (PN, figura 3 y 6), o-cianobenzamida, 1,3-diiminoisoindolina (1,3-D), ftalimida (PM), ácido ftálico, etc. (ver Figura 3), generalmente en solventes no acuosos de alto punto

de ebullición y a temperaturas elevadas, o electroquímicamente a partir de ftalonitrilo [114]:

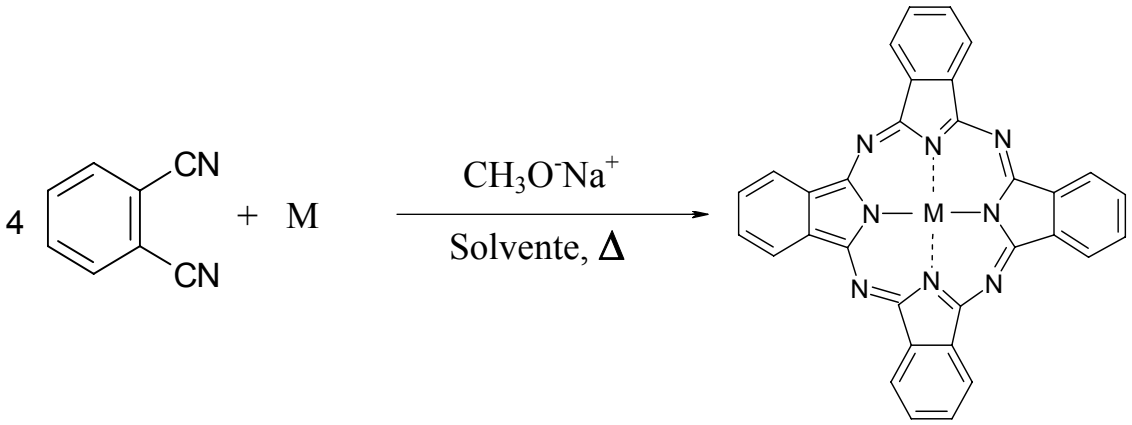


Figura 6. Formación de los Ftalocianinatos Metálicos a partir del Ftalonitrilo. [111-114]

En el caso del uso de ftalonitrilo (PN), CH_3ONa (metóxido de sodio) y otras bases fuertes se usan a fin de realizar un ataque nucleofílico al grupo ciano del ftalonitrilo, para iniciar el proceso de ciclización (ver Figura 7).

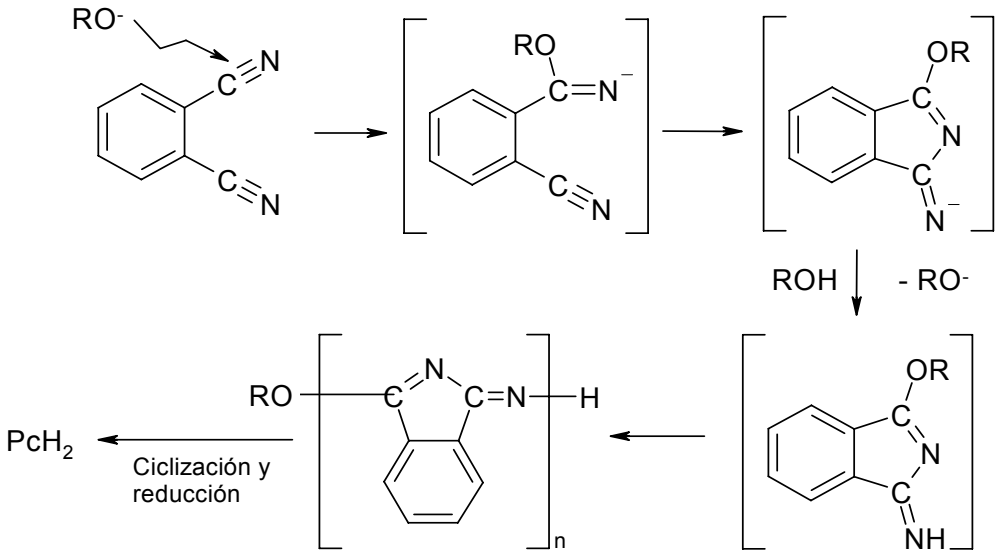


Figura 7. Proceso de ciclización del ftalonitrilo. [111-114]

Las ftalocianinas libres de metal (ftalocianinas ácidas, H_2Pc) forman complejos con todos los metales de la tabla periódica y con algunos no metales, de acuerdo con su resistencia para ser eliminados del producto; dichos complejos pueden ser sintetizados:

a) químicamente a partir de sales metálicas [111-114].

b) electroquímicamente a partir del metal puro o de sus sales [111].

El primer tipo de reacciones emplea metales puros o sales de los mismos, los precursores anteriores y solventes no acuosos. Sustancias con altos puntos de ebullición como nitrobenceno, *o*-dicloro y triclorobenceno, etilenglicol, quinolina, α-metilnaftalina, etc., son usualmente usadas como solventes sin embargo algunos alcoholes o el benceno han sido aplicados exitosamente usando ftalonitrilo (PN) como precursor de ftalocianina (Pc). Los rendimientos de estas reacciones son de 90 a 100% [108].

Las fuentes de átomo central para ftalocianinas metálicas (PcM) son usualmente las siguientes sales de metales de transición $NiCl_2$, CuCl, $CuSO_4$, $CoCl_2$, $FeSO_4 \bullet 4H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \bullet 9H_2O$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, etc. [5-9].

Las altas energías superficiales de los metales soportados en comparación con los metales estándar son muy fuertes y por lo tanto estas reacciones se

llevan a bajas temperaturas para que ocurra la ciclización del ftalonitrilo como se muestra en la siguiente Figura 8.

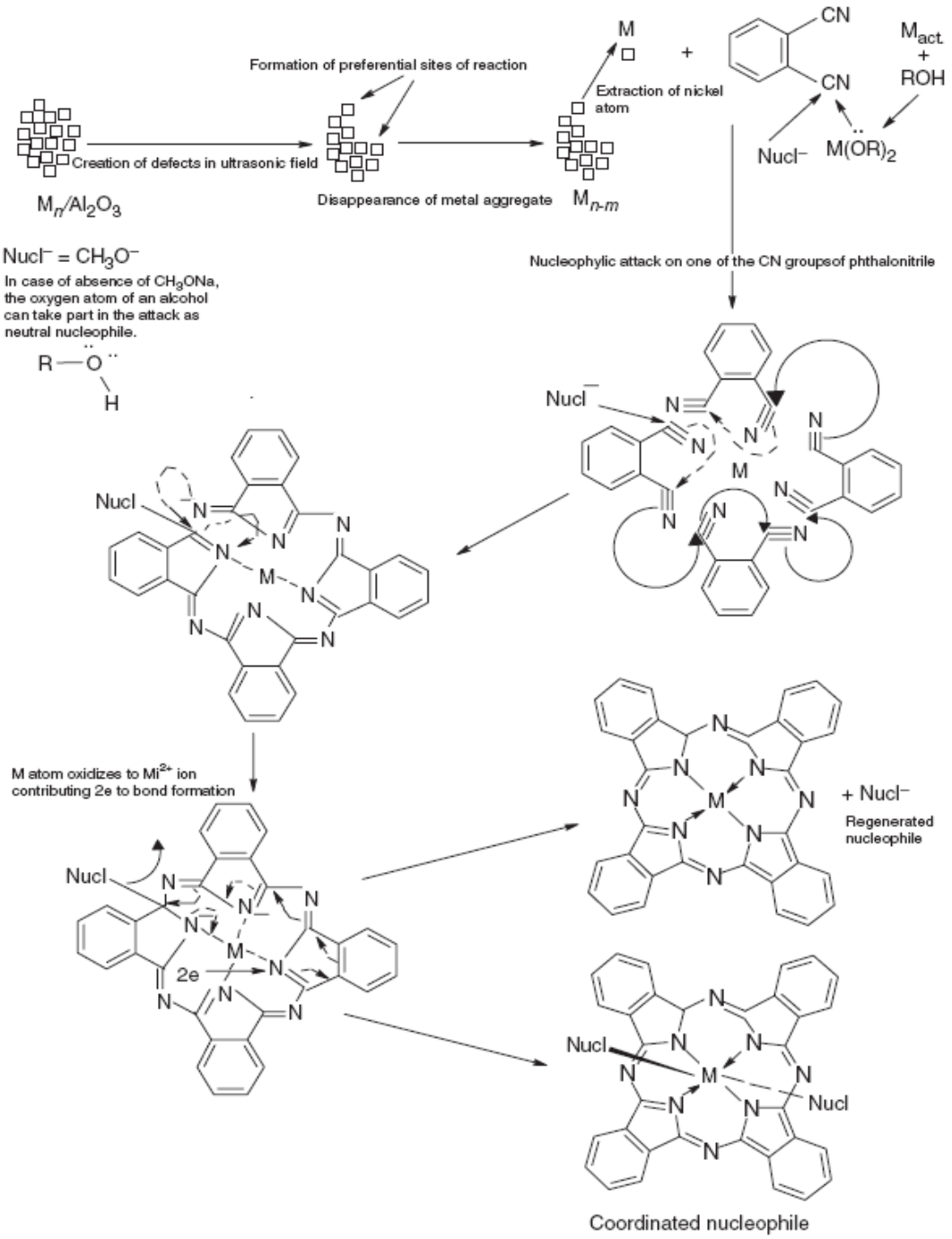


Figura 8. Mecanismo de Ciclización del Ftalonitrilo con Metal Soportado en Alúmina [130].

El uso de sales de metales o metales elementales no activados, involucra la participación de iones Cu o Ni metálicos agregados sobre la estructura de Alúmina o Grafito, obteniendo con esto un gran número de defectos sobre la superficie de la alúmina o grafito, que se pueden determinar mediante las técnicas de ultrasonido o fuerza atómica de dichos materiales, para encontrar los sitios preferenciales de la reacción y posteriormente permitir la eliminación del metal.

Una interacción adicional es la que puede ocurrir entre los pequeños agregados del metal y el solvente que se está empleando (regularmente alcohol), para dar lugar a la formación de un alcoholato. Este compuesto tiene muy baja solubilidad en alcoholes y puede evitar que se lleve a cabo el ataque por el nucleófilo en el ftalonitrilo, (grupo CN).

La ventaja más importante en la preparación de Pc a partir de aleaciones metálicas es que facilita la reacción entre el ftalonitrilo y los componentes de la aleación, debido al gradiente de concentración de las partículas metálicas sobre su superficie. Como consecuencia de tal interacción, es posible obtener ftalocianinatos polinucleares y separar la aleación.

En las TABLAS 3 a 7, se presenta una breve descripción de las técnicas más importantes para la preparación de ftalocianinas. El rendimiento de metaloftalocianinas se incrementa con relación al obtenido mediante métodos convencionales con tiempos de reacción generalmente cortos.

TABLA 3

PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS MEDIANTE TÉCNICAS TRADICIONALES

Metal o sales	Sistema	Producto	Condiciones	Ref.
Sales de varios metales de transición. Metales de transición en su estado elemental.	a)Ftalonitrilo, CH_3ONa, solvente; b)1,3-diiminoisoindolina, solvente	Ftalocianina metálica	80-140ºC. En el caso de ausencia del metal o sus sales, se forma la ftalocianina ácida H_2Pc	[2-8]
Sales de varios metales de transición.	Urea y anhídrido ftálico, solvente inerte de alto punto de ebullición, molibdato de amonio (catalizador), tetrametilurea (promotor)	Ftalocianina Metálica	120-250ºC. Pueden usarse otros precursores de ftalocianinas. Proceso industrial. H_2Pc se forma en ausencia del metal.	[2-8]

TABLA 4

PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS MEDIANTE IRRADIACIÓN DE MICROONDAS

Metal o sales	**Sistema**	**Producto**	**Condiciones**	**Ref.**
Sales de Ru, Rh, Pt, Pd, Cu, Co, Ni, Fe y Zn.	Anhídrido ftálico	Ftalocianinas	Ausencia de disolventes.	[114-119]
CuCl	Urea, anhídrido ftálico, catalizadores.	CuPc	La velocidad se incrementa cuando se incrementa la potencia de las microondas.	[120-121]
Sales de Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, V, Mo, Mn, Fe, Ru, Ni, Pd, Pt, Co, Rh.	Ftalonitrilo o anhídrido tetracloroftálico	Ftalocianinas metálicas	Permite síntesis reproducibles de grandes cantidades ftalocianinas.	[122]

TABLA 5

PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS MEDIANTE ULTRASONIDO

Metal o sales	Sistema	Producto	Condiciones	Ref.
CuCl.	Ftalonitrilo, disolvente	Ftalocianina de Cu		[123]
$Ge(Pc)Cl_2$.		Un polímero coaxialmente apilado [Ge(Pc)O]n	La síntesis fue conducida en la presencia de Na_2Te a temperatura ambiente	[125]

TABLA 6

PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS MEDIANTE ELECTROSÍNTESIS

Metal o sales	Sistema	Producto	Condiciones	Ref.
Cu, Fe, Mg, Sb.	Ftalonitrilo; o urea + anhídrido ftálico; o ftalimida	Ftalocianina metálica o ftalocianina ácida	Se examinó la influencia del disolvente en el curso de la reacción.	[124]
Fe, Co, Ni y Cu.	Ftalonitrilo, alcoholes	MPc	Una preparación sencilla de MPc, de un paso, a temperatura ambiente.	[124]
Ln, Nd, Pr, Sm.	Ftalonitrilo, disolvente	M_2Pc_3	Se empleó la electrosíntesis y el tratamiento ultrasónico.	[125]

TABLA 7

PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS MEDIANTE SÍNTESIS
A BAJAS TEMPERATURAS

Metal o sales	**Sistema**	**Producto**	**Condiciones**	**Ref.**
$NiCl_2$, $CoCl_2$.	Ftalonitrilo con DBU como catalizador en $BuOCH_2CH_2OH$.	Polimórfico CoPc, NiPc	100ºC	[124]
	Una mezcla de 20 mmol ftalonitrilo, 20 mmol de 1,8-diazabiciclo [5.4.0] undec-7-eno, y 50 mL etanol.	Ftalocianina ácida	Reflujo	[124]
CuCl	Ftalonitrilo		95ºC	[126]
Polvos de Mg, Zn, Fe o Cu	Ftalonitrilo	Ftalocianina metálica	Temperatura ambiente.	[127]
$Ni(CO)_4$	Ftalonitrilo, NaY matriz de zeolita	Ftalocianina de níquel	La síntesis por hornaje con $Ni(CO)_4$ comienza a 70-80ºC.	[128]

Entre las técnicas “no estándar” para la producción de ftalocianinas metálicas, la irradiación con microondas, (ver Figura 9), en ausencia de disolvente fue empleada para la obtención de ftalocianinas derivativas de Ru, Rh, Pd, Pt,[10] Zn, Mg, Co y Cu [116] o Si [129].

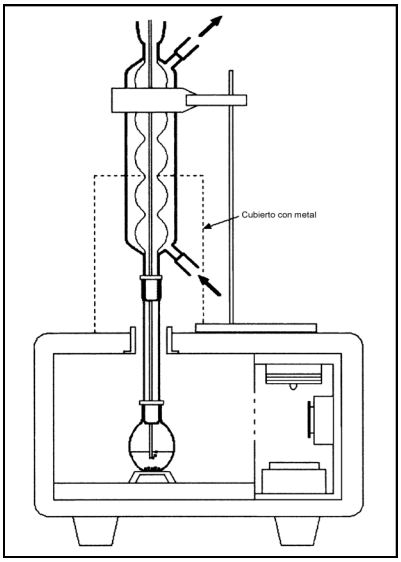


Figura 9. Típico Reactor de Microondas para Experimentos a Escala de Laboratorio. [116]

Adicionalmente a la variedad de ftalocianinas ácidas, de metales-*d* de las tres series de transición [9,116] y de los lantánidos, deben ser mencionadas especialmente las ftalocianinas de los metales de la segunda serie del bloque f (actínidos [114a]). Además de las técnicas clásicas de síntesis de ftalocianinas (Pc) desde sus precursores y correspondientes sales metálicas, estos macrociclos pueden ser obtenidos mediante procesos de transformación radioactiva. Así, las ftalocianinas de protactinio-223 y neptunio-239 fueron preparadas desde las correspondientes di-ftalocianinas de torio-232 y uranio-238 [116]. La existencia de di-Pcs de Pa y Np en los productos de la reacción es resultado de repetidas sublimaciones de los compuestos inicialmente irradiados,

usando malla de platino para retener las impurezas. Di-Pc de Np ha sido sintetizado también a escala de trazas a partir de uranio metálico irradiado, usando los métodos normales de síntesis para obtener di-Pc de uranio [116].

Las estructuras de las ftalocianinas de los actínidos, así como también las de 200 ftalocianinas metálicas y sus derivados, han sido clasificadas en una excelente revisión de *M. K. Engel* [114].

La investigación industrial en esta área, está enfocada principalmente a la síntesis de ftalocianinas metálicas ("MPc") (M = Cu, Ni, Fe, Al, etc.) partiendo de urea y anhídrido ftálico (o sus derivados) como los precursores más baratos. En este proyecto se llevará a cabo una modificación en la síntesis, partiendo de otros precursores como el ftalonitrilo y utilizando materiales soportes como Grafito, para obtener ftalocianinas metálicas de Cu y Ni principalmente a bajas temperaturas. Además de evaluar la influencia del solvente también se llevará a cabo la recuperación y purificación de los solventes a fin de trabajar en un proceso químicamente ambiental [2,3,7].

1.4.6 Metales soportados

En este proyecto se emplean metales soportados, es decir, metales en el estado elemental soportados sobre una superficie de alúmina o grafito.

El metal elemental se obtuvo a partir de sus sales respectivas como: sulfato de cobre(II) y cloruro de níquel(II). Los soportes pueden ser grafito, alúmina y TiO_2.

A continuación se explican algunas de las propiedades o beneficios que se tienen al trabajar con metales soportados.

Un reactivo cargado sobre un portador de una reacción se define claramente por la dimensionalidad reducida de la superficie de dicho portador, esto implica la acumulación de un agente inmovilizado. Además de la distribución geométrica, la caracterización química puede ayudar para mejorar la reacción. Por lo general los materiales usados como soportes son inorgánicos y tienen características polares. El sustrato cargado o polarizable se acumulará en la superficie del portador, o soporte, por medio de las interacciones dipolo-dipolo y/o interacciones electrostáticas. Esto puede aumentar la concentración del metal disuelto para acelerar la reacción [130].

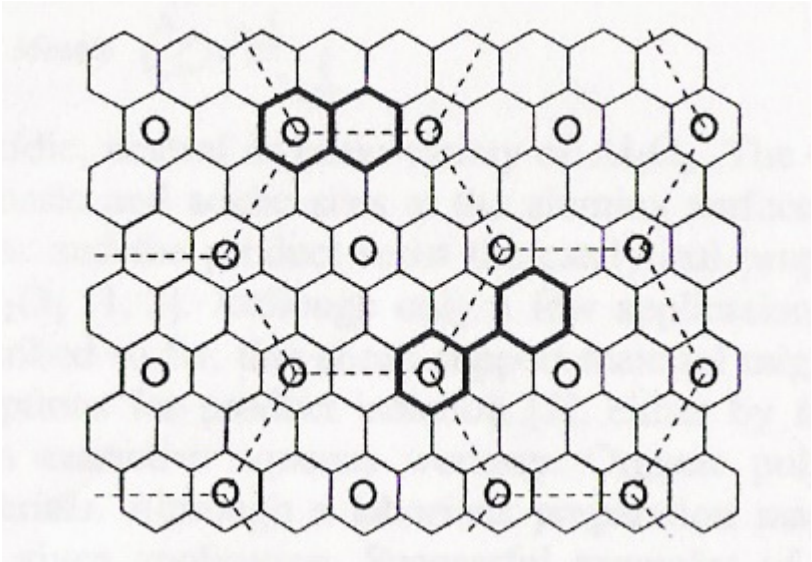


Figura 10. Estructura de C_8K. Intercalación de Grafito sobre una base Polimérica de Radicales Bifenilos. [130]

Un ejemplo muy común de metal-soporte es el caso del potasio laminado en grafito C_8K, como se muestra en la figura 10, en este compuesto el metal se intercala entre las capas del grafito y por lo tanto se expone directamente al sustrato en la solución. Ya que los electrones de valencia del potasio que están en el nivel 4s se juntan con los electrones de valencia del grafito, el soporte o portador es simplemente inactivo o inerte pero desempeña un papel activo en procesos de transferencia del electrón. Por esta interacción del metal los electrones acceden a cualquier sitio del área superficial extendida, y el metal por si mismo "se oculta" dentro de los huecos del grafito [130].

Otro aspecto práctico de las reacciones metal-soporte se puede demostrar con el ejemplo del C_8K el cual es un reactivo coloreado e indica un color bronce brillante. El progreso de la reacción es proporcional a la conversión de C_8K y se puede supervisar fácilmente por el cambio de color de la mezcla de reacción del bronce brillante C_8K a grafito de color negro. Este fenómeno es apreciado también con el K/Al_2O_3 (2-15% mol del contenido de metal) el cual se distingue por un color azul metálico [131].

La alta activación del metal proviene a menudo de un grado excepcional de dispersión. Sin embargo, las partículas con un diámetro medio de solamente algunos nanómetros demuestran una fuerte tendencia a la agregación, la recristalización, y la sinterización [132]. La selectividad de la forma que presenta el metal en la superficie interna del material se basa, por lo general, en una catálisis heterogénea, pero todavía no se ha explotado a un grado significativo

en el contexto de la activación del metal. Incluso para el par metal-grafito, se ha probado que muchas moléculas orgánicas pueden penetrar en los poros de la capa intermediaria del grafito, o que muchas de las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie del material. Una excepción puede ser la polimerización aniónica de C_8K inducido, que ocurre probablemente en el interior de laminado de grafito.

El material usado como soporte o portador debe ser un polvo fino preferentemente de bajo costo, que resista la tensión mecánica a un cierto grado o que se pueda moler fácilmente. Por esta razón se emplean los siguientes soportes: Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, y grafito.

Para un pre-tratamiento del material empleado como soporte, es necesario en muchos de los casos quitar la humedad presente y el oxígeno que pueda contener. Esto se logra generalmente calentándolo por varias horas bajo presión reducida. El progreso de la sequedad se puede seguir por termogravimetría o por titulación. En el último caso se toman alícuotas del polvo del soporte y se tratan con una cantidad dada de n-butillitio (nBuLi). Sin embargo este método no es aplicable para el TiO_2 ya que este reacciona con el nBuLi.

Ya que el uso de metales soportados todavía está en sus primeros pasos, sigue habiendo muchas razones para ser estudiados más a fondo a nivel molecular. En general, la química de superficies tiende a ser eficiente y selectiva [133]. A continuación se ilustran algunos usos de estos metales soportados debido a sus notables características.

Cuando se agrega potasio en alúmina básica o neutral en un recipiente seco cerrado con presión de Argón aplicando una temperatura de 100ºC y revolviendo la mezcla hasta que se alcanza un aspecto homogéneo, se puede obtener al potasio, como un polvo pirofórico con una alta área superficial, el cual se almacena y se aísla de la humedad. Tiene un color azul brillante si el contenido de metal está en el rango de 2-5% en masa. En cantidades más altas de reactivo tiene un color gris que se ennegrece y disminuye su actividad. [134]. Los reactivos Metal-Al_2O_3 catalizan eficientemente las isomerizaciones de alquenos basados en las configuraciones y/o posiciones de los grupos y muy probablemente usando como intermedio al anión alilíco.

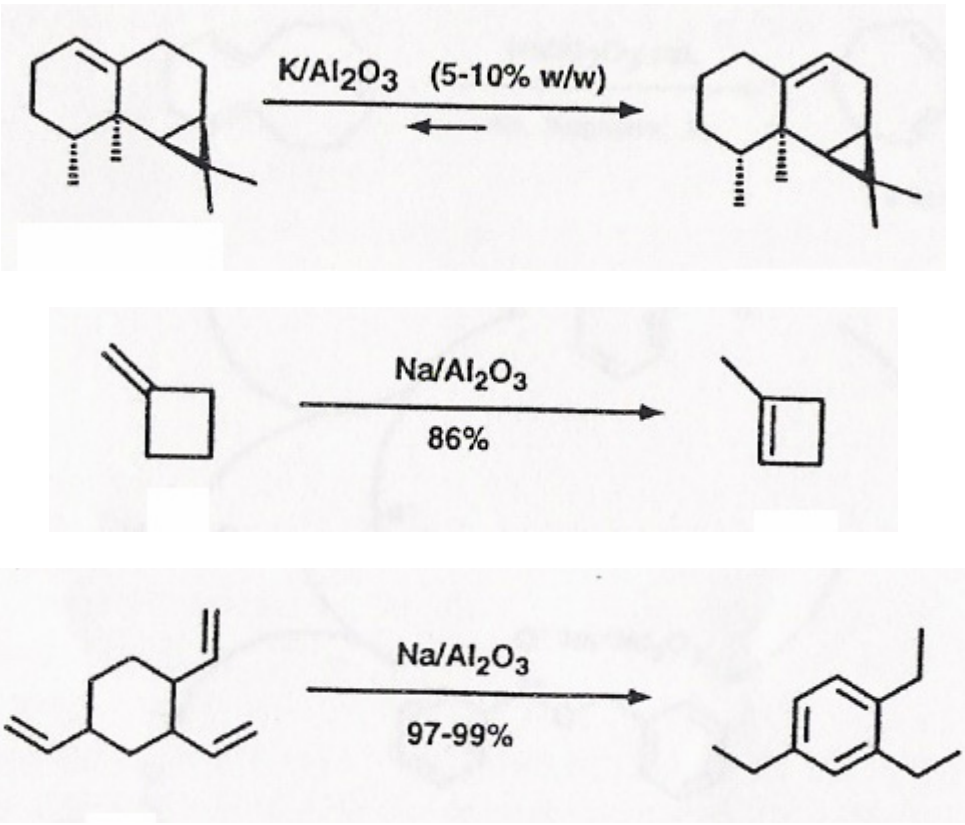


Figura 11a. Ejemplos de Reacciones de Isomerización Catalizados por M/Al_2O_3 M= (Na, K)[135, 136, 137]

Las actividades relativas para algunos metales se observan en el siguiente orden:

$$K \geq Rb > Cs \cong Na \quad [134]$$

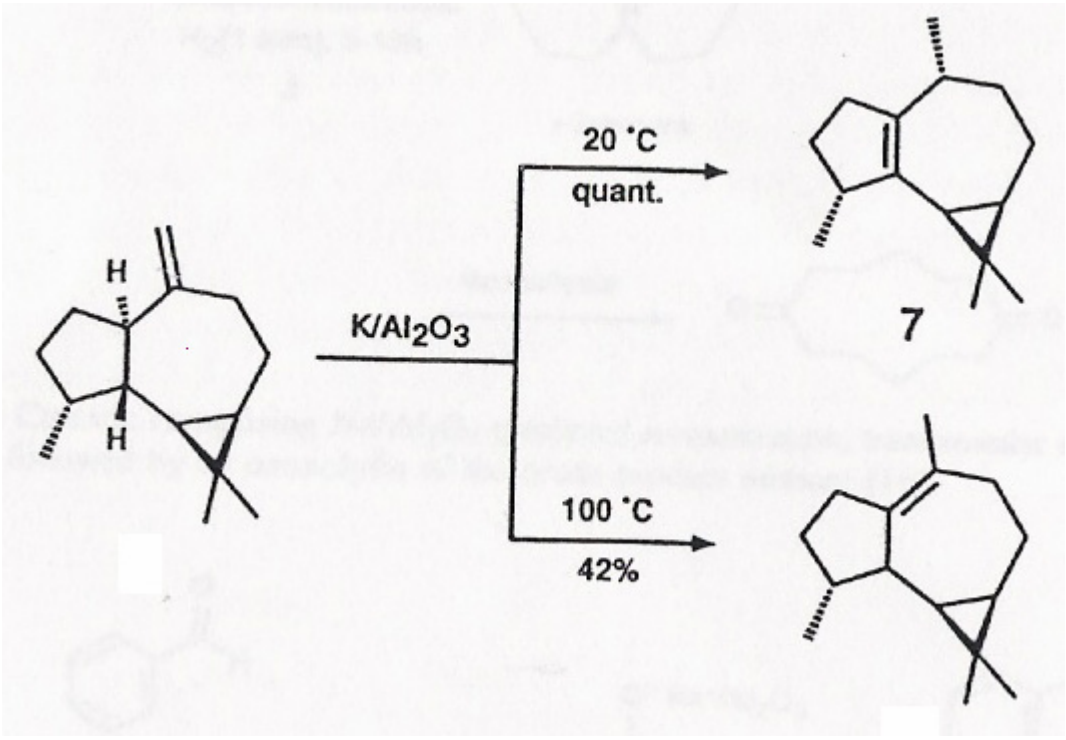


Figura 11b. Reacciones de Isomerizaciones para la Formación de Cicloalquenos. [136, 137]

Los dobles enlaces cambian de posiciones hacia posiciones de una sustitución más alta o hacia productos con una conformación termodinámicamente más estable. Esto puede beneficiar por ejemplo, a los terpenos (ver Figura 11a).

Estas hidrogenaciones selectivas son muy comunes, muy probablemente debido a la función entre el metal alcalino y los grupos residuales –OH en la alúmina, lo cual proporciona una fuente interna de H_2. A pesar de que esas

reducciones son muy aceleradas y se llevan a cabo bajo atmósfera de hidrógeno, ocurre la formación de cicloalquenos[134] (ver Figura 11b).

Los reactivos Metal-Al_2O_3 no solamente llevan a cabo reacciones de hidrogenación, sino que también pueden efectuar reacciones de deshidrogenación. Así, los metales alcalinos de alta área superficial son más propensos a la formación de compuestos aromáticos, que se lleva a cabo mediante un proceso de isomerización y deshidrogenación.

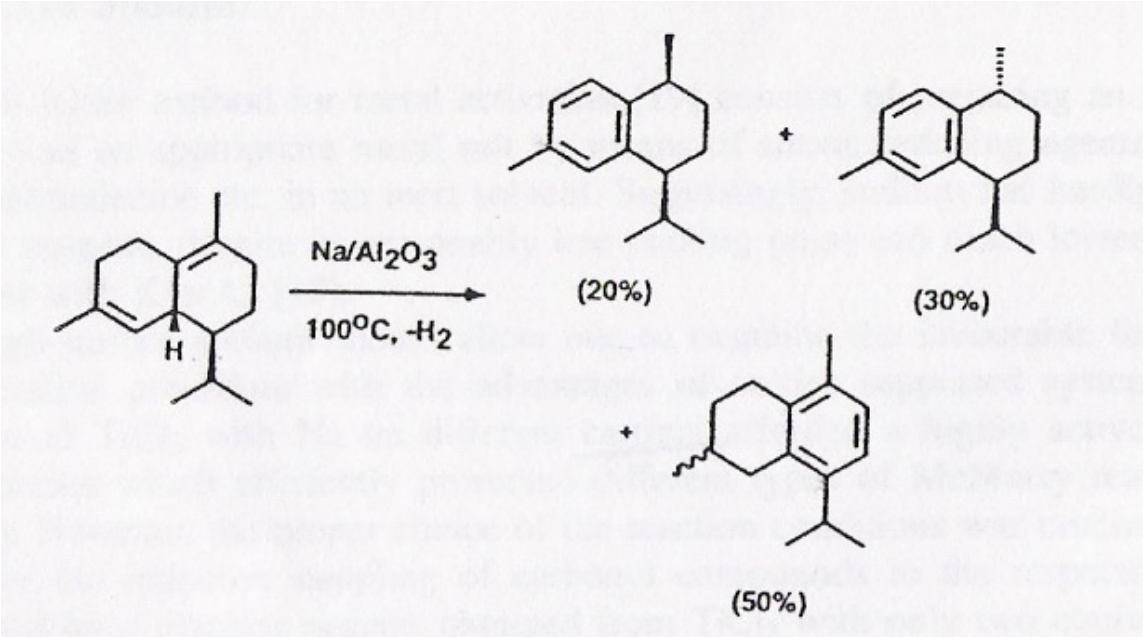


Figura 12. Secuencia de Isomerización-Deshidratación Catalizada por la alta Área Superficial del Sodio. [136]

Grafito Laminar-Potasio (C_8K)

Se ha sabido por décadas que una variedad de átomos y moléculas pueden penetrar en el enrejado cristalino del grafito, formando así compuestos laminares o de "intercalación" [138-143]. El más prominente entre ellos es el grafito laminar-potasio (C_8K), el cual es obtenido fácilmente agregando la cantidad apropiada de potasio a un polvo de grafito previamente seco seguido

de una molienda vigorosa bajo atmósfera de argón a una temperatura de 150ºC [142].

El grafito laminar-potasio (C_8K), es un compuesto de intercalación por capas, en donde cada capa del grafito es seguida por una capa de potasio, con los átomos de metal altamente móviles dentro de las capas. Como se muestra en la Figura 13.

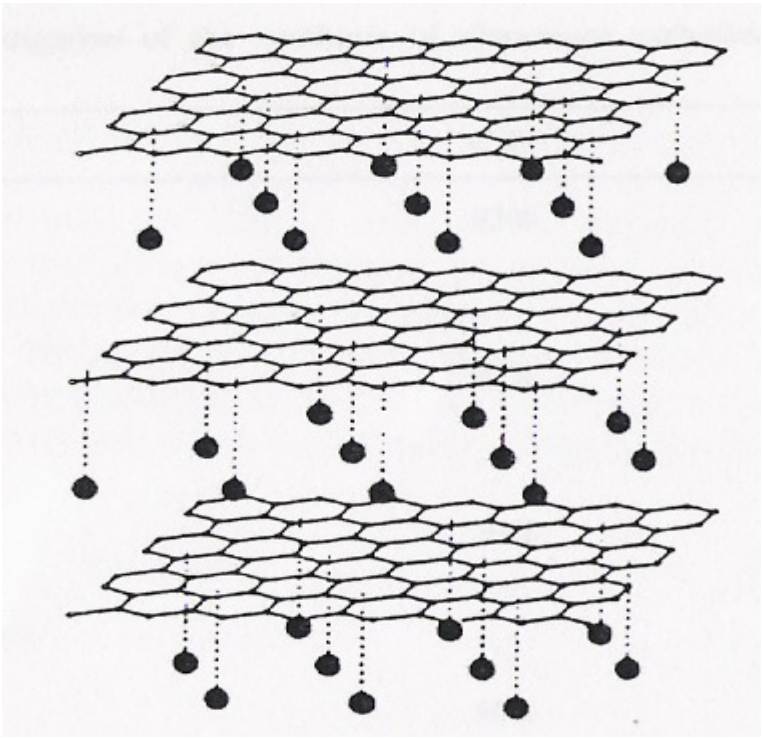


Figura 13. Estructura Probable para el C_8K[142, 144,145].

El C_8K es un polvo paramagnético de color bronce, pirofórico que se puede almacenar por periodos de tiempo extendidos sin ninguna pérdida significativa en reactividad. Reacciona violentamente con el agua, alcoholes y amoniaco; pero puede ser utilizado en hidrocarburos o solventes etéreos sin problemas. Los compuestos con enlaces σ y π donadores de electrones tales como THF,

1,4-dioxano, DME, benceno, tolueno, furano y piridina entran fácilmente en las galerias de la capa intermedia de C_8K con formación de compuestos ternarios, causando la hinchazón considerable del grafito, formándose escamas [144-146].

1.4.8. Recuperación de solventes

En este proyecto se emplearon algunos solventes de bajo peso molecular con los cuales se trabajó para recuperarlos y purificarlos, para que posteriormente puedan ser re-usados en diferentes procesos.

En la actualidad los solventes que son usados en las industrias, requieren que estos puedan ser recuperados y re-usados, ya que esto es un factor muy importante en su economía.

Algunos solventes que están presentes en concentraciones bajas pueden ser tratados por adsorción empleando carbón activado o por una destilación.

La distribución del uso de los diez solventes orgánicos más usados con respecto a seis grupos de industrias (ver TABLA 8). La industria de pinturas usa principalmente solventes no halogenados, mientras que en la limpieza de superficies se usan principalmente solventes halogenados. El tetracloroetileno es el solvente principal usado por lavasecos[147].

TABLA 8

DISTRIBUCIÓN DEL USO DE ALGUNOS SOLVENTES COMUNES

		Solvente									
		Xileno	Metanol	Tolueno	Tetracloroetileno	Cloruro de metileno	Metil etil cetona	Tricloroetileno	1,1,1–Tricloroetano	Acetona	Metil isobutil cetona
Sector industrial	Pinturas y similares	❑	❑	❑		❑	❑		❑	❑	❑
	Limpieza de metales				❑	❑		❑	❑	❑	
	Pesticidas	❑				❑			❑		❑
	Farmacéutica	❑	❑	❑		❑	❑		❑	❑	❑
	Lavasecos				❑	❑		❑	❑		
	Imprentas	❑	❑	❑			❑			❑	

Los principales alcoholes que se usan principalmente en la industria o como fines de estudios académicos son los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, entre los que se encuentran los siguientes:

El metanol: que se encuentra disponible con un grado de pureza del 99.85%, el agua que puede llegar a contener puede ser eliminada mediante una destilación a través de una columna de fraccionamiento. El metanol puro tiene un punto de ebullición de 65ºC a una presión de 760 mmHg. Si una proporción pequeña de la acetona está presente en el metanol, esta puede desecharse en cantidades hasta el 1%. La recuperación del metanol es cerca del 95%.

El etanol: se requiere con un grado de pureza del 99.5%, según sea el proceso a realizar. Este se puede preparar a partir del etanol al 95% con óxido de calcio, para desnaturalizarlo y convertirlo en un alcohol industrial comercial.
El 1-propanol: se debe secar con carbonato anhidro de potasio o sulfato de calcio anhídro y destilar a través de una columna de fraccionamiento eficiente. Su punto de ebullición está en el intervalo de 96.5-97.5ºC a una presión de 760 mmHg, Si el propanol se requiere seco, este puede ser tratado con magnesio activado y yodo.

El 2-butanol, el 2-metil-2-propanol pueden ser destilados mediante una columna de fraccionamiento. Este y otros alcoholes con más altos puntos de ebullición pueden ser purificados secándose con carbonato de potasio anhidro o con el sulfato de calcio anhidro [147].

Cuando se considera el recuperar y purificar los solventes, se puede predecir que gradualmente tendrá efecto el uso de solventes recuperados en la reducción de emisiones al medio ambiente, y las industrias se verán obligados a cumplir con las regulaciones del control de emisiones que se llevan a cabo en el estado que le corresponda.

Técnicas de separación

Los solventes sucios pueden ser reciclados mediante variados procesos con el propósito de reusar el producto como solvente o en mezclas de combustibles

alternativos. Los productos que son reciclados para ser usados como solventes son refinados en unidades de destilación especialmente construidas, donde el solvente se separa en la forma de condensado de los componentes no volátiles, tales como resinas y pigmentos, que permanecen en el fondo del destilador.
Los solventes sucios y residuos de destilación que son reciclados para ser usados como combustible, son generalmente recolectados y mezclados para satisfacer especificaciones predeterminadas para dicho combustible [147].

Existen varios métodos para llevar a cabo el control de emisiones al ambiente, tratando a los solventes mediante algunas técnicas. Por ejemplo: la incineración, adsorción, absorción o destilación.

Adsorción con carbón activado y Destilación

Una de las técnicas que se emplea para recuperar solventes es la adsorción en donde se usa el carbón activado como adsorbente y se utilizan múltiples recipientes como adsorbentes, que contienen el carbón activado, para que en uno se esté regenerando mientras que en otro se está tratando activamente la corriente aérea del solvente.

Para la regeneración, el vapor se utiliza en la dirección contraria a través de la cama del carbón para limpiar la porción de la salida lo más profundo posible. [148]. Los vapores y el solvente se condensan y se decantan para su reutilización. Ver diagrama de flujo, figura 14.

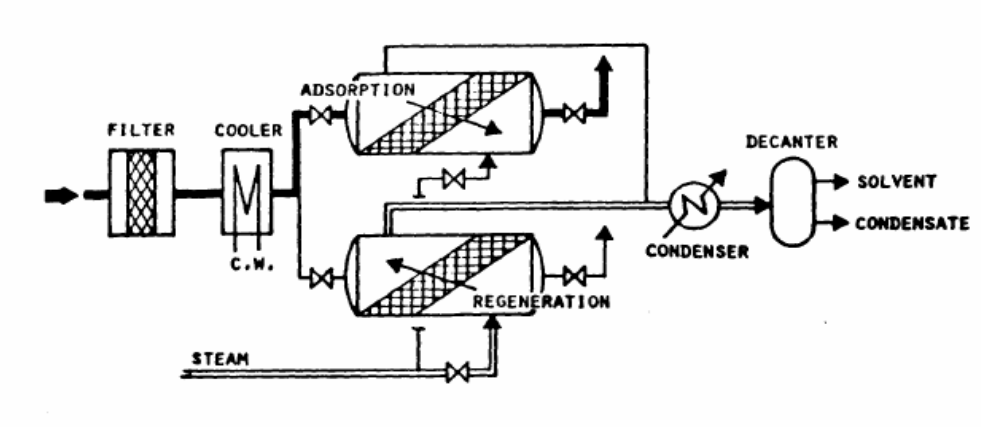


Figura 14. Diagrama de Flujo del Proceso de Adsorción. [148]

Un proceso de adsorción más simple es como el que se muestra en la figura 15. En donde se selecciona primeramente el solvente para reutilización, el vapor del solvente y de la regeneración se condensan. Si se forman dos fases, se efectúa la separación y el solvente se puede reutilizar con frecuencia sin tratamiento adicional. En el caso de que la solubilidad en agua sea parcial o completa, se puede optar por realizar una destilación y producir un solvente que sea reutilizable[148].

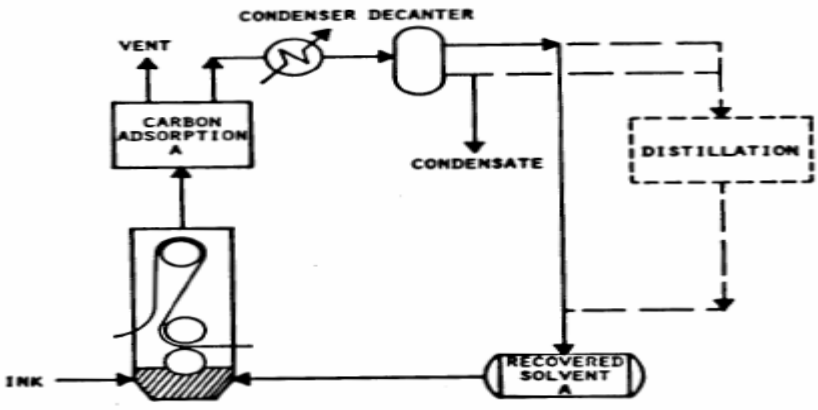
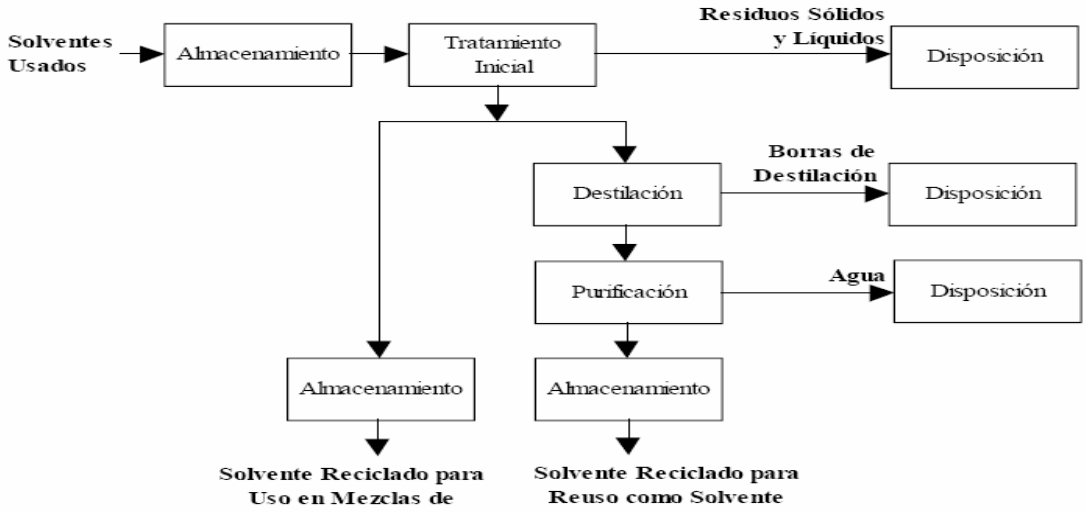


Figura 15. Diagrama de Flujo para la Obtención de un Solvente para re-uso.

[148]

La opción preferida para el manejo de residuos de solvente es con frecuencia su regeneración y recuperación mediante procesos tales como destilación.

El proceso de recuperación de solventes incluye en general las operaciones unitarias que se muestran a continuación.[148]



.

Figura 16. Esquema General del Proceso de Recuperación de Solventes. [148]

Para el análisis de pureza del solvente se utilizan técnicas cualitativas y cuantitativas entre ellas las técnicas del Índice de refracción y Cromatografía de gases, incluso se puede emplear la técnica de Infrarrojo.

CAPITULO 2

METODOLOGÍA

La siguiente metodología fue realizada en el Laboratorio de Química de los Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

2.1 Obtención de Metales Soportados

A partir de la sal de Sulfato de cobre ($CuSO_4$) se preparó una solución con la cantidad necesaria de esta sal y se precipitó como hidróxido de cobre $Cu(OH)_2$ usando una base fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH), como se muestra en las siguientes reacciones:

$$CuSO_{4\,(ac)} + NaOH_{\,(ac)} \longrightarrow Cu(OH)_{2\,(s)} + Na_2SO_{4\,(ac)}$$

$$Cu(OH)_{2\,(s)} \xrightarrow{\triangle} CuO_{\,(s)} + H_2O_{\,(g)}$$

Previamente se realizaron los cálculos necesarios para obtener una cantidad considerable de $Cu(OH)_2$ el cual se sometió a calentamiento en una estufa a una temperatura de 350ºC para deshidratarlo durante 3 horas con el fin de obtener el óxido metálico, en este caso óxido de cobre(II).

Para confirmar la presencia del óxido de cobre(II) se realizaron análisis de difracción de rayos X.

Una vez obtenido el óxido de cobre(II) se mezcla con material soporte a utilizar, (Alúmina y Grafito), previamente secos para llevar a cabo la reducción del óxido metálico a metal elemental, empleando una corriente de hidrógeno gaseoso.

$$CuO_{(s)} + Al_2O_{3(g)} \xrightarrow[\text{reducción}]{H_{2\,(g)}} Cu^0 / Al_2O_{3(g)} + H_2O_{(g)}$$

Para la síntesis del metal soportado, se trabajó con mucha precaución, ya que se empleó hidrógeno, el cual es un gas muy peligroso y explosivo, por esta razón se debe mantener bien ventilada el área de laboratorio y evitar la presencia de fugas de gas antes de realizar la reducción.

El hidrógeno se produce a partir de zinc en polvo que reaccionó con ácido sulfúrico al 30% como se muestra en la siguiente reacción:

$$Zn_{(s)} + H_2SO_{4\,(ac)} \longrightarrow ZnSO_{4\,(s)} + H_{2\,(g)}$$

El tiempo de reacción fue de 3 horas a una temperatura de 350ºC, para obtener el metal (Cu o Ni) sobre el soporte (Alúmina Al_2O_3 o Grafito).

Para obtener el óxido de níquel(II), se partió de una sal de Cloruro de Níquel ($NiCl_2$) y se realizó el procedimiento ya descrito.

$$NiCl_{2\,(ac)} + 2NaOH_{(ac)} \longrightarrow Ni(OH)_{2\,(s)} + 2NaCl_{(ac)}$$

$$Ni(OH)_{2\,(s)} \xrightarrow{\triangle} NiO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

La reacción se llevó a cabo armando un equipo como el que se muestra en la Figura 17, en el cilindro de reacción se colocó la mezcla del óxido metálico y alúmina o grafito con los siguientes porcentajes de muestra:

Soporte	Alúmina	85%
	Grafito	
Óxido metálico	CuO	15%
	NiO	

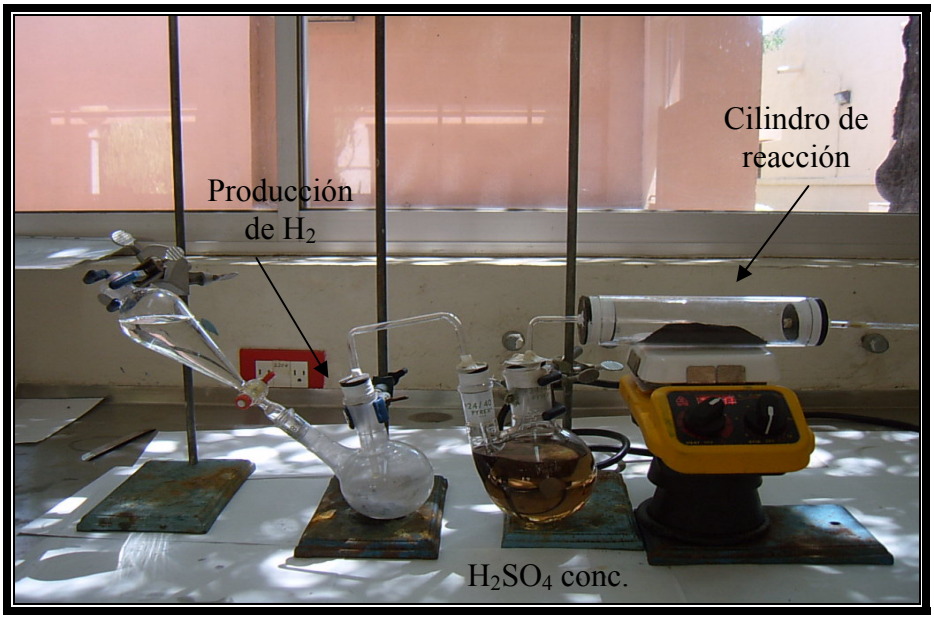


Figura 17. Producción del Metal Soportado.

2.2 Caracterización del Metal Soportado

Una vez que se obtuvo el metal soportado, se colocó en un desecador para evitar la humedad del material. Se tomaron muestras para analizar por DRX e

identificar la especie metálica de Cu^0 y Ni^0 en Alúmina y grafito, como resultado de una buena reducción.

Los metales soportados obtenidos se caracterizaron aplicando las técnicas microscópicas como Difracción de rayos-X y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) las cuales permiten obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales.

Dentro del estudio morfológico se incluyeron estudios de formación de granos, estudios de rugosidad superficial y rugosidad de superficies.

En la siguiente TABLA 9 se muestran las áreas específicas para la superficie de alúmina pura, con cobre y níquel.

TABLA 9

ÁREAS ESPECÍFICAS DE SUPERFICIES DE ALÚMINA Y FASES DE METAL SOPORTADO-ALÚMINA

Sistema	BET área $m^2 g^{-1}$
Al_2O_3	126.9
Al_2O_3-Cu	43.00
Al_2O_3-Ni	39.99

Una vez caracterizado el metal soportado se inició la síntesis, con la siguiente relación molar:

4 Ftalonitrilo + M soportado ⟶ Ftalocianina metálica

Partiendo de 1g de ftalonitrilo se obtuvieron los gramos de metal soportado que se utilizaron en la reacción. Los gramos de metal soportado para el cobre fueron de 0.124 g, realizando los siguientes cálculos:

$$1\text{g ftalonitrilo} \left| \frac{1\text{ mol ftalonitrilo}}{128\text{ g ftalonitrilo}} \right. = 7.8 \times 10^{-3}\text{ mol de ftalonitrilo}$$

$$7.8 \times 10^{-3}\text{ mol de ftalonitrilo} \left| \frac{1\text{ mol de Metal}}{4\text{ mol ftalonitrilo}} \right. = 1.95 \times 10^{-3}\text{ mol de Metal}$$

$$1.95 \times 10^{-3}\text{ mol de Metal} \left| \frac{63.546\text{ g de Cu}}{1\text{ mol de Metal}} \right. = \mathbf{0.124\text{ g de Cu en } Al_2O_3}$$

Esta cantidad se pesó en 3 tubos de ensayo con 1 g de ftalonitrilo para cada tubo empleando como solventes los primeros cinco alcoholes alifáticos y se agregaron 5 gotas de una solución al 30% de CH_3ONa.

De tal manera que el primer sistema está conformado de la siguiente manera (ver TABLA 10).

TABLA 10

RELACIÓN DE CANTIDADES PARA LA SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS

Solvente	Vol. de solvente	Gramos de Metal soportado	Gramos de ftalonitrilo	CH_3ONa	Tiempo de reacción
Metanol	10 mL	0.124	1	5 G	72 h
Etanol	10 mL	0.124	1	5 G	72 h
1-Propanol	10 mL	0.124	1	5 G	72 h
1-Butanol	10 mL	0.124	1	5 G	72 h
1-Pentanol	10 mL	0.124	1	5 G	72 h

Para cada solvente la reacción se realizó por triplicado y se trabajó a dos temperaturas 0ºC y 10ºC, en un baño de temperatura constante.

En este mismo orden se prepararon los tubos para Cu-grafito y Ni-grafito a las dos temperaturas establecidas, realizando cada solvente por triplicado.

2.3 Influencia del Solvente

Para la síntesis de ftalocianinas metálicas se empleó el metal soportado de cobre y níquel en una relación molar de 4 moles de ftalonitrilo como precursor con 1 mol del metal soportado, se emplearon cinco solventes no acuosos a bajas temperaturas (273 y 283 K) para evaluar la influencia de estos sobre la formación de ftalocianinas metálicas.

Una vez preparados los tubos de reacción se introdujeron en un baño de temperatura constante y la temperatura con la que se inició la reacción fue a 10 ºC. Los 15 tubos se dejaron en el baño por un período de 72 horas, después de este tiempo se observó con qué solventes hubo formación de producto azul y se trató cada tubo por separado para realizar la separación del solvente y del producto obtenido.

Se realizó primero una filtración, pero antes se pesó el papel filtro para cada tubo de ensayo. Cuando se efectuó la filtración, en el filtro se obtuvo el producto más alúmina o grafito y ftalonitrilo que no reaccionó. Ver tablas 29-32.
Por diferencia se obtuvo el peso de la alúmina y al resto de producto se lavó con etanol en un equipo Soxhlet, posteriormente se realizaron los análisis correspondientes como se muestra más adelante.

2.4 Caracterización de Ftalocianinas Metálicas

Las ftalocianinas formadas, se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, sólo aquellas que dieron un color azul. La siguiente técnica que se empleó fue un análisis elemental orgánico para comprobar la fórmula molecular de la ftalocianina obtenida experimentalmente.

Se caracterizaron las ftalocianinas metálicas obtenidas aplicando las técnicas de IR y Análisis elemental orgánico. Con estas técnicas se determinó la fórmula molecular y la pureza del producto obtenido.

2.5 Purificación y Recuperación de Solventes

Los solventes fueron colectados para cada corrida y para cada metal soportado con el que se trabajó. El filtrado es el solvente que se recolecta por triplicado, en el promedio se obtuvieron aproximadamente 20 mL de cada solvente y se continuó con una destilación simple para cada uno. En este paso se midió el volumen de solvente recuperado.

El solvente recuperado se analizó por cromatografía de gases para determinar el grado de pureza de cada uno y los resultados se muestran en las TABLAS 25 a 28. Entre los solventes que se utilizaron se encuentran cinco alcoholes alifáticos primarios: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol.

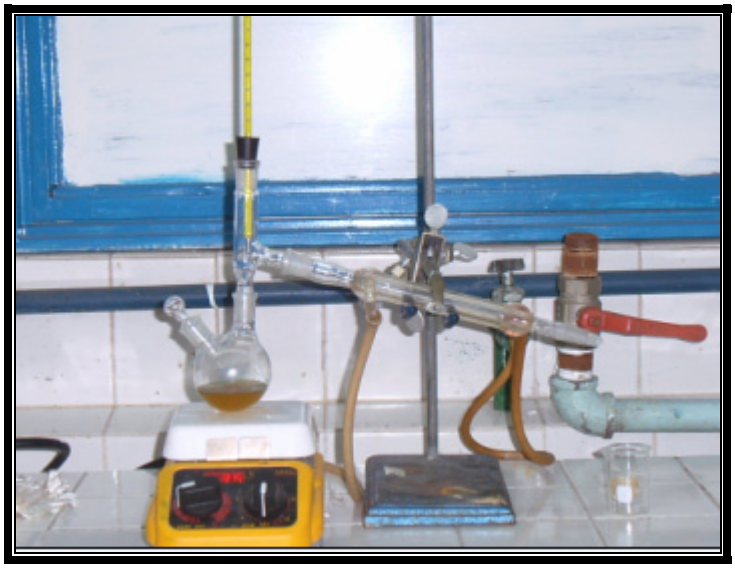


Figura 18. Destilación Simple para la Recuperación de Solventes.

Posteriormente se tomaron muestras antes y después de la destilación para continuar con un análisis en el equipo cromatográfico de gases y comprobar el % de recuperación de cada alcohol en cada proceso.

Figura 19. Equipo de Cromatografía de Gases.

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 Resultados de rendimientos obtenidos con ambos soportes.

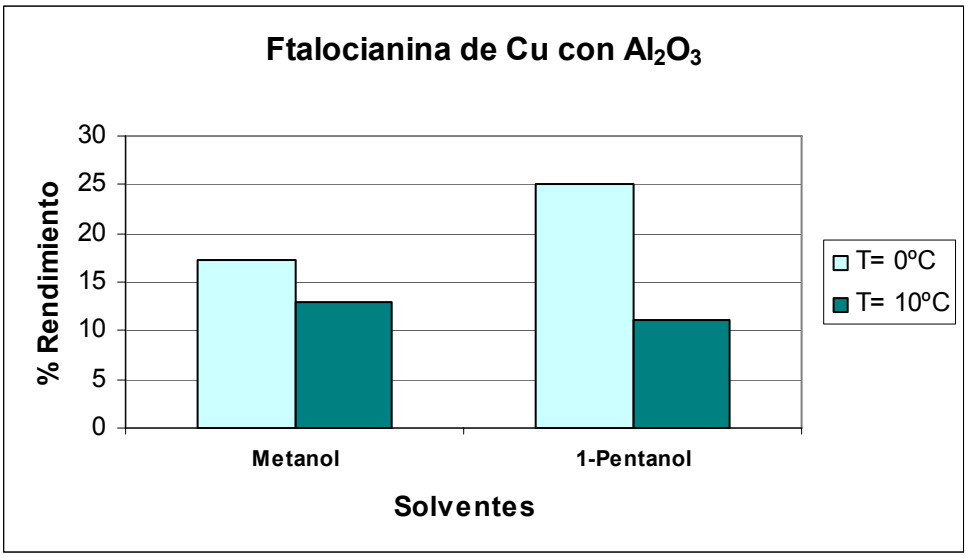


Figura 20. Producción de Ftalocianina de Cobre con Alúmina a las dos Temperaturas.

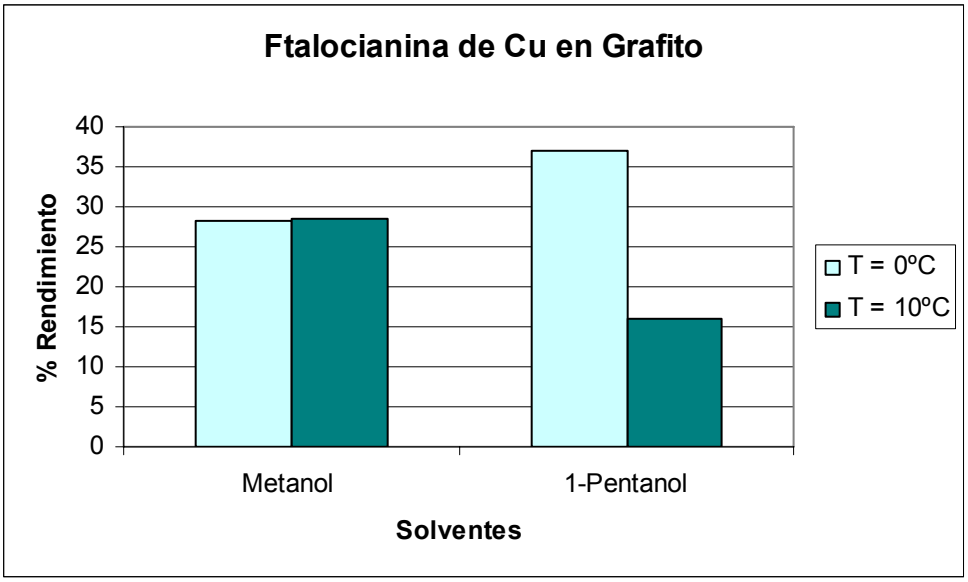


Figura 21. Producción de Ftalocianina de Cobre con Grafito a las dos Temperaturas.

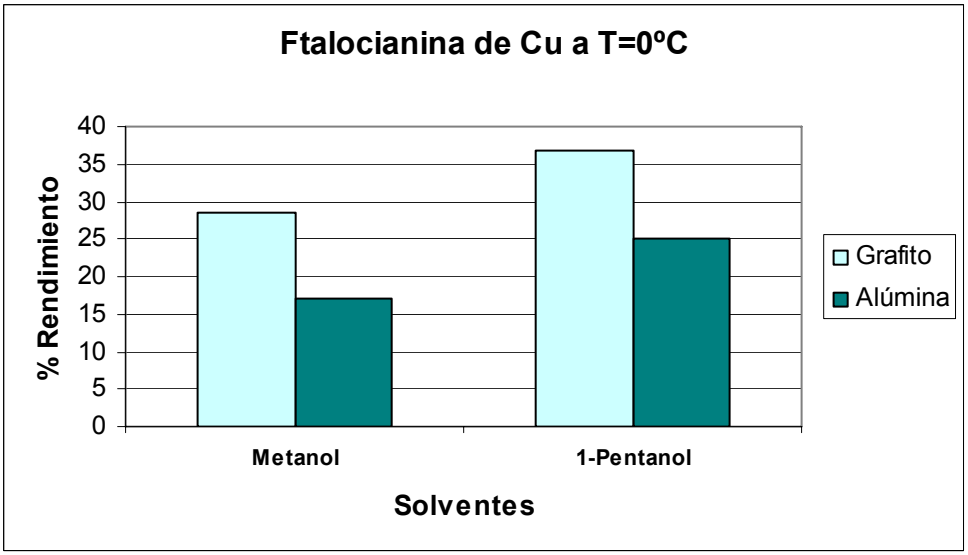


Figura 22. Producción de Ftalocianina de Cobre a una Temperatura de 0ºC con ambos Soportes.

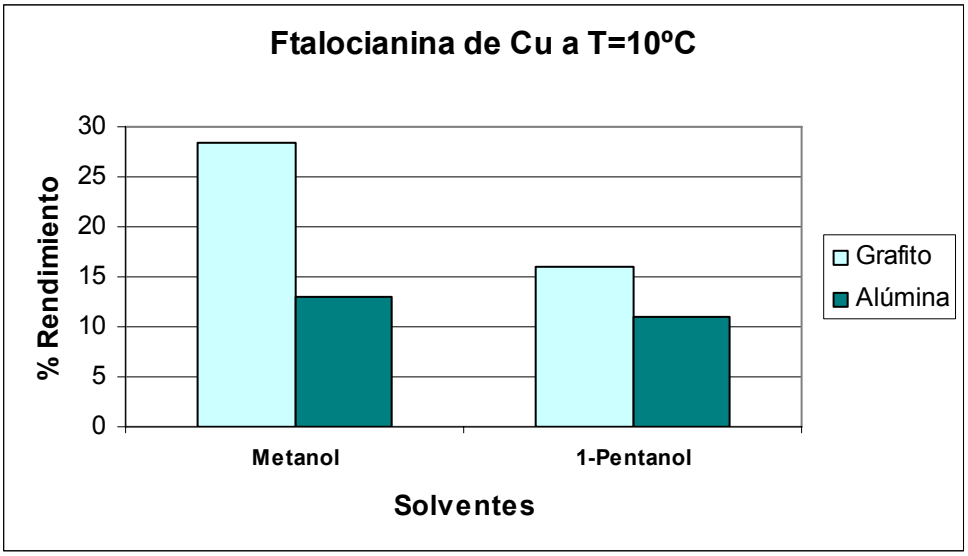


Figura 23. Producción de Ftalocianina de Cobre a una Temperatura de 10ºC con ambos Soportes.

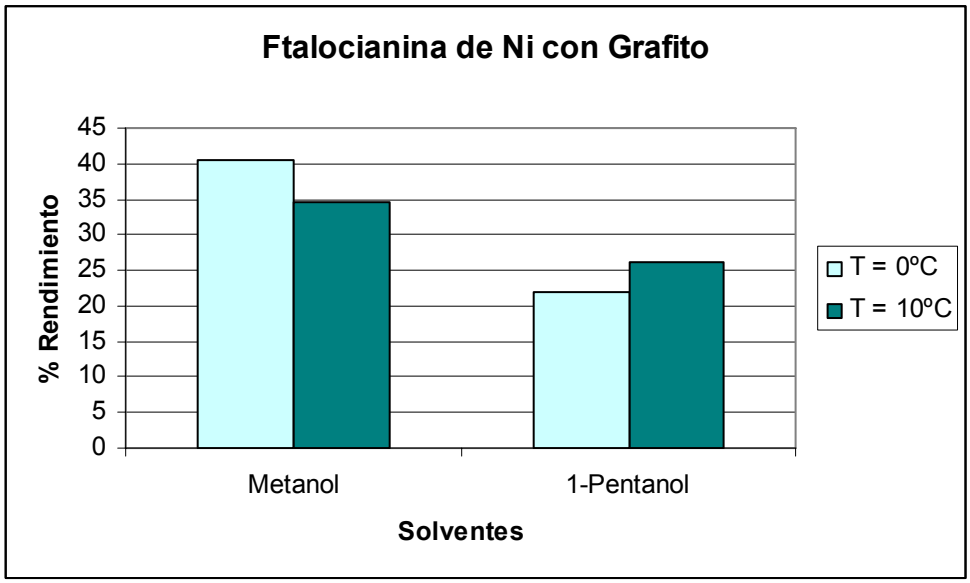


Figura 24. Producción de Ftalocianina de Níquel con Grafito a las dos Temperaturas.

En las TABLAS 11 y 12 se muestran los rendimientos obtenidos para las ftalocianinas de cobre y níquel con ambas temperaturas.

TABLA 11

RESULTADOS DE FTALOCIANINAS DE COBRE

Temperatura	**Soportes**	**Metanol**	**1-pentanol**
273 K	Cu-Al_2O_3	17.30%	25.77%
273 K	Cu-Grafito	28.1%	36.8%
Temperatura	**Soporte**	**Metanol**	**1-pentanol**
283 K	Cu-Al_2O_3	13.05%	11.08%
283 K	Cu-Grafito	28.4%	16.0%

TABLA 12

RESULTADOS DE FTALOCIANINAS DE NÍQUEL

Temperatura	**Soporte**	**Metanol**	**1-pentanol**
273 K	Ni-Grafito	40.42%	21.80%
283 K	Ni-Grafito	34.58%	26.10%

TABLA 13

SOLVENTES SELECCIONADOS PARA LA SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE COBRE Y NÍQUEL

Temperatura (K)	Sistema	% Rend.
Cobre - Alúmina		
273	Metanol	17
	1-Pentanol	25
283	Metanol	13
	1-Pentanol	11
Cobre – Grafito		
273	Metanol	28
	1-Pentanol	36
283	Metanol	28
	1-Pentanol	16
Níquel- Grafito		
273	Metanol	40
	1-Pentanol	21
283	Metanol	34
	1-Pentanol	26

3.2 Análisis de Difracción de Rayos-X.

En las siguientes figuras se muestran los Análisis de Difracción de Rayos X para las muestras de óxidos de cobre(II) y níquel(II), y el respectivo Análisis con el soporte: Alúmina y Grafito.

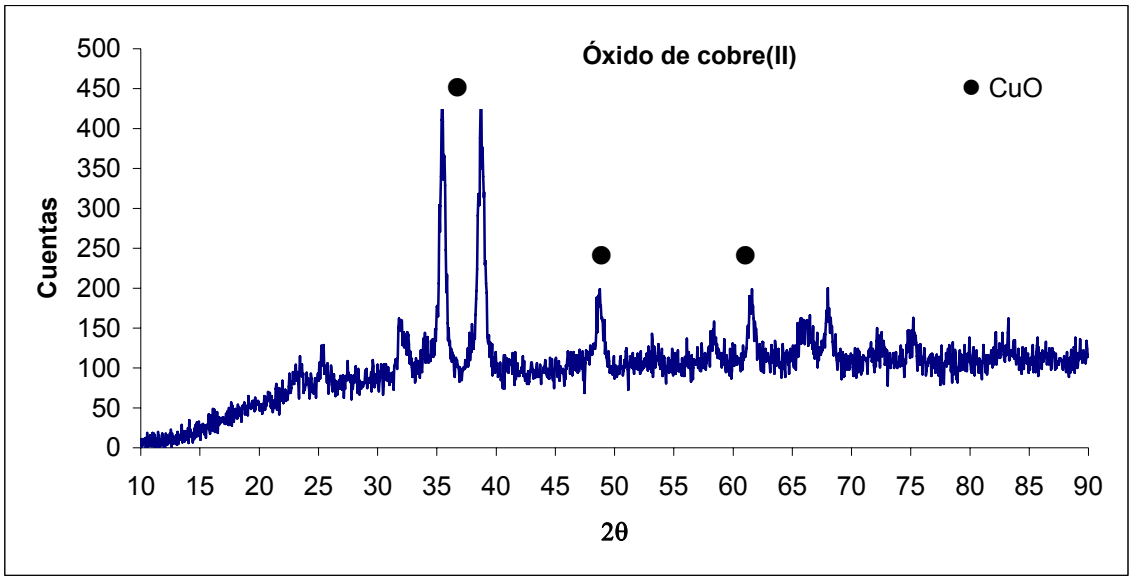


Figura 25. Difractograma del Óxido de Cobre(II).

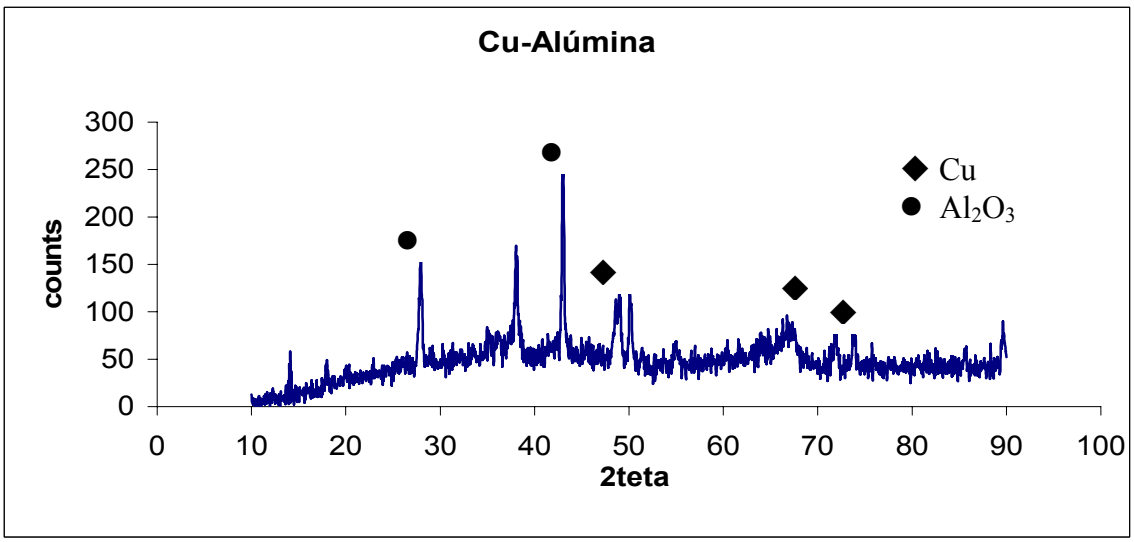


Figura 26. Difractograma de Cobre Elemental en Alúmina (Al_2O_3).

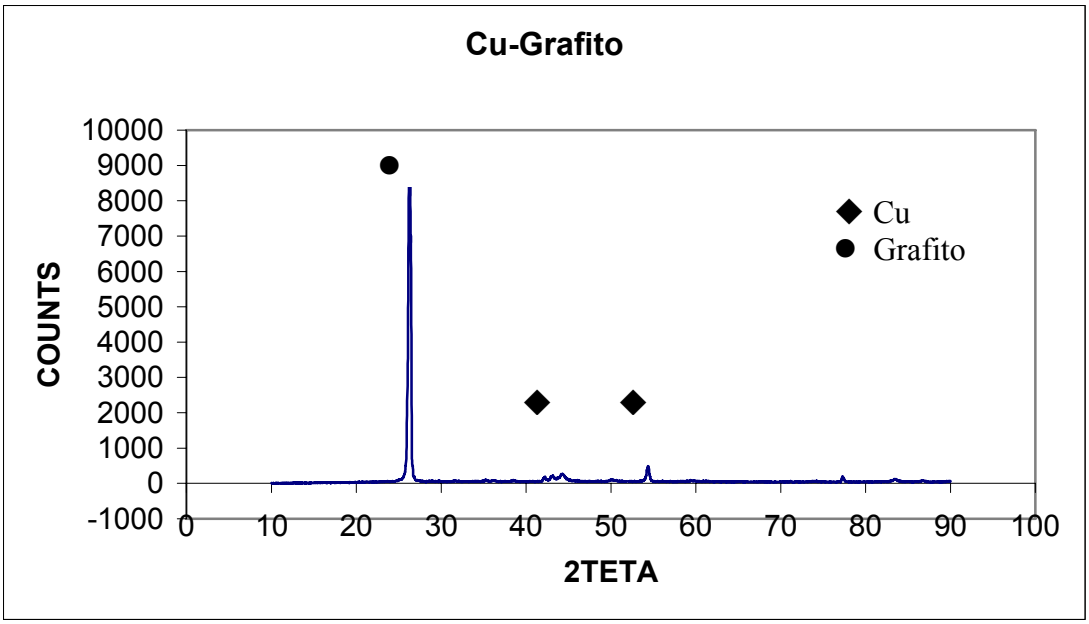


Figura 27. Difractograma de Cobre Elemental en Grafito.

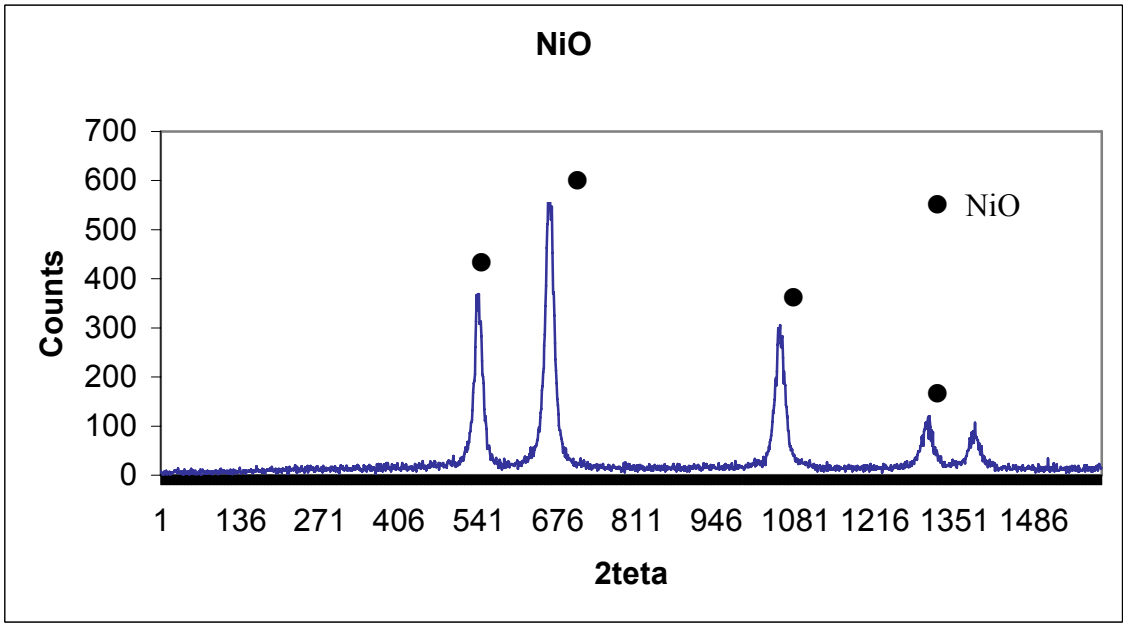


Figura 28. Difractograma para el Óxido de Níquel(II).

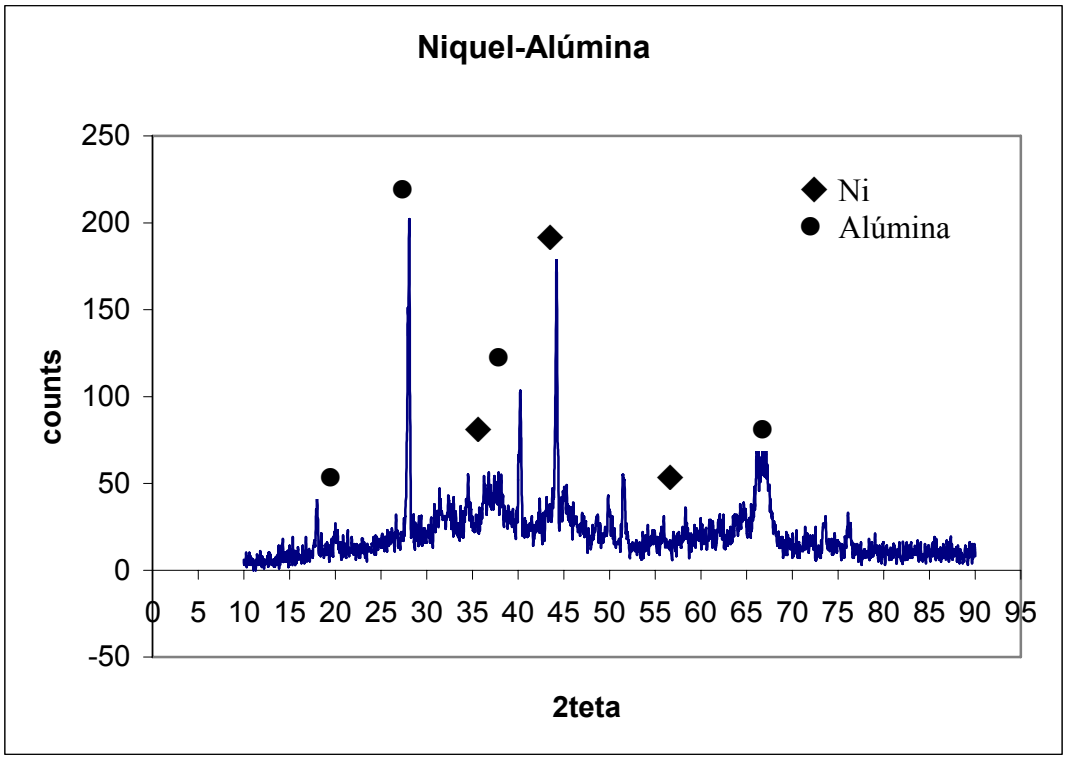


Figura 29. Difractograma de Níquel Elemental en Alúmina (Al_2O_3).

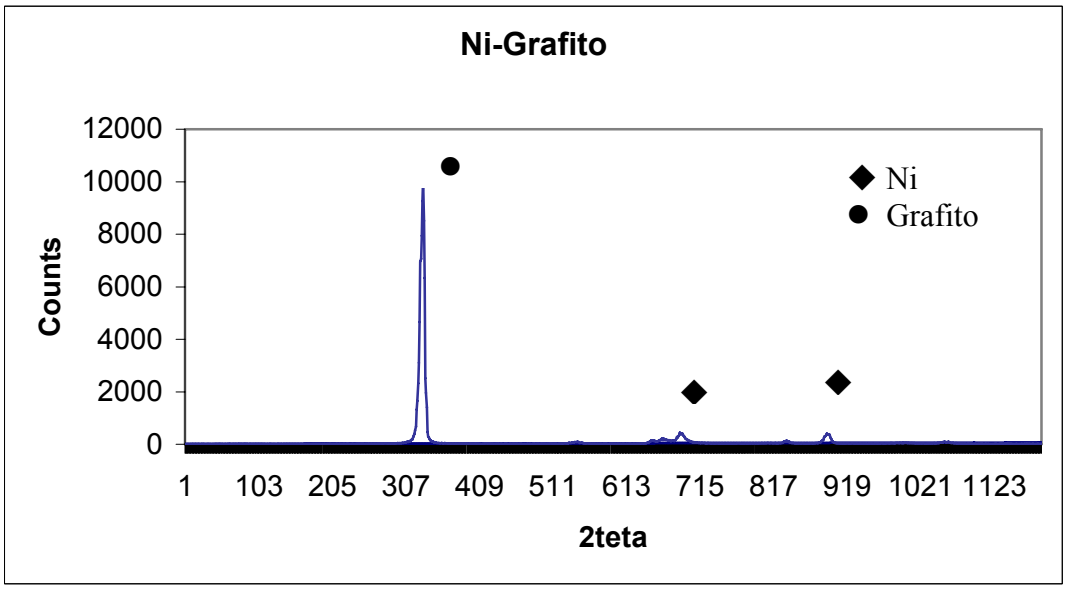


Figura 30. Difractograma de Níquel Elemental en Grafito.

3.3 Análisis de Fuerza Atómica.

Después del análisis de Difracción de Rayos X se realizó el análisis de Fuerza Atómica para confirmar la presencia de la especie metálica, en este caso el cobre elemental sobre la superficie de alúmina como se muestra en la Figura 31.

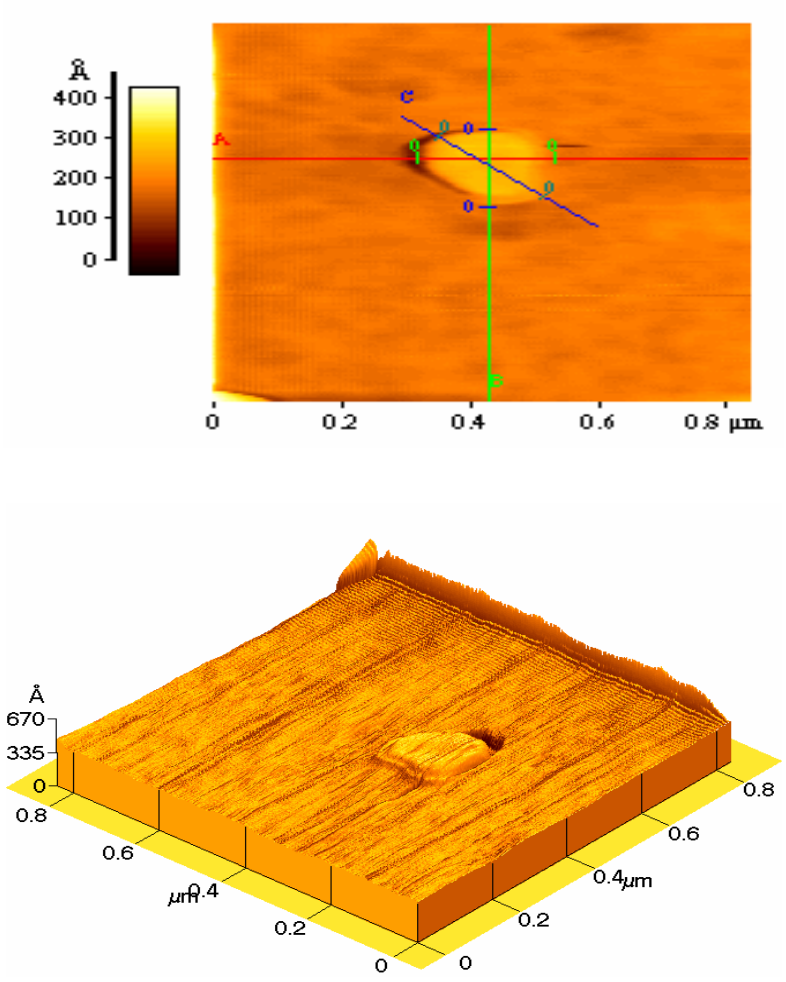


Figura 31. Análisis de Fuerza Atómica para el Cobre Elemental en Alúmina (Al_2O_3).

3.4 Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo

Para la caracterización de los productos se empleó la Técnica de Espectroscopía de Infrarrojo. En la TABLA 14 se muestran las posiciones de las bandas espectroscópicas.

TABLA 14

SEÑALES ESPECTROSCÓPICAS DE LAS FTALOCIANINAS DE COBRE Y NÍQUEL

Bandas de IR (cm-1)	**Señal**
1200	C – N
1580	C = N – C aromáticos
1448-1365	C – C pirrol
3500-3380	C – H aromáticos
2815, 2504	C – H aromáticos
1320-1150	C – H aromáticos
2300-2280	C – C aromáticos
1607-1524	C – C aromáticos

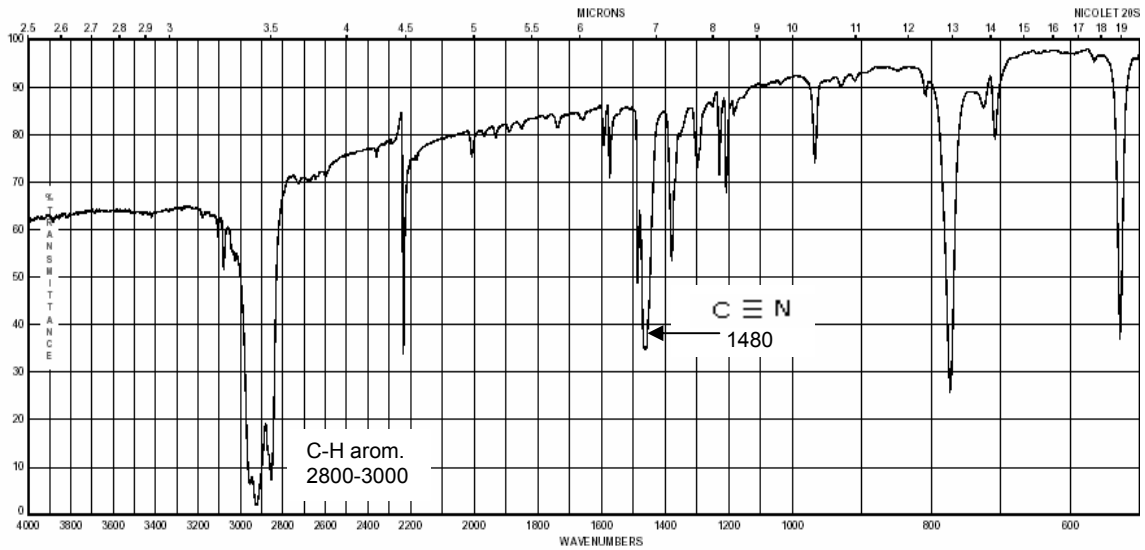


Figura 32. Espectro Infrarrojo de Estándar de Ftalonitrilo.

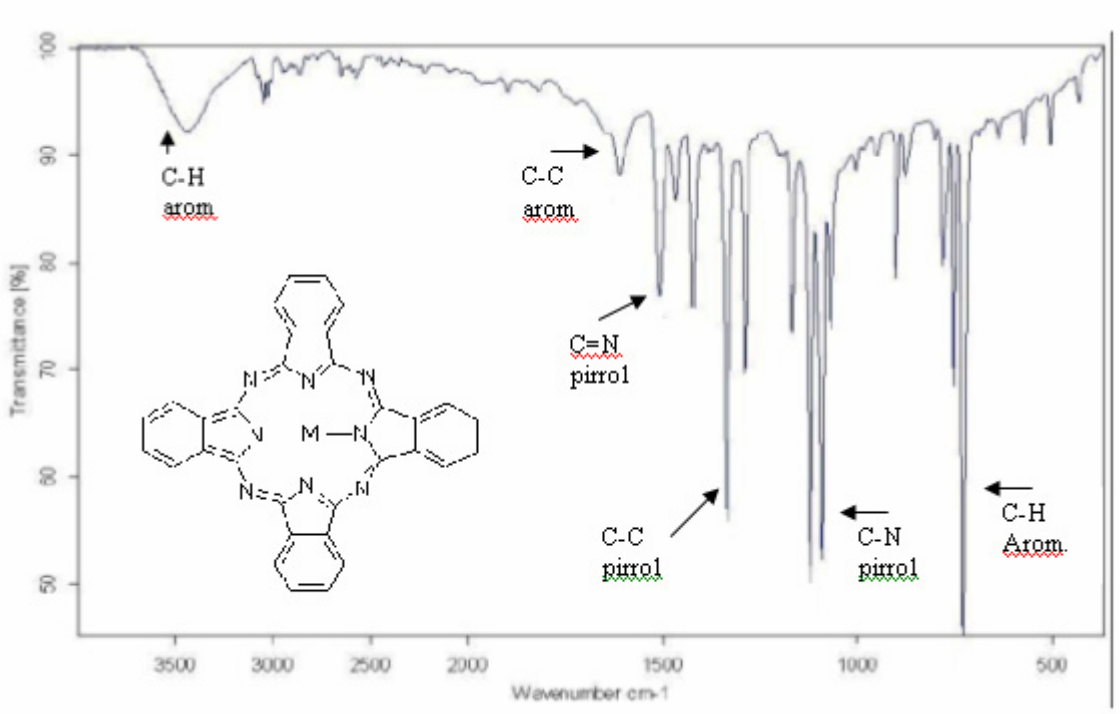


Figura 33. Espectro Infrarrojo de Estándar de Ftalocianina de Cobre.

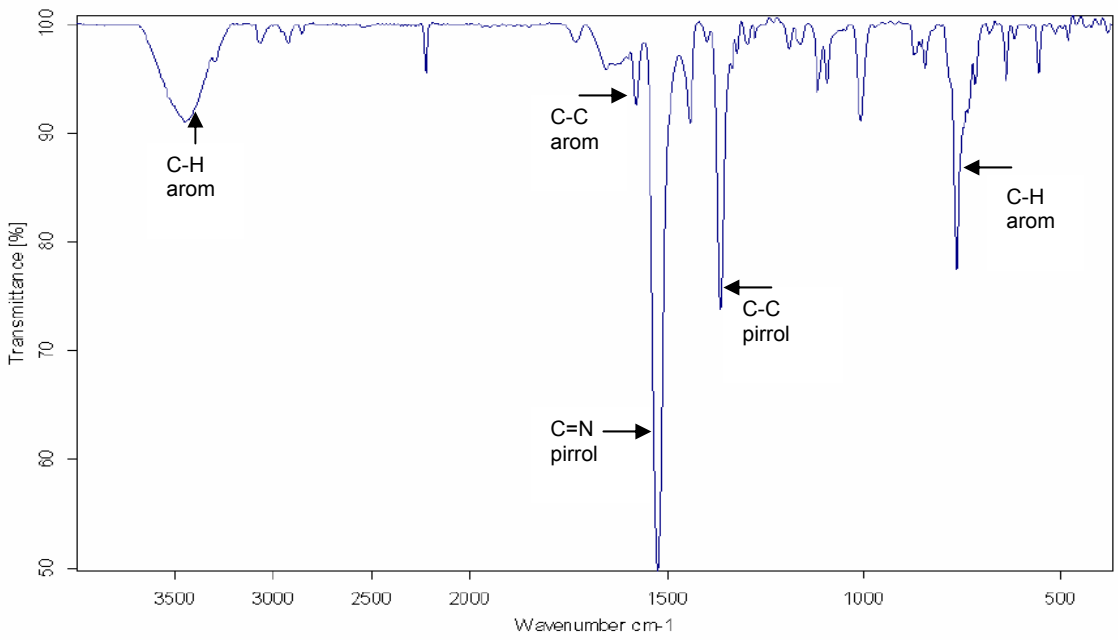


Figura 34. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Metanol a T = 0ºC

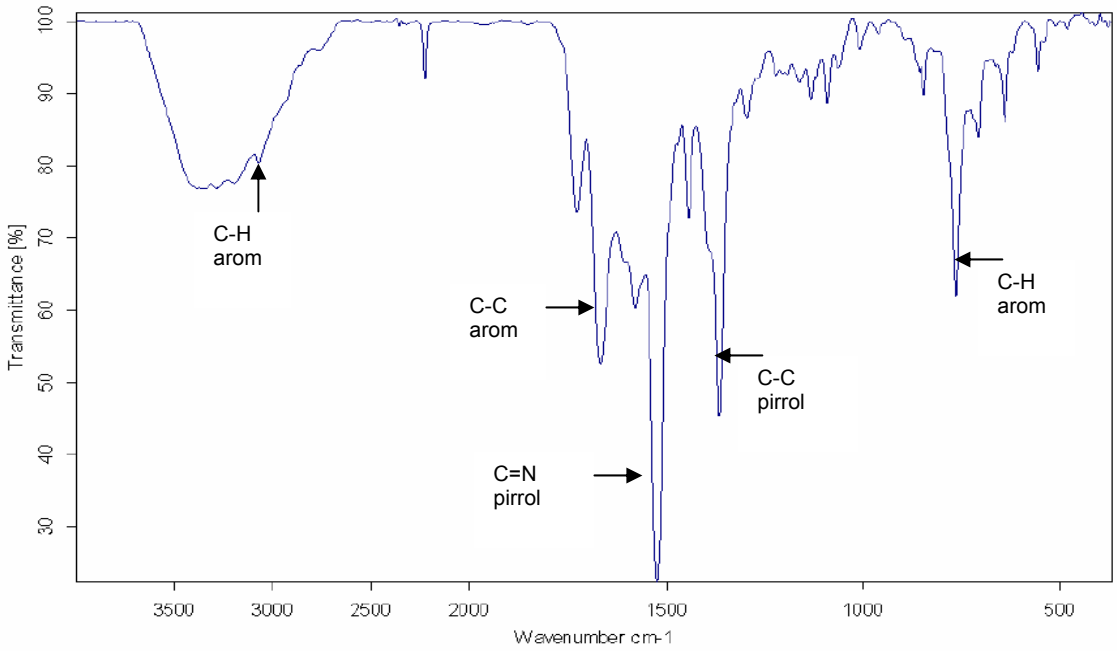


Figura 35. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Metanol a T = 10ºC

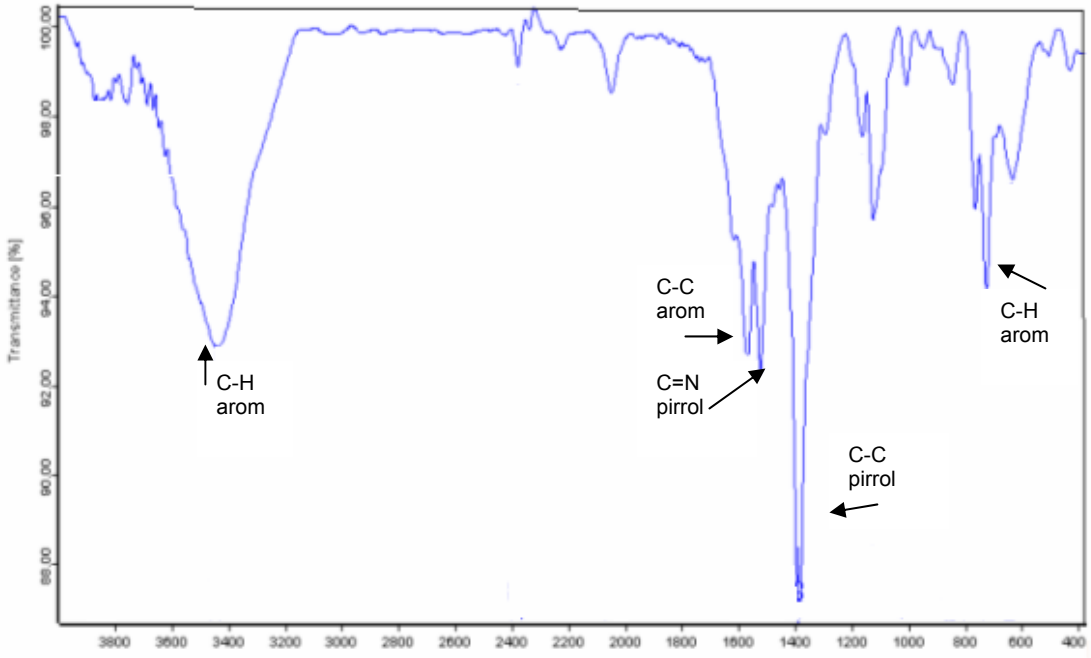


Figura 36. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Pentanol a T = 0ºC

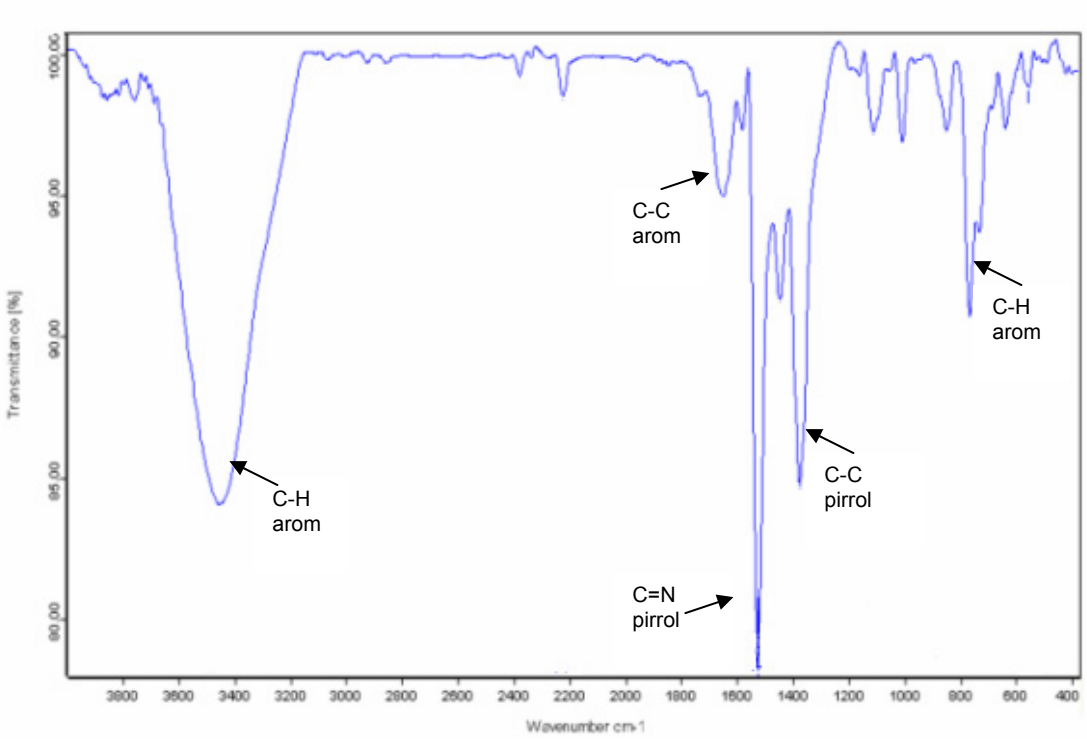


Figura 37. Espectro de CuPc en Al_2O_3 – Pentanol a T = 10ºC

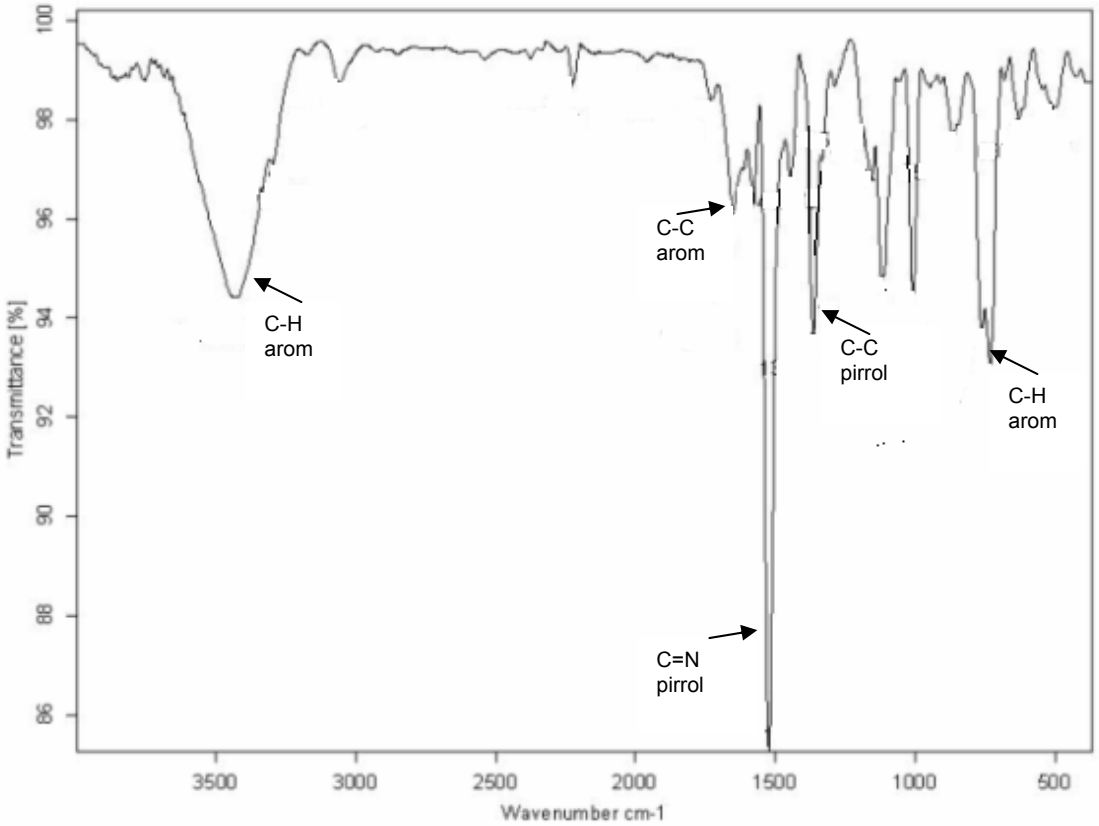


Figura 38. Espectro de CuPc en Grafito– Metanol a T = 0ºC

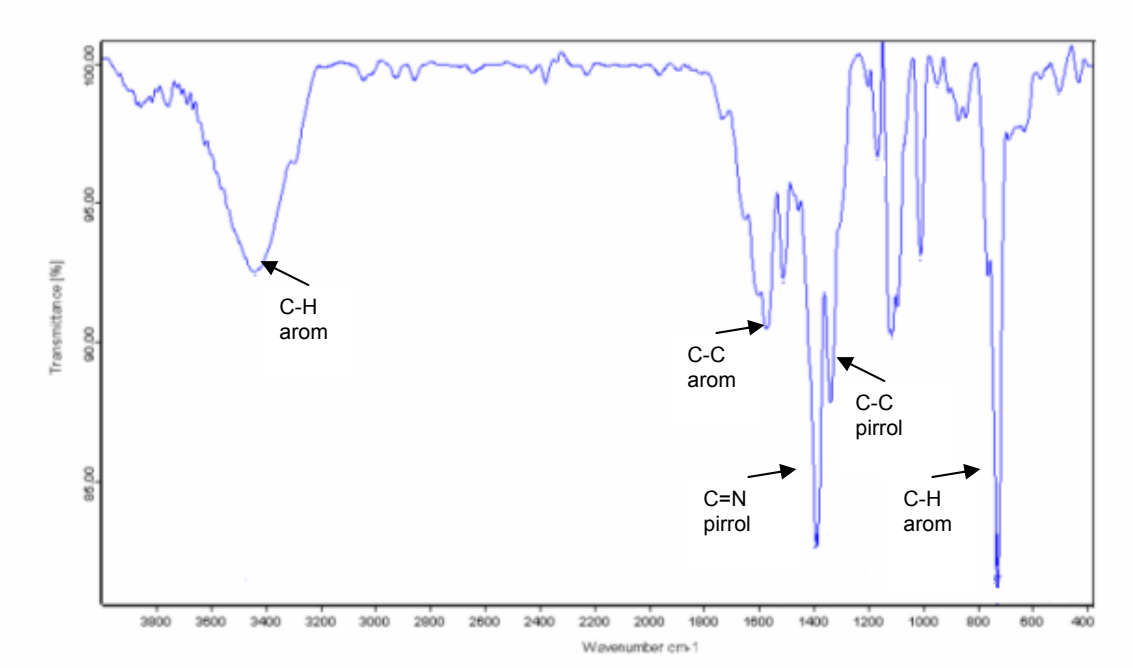


Figura 39. Espectro de CuPc en Grafito– Pentanol a T = 0ºC

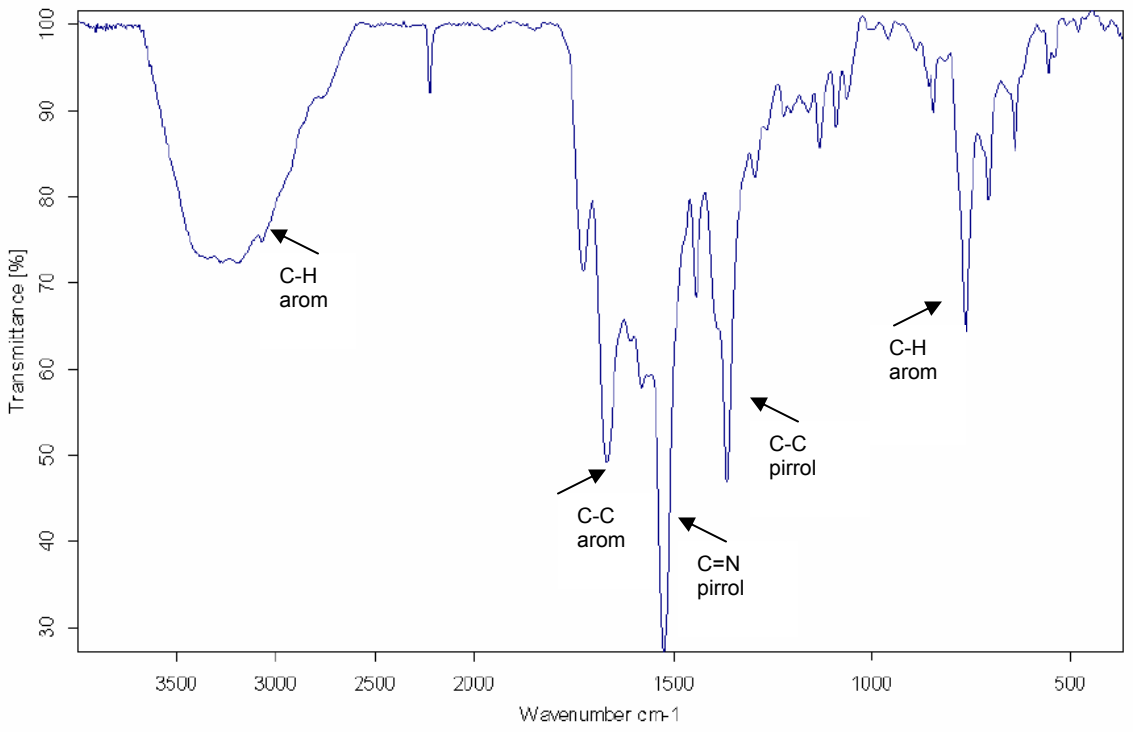


Figura 40. Espectro de CuPc en Grafito – Metanol a T = 10ºC

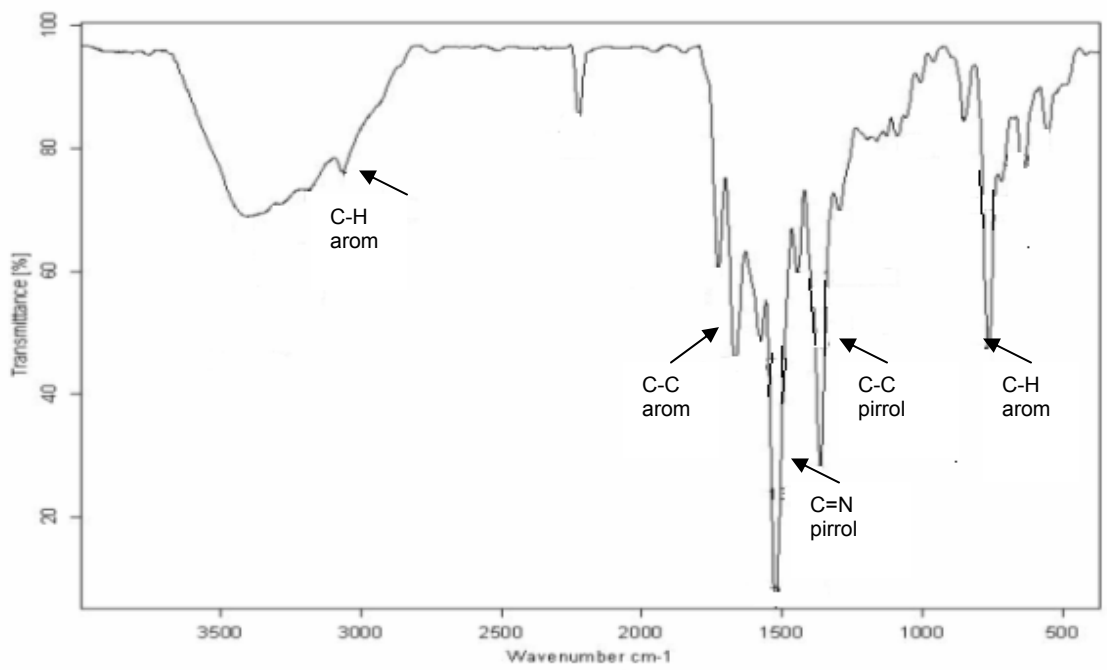


Figura 41. Espectro de CuPc en Grafito – Pentanol a T = 10ºC

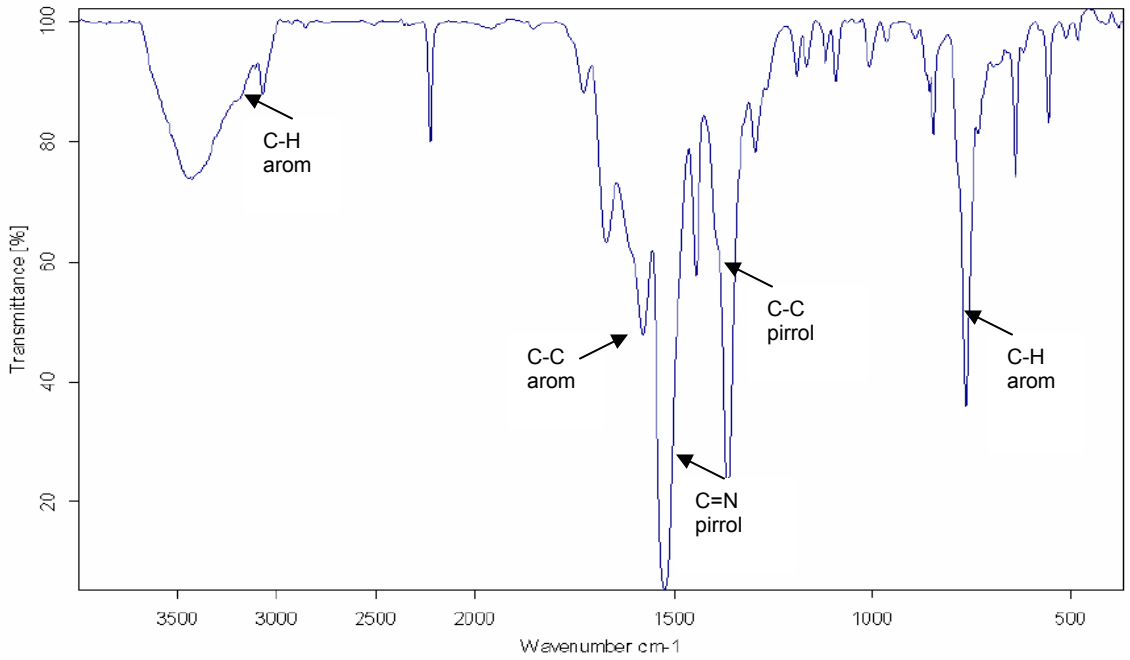


Figura 42. Espectro de NiPc en Grafito – Metanol a T = 0ºC

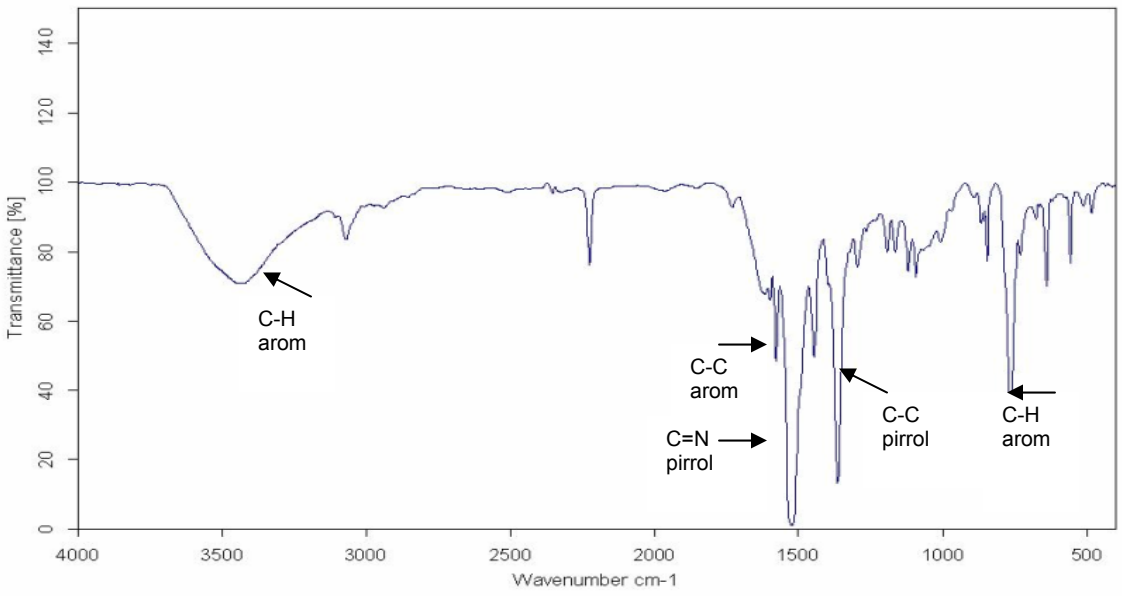


Figura 43. Espectro de NiPc en Grafito – Pentanol a T = 0ºC

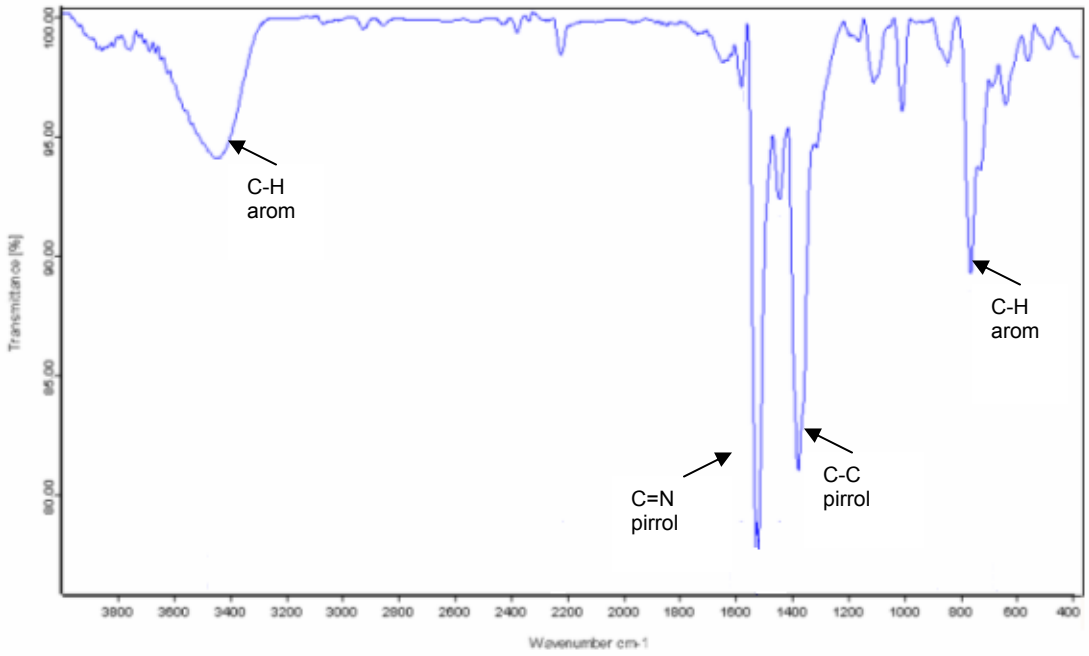


Figura 44. Espectro de NiPc en Grafito – Metanol a T = 10ºC

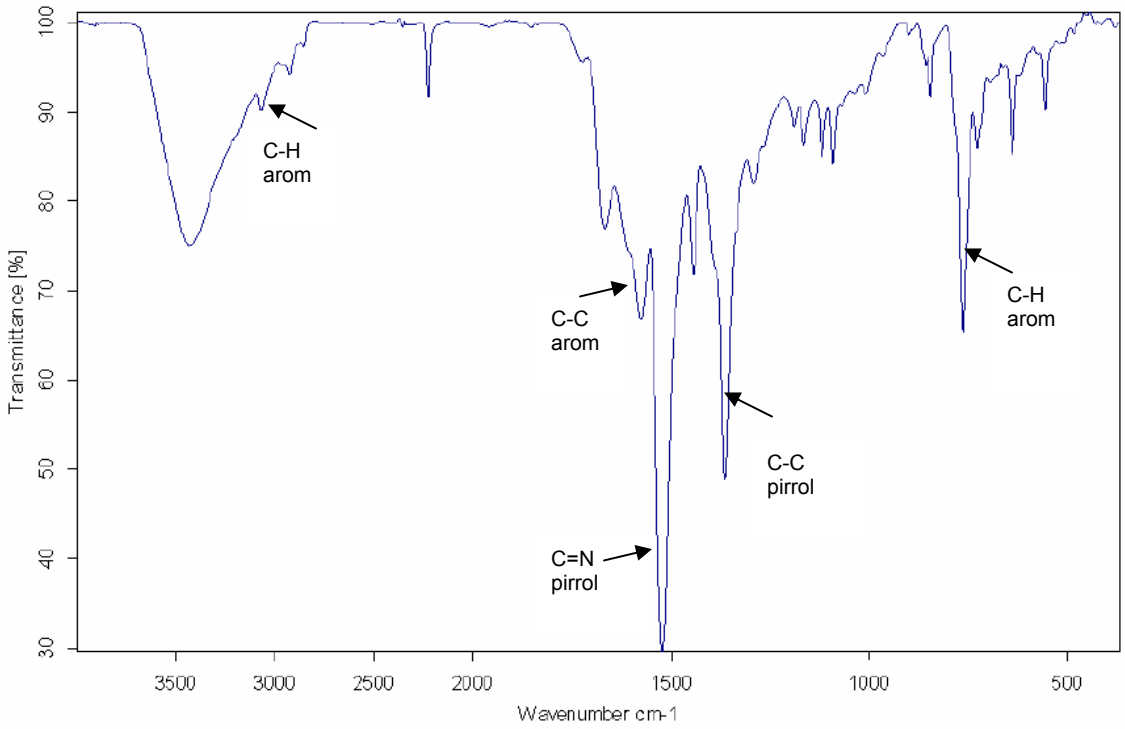


Figura 45. Espectro de NiPc en Grafito – Pentanol a T = 10ºC

3.5 Resultados de Análisis Elemental Orgánico

En la siguiente tabla se muestran los resultados que se realizaron para la ftalocianina de cobre y ftalocianina de níquel obtenidos experimentalmente.

TABLA 15

PORCENTAJES OBTENIDOS EN AEO PARA CuPc Y NiPc

Ftalocianina	**% teórico**	**% experimental**	**% teórico**	**% experimental**
CuPc	Cu = 11.04	10.25	C = 66.72	65.02
	N = 19.46	18.55	H = 2.78	2.05
NiPc	Ni = 10.29	9.55	C = 67.28	67.01
	N = 19.63	18.90	H = 2.80	2.41

3.6 Resultados de recuperación de solventes

En las siguientes figuras se muestran los gráficos para la recuperación de solventes, donde se empleó cobre y níquel soportado en grafito a las dos temperaturas.

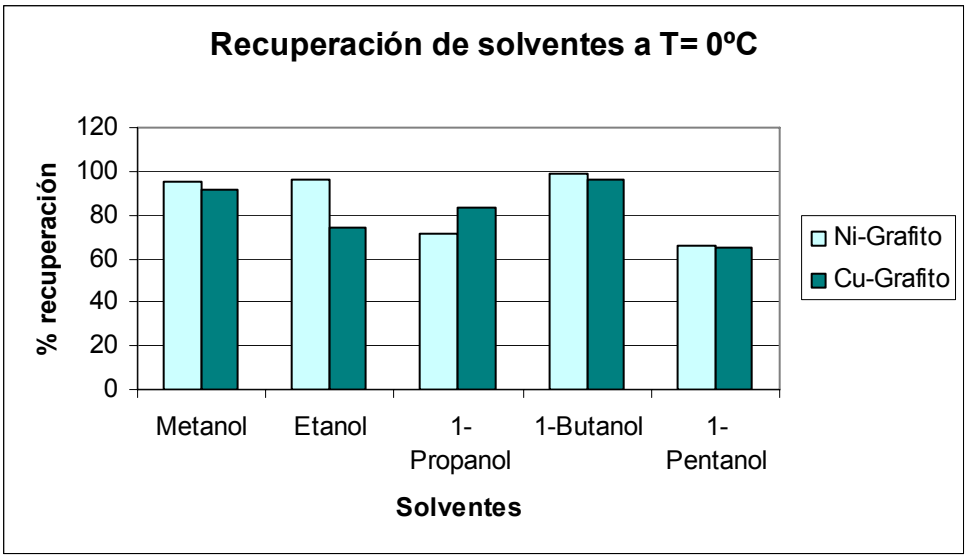


Figura 46. Recuperación de Solventes a 0ºC con Ni y Cu en Grafito.

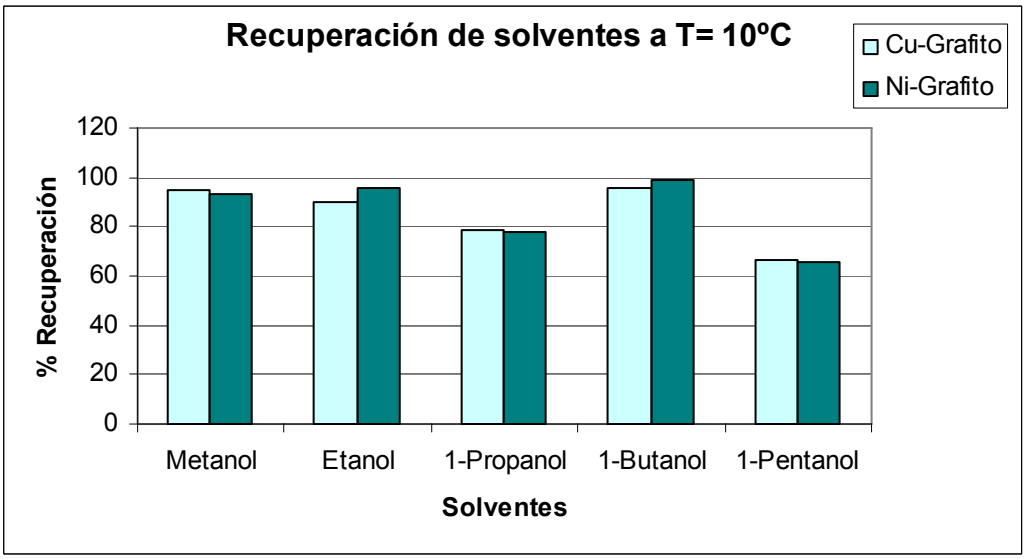


Figura 47. Recuperación de Solventes a 10ºC con Ni y Cu en Grafito

CAPITULO 4

DISCUSIONES DE RESULTADOS

4.1 Obtención del Metal Soportado

Para la síntesis del metal soportado, se parte de una sal metálica, la cual por medio del tratamiento con una base fuerte, se obtiene el óxido metálico.

Una vez que se obtiene el óxido metálico, se debe analizar por medio de Difracción de rayos X, el cual debe mostrar sólo la especie del óxido metálico, y aquí se observó que en los difractogramas aparecían especies del óxido metálico, pero también acompañados de otras especies como el hidróxido de sodio o especies de sales. Recordando las reacciones de partida:

$$CuSO_{4\,(ac)} + NaOH_{(ac)} \longrightarrow Cu(OH)_{2\,(s)} + Na_2SO_{4\,(ac)}$$

$$Cu(OH)_{2\,(s)} \xrightarrow{\triangle} CuO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

y

$$NiCl_{2\,(ac)} + 2NaOH_{(ac)} \longrightarrow Ni(OH)_{2\,(s)} + 2NaCl_{(ac)}$$

$$Ni(OH)_{2\,(s)} \xrightarrow{\triangle} NiO_{(s)} + H_2O_{(g)}$$

Algunos difractogramas, mostraban especies de sal como: Na_2SO_4, NaCl, o bases como $Ni(OH)_2$. Cuando estas especies aparecieron hubo que regresar a realizar el calentamiento para asegurar de que todo el hidróxido se convirtiera en óxido aumentando la temperatura de calentamiento, ya que de continuar con la síntesis del metal soportado, se podría tener otras reacciones laterales de estas especies con el soporte. Por esta razón se analizó continuamente por DRX hasta obtener solamente al óxido metálico.

Una vez determinada la especie del óxido metálico por DRX como se muestra en la Figura 25 y 28, se comenzó con la síntesis del metal soportado.

Como se muestra en la Figura 17, la síntesis se llevó a cabo mediante la reacción del óxido metálico a metal cerovalente, por medio de una reducción con hidrógeno (gas), el cual se obtiene a partir de la siguiente reacción:

$$Zn_{(s)} + H_2SO_{4\,(ac)} \longrightarrow ZnSO_{4\,(s)} + H_{2\,(g)}\uparrow$$

La reacción se realizó en un cilindro de vidrio que se mandó fabricar especialmente para trabajar a temperaturas superiores a los 500ºC. Este cilindro se colocó sobre una plancha de calentamiento y en uno de los extremos se conectó un termómetro para verificar la temperatura de reacción junto con una varilla de vidrio y se conectó con una manguera para liberar el vapor de agua que se formaba de la reacción.

Uno de los factores que influyó en los resultados, fue la selección del zinc metálico, que puede estar en forma de granalla o en polvo. Como es de esperar, con el zinc en polvo se obtienen mejores resultados, debido a que el tamaño de partícula es mucho menor y aumenta el área superficial, aumentando la producción del hidrógeno gas; por lo tanto con el zinc en polvo se generó mucho más rápido la corriente de hidrógeno.

Con esto se puede decir que para la obtención del metal soportado se analizaron los siguientes puntos:

1. Obtener el óxido metálico analizado por Difracción de rayos X
2. Fabricar un cilindro de vidrio que soportará altas temperaturas, para evitar pérdidas de tiempo con material común de vidrio.
3. Trabajar con Zinc en polvo, ya que esto influye fuertemente en la velocidad de la reacción.
4. Producir el hidrógeno gas, con todas las precauciones y verificar fugas antes de iniciar la reducción del óxido metálico.
5. Por último, mantener la temperatura constante a 350ºC, durante 3 horas, que es el tiempo de reacción.

Los análisis obtenidos por DRX para los metales soportados se llevaron a cabo bajo un arduo trabajo, ya que primero se obtuvo la caracterización del óxido metálico a través de una precipitación con una base fuerte.

4.2 Obtención de Ftalocianinas Metálicas

Las variables que se manejaron en este estudio, fueron la variación de la temperatura y el uso de metales soportados, así como también los solventes, ya que estos aumentan la concentración del nucleófilo.

Estudios anteriores muestran que el efecto de la temperatura para la formación de ftalocianinas es uno de los factores importantes para que se lleve a cabo la reacción, y por eso es que se muestran resultados a diferentes temperaturas. Ver TABLA 17 y 18.

Cabe mencionar que el tratamiento al que fueron llevadas cada una de las reacciones fue la de establecer una temperatura baja y que se mantuviera constante, para obtener ftalocianinatos de cobre y níquel a bajas temperaturas y con un solvente que no afectara al medio ambiente y que además se pueda recuperar y purificar fácilmente, para posiblemente atraer a la industria química a experimentar con estas condiciones para la producción de pigmentos.

Durante la síntesis de las ftalocianinas metálicas, se observaron los tubos de reacción cada 12 horas y a simple vista se podía ver en cuáles tubos se estaba formando un color azul y con que solventes se llevaba a cabo este cambio.

Los ftalocianinatos de cobre y níquel obtenidos, contienen trazas del soporte (alúmina y grafito), ya que estos son difíciles de separar del producto, pero por diferencia de densidades se trató de separarlos, (ver apéndice tabla 29-32) y después realizar la caracterización de los ftalocianinatos.

Es muy difícil determinar la cantidad de metal que queda en el soporte, ya que durante la síntesis hay pérdidas de producto que todavía no podemos comprobar en que paso se pierde, es por eso que lo determinamos por diferencia de densidades.

Por filtración se separó al solvente del producto primeramente ya que cada reacción se hizo por triplicado para cada solvente y cada soporte, posteriormente se realizó una destilación simple seguida de un análisis cromatográfico con el fin de confirmar el porcentaje de pureza del solvente recuperado.

4.3 Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo (en pastilla de KBr) de la ftalocianina de cobre contiene las siguientes bandas principales (cm^{-1}) entre otras: 3500 – 3380 (v.s., w), 2815 m, 2504m {ν(C-H)}; 2300-2280(s), 1607(s), 1524(m) {ν(C-C) de los anillos bencénicos}; 1448(m) {ν(C-C) de los anillos del pirrol}; 1385(v.s.), 1365(s) (núcleo-mesoátomos de N del anillo pirrol); 1320m), 1150(s) {γ(C-H)}.

En la Figura 32 se muestra en espectro del ftalonitrilo y se puede ver el pico para la banda característica del grupo ciano (CN), que aparece aprox. a 1480-1470 cm^{-1}, mientras que las bandas características de C = N – C de aromáticos aparece a 1580 cm^{-1} y la del grupo pirrol de C – C aparece a 1448-1365 cm^{-1}.

Como se puede observar en las TABLAS 19-24, se obtienen ftalocianinatos de cobre y níquel, con metanol y 1-pentanol, con los cuales se ve la formación de producto azul.

4.4 Selección de Solvente y Rendimiento

En las tablas se puede observar que al trabajar con los cinco alcoholes de bajo peso molecular, la formación de ftalocianinas de cobre y de níquel, sólo se da con el metanol y con el 1-pentanol, para los otros alcoholes no hay un cambio de color al término de la reacción que es de 72 horas, por lo tanto se van descartando y con los que si se observa cambio de color, se le da un seguimiento analítico por IR y por AEO para acercarnos a su fórmula molecular.

Los rendimientos que se obtuvieron con Metanol y 1-Pentanol son los siguientes:

	T = 0ºC	T = 10ºC
Metanol	Cu-Alúmina 17%	Cu-Alúmina 13%
Pentanol	Cu-Grafito 28%	Cu-Grafito 28%

Y los obtenidos con Ni-Grafito fueron los siguientes con los mismos solventes:

Metanol 35-40%

1-Pentanol 21-26%

Los rendimientos para las ftalocianinas de cobre, usando ambos soportes se ven ligeramente bajos cuando se trabaja a 10ºC, pero los rendimientos para las ftalocianinas de níquel usando grafito tienen un aumento ligero al aumentar la temperatura en el caso del sistema Ni-pentanol.

Parece ser que la estructura cristalina del níquel se favorece con la estructura cristalina del grafito, de modo que el níquel se acomoda en los huecos de las capas laminares de la estructura del grafito, favoreciendo a la formación de ftalocianinas de níquel.

Como se ve, la diferencia de 10ºC no contribuye a un aumento considerable de rendimientos, dejando sus valores más o menos similares. En caso de diferencias mayores en el intervalo de 0-40ºC [111] se observa un incremento considerable del rendimiento en todos los solventes utilizados aunque menores en comparación con el uso de metales activados sin ningún soporte.

Sin metales activados o soportados la formación de ftalocianinas tiene lugar a temperaturas mayores de 90-100ºC. Por lo tanto la aplicación de metales soportados permite bajar la temperatura de la síntesis aproximadamente en 80-100ºC.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el Análisis elemental orgánico, los productos obtenidos se acercan mucho a los porcentajes teóricos, de tal manera que la fórmula molecular para la CuPc es $C_{32}H_{16}N_8Cu$ y para la NiPc $C_{32}H_{16}N_8Ni$ se acerca mucho a la real obtenida en esta síntesis. (ver TABLA 15).

4.5 Recuperación y Purificación de Solventes

En la actualidad el aspecto de recuperar y purificar los solventes tiene un gran impacto ambiental, ya que el uso de solventes contribuye a la formación de grandes concentraciones de CO_2, necesitan mucha energía o procedimientos muy costosos para recuperarlos y más aún para purificarlos. Así se le ha dado un enfoque ambiental al trabajo de esta tesis, con el fin de ver qué especies son más fáciles de recuperar a pesar de que éstas no hayan contribuido a la formación de ftalocianinas metálicas.

Se destilaron todos los solventes empleados para la síntesis en donde se utilizó al grafito como soporte a las dos temperaturas establecidas, dando un total de 10 muestras a destilar:

TABLA 16

RELACIÓN DE MUESTRAS A ANALIZAR POR CROMATOGRAFÍA

Cu-Grafito	Ni-Grafito
5 muestras a T= 0ºC	5 muestras a T= 0ºC
5 muestras a T= 10ºC	5 muestras a T= 10ºC

Una vez destilada cada muestra se realizó un análisis cromatográfico en el equipo de gases con las siguientes características:

Columna: J&W Scientific, Cat. No. 1227032, 30M x 0.25MM, DB-WAX 0.25 MICRON , 20 a 250/260ºC. Rampa de calentamiento de la Columna: 50 - 120ºC, Detector: Conductividad Térmica (TCD), Gas Acarreador: Helio. Presión y Flujo del Gas Acarreador: 40 psi y 27 ml/min.

Cada análisis se realizó por triplicado para obtener el porcentaje de pureza para cada solvente como se muestra en las TABLAS 25-28. Ver Apéndice.

Los solventes con los que se trabajó a 10ºC con Cu-grafito nos dan porcentajes más altos que a 0ºC, entre los cuales el metanol y el 1-butanol obtienen porcentajes más altos de pureza, a pesar de que el 1-butanol no favorece para la formación de ftalocianinas metálicas.

El 1-pentanol que fue uno de los solventes con los que se obtuvieron las ftalocianinas metálicas de níquel y de cobre, es el que se obtuvo con un porcentaje de pureza más bajo que todos los demás solventes a las dos temperaturas.

Los solventes recuperados de la síntesis de ftalocianinas de níquel con grafito, muestran porcentajes más altos cuando se trabajó a 0ºC que a 10ºC. Se puede observar que el 1-butanol se obtiene en un 99% de pureza, seguido del etanol con un 96% y finalmente el metanol con un 95%.

A una temperatura de 0ºC hay un ligero descenso de los porcentajes de pureza, pero para ambas temperaturas, el 1-pentanol es el que obtiene el porcentaje de pureza más bajo como se mostró con el Cu-Grafito.

De los resultados obtenidos se realizó una comparación con otros dos métodos estudiados anteriormente para la síntesis de ftalocianinas metálicas.

En la TABLA 17 se muestran los rendimientos obtenidos por el método de electrosíntesis para la obtención de ftalocianinas ácidas (H_2Pc) y se estudió el efecto del solvente prótico empleando altas temperaturas [125].

TABLA 17

EFECTO DEL SOLVENTE PRÓTICO EN LA ELECTROSÍNTESIS DE H_2Pc A PARTIR DE FTALONITRILO

Experimento	*Sistema inicial*	Corriente mA	Voltaje Inicial, V	Tiempo h	Temp., ºC	Rend. %	Observaciones
1	*n*-BuOH TBA (0.1 g)	50	25	1.3	90	78	Después de la adición de SM un incremento de la temperatura es observado.
2	*n*-BuOH	0	0	1.3	90	43	Después de la adición de SM un incremento de la temperatura es observado.
3	*i*-BuOH TBA (0.1 g)	25	150	1	90	98	Uso simultáneo de tratamiento ultrasónico estabilizadores de voltaje.
4	*i*-BuOH	0	0	1	90	0	No se observó producto sin electrosíntesis.
5	*n*-$C_5H_{11}OH$ TBA (0.2 g)	25	150	1.3	95	93	Baja conductividad de la solución, así es necesario el uso de más TBA. No se observa reacción sin SM.
6	*n*-$C_5H_{11}OH$	0	0	1.3	95	65	No se observa reacción sin SM.

El otro método es en el que se emplean metales activados de Riecke, en donde se estudió el efecto del solvente y la relación molar. Los rendimientos obtenidos se muestran en la tabla 18, en un intervalo de temperaturas que va de los 20 – 50 ºC [111].

TABLA 18

RESULTADOS DE FTALOCIANINA DE COBRE
CON UNA RELACIÓN MOLAR DE 4:1

Sistema	Temp, ºC	Peso de metal	Peso de ftalonitrilo	% rendimiento
Cu-1-pentanol	20	0.80	0.34	12.06
Cu-1-hexanol	20	0.75	0.33	14.42
Cu-1-heptanol	20	0.75	0.33	14.52
Cu-1-octanol	20	0.75	0.34	12.43
Cu-1-pentanol	35	0.76	0.33	13.61
Cu-1-hexanol	35	0.76	0.32	15.49
Cu-1-heptanol	35	0.89	0.41	0
Cu-1-octanol	35	0.83	0.40	0
Cu-1-pentanol	50	0.78	0.31	16.35
Cu-1-hexanol	50	0.77	0.31	19.46
Cu-1-heptanol	50	0.76	0.39	0
Cu-1-octanol	50	0.75	0.28	27.61

Con los dos métodos se puede apreciar que a mayor temperatura mayor es el rendimiento que se obtiene del producto, sin embargo aquí se emplean solventes de muy alto peso molecular y altas temperaturas.

Con el Método de metales soportados obtuvimos muy buenos rendimientos trabajando con alcoholes de bajo peso molecular y estableciendo sólo la temperatura constante. Sin olvidar el tratamiento al que se sometieron los solventes para su recuperación y purificación ya que en los otros dos métodos estos se generan como un desecho o residuo.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los métodos que se realizaron en estudios anteriores han dado buenos resultados. Podemos concluir que el método que se empleó en esta tesis tiene sus ventajas si lo comparamos con los otros dos, es decir; con metales activados de Riecke y los obtenidos por electrosíntesis. Ver TABLA 17 y 18.

5.1 Ventajas del Método Empleando Metales Soportados

- El usar un soporte que resulte económico de conseguir y usarlo como materia prima para la obtención del metal soportado.
- Trabajar con solventes de bajo peso molecular, así como seleccionar el solvente adecuado para la síntesis de ftalocianinas y además que este pueda ser recuperado y re-usado con un alto porcentaje de pureza.
- Trabajar a bajas temperaturas y con esto evitar la producción de calor y/o energía emitida al ambiente, con el fin de reducir las emisiones atmosféricas.
- Y finalmente emplear al soporte (grafito ó alúmina) como adsorbente en el tratamiento de recuperación y purificación de solvente.

Se realizó la síntesis de metales como Cu y Ni soportados sobre Alúmina y Grafito. Los metales soportados han sido caracterizados por dos técnicas analíticas en donde se puede ver la formación de ftalocianinas a una temperatura de 0ºC y 10ºC con Ni y Cu en grafito.

5.2 Síntesis de Ftalocianinas de Cobre y Níquel

Se logró sintetizar con éxito el Cobre en Grafito y Alúmina y el Níquel en Grafito, además caracterizarlo por Difracción de Rayos X.

Los rendimientos de ftalocianinas de cobre en alúmina se ven incrementados ligeramente al aumentar la temperatura, de igual manera las ftalocianinas de níquel, a mayor temperatura, mayor rendimiento.

5.3 Elección del Solvente y Purificación del Producto

Se trabajó con cinco diferentes solventes próticos, pero con sólo dos fue posible sintetizar ftalocianinas metálicas, estos son el metanol y 1-Pentanol los cuales muestran los rendimientos más altos, cuando se utiliza Ni y Cu en grafito a T= 10ºC.

La purificación del producto obtenido se realizó en un equipo soxhlet para después continuar con la caracterización del producto. El rendimiento de las ftalocianinas se obtuvo por diferencia de densidades, ya que el soporte es difícil de separar de la ftalocianina.

5.4 Análisis Espectroscópicos

Los análisis espectroscópicos de infrarrojo y análisis orgánico elemental nos dan una valiosa información acerca de la fórmula molecular de las ftalocianinas sintetizadas, sin embargo los espectros de infrarrojo para todas las ftalocianinas son muy parecidos, es por eso que con esta técnica no podemos afirmar su fórmula molecular, por esta razón recurrimos al análisis elemental, con la cual obtuvimos resultados muy satisfactorios que se acercan a la fórmula molecular de las ftalocianinas de níquel y de cobre.

5.5 Purificación y Recuperación de Solventes

Los solventes que obtuvieron un mayor porcentaje de pureza fue el metanol y el 1-butanol, sin embargo el 1-butanol no favoreció para la formación de ftalocianinas metálicas. El metanol es el solvente más ligero, con el que se obtuvieron buenos rendimientos y el de mayor pureza. El solvente que obtuvo el porcentaje más bajo de pureza fue el 1-pentanol, sin embargo fue el que nos dio resultados satisfactorios en la síntesis de ftalocianina.

La recuperación y purificación de solventes de bajo peso molecular no originó ningún problema, ya que se logran recuperar y purificar hasta un 90% al metanol, etanol y 1-butanol. Las ftalocianinas metálicas pueden ser sintetizadas

a bajas temperaturas empleando como soporte el grafito y un solvente como el metanol sin causar un daño extremo al ambiente.

5.6 Recomendaciones

Para lograr mayores rendimientos tal vez sería conveniente aumentar la temperatura o aumentar la cantidad de CH_3ONa, para favorecer la reacción, pero estudios anteriores, han confirmado resultados muy similares a los obtenidos aquí. [124]

Es posible mejorar las tecnologías existentes empleando ultrasonido o metales activados de Riecke. Para estudios futuros se puede emplear a los soportes como adsorbentes en la recuperación y purificación de solventes, empleando al mismo tiempo la destilación.

La síntesis se llevó a cabo en un proceso ambiental, ya que los residuos generados son: el soporte y el solvente. El solvente puede servir como solvente de reuso y el soporte se lava con metanol y se seca para la retirar la ftalocianina formada, incluso puede ser estudiado para reusarlo en una nueva síntesis.

En la recuperación de solventes se pueden usar los soportes para tratar a los solventes, esto puede ser estudiado en un futuro, ya que hay referencias

acerca del uso de materiales como el grafito para el tratamiento de solventes con el fin de recuperarlos y purificarlos.

No cabe duda que el estudio de las ftalocianinas es tan extenso que se estudian muchos factores y parámetros con el fin de ser usadas y sintetizadas a nivel industrial sin olvidar la preocupación de reusar solventes durante el proceso.

REFERENCIAS

1. Kharisov, B.I. Editorial: Técnicas para la preparación de ftalocianinas. Ingenierías. VII(22), 1-3 **(2004).**

2. Kharisov, B.I. Editorial: Las ftalocianinas y la industria de pigmentos. Ingenierías. VI(20), 3-5 **(2003).**

3. Linstead, R.P. J. Chem. Soc. 1016 **(1934)**; Byrne,G.T.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R. J. Chem. Soc.1017 **(1934).**

4. Linstead, R.P.; Lowe, A.R. J. Chem. Soc. 1022 **(1934).**

5. Petit, M.A.; Plichon, V.; Belkacemi, H. New J. Chem. 13, 459 **(1989).**

6. Phthalocyanines. Properties and Applications. Leznoff, C.C., Lever, A B. P., Eds.; VCH Publ. Inc. New York. Vol. 1, 1990; Vol. 2, 1992; Vol. 3,1993; Vol. 4, **(1996).**

7. Dent, C.E.; Linstead, R.P. J. Chem. Soc. 1027 **(1934).**

8. Thomas, A.L. Phthalocyanines. Research and Application; Boca Raton. **(1990).**

9. Yang, C.H.; Lin, S.F.; Chen, H.L.; Chang, C.T. Inorg. Chem. 19, 3541 **(1980).**

10. Shaabani, A.; Bahadoran, F.; Safari, N. Indian J. Chem, A. 40(2), 195 **(2001).**

11. Horiguchi, S,; Abe, Y.; Hosoda, T. Jpn. Tokkyo Koho, 4 pp. CODEN:JAXXAD JP 45006708 19700307. **(1970).**

12. Tomoda, H.; Hibiya, E.; Nakamura, T.; Ito, H.; Saito, S. Chem. Lett. (9), 1003-1006 **(1976)**.

13. Leznoff, C. C.; D'Ascanio, A. M.; Yildiz, S. Zeki. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. 4(1), 103-111 **(2000).**

14. Borsenger, P.M.; Weiss, D.S. *Organic Photoreceptors for Imaging System*. Marcel Dekker, Inc. New York, (**1993**).

15. Law, K.Y. *Chem. Rev.* , 93, 449 (**1993**).

16. P. Gregory. *High-Technology Applications of Organic Colorants*, p. 759. Plenum Press, New York (**1991**).

17. Sorokin, P. P.; Luzzi, J. J.; Lankard, J. R.; Pettit, G. D. *IBM J. Res. Develop*. 8(2), 182 (**1964**).

18. Seldon, A. C.; *Brit. J. Appl. Phys.* 18(6), 743 (**1967**).

19. Nalwa, H. S.; Shirk, J. S. in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, Weinheim, vol. 4, ch. 3. (**1996**).

20. G. de la Torre, T. T.; Agulló-López, F. *Adv. Mater*., 9, 265-269 (**1997**).

21. G. de la Torre, T. T.; Vázquez, P.; Agulló-López, F. *J. Mater. Chem*., 8, 1641 (**1998**).

22. Nalwa, H. S.; Miyata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, (**1997**).

23. Casstevens, M.; Samok, M.; Pfleger, J.; Prasard, P.N. *Chem. Phys*., *92*, 2019 (**1990**).

24. Simon, J.; Bassoul, P.; Norvez, S. *New J. Chem.*, *13*, 13 (**1994**).

25. Díaz-García, M. A.; Ledoux, I.; Duro, J. A.; Torres, T.; Agulló- López, F.; Zyss, J. *J. Phys. Chem.*, *98*, 8761-8765 (**1994**).

26. Díaz, M. A.; Ledoux, I.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre, A.; Torres, T.; Agulló, F.; Zyss, J. *J. Phys. Chem*., *98*, 4495-4497 (**1994**).

27. Díaz, M. A.; Ledoux, I.; Fernández-Lázaro, F.; Sastre, A.; Torres, T.; Agulló, F.; Zyss, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Sec. B, Nonlinear Opt.)*, *10*, 101-108 (**1995**).

28. Díaz-García, M. A.; Cabrera, J. M.; Agulló-López, F.; Duro, J. A.; G. de la Torre, F. Fernández-Lázaro; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Torres, T. *Appl. Phys. Letters*, *69,* 295 (**1996**).

29. Nalwa, HS. *Appl. Organomet. Chem.*; 5: 349-377 (**1991**).

30. Nalwa, HS. *Adv. Mater.*; 5: 341-358 (**1993**).

31. Bredas, J. L.; Adant, C; Tackx, P; Persoons, A.; Pierce, B. M. *Chem. Rev.*; 94: 243-278 (**1994**).

32. Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D. Eds. In *ACS Symposium Series, 455*; American Chemical Society: Washington, DC, 750 pp (**1991**).

33. Van Der Pol, J. F.; Neeleman, E.; Zwikker, J. W.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W.; Aerts, J.; Visser, R.; Picken J. *J. Liq. Cryst.*, *6*, 577 (**1989**).

34. Simon, J.; Sirlin, C. *Pure Appl. Chem.*, *61*, 1625 (**1989**).

35. Bryant, G. C.; Cook, M. J.; Ryan, T. G.; Thorne, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 467-468 (**1995**).

36. Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P. *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, 5245-5246 (**1982**).

37. Duro, A. J.; de la Torre, G.; Barbera, J.; Serrano, J. L.; Torres, T. *Chem. Mater.*, *8*, 1061-1066 (**1996**).

38. Clarkson, G. J.; McKeown, N. B.; Treacher, K. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1817-1823 (**1995**).

39. McKeown, N. B. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, (**1998**).

40. Schultz, H.; Lehmann, H.; Rein, M.; Hanack, M. *Struct. Bonding*, 74, 41 (**1991**).

41. Moser, F. H.; Thomas, A. L. *The Phthalocyanines, Volume 1: Properties, CRC Press*, Boca Raton, Florida, (**1983**).

42. Moser, F. H.; Thomas, A. L. *The Phthalocyanines, Volume 2: Manufacture and Applications*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (**1983**).

43. Cook, M. J.; Daniel, M. F.; Harrison, K. J.; McKeown, N. B.; Thomson, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 1086 (**1987**).

44. Ohta, K.; Jacquemin, L.; Sirlin, C.; Bosio, L. ; Simon, J. *New J. Chem*.12,751 (**1988**).

45. Cammidge, A. N.; Cook, M. J.; Harrison, K. J.; McKeown, N. B. J*. Chem. Soc., Perkin Trans*. 1, 3053 (**1991**).

46. Emmelius, M.; Pawlowski, G.; Vollman, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*., 28, 1445 (**1989**).

47. McKeown, N. B. Out of the blue. *Chemistry y Industry*, (3), 92-98 (**1999**).

48. Lever, A. B. P. "The phthalocyanine- Molecules of enduring value; a two-dimensional análisis of redox potentials". *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7), 488-499 (**1999**).

49. Ao, R.; Kilmmert, L.; Haarer, D. *Adv. Mater.* 7, 495 (**1995**).

50. Temofonte,T. A.; Schoch, K.F. *J. Appl. Phys.*, *65*, 1350 (**1989**).

51. Sadaoka, Y.; Jones, T.A.; Göpel, W. *Sensors Actuators B. I*, 148 (**1990**).

52. Wright, J. D. *Prog. Surf. Sci.*, 31, 1 (**1989**).

53. Dogo, S.; Germain, J. P.; Maleysson, C.; Pauly, A. *Thin Solid Films*, 219, 251 (**1992**).

54. Collins, G. E.; Armstrong, N. R.; Pankow, J. W.; Oden, C.; Brina, R.; Arbour, C.; Dodelet, J.-P. *J. Vac. Sci. Technol. A*, *11*, 1383- 1391 (**1993**).

55. Lucyanets, E. A.; *Electronic Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds*, Tcherkassy, Moscow, (**1989**).

56. Wright, J. D. *Prog. Surf. Sci.*, 32, 1 (**1990**).

57. Snow, A. W.; Barger, W. R. *In Phthalocyanines–Properties and Applications* (C. C. Leznoff, A. B. P. Lever eds), p. 341. VCH Publishers, NY (**1989**).

58. Mukhopadhyay, S.; Hogart, C.A. *Adv. Mater.*, *6*, 162 (**1994**).

59. Souto, J.; De Aroca, R.; Saja, J. A. *J. Phys. Chem.* , *98*, 8998 (**1994**).

60. Simpson, T. R. E.; Russell, D. A. ; Cook, M. J.; Horn, A. B.; Thorpe, S. C. *Sensors & Actuators B*, *29*, 353 (**1995**).

61. Schöllhorn, B., Germain, J. P.; Pauly, A., Maleysson, C.; Blanc, J. P. *Thin Solid Films*, *326*, 245 (**1998**).

62. Calvin, M.; Cockbain, E. G.; Polanyi, M. *Trans. Far. Soc*. 32, 1436 (**1936**).

63. Moser, F. H.; Thomas, A. L. *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publishing Co., New York, (**1963**).

64. Manassen, S. *Catal. Rev*. 9(2223) (**1974**).

65. Steinbach, F.; Schmidt, H. H.; Zobel, M. *Catal. Proc. Int. Symp*., 417 (**1975**).

66. Brit. Pat. GB 849,998 (Sept. 28) (to Universal Oil Products) (**1960**).

67. Ger. Pat. 1,041,960 (Oct. 30) (to Ruhrchemie AG) (**1958**).

68. U.S. Pat. 3,256,324 (June 14), Landis, P. S.; Neiswender, D. D.; Offenhauer, R. D. (to Socony-Mobil Oil Co., Inc.) (**1966**).

69. Steinbach, F.; Schmidt, H. *J. Catal.* 29(3), 515 (**1973**).

70. Ichikawa, M.; Sudo, M.; Soma, M.; Onishi, T.; Tamaru, K. *J. Am. Chem. Soc.* 91(6), 1538 (**1969**).

71. Rao, G.; Rao, N. V. *Anal. Chem*. 190, 213 (**1962**); 196, 192 (**1963**).

72. Gowda, H. S.; Shakunthala, R. *Chem. Anal.* 55(1), 30, (**1966**).

73. Fr. Pat. M-2181 (Jan. 2), Barral, P. L. (**1964**).

74. Czech. Pat. 159,163 (July 15), Rambousek, V.; Krupa, D. (**1975**).

75. U.S. Pat. 3,724,469 (Apr. 3), Reynolds, J. W.; Sloan, C. H. (to Eastman Kodak Co.) (**1973**).

76. Von Braun, A.; Tcherniak, J. *Ber*., 40, 2709 (**1907**).

77. de Diesbach, H.; von der Weid, E. *Helv. Chim Acta*, 10, 886 (**1927**).

78. Dandridge, A. G.; Drescher, H. A.; Thomas, J. Brit. Pat. 322,169 (Nov. 18) (**1929**).

79. Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J. Chem. Soc*., 1033 (**1934**).

80. Krueger, P. C.; Kennedy, M. E. *J. Org. Chem.* 28**,** 3379 (**1963**).

81. Horn, D.; Honigmann, B. *XII. Fatipec Kongreßbuch,* Verlag Chemie, Weinheim, p. 181 (**1974**).

82. Dahlen, M. A. *Ind. Eng. Chem.* 31, 839 (**1939**).

83. Ledson, D. L.; Twigg, M. V. *Chem. Ind.* 3, 129 (**1975**).

84. Ledson, D. L.; Twigg, M. V. *Inorg. Chim. Acta* 13, No.1, 43 (**1975**).

85. Berezin, B. D. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.* 2 No. 10, 169 (**1959**).

86. Berezin, B. D. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol.* 6 (**1963**) no. 5, 841; 7 (**1964**) no. 1, 111.

87. Watt, G. W.; Dawes, J. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14, 32 (**1960**).

88. Petersen, C. J. *J. Org. Chem.* 22, 127 (**1957**).

89. Dent, C. E.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.*, 1027 (**1934**).

90. Lawton, E. A. *J. Phys. Chem.* 62, 384 (**1958**).

91. Taru, Y.; Takoaka, K. *Shikizai Kyokaishi* 55, No. 1, 2 (**1982**).

92. Radulescu, M.; Vîlceanu, R. *J. Therm. Analysis* 7, No. 1, 209 (**1975**).

93. Archor, B. N.; Fohlen, G. M.; Parker, J. A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) no. 4, 1025; 21, No. 11, 3063 (**1983**); 22, No. 2, 319 (**1984**).

94. Smith, F. M.; Easton, J. D. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 49, 614 (**1966**).

95. Hauser, P.; Herrmann, M.; Honigmann, B. *Farbe, Lack* **76**, 545 (**1970**); 77, 1097 (**1971**).

96. Suito, M.; Uyeda, N.; Ashida, M. *Senryo to Yakuhin* 12, No. 2, 41 (**1967**).

97. Tomita, M. *Senshoku Kogyo* 21, No. 12, 725 (**1973**).

98. Suito, E. *Kotai Butsuri* 1**,** No. 3, 151 (**1976**).

99. Suito, E. *J. Electronmicrosc.* 18, No. 4, 341 (**1969**).

100. Robertson, I. M. *J. Chem. Soc.*, 615, 1195 (**1935**).

101. Robertson, I. M.; Woodword, I. *J. Chem. Soc.*, 219; 1940, 36 (**1937**).

102. Linstead, R. P.; Robertson, I. M. *J. Chem. Soc.*, 1195; 1936, 1736 (**1936**).

103. Gieren, A.; Hoppe, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 413 (**1971**).

104. Brach, P. J.; Six, H. A. Xerox Corp., DE-AS 2,026,057, (**1970**).

105. Byrne, J. F.; Kurz, P. F. US 3,357,989, (**1967**); GB 1,169,901, (**1967**); DE 1,619,654, (**1967**).

106. Sharp, J. H.; Miller, R. L.; Lardon, M. A. DE-OS 1,944,021, (**1970**); GB 1,268,422, (**1972**); US 3,862,127, (**1972**); FR 2,016,641, (**1972**).

107. Moser, F. H.; Thomas, A. L.: *Phthalocyanine Compounds.* Reinhold Publ. Co., New York, Chapman and Hall, London (**1963**).

108. Moser, F. H.; Thomas, A. L.: *The Phthalocyanines,* vol. I and II, CRC Press, Boca Raton, Fla. 33431, (**1983**).

109. Silina, T.; Aristov, B. G. *Zh. Vses. Khim. Ova. im. D. I. Mendeleeva* 19, No. 1, 77 (**1974**).

110. Honigmann, B. *Farbe.; Lack* 70, 787 (**1964**).

111. Kharisov, B.I.; Méndez-Rojas, M.A. Russ.Chem. Rev. 70(10), 974-995 **(2001).**

112. Hu, A. Teh; Tseng, Tsai-Wie; Hwu, Herng-Dar; Liu, Lung-Chang; Lee, Chung-Chun; Lee, Ming- Chia; Chen, Jun-Rong. **(2002),**

113. Liu, Lung-Chang; Lee, Chung-Chun; Hu, Andrew Teh. J. Porphyrins and Phthalocyanines. 5(11), 806-807 **(2001).**

114. Kogan, E. G.; Ivanov, A. V.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. Mendeleev Communications. (2), 54-55 **(2002).**

115. a) Shaabani, A.; Bahadoran, F.; Bazgir, A.; Safari,N.. Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering. 18(2), 104-107 (1999); b) Shaabani, A.. J. Chem. Res. (10), 672-673 **(1998).**

116. Tolbin, A. Y.; Ivanov, A. V.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. Mendeleev Communications. (3), 96-97 **(2002).**

117. Jung, Ki Suck; Ro, Ji Young; Lee, Jong Young; Park, Seong Soo. J. Mater. Science Lett. 20(24), 2203-2205 **(2001).**

118. Park, S. S.; Jung, K. S.; Lee, J. Y.; Park, J. H.; Lee, G. D.; Suh, C. S. Kongop Hwahak. 12(7), 750-754 **(2001).**

119. Villemin, D.; Hammadi, M.; Hachemi, M.; Bar, N. Molecules [online Computer file]. 6(10), 831-844 **(2001).**

120. Exsted, B. J.; Urban, M. W. Adv. Chem. Series.236 (Structure-Property Relations in Polymers), 791-809 **(1993)**

121. Ilangovan, G.; Zweier, J. L.; Kuppusamy, P. J. Phys. Chem. B **(2000),**

122. Ilangovan, G.; Zweier, J. L.; Kuppusamy, P. J. Phys. Chem. B. 104, 4047 **(2000).**

123. Turek, P.; Andre, J. J.; Giraudeau, A.; Simon, J.Chem. Phys. Lett. 134(5), 471-476 **(1987).**

124. Petit, M. A.; Thami, T.; Sirlin, C.; Lelievre, D. New J. Chem. 15(1), 71-74 **(1991).**

125. Kharisov, B. I.; Blanco, L. M.; Torres-Martínez, L. M.; García-Luna, A. Ind. & Engin. Chem. Res. 38(8), 2880-2887 **(1999).**

126. Davies, D.A.; Schnik, C.; Silver, J.; Sosa-Sánchez, J.L.; Riby, P.G. J. Porphyrins & Phthalocyanines. 5(4), 376 **(2001).**

127. Furstner, A., Angew. Chem., 105, 171: (**1993).**

128. Furstner, A., Weidmann, H., Carbohydr. J Chem. 7, 773; (**1988**).

129. Furstner, A., Hofer, F., Weidmann, J. Catalysis. 118, 502, (**1989).**

130. Furstner, A., Seidel, Synthesis, 63; (**1995).**

131. Hubert, A., J. Chem. Soc., 2149. (**1967).**

132. Shabtai, J., Gil-Av, J. Org. Chem., 28, 2893; (**1963**).

133. Rienacker, R., Graefe, J., Angew. Chem.**,** 97, 348; (**1985).**

134. Ruckelshauβ, G., Kosswing. K., Chem. Zeitung., 101, 103 (**1977).**

135. Csuk, R., Glanzer, B.I., Furstner, A., Adv. Organomet. Chem.,28, 85. (**1988).**

136. Savoia, D., Trombini, C., Umani-Ronchi, Pure Appl. Chem., 57, 1887; (**1985).**

137. Setton R., Preparative Chemistry Using Supported Reagents, Academic Press, New York, , p. 255.; (**1987).**

138. Kagan, H. B., Pure Appl. Chem., 46,177.; (**1976).**

139. Originally reported in: a) Weintraub, E., U.S. Patent 922.645, Chem. Abstr. 1909,3,2040; b) Fredenhagen, K., Cadenbach, G., Allg. Z., Anorg. Chem. 158,249.;(**1926**).

140. Setton, R., Beguin, F., Piroelle, S.,Synth. Met., 4, 299.; (**1982**).

141. Bohm, H. P., Schlogl, R., Carbon, 25, 583.; (**1987).**

142. Weitz, I. S., Rabinovitz, M., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 117.; **(1993).**

143. Bergbreiter, D. E.., Killough, J. M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 913.;(**1976).**

144. Ebert, L. B., J. Mol. Catal., 15, 275.; (**1982).**

145. Schwindt. M. A., Lejon., T. Organometallics, , 9, 2814.; (**1990).**

146. Ungurenasu, C., Palie, M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 388.;(**1975).**

147. Brian S., Furniss, Antony J. Hannaford., Practical Organic Chemistry., 395.; (**1989).**

148. Csuk, R., Furstner, A., Weidmann, H., J. Chem. Soc. Chem. Commun.**,** 1802.; (**1986).**

APENDICE

TABLA 19

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Cu/Al_2O_3 A TEMPERATURA DE 273 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de CuPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.001	0.122	0.111	**9.8**	
	2	1.005	0.121	0.166	**14.7**	
	3	1.041	0.121	0.32	**27.3**	**9.02**
				x	**17.3**	
Etanol	1	1.002	0.124	No hubo		
	2	1.001	0.129	reacción		
	3	1.001	0.122			
1-Propanol	1	1.001	0.123	No hubo		
	2	1.002	0.126	reacción		
	3	1.018	0.122			
1-Butanol	1	1.013	0.125	No hubo		
	2	1.003	0.122	reacción		
	3	1.003	0.13			
1-Pentanol	1	1.007	0.125	0.221	**19.5**	
	2	1.005	0.129	0.253	**22.4**	
	3	1.008	0.123	0.401	**35.4**	**8.46**
				x	**25.7**	

x = es el promedio del rendimiento

TABLA 20

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Cu/Al_2O_3 A TEMPERATURA DE 283 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de CuPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.011	0.123	0.131	**11.5**	
	2	1.014	0.125	0.165	**14.4**	
	3	1.007	0.125	0.149	**13.1**	**1.45**
				x	**13.0**	
Etanol	1	1	0.13	No		
	2	1.04	0.126	Hubo		
	3	1.001	0.126	Reacción		
1-Propanol	1	1.053	0.123	No		
	2	1.015	0.123	Hubo		
	3	1.028	0.131	Reacción		
1-Butanol	1	1.0008	0.1322	No		
	2	1.0148	0.1456	Hubo		
	3	1.0025	0.1408	Reacción		
1-Pentanol	1	1.006	0.1303	0.134	**11.8**	
	2	1.0194	0.124	0.12	**10.4**	
	3	1.0266	0.124	0.126	**10.9**	**0.71**
				x	**11.0**	

x = es el promedio del rendimiento

TABLA 21

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Cu/GRAFITO A TEMPERATURA DE 273 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de CuPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.0012	0.1465	0.3718	**31.5**	
	2	1.0151	0.1292	0.3179	**27.4**	
	3	1.0108	0.1235	0.3185	**25.4**	**3.10**
				x	**28.1**	
Etanol	1	1.0082	0.127	No		
	2	1.0399	0.1264	Hubo		
	3	1.0232	0.1301	Reacción		
1-Propanol	1	1.0116	0.1256	No		
	2	1.2241	0.1421	Hubo		
	3	1.0008	0.1242	Reacción		
1-Butanol	1	1.0736	0.1251	No		
	2	1.0115	0.1251	Hubo		
	3	1.015	0.1266	Reacción		
1-Pentanol	1	1.0174	0.1355	0.4593	**40.0**	
	2	1.0121	0.1245	0.4517	**39.0**	
	3	1.0045	0.1222	0.3784	**31.6**	**4.58**
				x	**36.8**	

x = es el promedio del rendimiento

Nota: los gramos de CuPc se obtienen por diferencia de densidades como se muestra en el peso 5 de la TABLA 29.

TABLA 22

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Cu/GRAFITO A TEMPERATURA DE 283 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de CuPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.0108	0.1299	0.344	**30.4**	
	2	1.0148	0.1279	0.368	**32.6**	
	3	1.0014	0.1244	0.259	**22.2**	**5.48**
				x	**28.4**	
Etanol	1	1.0038	0.1318	No		
	2	1.0435	0.1255	Hubo		
	3	1.0181	0.1268	Reacción		
1-Propanol	1	1.0145	0.1252	No		
	2	1.0111	0.126	Hubo		
	3	1.0163	0.1312	Reacción		
1-Butanol	1	1.0073	0.1238	No		
	2	1.0518	0.1268	Hubo		
	3	1.0013	0.1275	Reacción		
1-Pentanol	1	1.0133	0.1248	0.286	**25.3**	
	2	1.0019	0.1304	0.161	**14.1**	
	3	1.001	0.125	0.098	**8.7**	**8.46**
					16.0	

x = es el promedio del rendimiento

Nota: los gramos de CuPc se obtienen por diferencia de densidades como se muestra en el peso 5 de la tabla 30.

TABLA 23

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Ni/GRAFITO A TEMPERATURA DE 273 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de NiPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.1242	0.1736	0.6492	**51.8**	
	2	1.0061	0.13	0.3772	**33.6**	
	3	1.0143	0.1303	0.405	**35.8**	**9.93**
				x	**40.4**	
Etanol	1	1.0513	0.1151	No		
	2	1.0233	0.1161	Hubo		
	3	1.045	0.1105	Reacción		
1-Propanol	1	1.0215	0.1184	No		
	2	1.0452	0.1148	Hubo		
	3	1.0727	0.1182	Reacción		
1-Butanol	1	1.0078	0.1153	No		
	2	1.0514	0.1134	Hubo		
	3	1.0403	0.141	Reacción		
1-Pentanol	1	1.0221	0.1177	0.235	**20.6**	
	2	1.0633	0.1246	0.263	**22.1**	
	3	1.0603	0.1178	0.267	**22.5**	**1.0**
				x	**21.8**	

x = es el promedio del rendimiento

Nota: los gramos de NiPc se obtienen por diferencia de densidades como se muestra en el peso 5 de la tabla 31.

TABLA 24

RESULTADOS DE SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS DE Ni/GRAFITO A TEMPERATURA DE 283 K

Solvente	No. de repetición	Gramos de Ftalonitrilo.	Gramos de Metal. Sop.	Gr. de NiPc	%Rend.	Desv. std
Metanol	1	1.0033	0.1184	0.3546	**31.7**	
	2	1.006	0.1212	0.3943	**35.1**	
	3	1.0012	0.1179	0.4114	**36.8**	**2.6**
				x	**34.5**	
Etanol	1	1.0037	0.112	No		
	2	1.0105	0.116	Hubo		
	3	1.014	0.1121	Reacción		
1-Propanol	1	1.0004	0.1121	No		
	2	1.0085	0.1137	Hubo		
	3	1.0098	0.1123	Reacción		
1-Butanol	1	1.0079	0.1221	No		
	2	1.0055	0.1151	Hubo		
	3	1.0033	0.1148	Reacción		
1-Pentanol	1	1.0216	0.1207	0.3446	**30.2**	
	2	1.0012	0.1178	0.2525	**22.6**	
	3	1.0348	0.1185	0.2931	**25.4**	**3.84**
				x	**26.1**	

x = es el promedio del rendimiento

Nota: los gramos de NiPc se obtienen por diferencia de densidades como se muestra en el peso 5 de la tabla 32.

TABLA 25

RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE Cu/GRAFITO A TEMPERATURA DE 273 K

Solvente	No. de repetición	Tiempo de retención (min.)	Área	Resultado (%)
Metanol	1	2,069	46221	92,1
	2	2,07	46767	91,8
	3	2,072	46891	91,6
Etanol	1	1,879	39340	78,6
	2	1,921	55029	72,8
	3	1,918	47332	71,4
1-Propanol	1	2,404	35596	83,2
	2	2,396	33917	83,6
	3	2,422	37190	83,4
1-Butanol	1	2,789	27212	96,6
	2	2,809	28417	96,6
	3	2,829	28087	96,2
1-Pentanol	1	3,486	12839	65,2
	2	3,47	13607	64,3
	3	3,476	13976	64,7

TABLA 26

RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE Cu/GRAFITO A TEMPERATURA DE 283 K

Solvente	No. de repetición	Tiempo de retención (min.)	Área	Resultado (%)
Metanol	1	1,909	38509	95,3
	2	1,926	46391	94,7
	3	1,907	34150	94,8
Etanol	1	2,013	38940	90,2
	2	2,023	41492	89,8
	3	2,026	41570	89,6
1-Propanol	1	2,503	33856	86,1
	2	2,2012	32451	86,2
	3	2,017	36125	86,4
1-Butanol	1	2,5165	29456	97,1
	2	2,4596	28451	97,8
	3	2,4351	29561	97,1
1-Pentanol	1	3,486	12839	65,2
	2	3,47	13607	64,3
	3	3,476	13976	64,7

TABLA 27

RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE Ni/GRAFITO A TEMPERATURA DE 273 K

Solvente	No. de repetición	Tiempo de retención (min.)	Área	Resultado (%)
Metanol	1	1,923	22899	95,3
	2	1,922	21393	95,4
	3	1,933	25343	95,2
Etanol	1	2,05	38670	96,2
	2	2,042	35051	96,2
	3	2,05	38228	96,2
1-Propanol	1	2,344	24699	70,1
	2	2,358	27176	71,5
	3	2,376	28107	72,1
1-Butanol	1	2,848	26034	99,0
	2	2,852	26290	99,1
	3	2,845	26260	99,0
1-Pentanol	1	3,562	15393	72,5
	2	3,356	15426	72,8
	3	3,358	15232	72,8

TABLA 28

RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE Ni/GRAFITO A TEMPERATURA DE 283 K

Solvente	No. de repetición	Tiempo de retención (min.)	Área	Resultado (%)
Metanol	1	2,376	25453	93,1
	2	2,388	23396	93,2
	3	2,401	24174	92,8
Etanol	1	2,056	32927	95,4
	2	2,066	32907	95,2
	3	2,066	33495	95,3
1-Propanol	1	2,358	27146	78,6
	2	2,374	31680	78,3
	3	2,365	25802	76,0
1-Butanol	1	2,876	26424	98,7
	2	2,874	26004	98,7
	3	2,862	25390	98,5
1-Pentanol	1	3,439	13693	66,2
	2	3,462	13436	65,6
	3	3,472	13134	66,1

En las tablas siguientes se presentan los resultados de los pesos en gramos de los reactivos que se utilizaron para realizar el posterior cálculo de rendimiento de cada muestra para la síntesis de ftalocianinas.

TABLA 29

PESOS EN GRAMOS PARA LAS FTALOCIANINAS DE COBRE (CuPc) A TEMPERATURA DE 0ºC CON GRAFITO

Muestra	Peso 1	Peso 2	Peso 3	Peso 4	Peso 5
Cu/G 1-1	0,1242	0,962	1,458	0,496	0,3718
Cu/G 1-2	0,1291	0,928	1,375	0,447	0,3179
Cu/G 1-3	0,1255	0,932	1,376	0,444	0,3185
Cu/G 2-1	0,1305	0,968	1,437	0,469	0,3385
Cu/G 2-2	0,1608	0,944	1,364	0,420	0,2592
Cu/G 2-3	0,1366	0,946	1,426	0,480	0,3434
Cu/G 3-1	0,1370	0,947	1,599	0,652	0,5150
Cu/G 3-2	0,1318	0,974	1,556	0,582	0,4502
Cu/G 3-3	0,1285	0,927	1,563	0,636	0,5075
Cu/G 4-1	0,1409	0,953	1,558	0,605	0,4641
Cu/G 4-2	0,1324	0,929	1,467	0,538	0,4056
Cu/G 4-3	0,1280	0,931	1,552	0,621	0,4930
Cu/G 5-1	0,1287	0,966	1,554	0,588	0,4593
Cu/G 5-2	0,1333	0,936	1,521	0,585	0,4517
Cu/G 5-2	0,1386	0,962	1,479	0,517	0,3784

Donde:

Peso 1 Gramos experimentales de Cu en grafito (el metal que se obtuvo de la reducción de óxido de cobre con el soporte).

Peso 2 Peso del papel filtro sin muestra.

Peso 3 Peso del papel filtro con muestra (grafito y CuPc)

Peso 4 Resta de P3-P2 (restamos el peso del filtro)

Peso 5 Resta de P4-P1, para obtener los gramos de producto solamente. (restamos el peso del metal soportado en grafito).

TABLA 30

PESOS EN GRAMOS PARA LAS FTALOCIANINAS DE COBRE (CuPc) A TEMPERATURA DE 10ºC CON GRAFITO

Muestra	Peso 1	Peso 2	Peso 3	Peso 4	Peso 5
Cu/G 1-1	0.147	0.946	1.437	0.491	0.344
Cu/G 1-2	0.123	0.938	1.429	0.491	0.368
Cu/G 1-3	0.144	0.931	1.334	0.403	0.259
Cu/G 2-1	0.120	0.930	1.472	0.542	0.422
Cu/G 2-2	0.126	0.936	1.259	0.323	0.197
Cu/G 2-3	0.122	0.944	1.300	0.356	0.234
Cu/G 3-1	0.126	0.910	1.423	0.513	0.387
Cu/G 3-2	0.122	0.937	1.380	0.443	0.321
Cu/G 3-3	0.122	0.879	1.207	0.328	0.206
Cu/G 4-1	0.122	0.939	1.379	0.440	0.318
Cu/G 4-2	0.122	0.851	1.151	0.300	0.178
Cu/G 4-3	0.124	0.864	1.116	0.252	0.128
Cu/G 5-1	0.139	0.894	1.319	0.425	0.286
Cu/G 5-2	0.124	0.869	1.154	0.285	0.161
Cu/G 5-2	0.129	0.885	1.112	0.227	0.098

TABLA 31

PESOS EN GRAMOS PARA LAS FTALOCIANINAS DE NÍQUEL (NiPc) A TEMPERATURA DE 0ºC CON GRAFITO

Muestra	Peso 1	Peso 2	Peso 3	Peso 4	Peso 5
Ni/G 1-1	0.1736	0.8492	1.672	0.8228	0.6492
Ni/G 1-2	0.1300	0.8388	1.346	0.5072	0.3772
Ni/G 1-3	0.1303	0.8737	1.409	0.5353	0.4050
Ni/G 2-1	0.1151	0.8459	1.279	0.4331	0.3180
Ni/G 2-2	0.1161	0.8330	1.249	0.4160	0.2999
Ni/G 2-3	0.1105	0.9172	1.549	0.6318	0.5213
Ni/G 3-1	0.1184	0.8307	1.335	0.5043	0.3859
Ni/G 3-2	0.1148	0.8678	1.378	0.5102	0.3954
Ni/G 3-3	0.1182	0.9167	1.534	0.6173	0.4991
Ni/G 4-1	0.1153	0.8305	1.275	0.4445	0.3292
Ni/G 4-2	0.1134	0.8389	1.381	0.5421	0.4287
Ni/G 4-3	0.1410	0.9078	1.463	0.5552	0.4142
Ni/G 5-1	0.1177	0.8453	1.198	0.3527	0.2350
Ni/G 5-2	0.1246	0.8684	1.256	0.3876	0.2630
Ni/G 5-2	0.1178	0.9102	1.295	0.3848	0.2670

Donde:

Peso 1 Gramos experimentales de Ni en grafito (el metal que se obtuvo de la reducción de óxido de cobre con el soporte).

Peso 2 Peso del papel filtro sin muestra.

Peso 3 Peso del papel filtro con muestra (grafito y NiPc)

Peso 4 Resta de P3-P2 (restamos el peso del filtro)

Peso 5 Resta de P4-P1, para obtener los gramos de producto solamente, (restamos el peso del metal soportado en grafito).

TABLA 32

PESOS EN GRAMOS PARA LAS FTALOCIANINAS DE NÍQUEL (NiPc) A TEMPERATURA DE 10ºC CON GRAFITO

Muestra	Peso 1	Peso 2	Peso 3	Peso 4	Peso 5
Ni/G 1-1	0.1184	0.8607	1.333	0.473	0.3546
Ni/G 1-2	0.1212	0.8395	1.355	0.515	0.3943
Ni/G 1-3	0.1179	0.8147	1.344	0.529	0.4114
Ni/G 2-1	0.1120	0.8599	1.326	0.466	0.3541
Ni/G 2-2	0.1160	0.8112	1.270	0.458	0.3428
Ni/G 2-3	0.1112	0.8443	1.242	0.397	0.2865
Ni/G 3-1	0.1121	0.8543	1.314	0.459	0.3476
Ni/G 3-2	0.1137	0.8691	1.306	0.436	0.3232
Ni/G 3-3	0.1123	0.8628	1.302	0.439	0.3269
Ni/G 4-1	0.1221	0.8342	1.203	0.368	0.2467
Ni/G 4-2	0.1151	0.8614	1.305	0.443	0.3285
Ni/G 4-3	0.1148	0.8394	1.284	0.444	0.3298
Ni/G 5-1	0.1207	0.8277	1.293	0.465	0.3446
Ni/G 5-2	0.1178	0.8607	1.231	0.370	0.2525
Ni/G 5-2	0.1185	0.8484	1.260	0.411	0.2931

RESUMEN

Laura Ivone Puente Luna **Fecha de Graduación: Diciembre 2007**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS A TEMPERATURAS BAJAS MEDIANTE EL USO DE METALES SOPORTADOS.

Número de páginas: 123 **Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Analítica Ambiental.**

Área de Estudio: Ciencias Químicas

Propósito y Método del Estudio: En esta investigación se trabajó con metales soportados con la finalidad de obtener ftalocianinas metálicas. Partiendo de una sal metálica que se convierte en óxido metálico seguido de una reducción con hidrógeno, se obtiene el metal en su estado elemental soportado sobre la superficie de grafito y/o alúmina, que son los soportes empleados.

Para la síntesis se empleó el metal soportado y el agente precursor ftalonitrilo en una relación molar de 4:1. La reacción se llevó a cabo en un baño de temperatura constante y se evaluó la capacidad de varios alcoholes alifáticos para obtener ftalocianinas de cobre y níquel. El producto se separa y se obtiene el rendimiento. La caracterización del producto se determinó por DRX y por IR.

Después de elegir el solvente, este se recupera y se purifica mediante una destilación simple y por cromatografía de gases.

Contribuciones y Conclusiones: En este estudio se demostró empleando metales soportados la síntesis de ftalocianinas metálicas con dos solventes dando los siguientes rendimientos: metanol 17% y 1-pentanol 11%. Dichos solventes son de muy bajo peso molecular y se evaporan fácilmente por lo tanto muy difícilmente se recuperan, pero al destilarlos y analizarlos por cromatografía de gases, se obtienen altos porcentajes de pureza. En futuros estudios estos solventes podrían ser reutilizados junto con los soportes, empleando bajas temperaturas y con esto disminuir la producción de calor, energía y emisiones atmosféricas que contribuyen al calentamiento global.

FIRMA DEL ASESOR: _____