

**Benemérita Universidad  
Autónoma de Puebla**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

***“Síntesis de complejos de ftalocianina asistida  
con microondas con un nuevo solvente más  
barato y amigable para el medio ambiente”***

**TESIS PROFESIONAL**

**Para obtener el Título de:**

***Ingeniero Químico***

**Presenta:**

***José Emigdio Reyes Ramírez***

**Asesor de Tesis:**

***Dr. José Luis Sosa Sánchez***

**Asesor interno:**

***Dr. Adan Luna Flores***

**Puebla, Pue. 2017**

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a las dos personas más importantes de mi vida:

**“Erika Ramírez Contreras & José Emigdio Reyes Correa”**

En cada página se encuentra plasmada la esencia de sus enseñanzas, pues desde pequeño me han mostrado que con amor, pasión y esfuerzo se logra hasta el mínimo de los deseos.

**“LOS AMO”**

## **AGRADECIMIENTOS**

Desarrollar este trabajo fue una gran experiencia y todo un reto, el apoyo brindado por los miembros del Laboratorio de Síntesis de Semiconductores Orgánicos fue una pieza clave que hizo posible su realización.

Le agradezco a Maritza, Karlita, Susy, Manuel y al Doctor Adan por todo el apoyo que me brindaron durante mi estancia en el laboratorio, pues además de la ayuda durante el proyecto, me brindaron su amistad y eso es lo más valioso que se puede conseguir.


Siempre le estaré agradecido a mis padres por su apoyo incondicional y a mis hermanos por estar siempre a mi lado.

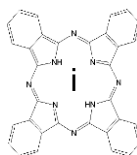
Una parte fundamental fue la ayuda del Doctor José Luis, siempre estuvo dispuesto a ayudarme y aclarar las dudas que surgieron durante el proyecto. Es una persona que sabe despertar el gusto por la ciencia a toda persona con quien platica.

 **ABREVIATURAS**

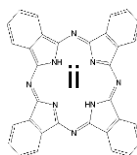
Pc	Ftalocianina
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina libre de metal
MPc	Metaloftalocianina
Fn	Ftalonitrilo
DMF	Dimetilformamida
EE	Espectro Electromagnético
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier)
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
FAB	Fast Atom Bombardment (Bombardeo con Atomos de alta velocidad)
TF	Terapia Fotodinámica






# ÍNDICE

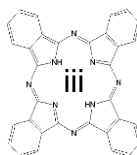
Introducción. ....	1
 <b>Capítulo 1: Antecedentes.</b> ....	3
1.1 Importancia tecnológica de las ftalocianinas. ....	3
1.1.1 Propiedades generales de las ftalocianinas. ....	5
1.1.2 Síntesis convencional de ftalocianinas. ....	6
1.2 Métodos de purificación. ....	8
1.2.1 Extracción Soxhlet. ....	8
1.2.2 Cromatografía en columna. ....	9
1.2.3 Precipitación en agua de una solución de ácido sulfúrico. ....	10
1.3 Aplicaciones. ....	11
1.4 Método alternativo para la síntesis de ftalocianinas. ....	12
1.4.1 Radiación de Microondas. ....	12
1.4.2 Características del calentamiento por microondas. ....	13
1.4.3 Síntesis de ftalocianinas asistida con microondas. ....	15
1.5 Tensoactivos. ....	16
1.5.1 Tipos de tensoactivos. ....	17



1.5.2	Tritón X-100 como solvente alternativo. . . . .	18
1.6	Química Verde. . . . .	20
1.7	Contribución a la Química Verde. . . . .	21
1.8	Métodos de caracterización para el análisis de ftalocianinas. . . . .	22
1.8.1	Espectroscopía ultravioleta-visible. . . . .	22
1.8.1.1	Transiciones electrónicas. . . . .	23
1.8.1.2	Ley de Lambert-Beer. . . . .	24
1.8.1.3	Espectro de absorción. . . . .	25
1.8.1.4	Espectroscopía ultravioleta-visible de las ftalocianinas. . . . .	26
1.8.2	Espectroscopía de Infrarrojo. . . . .	26
1.8.2.1	Modos de vibración. . . . .	27
1.8.2.2	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR). . .	28
1.8.2.3	Espectro de Infrarrojo. . . . .	29
1.8.2.4	Espectroscopía de Infrarrojo de las ftalocianinas. . . . .	30
1.8.3	Espectrometría de masas. . . . .	31
1.8.3.1	Métodos de ionización. . . . .	32
1.8.3.2	Método de ionización por Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB). . .	33
1.8.3.3	Espectro de masas. . . . .	34



 <b>Capítulo 2: Desarrollo Experimental.</b> . . . . .	<b>36</b>
2.1 Síntesis de FePc. . . . .	36
2.2 Síntesis de ZnPc. . . . .	39
2.3 Síntesis de CuPc. . . . .	39
2.4 Síntesis de NiPc. . . . .	40
2.5 Síntesis de CoPc. . . . .	40
2.6 Purificación de MPcs. . . . .	40
 <b>Capítulo 3: Resultados y discusión.</b> . . . . .	<b>43</b>
3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible. . . . .	43
3.2 Espectroscopía FT-IR. . . . .	45
3.3 Espectrometría de masas. . . . .	52
3.4 Comparación de resultados. . . . .	56
 <b>Conclusiones.</b> . . . . .	<b>57</b>
 <b>Apéndice.</b> . . . . .	<b>58</b>
 <b>Referencias.</b> . . . . .	<b>.61</b>



## **ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1	Costos de solventes usados en la síntesis de ftalocianinas. . . . .	19
Tabla 2	Relación entre la absorción de la luz y el color de un material. . . . .	22
Tabla 3	Selección de la sal metálica para sintetizar la FePc. . . . .	37
Tabla 4	Efecto de la variación de urea en la síntesis de la FePc. . . . .	38
Tabla 5	Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de la FePc. . . . .	38
Tabla 6	Efecto de la variación de urea en la síntesis de la ZnPc. . . . .	39
Tabla 7	Solventes empleados y duración del proceso de purificación. . . . .	42
Tabla 8	Ubicación de la banda Q y de la banda Soret de las MPcs. . . . .	44
Tabla 9	Frecuencias de absorción de las MPcs. . . . .	51
Tabla 10	Comparación de resultados de las MPcs sintetizadas. . . . .	56

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1	Transición electrónica HOMO-LUMO en moléculas de ftalocianina. . . .	5
Figura 2	Rutas de síntesis para la obtención de MPcs. . . . .	7
Figura 3	Sistema extractor Soxhlet. . . . .	9
Figura 4	Purificación por cromatografía en columna. . . . .	10

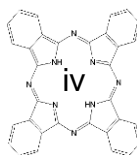


Figura 5	Estructura de un CD-R. ....	12
Figura 6	Espectro Electromagnético. ....	13
Figura 7	Partes de un horno de microondas. ....	14
Figura 8	Estructura de un tensoactivo. ....	16
Figura 9	Estructura química del Tritón X-100. ....	18
Figura 10	Objetivos de la Química Verde. ....	20
Figura 11	Transiciones electrónicas en espectroscopía UV-Visible. ....	24
Figura 12	Espectros UV-Vis de MPc y H <sub>2</sub> Pc. ....	26
Figura 13	Modos vibracionales de los compuestos. ....	28
Figura 14	Espectrómetro de masas. ....	32
Figura 15	Método de ionización FAB. ....	34
Figura 16	Espectro de masas. ....	35
Figura 17	Horno de microondas adaptado para síntesis. ....	37
Figura 18	Pruebas de solubilidad. ....	41
Figura 19	Purificación de MPcs mediante extracción Soxhlet. ....	42
Figura 20	Espectros UV-Vis de las MPcs empleando como solvente DMF. ....	43
Figura 21	Espectro ultravioleta-visible de la CuPc. ....	44
Figura 22	Espectro de Infrarrojo de la FePc. ....	46

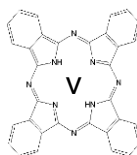
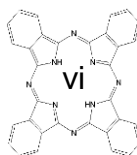


Figura 23	Espectro de Infrarrojo de la CoPc. ....	47
Figura 24	Espectro de Infrarrojo de la NiPc. ....	48
Figura 25	Espectro de Infrarrojo de la CuPc. ....	49
Figura 26	Espectro de Infrarrojo de la ZnPc. ....	50
Figura 27	Espectro de masas de la FePc. ....	53
Figura 28	Espectro de masas de la CoPc. ....	54
Figura 31	Espectro de masas de la ZnPc. ....	55



## INTRODUCCIÓN

En la actualidad vivimos en un mundo que enfrenta problemas serios y que se intensifican con el paso del tiempo. Uno de esos problemas es la contaminación ambiental, un fenómeno que se ha agravado debido a la intervención del hombre y cuyo foco se encuentra en las zonas urbanas e industriales de los países más desarrollados.

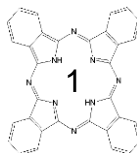
El sector industrial contribuye substancialmente a la contaminación y en particular las industrias químicas que sintetizan materiales agravan este problema mediante las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, el consumo excesivo de energía eléctrica y la liberación de desechos tóxicos a ríos y mares.

La síntesis consiste en la formación de moléculas mediante reacciones químicas<sup>[1]</sup> y en particular la síntesis de compuestos orgánicos se ha convertido en uno de los ámbitos más importantes en la industria química.

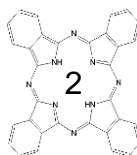
Entre un sinnúmero de compuestos orgánicos que se sintetizan cotidianamente en la industria, hay una familia que llama la atención por sus propiedades físicas y químicas, las ftalocianinas.

Las ftalocianinas son moléculas aromáticas de 18 electrones clasificadas como compuestos de coordinación descubiertos a comienzos del siglo XX y que fueron utilizados en un principio como pigmentos para tintas de impresión y en la industria textil.<sup>[2]</sup>

La síntesis convencional de ftalocianinas se lleva a cabo en el laboratorio utilizando solventes tóxicos como la quinoleína y el 1-cloronaftaleno<sup>[3]</sup>; además requiere de tiempos de reacción prolongados en parrilla eléctrica o en mantas de calentamiento. Debido a esto y a la gran demanda que tienen las ftalocianinas en el mercado, las empresas dedicadas a la producción de estos compuestos se han convertido en una de las principales fuentes de contaminación.



Por lo anterior es necesario emplear métodos nuevos para la síntesis de ftalocianinas que sean más amigables con el medio ambiente como lo plantea la Química Verde. Es por ello que en este trabajo se propone un método de síntesis alternativo empleando microondas como fuente de energía, obteniendo los compuestos en tiempos de reacción cortos y disminuyendo el consumo energético de manera considerable. Además, se utiliza Tritón X-100 (un tensoactivo del tipo no iónico) por primera vez como solvente para la síntesis de ftalocianinas el cual, debido a sus características de ser biodegradable y soluble en agua, podría ser un buen sustituto a los solventes convencionales. De esta manera se pueden obtener ftalocianinas con una reducción significativa al impacto ambiental comparado con el método convencional.



# **CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES**

## **1.1 Importancia tecnológica de las ftalocianinas**

El compuesto que actualmente se conoce como ftalocianina (Pc), fue descubierto por primera vez como un compuesto altamente coloreado obtenido inesperadamente como subproducto en las reacciones de conversión de algunos derivados o-1,2-benceno no sustituidos.

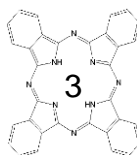
En 1907, Braun y Tscherniac fueron los primeros químicos en observar accidentalmente la formación de un sólido oscuro e insoluble durante la preparación de o-cianobenzamida partiendo de ftalimida y ácido acético (ftalocianina libre de metal).<sup>[4]</sup>

En 1927, De Diesbach y von del Weid, durante la reacción entre o-dibromobenceno con cianuro de cobre a reflujo en piridina, obtuvieron un material excepcionalmente estable y de color azul. Dichos investigadores resolvieron la fórmula molecular del compuesto mediante análisis elemental y observaron una remarcada estabilidad frente a los álcalis, ácidos concentrados y al calor, pero no fueron capaces de proponer una estructura.<sup>[3]</sup>

Durante el año 1928, en Scottish Dyes Ltd (Grangemouth) se observó una impureza azul durante la preparación de ftalimida a partir de anhídrido ftálico y amoniaco. La impureza era ftalocianina de hierro.<sup>[5]</sup>

En 1934 el Profesor Reginald P. Linstead del Imperial College London, empleando solamente métodos químicos, determinó la estructura correcta de la molécula de ftalocianina libre de metal ( $H_2Pc$ ); además, demostró que la macromolécula es simétrica y está compuesta por cuatro unidades isoindol con una cavidad central lo suficientemente grande para albergar diferentes iones metálicos.<sup>[6]</sup>

Los estudios de rayos x realizados por el Profesor J. Montheath Robertson y colaboradores de 1933 a 1940 sobre la ftalocianina y sus derivados metálicos (NiPc,



CuPc y PtPc) demostraron que estos compuestos forman cristales monoclinicos. La molécula entera se encuentra en un plano, con la posible excepción de los dos átomos de hidrógeno centrales en la ftalocianina libre de metal. [5]

Durante los primeros treinta años después de su descubrimiento, las ftalocianinas fueron ampliamente utilizadas como pigmentos azules y verdes resistentes a la luz y como colorantes en las industrias papelera y textil, debido a sus altas estabilidades térmica, química y fotoquímica.[7]

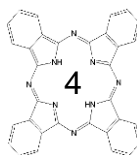
En el periodo de 1930 a 1960 se dio a conocer el uso de ftalocianinas como colorantes para pinturas, plásticos y tintas de impresión, así como su uso en tintas de bolígrafo, impresiones fotográficas a color e incluso como colorantes de alimentos.[5]

Algunos tipos de ftalocianina son empleados como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (TF) para el tratamiento del cáncer<sup>[8]</sup> porque muestran una fuerte absorción de la radiación electromagnética entre 600 y 800 nm, por lo cual tienen mayor penetración en los tejidos y fotosensibilización satisfactoria del oxígeno triplete.<sup>[9]</sup>

Desde su descubrimiento accidental hace más de cien años<sup>[10]</sup>, las ftalocianinas y sus derivados han sido uno de los compuestos orgánicos funcionales más estudiados.<sup>[11]</sup>

En el año de 1997 se creó el Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, donde se han publicado cientos de artículos relacionados con las ftalocianinas y que han impactado en diferentes áreas de la ciencia debido a sus buenas propiedades físicas, químicas, catalíticas, ópticas y electrónicas.

En la actualidad se siguen investigando nuevos métodos de síntesis y nuevas aplicaciones de las ftalocianinas debido a las propiedades generales que tienen estos compuestos.





La banda Q de las MPcs puede desplazarse por efectos batocrómicos mediante la extensión del sistema conjugado de electrones  $\pi$  como en las naftalocianinas y antracianinas.<sup>[12]</sup>

La presencia de los electrones  $\pi$  conjugados es de fundamental importancia en los polímeros conductores.<sup>[13]</sup> Debido a esto las MPcs son consideradas materiales semiconductores orgánicos con una estabilidad química alta y con propiedades electrónicas sobresalientes.<sup>[14–16]</sup>

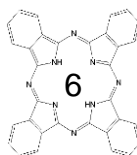
La unión del átomo metálico central y la aromaticidad de las estructuras heterocíclicas de nitrógeno y benceno circundantes que forman la molécula pueden explicar la estabilidad de las ftalocianinas. Son estables a ácidos, álcalis, humedad, calor y disolventes de todo tipo. Generalmente las ftalocianinas son estables, pero se descomponen por pirólisis a una temperatura mayor de 500°C.

Las ftalocianinas son solubles en ácido sulfúrico concentrado y precipitan en medio acuoso. Además son muy poco solubles en solventes orgánicos y su solubilidad en agua es nula a excepción de aquellas que están derivatizadas con grupos funcionales muy polares.<sup>[5]</sup>

Debido a las propiedades que tienen las ftalocianinas, pueden ser utilizadas en fotocatalisis, la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante, el diseño de dispositivos opto-electrónicos y en la terapia fotodinámica contra el cáncer. Esto hace de las ftalocianinas un material con una gran importancia tecnológica y que tiene impacto en diversas áreas de la investigación.

### 1.1.2 Síntesis convencional de ftalocianinas

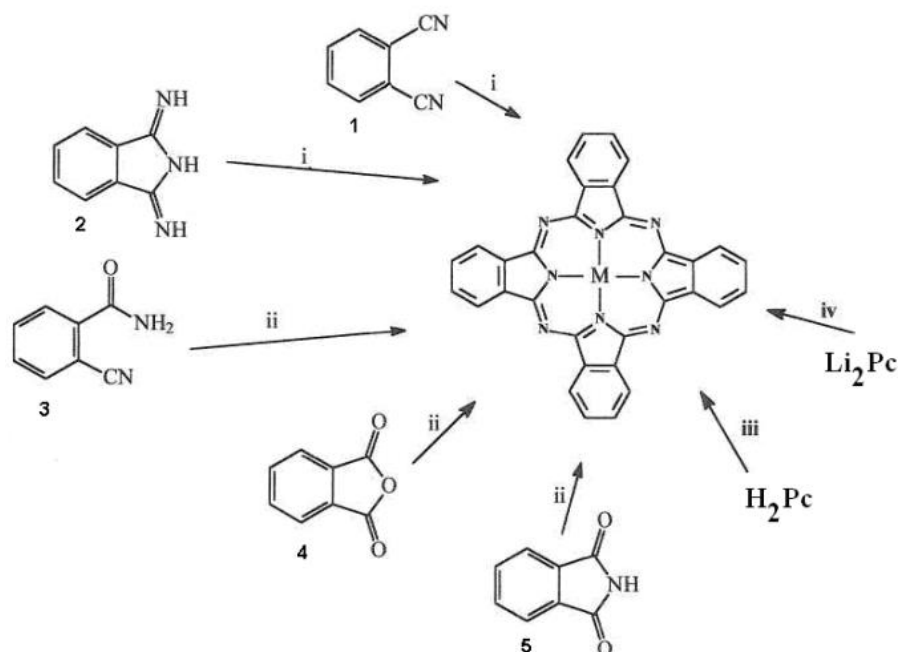
Las MPcs pueden prepararse a partir de varios derivados de benceno tales como: ftalonitrilo, ftalimida, anhídrido ftálico y 1,3-diiminoisoindolina.



El primer método implica la reacción de ciclometamerización de ftalonitrilo (**1**) en presencia de cualquier átomo metálico. Se hacen reaccionar cuatro moles de ftalonitrilo con un mol de sal metálica en presencia de quinoleína. La mayoría de MPcs se preparan directamente a partir de este precursor o de 1,3-diiminoisoindolina (**2**) usando el ion metálico para la ciclometamerización. También se emplean como precursores o-cianobenzamida (**3**), anhídrido ftálico (**4**) o ftalimida (**5**) en presencia de una sal metálica y una fuente de nitrógeno (urea).

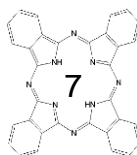
También se pueden obtener MPcs a partir de la ftalocianina libre de metal -H<sub>2</sub>Pc-. Debido a que la solubilidad de esta última en la mayoría de los solventes orgánicos es baja, se tiene que utilizar un solvente aromático con un punto de ebullición alto, como el 1-cloronaftaleno o la quinoleína, para asegurar la metalización completa.

Las MPcs también pueden obtenerse a partir del precursor Li<sub>2</sub>Pc, empleando como solvente etanol o acetona.<sup>[17]</sup>



**Figura 2. Rutas de síntesis para la obtención de MPc**

- i: calentamiento de la sal metálica en un solvente con punto de ebullición alto
- ii: calentamiento de la sal metálica y urea en un solvente con punto de ebullición alto
- iii: calentamiento en solvente aromático seguido por hidrólisis acuosa
- iv: calentamiento de la sal metálica con Li<sub>2</sub>Pc en etanol



En la síntesis convencional de MPcs se utilizan solventes tóxicos como el etilenglicol, la quinoleína y el cloronaftaleno<sup>[3]</sup>, además se requiere de tiempos de reacción prolongados en parrilla eléctrica, como ya fue mencionado previamente, contribuyendo considerablemente a la contaminación ambiental.

El método de síntesis convencional no solo impacta en el aspecto ambiental, también lo hace en el económico ya que los solventes empleados son costosos y el consumo de energía eléctrica es alto, haciendo que el costo total del proceso sea elevado. Es por ello que se están investigando métodos de síntesis alternativos que sean más económicos y que contribuyan al cuidado del medio ambiente.

## 1.2 Métodos de purificación

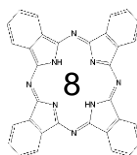
### 1.2.1 Extracción Soxhlet

Este método se utiliza si las MPcs tienen muy baja solubilidad en solventes orgánicos calientes.

El equipo consta de un matraz de bola que contiene el solvente para purificar la MPc, la cámara de extracción, un refrigerante que se coloca en la parte superior por donde fluye agua fría y una manta de calentamiento, la cual proporcionará la energía para llevar a cabo el proceso.

El procedimiento para llevar a cabo la purificación se describe a continuación:

El compuesto de MPc se coloca dentro de un dedal de celulosa el cual debe estar bien sellado para evitar que se pierda el producto durante el proceso, luego se introduce en la cámara de vidrio y se enciende la manta de calentamiento. El solvente se evapora cuando alcanza su punto de ebullición y luego es condensado en la superficie debido al intercambio de calor con el refrigerante. El líquido empieza a caer sobre la cámara de extracción, retirando las impurezas solubles de la MPc y cuando el volumen alcanza un nivel determinado comienza el efecto sifónico, donde



el fluido sale de la cámara por la parte inferior y regresa al matraz de bola para continuar con el proceso. El tratamiento termina cuando el fluido dentro de la cámara no presenta coloración, pues ha retirado las impurezas que tenía la MPc.

Este método se puede utilizar más de una vez empleando diferentes solventes orgánicos con el fin de retirar la mayor cantidad de impurezas solubles del compuesto, haciéndolo una buena opción para las ftalocianinas que tienen un grado de solubilidad bajo.

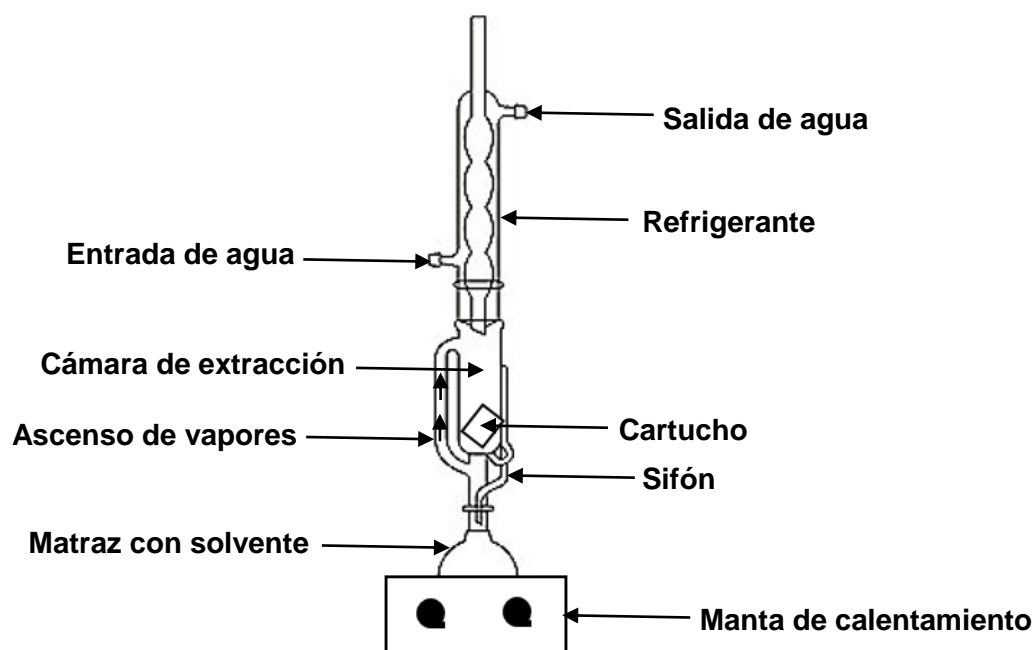
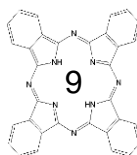


Figura 3. Sistema extractor Soxhlet

### 1.2.2 Cromatografía en columna

Este método se utiliza para purificar las MPcs que tienen un grado de solubilidad alto en solventes orgánicos.

Para seleccionar el solvente adecuado y llevar a cabo la purificación, se realiza un experimento preliminar de cromatografía en capa fina. El mejor solvente será aquél que logre un mayor desplazamiento de la muestra.



A continuación se describe el proceso para llevar a cabo la purificación:

Para empacar la columna cromatográfica se prepara una mezcla empleando sílica gel o alúmina (fase estacionaria) y el solvente (o mezcla de solventes) elegido previamente (fase móvil), y se agrega a la columna. Después se prepara una solución con la MPc y el solvente; esta solución se vierte lentamente por la parte superior de la columna y a continuación se adiciona el solvente (o mezcla de solventes), el cual desplazará la muestra hacia abajo por gravedad, dependiendo de su afinidad relativa por ambas fases (equilibrio de distribución). Debido a que cada uno de los componentes de la muestra establecerá diferentes interacciones con la fase estacionaria y la fase móvil, serán transportados a velocidades diferentes y se conseguirá su separación, logrando así la purificación del compuesto.

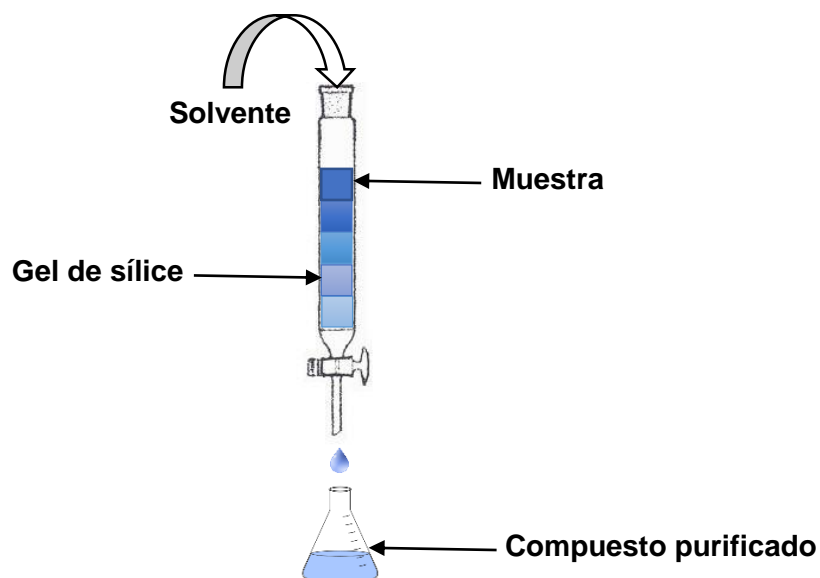
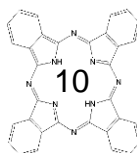


Figura 4. Purificación por cromatografía en columna

### 1.2.3 Precipitación en agua de una solución de ácido sulfúrico

Este método de purificación consiste en preparar una solución de MPc empleando ácido sulfúrico concentrado como solvente dentro de un matraz. Después el matraz se lleva a un baño ultrasónico para garantizar la homogeneidad de la solución al



disgregar y disolver completamente todos los grumos de material sólido. Enseguida se lleva a cabo la precipitación de la solución en agua fría y el precipitado formado se filtra luego. A continuación el sólido se agrega a una solución básica para ser neutralizado y finalmente se filtra para poder recuperar el producto.

### 1.3 Aplicaciones

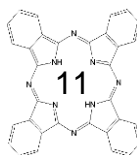
Las ftalocianinas se han utilizado en diversas áreas de la ciencia debido a sus propiedades físicas, químicas y electrónicas especiales.

Se ha reportado el uso de ftalocianinas en celdas solares fotovoltaicas. En una celda solar sensibilizada con colorante se ha alcanzado una eficiencia de conversión de potencia del 11%, mostrando con ello que esta clase de compuestos pueden ser tan eficientes como los derivados de bipyridilo de rutenio comúnmente utilizados en esos dispositivos.<sup>[18]</sup>

Se han utilizado las ftalocianinas como fotosensibilizadores potenciales para el tratamiento de la leishmaniasis cutánea, siendo estudiadas en particular, sus propiedades fotofísicas y su capacidad para generar oxígeno singlete.<sup>[19]</sup>

Se ha demostrado que las ftalocianinas son fototóxicas contra una serie de células y tumores, por lo que se han utilizado como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (TF) contra el cáncer.<sup>[20]</sup>

Se han empleado ftalocianinas en reacciones fotocatalíticas también, preparando fotocatalizadores heterogéneos mediante el anclaje de ZnPc y CoPc sustituidas con grupos carboxílicos sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> policristalino y se investigaron sus actividades para degradar compuestos orgánicos. Los fotocatalizadores mostraron excelentes actividades por irradiación con luz visible en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, clorobenceno y 1,2,4-triclorobenceno. Durante dos horas de irradiación con luz visible, casi el 99% de los contaminantes orgánicos fueron degradados.<sup>[21]</sup>



Las ftalocianinas también se han utilizado para mejorar el efecto electrocatalítico en sensores voltamétricos, los cuales se han aplicado ampliamente para el análisis de diversos compuestos.<sup>[22]</sup>

Las MPCs se han utilizado también en discos compactos grabables (CDs-R). El colorante se aplica a partir de una solución, por lo tanto la MPC debe tener una solubilidad alta. Después de la evaporación del solvente el colorante no se agrega en la película obtenida, ya que en los agregados la energía de excitación se distribuiría desde una molécula excitada hacia moléculas no excitadas.<sup>[23]</sup>



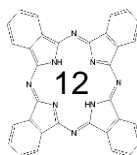
Figura 5. Estructura de un CD-R

Otra aplicación de las ftalocianinas ha sido como fotoconductores en impresoras láser. Se utiliza la TiOPc debido a su alta fotoconductividad y excelente fotoestabilidad.<sup>[24]</sup>

## 1.4 Método alternativo para la síntesis de ftalocianinas

### 1.4.1 Radiación de microondas

Las microondas son una forma de energía electromagnética que se ubica en el extremo inferior del espectro electromagnético (EE) y se define en una medida de frecuencia de 300 a 300,000 MHz, correspondientes a longitudes de onda de 1 cm a 1 m.<sup>[25]</sup> La figura 6 muestra la ubicación de las bandas de frecuencia de las microondas y su radio frecuencia en el EE.



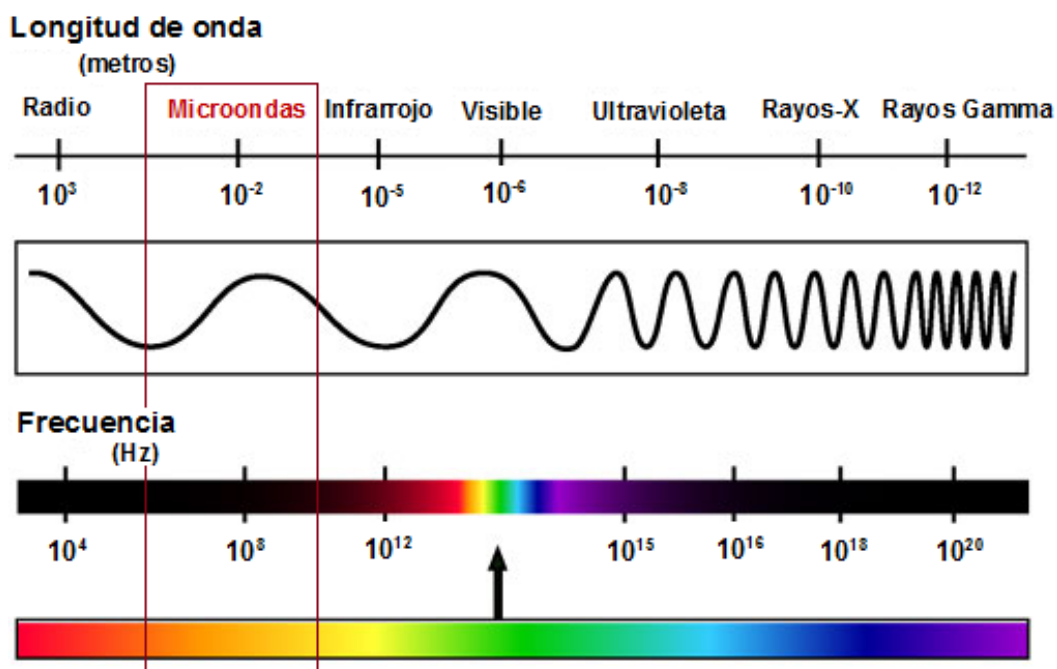


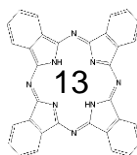
Figura 6. Espectro Electromagnético

La diferencia entre la energía de microondas y otras formas de radiación como los rayos x, es que la energía de microondas es no ionizante y solo proporciona la activación térmica. Debido a esto el tratamiento con microondas se ha utilizado en diferentes áreas de la investigación.

### 1.4.2 Características del calentamiento por microondas

El efecto de calentamiento en las reacciones químicas asistidas por microondas se debe principalmente a la polarización dieléctrica. La molécula es afectada por el campo eléctrico cambiante ( $2.45 \times 10^9$  Hz) y como resultado la molécula intenta alinearse continuamente a ese campo y absorbe la energía.

La capacidad de un material para convertir energía electromagnética en energía térmica depende de la constante dieléctrica, mientras mayor es su valor la interacción con microondas aumenta. Debido a esto, los solventes tales como agua,



metanol, dimetilformamida (DMF), acetato de etilo, acetona, ácido acético, etc., se calientan rápidamente cuando se irradian con microondas. Sin embargo, los solventes con constantes dieléctricas bajas tales como hexano, tolueno, tetracloruro de carbono, etc., no se calientan rápidamente bajo irradiación con microondas.<sup>[26]</sup>

El tratamiento térmico con microondas ha atraído la atención como una alternativa al calentamiento convencional debido a que es directo, rápido y controlable<sup>[27]</sup>. Esta tecnología ha demostrado ser interesante en síntesis química, ya que reduce los tiempos de reacción comparado con los métodos convencionales, normalmente de horas a minutos (incluso segundos). Además se pueden obtener productos con grados de pureza elevados y rendimientos relativamente altos.<sup>[26]</sup>

El horno de microondas es un equipo utilizado para la generación de ondas electromagnéticas en la frecuencia de las microondas y cuya aplicación se ha expandido a nivel global. En la figura 7 se muestran las partes de las que consta un horno de microondas.

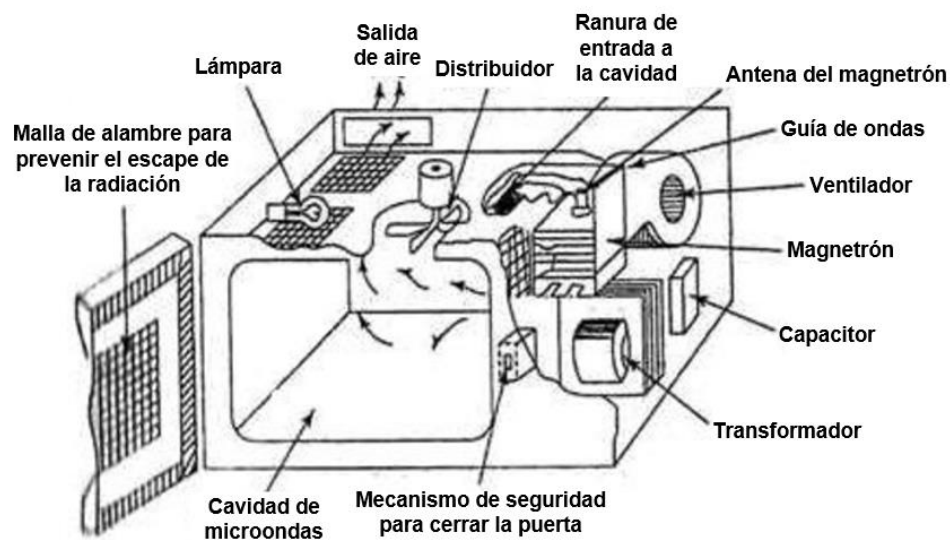


Figura 7. Partes de un horno de microondas

Las ventajas de esta tecnología se han aprovechado en distintas áreas de la ciencia y es posible que en el futuro sustituya a las fuentes de energía convencionales.

### 1.4.3 Síntesis de ftalocianinas asistida con microondas

Las ftalocianinas pueden ser obtenidas empleando diferentes fuentes de energía, siendo la eléctrica la más utilizada. Sin embargo, el proceso con microondas ha atraído la atención como una alternativa al proceso térmico clásico debido a sus características previamente mencionadas.

La aplicación de la tecnología de microondas a la química se inició a finales de 1970 y desde entonces se han publicado muchos artículos sobre la técnica.<sup>[28]</sup>

Se han utilizado las microondas y otras tecnologías para la síntesis de ftalocianinas, con el fin de obtener compuestos con un rendimiento alto, tratando de reducir el impacto hacia el medio ambiente.

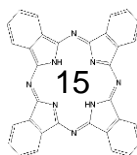
La síntesis de complejos solubles y fluorescentes de ftalocianina-perileno tetracarboxílicos (complejos Pc-Pe) bajo irradiación de microondas ha sido reportada.<sup>[29]</sup>

Nasser Safari et al. sintetizaron octacloro-, hexadecacloro- y tetranitroftalocianina sustituidos con metal bajo irradiación con microondas en condiciones sin solvente y de reflujo y los productos se purificaron mediante una ruta nueva.<sup>[30]</sup>

Burczyk et al. aplicaron irradiación de microondas a la síntesis de ftalocianinas sin solvente con el fin de determinar cómo un procedimiento no clásico de activación química podría influir en el rendimiento, selectividad y tiempo de reacción en comparación con el tratamiento térmico convencional bajo conjuntos de condiciones estrictamente similares.<sup>[31]</sup>

Shaabani et al. reportaron la posibilidad de sintetizar ftalocianina libre de metal y metalo-ftalocianinas a partir de ftalonitrilo, ftalimida, y anhídrido ftálico a través del tratamiento con hexametildisilazano y la irradiación con microondas.<sup>[32]</sup>

Se ha desarrollado un método de procesamiento con microondas eficaz para la síntesis de nuevas ftalocianinas y metalo-ftalocianinas libres de metal que contienen



derivados de 1,2,4-triazol-3-ona bajo irradiación de microondas en condiciones sin disolvente.<sup>[33]</sup>

Behnam Seyyedi et al. utilizaron un método nuevo para la síntesis de pigmento verde de CuPc en un solo paso usando irradiación de microondas para la eliminación de aguas residuales ácidas, la optimización del tiempo y la maximización del número de cloros en los anillos aromáticos.<sup>[34]</sup>

De lo anterior, se deduce que el usar las microondas como fuente de energía favorece la síntesis de ftalocianinas, obteniendo productos en tiempos muy cortos y con rendimientos altos.

## 1.5 Tensoactivos

Los tensoactivos consisten de moléculas asimétricas que poseen dos regiones, una cadena larga no polar y un extremo polar. A continuación se dan algunas de las características de estos compuestos:

- Contienen grupos con solubilidad opuesta, por un lado una cadena hidrocarbonada soluble en solventes no polares, normalmente llamado grupo liofóbico (hidrófobo si el solvente es agua) y del lado opuesto un grupo funcional que tiene una atracción fuerte hacia solventes polares, este grupo es llamado liofílico (hidrófilo si el solvente es agua).<sup>[35]</sup>

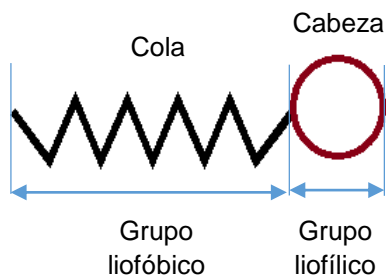
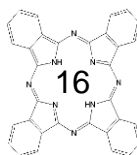


Figura 8. Estructura de un tensoactivo



- A medida que aumenta la concentración del tensoactivo aumenta el número de moléculas del mismo en la superficie, disminuyendo la tensión superficial hasta alcanzar un valor crítico llamado concentración micelar crítica (CMC), a partir de la cual la tensión superficial se mantiene constante y se empiezan a formar agregados moleculares de tensoactivo o micelas en solución.<sup>[36]</sup>

### 1.5.1 Tipos de tensoactivos

#### Tensoactivos catiónicos

Estos compuestos se disocian en agua formando un catión anfifílico y un anión, usualmente un halógeno. Gran parte de estos tensoactivos son compuestos con nitrógeno, tales como sales de aminas, grasas y amonios cuaternarios con una o varias cadenas largas del tipo alquilo, procedentes frecuentemente de ácidos grasos naturales.

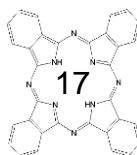
#### Tensoactivos aniónicos

Estos tensoactivos se disocian en agua formando un anión anfifílico y un catión, generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. En esta clasificación se encuentran los sulfonatos de alquilbenceno (detergentes), jabones de ácidos grasos, laurilsulfato (agente espumante), lignosulfonatos (dispersantes), etc.

Estos tensoactivos representan aproximadamente el 50% de la producción mundial.

#### Tensoactivos no iónicos

Estos compuestos no se ionizan en solución acuosa porque su grupo hidrófilo es del tipo no dissociable, como el alcohol, fenol, éter, éster o amida. Una gran cantidad



de estos tensoactivos se vuelven hidrófilos por la presencia de una cadena de polietilenglicol obtenida por la policondensación de óxido de etileno, llamados polietoxilados no iónicos. La policondensación de óxido de propileno produce un poliéter, el cual es ligeramente hidrófobo.

Estos tensoactivos representan cerca del 40% de la producción industrial total.

### Tensoactivos anfóteros

Estos compuestos pueden funcionar como tensoactivos aniónicos o catiónicos, dependiendo del pH del sistema. Contienen funciones aniónicas y catiónicas en la misma molécula. Son menos irritantes que otros materiales y son ampliamente utilizados en productos de cuidado personal.

#### 1.5.2 Tritón X-100 como solvente alternativo

El Tritón X-100 es un tensoactivo del tipo no iónico. Estos compuestos son compatibles con todos los tipos de tensoactivos y son solubles en solventes orgánicos.<sup>[36]</sup>

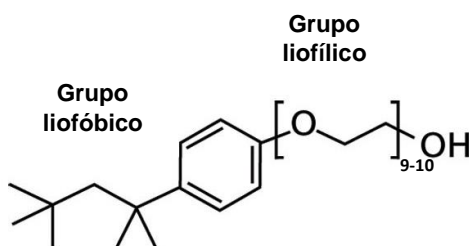
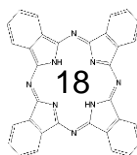


Figura 9. Estructura química del Tritón X-100

En este trabajo es la primera vez que se utiliza Tritón X-100 como medio de reacción (solvente) en la síntesis de MPcs bajo irradiación con microondas. Este compuesto cuenta con una serie de características que permiten obtener ftalocianinas de manera eficiente, las cuales son:



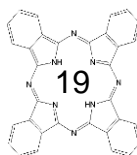
- Tiene un punto de ebullición de aproximadamente 270 °C; este es un factor importante ya que las ftalocianinas se obtienen a temperaturas mayores a los 200 °C, lo cual garantiza que se obtendrá el compuesto sin tener pérdidas de solvente.
- Permite la absorción efectiva de microondas para llevar a cabo la síntesis de ftalocianinas de una manera más eficiente.
- Es soluble en agua, esto permite enjuagar el producto de MPc sin el uso de solventes tóxicos.
- Es biodegradable, lo cual evita que haya contaminación si el tensoactivo entra en contacto con el medio ambiente.<sup>[37]</sup>

Además de contribuir al cuidado del medio ambiente, el Tritón X-100 es más barato comparado con los solventes utilizados convencionalmente para la síntesis de ftalocianinas y esto puede verse en la tabla 1.

Solvente	Costo (\$/L)
Quinoleína	7,000
Cloronaftaleno	4,000
Etilenglicol	1,800
<b>Tritón X-100</b>	<b>1,300</b>

**Tabla 1. Costos de solventes usados en la síntesis de ftalocianinas**

Debido a las características que tiene el Tritón X-100 puede utilizarse en la síntesis de ftalocianinas como un solvente alternativo a los convencionales, permitiendo la obtención de los compuestos de una manera eficiente, reduciendo los niveles de contaminación y economizando el proceso.



## 1.6 Química Verde

La Química Verde se centra en el diseño de productos y procesos químicos que implica la reducción o eliminación de sustancias peligrosas para las personas y el medio ambiente.<sup>[25]</sup> Esto se encuentra planteado en sus doce principios (ver apéndice).

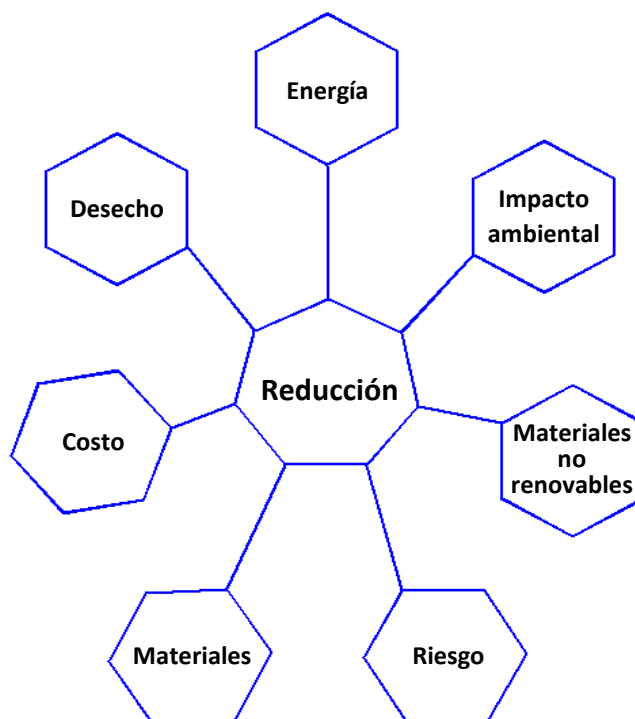


Figura 10. Objetivos de la Química Verde

## 1.7 Contribución a la Química Verde

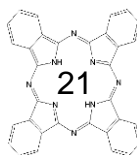
Este trabajo promueve los principios primero, tercero, sexto y doceavo de los doce principios de la Química Verde de la siguiente manera:

**1°.** El Tritón X-100 no es un compuesto tóxico y retirarlo del producto crudo de ftalocianina es sencillo ya que su solubilidad en agua evita el uso de solventes nocivos para el medio ambiente.

**3°.** El Tritón X-100 es biodegradable, esta característica es importante ya que si entra en contacto con el ambiente se tiene la seguridad de que no causará daños en flora y fauna.

**6°.** El uso de la tecnología de microondas en la síntesis de ftalocianinas permite obtener los productos en tiempos muy cortos, disminuyendo el consumo de energía eléctrica comparado con el método convencional.

**12°.** Las características del Tritón X-100 minimizan en gran medida los accidentes químicos, evitando riesgos de explosión, incendio y envenenamiento.



## 1.8 Métodos de caracterización para el análisis de ftalocianinas

### 1.8.1 Espectroscopía ultravioleta-visible

Este método instrumental utiliza radiación de las regiones ultravioleta cercano (longitudes de onda entre 190 y 400 nm), visible (longitudes de onda entre 400 y 800 nm) e infrarrojo cercano (longitudes de onda entre 800 y 2500 nm) del EE.

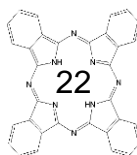
La región visible del EE es la única que puede ser detectada por el ojo humano. Cuando un haz de luz blanca incide sobre una muestra puede ser totalmente reflejado o absorbido. Sin embargo, si sólo se absorbe una parte del haz de radiación y el resto se refleja, el color de la muestra es determinado por la radiación reflejada.<sup>[38]</sup> Esta relación entre la absorción de la luz de un material y su color se muestra en la tabla 2.

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color observado
400-435	Violeta	Amarillo
435-480	Azul	Naranja
480-560	Verde	Rojo
560-595	Amarillo	Violeta
595-620	Naranja	Azul
620-800	Rojo	Verde

Tabla 2. Relación entre la absorción de la luz y el color de un material

Muchas moléculas orgánicas absorben la radiación ultravioleta-visible y esto es generalmente debido a la presencia de un grupo funcional llamado cromóforo, el cual es responsable de su coloración.

Existe una relación entre el color de una muestra y su estructura electrónica. Cuando una muestra absorbe energía en la región ultravioleta-visible ocurre un cambio en el estado electrónico de sus moléculas.



La espectroscopía ultravioleta-visible es la técnica más económica y la más limitada para proporcionar información estructural de un compuesto ya que el análisis se realiza en solución líquida y la radiación puede ser absorbida por diferentes tipos de moléculas presentes en una muestra (incluyendo impurezas).

### 1.8.1.1 Transiciones electrónicas

La absorción de energía que presenta un material se asocia a las transiciones electrónicas involucradas en orbitales enlazantes y los átomos implicados son, en su mayoría, aquellos que contienen electrones s + p.

Los electrones de una molécula pueden encontrarse generalmente en tres diferentes tipos de orbitales:

- Orbital  $\sigma$
- Orbital  $\pi$
- Orbitales no enlazantes

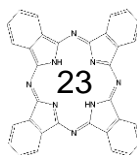
Cuando se absorbe la radiación electromagnética de la frecuencia adecuada se produce la transición electrónica de uno de estos orbitales a un orbital vacío, usualmente un orbital antienlazante  $\sigma^*$  o  $\pi^*$ .

Las características de los diferentes tipos de transiciones electrónicas se muestran a continuación:

Las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  se llevan a cabo en hidrocarburos con enlaces simples C-C o C-H.

Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  se observan en la región ultravioleta de vacío (lejano) y se presentan en compuestos insaturados.

Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  resultan del desplazamiento de un electrón de un orbital no enlazante n a un orbital antienlazante  $\pi^*$  y se presentan en compuestos insaturados.



Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  requieren de una gran cantidad de energía y se observan en la región del ultravioleta lejano.

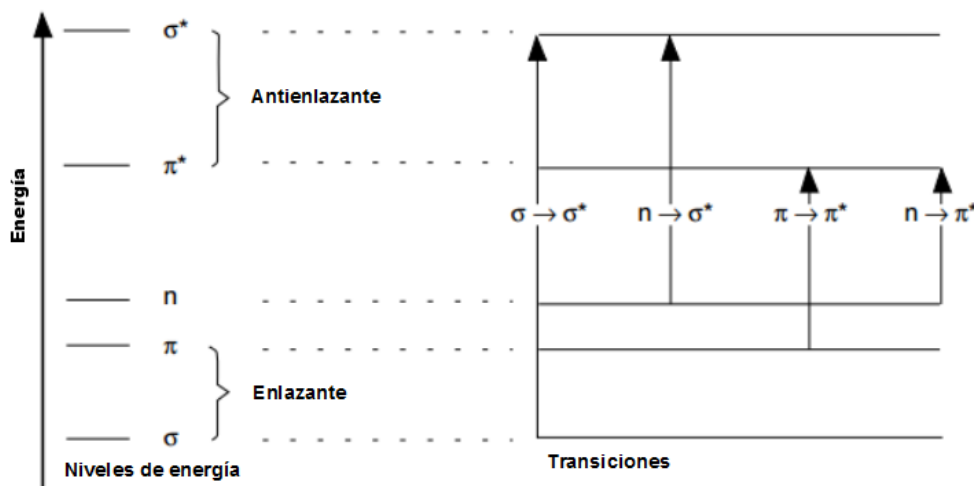


Figura 11. Transiciones electrónicas en espectroscopía UV-Visible

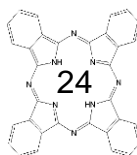
La mayoría de las transiciones de los orbitales enlazantes son de una frecuencia alta (longitud de onda corta) y resulta difícil de medir, por lo que la mayoría de las absorciones observadas implican sólo transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ .

### 1.8.1.2 Ley de Lambert-Beer

La ley de Beer enuncia que la absorción de una sustancia es proporcional al número de moléculas absorbentes; es decir, a la concentración de dichas moléculas (sólo aplica para soluciones diluidas). La ley de Lambert expresa que la fracción de radiación absorbida es independiente de la intensidad de la radiación.

Combinando estas dos leyes se tiene la ley de Lambert-Beer, la cual permite determinar las concentraciones de las especies absorbentes.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$



Donde:

$I_0$  = Intensidad de la radiación incidente

$I$  = Intensidad de la radiación transmitida

$\epsilon$  = Absortividad molar o coeficiente de extinción (constante)

$l$  = La longitud de la trayectoria de la solución absorbente

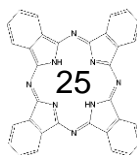
$c$  = concentración de las especies absorbentes

### 1.8.1.3 Espectro de absorción

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica la cantidad de radiación absorbida a diferentes longitudes de onda ( $\lambda$ ). Aunque el espectro UV-Visible no permite la identificación directa de un compuesto desconocido, se utiliza frecuentemente para identificar una sustancia comparando el espectro medido con un espectro de referencia.

En el espectro de absorción se obtiene el valor de  $\lambda$  en el cual el compuesto presenta la mayor Absorbancia o Transmitancia ( $\lambda_{max}$ ). Dicho  $\lambda_{max}$  se utiliza al realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto.

Hay una serie de factores que pueden afectar la posición y la intensidad de las bandas de absorción de las moléculas, los cuales son: el tipo de solvente utilizado, la concentración, el pH y la temperatura de la muestra. Estos parámetros deben ser controlados para evitar que se cometan errores en la medición de los espectros y obtener así resultados precisos.



### 1.8.1.4 Espectroscopía ultravioleta-visible de las ftalocianinas

Las ftalocianinas tienen dos bandas electrónicas características, la banda Soret ubicada en la región ultravioleta cercana entre 300 y 400 nm y la banda Q localizada en la región visible e infrarrojo cercano entre 650 y 700 nm. Ambas bandas surgen de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>[39]</sup> Además, se observa una banda débil en 600 nm. Esta banda se atribuye a niveles de vibración más altos del estado electrónico.<sup>[40]</sup>

La posición de las bandas de absorción (particularmente la banda Q) es afectada por la introducción de un átomo metálico en la cavidad central de la ftalocianina debido a un cambio en la densidad electrónica y puede verse claramente en el espectro UV-Visible.

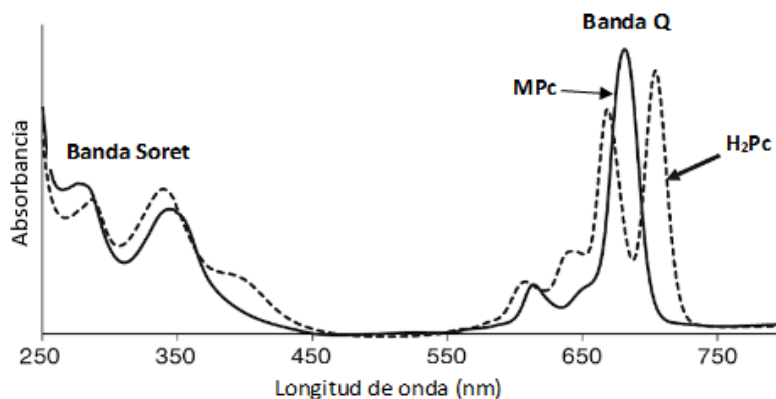
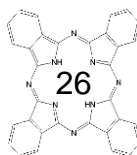


Figura 12. Espectros UV-Vis de MPc y H<sub>2</sub>Pc

### 1.8.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Este método analítico es uno de los más utilizados y su objetivo principal es determinar los grupos funcionales presentes en una muestra.

La región infrarroja -IR- del EE se divide en tres partes: el IR cercano (14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) puede excitar vibraciones armónicas; el IR medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) permite



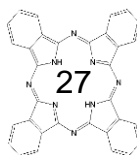
estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura vibracional-rotacional asociada y el IR lejano ( $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) puede utilizarse en espectroscopia rotacional.

La energía de la luz infrarroja no es tan alta como para inducir transiciones en los electrones de valencia; en cambio, esta radiación ocasiona movimientos vibracionales y rotatorios en las moléculas. Para que una molécula absorba radiación infrarroja, debe poseer una característica particular; el momento dipolar eléctrico de la molécula debe cambiar durante la vibración.<sup>[41]</sup>

### 1.8.2.1 Modos de vibración

Las moléculas diatómicas simples poseen solamente un enlace, el cual puede ser estirado. Si las moléculas son más complejas puede haber muchos y muy diversos enlaces y las vibraciones pueden ser conjugadas, obteniendo frecuencias características relacionadas a los grupos funcionales. Las vibraciones fundamentales no implican un cambio en el centro de gravedad de la molécula y se dividen en:

- Estiramiento (stretching): la distancia entre los átomos aumenta o disminuye con cierta coordinación, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace. Existen dos tipos: simétrico (dos enlaces se alargan o se contraen al mismo tiempo) y asimétrico (un enlace se alarga y el otro se contrae).
- Flexión: la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original; es decir, cambia el ángulo de enlace. Existen cuatro tipos: scissoring (flexión simétrica de tijereteo en el plano); rocking (flexión asimétrica en el plano); wagging (flexión simétrica fuera del plano) y twisting (flexión asimétrica fuera del plano).



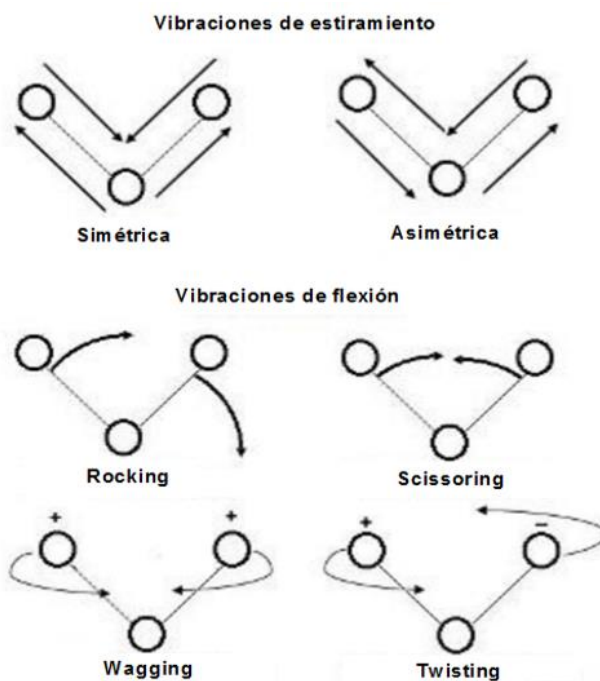
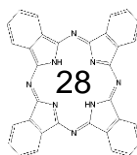


Figura 13. Modos vibracionales de los compuestos

El espectro infrarrojo se obtiene haciendo pasar un haz de luz infrarroja a través de una muestra, registrando la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto se puede hacer con un haz monocromático que cambia de longitud de onda con respecto al tiempo, o mediante un instrumento de transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez.

### 1.8.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos convencionales se obtienen haciendo pasar la radiación a través de la muestra y de una referencia, usando un monocromador para seleccionar la radiación de una sola frecuencia a la vez (radiación monocromática). En FT-IR sólo se utiliza un haz de luz y esto significa que todas las frecuencias requeridas pasan a través del instrumento simultáneamente. Se utiliza un ordenador



para interpretar la información obtenida (mediante un proceso matemático conocido como transformación de Fourier) y después se traza el espectro.

FT-IR tiene ciertas ventajas sobre el método convencional: el espectro se puede ejecutar en cuestión de segundos, la sensibilidad de la técnica es mayor porque el ruido de fondo está en un nivel mucho más bajo y, además, el espectro de un solvente o una impureza conocida puede ser eliminado del espectro observado ya que la información se convierte en una señal digital.

### 1.8.2.3 Espectro de Infrarrojo

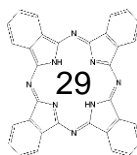
Un espectro IR es un gráfico que representa el porcentaje de transmitancia de la radiación en función del número de onda.

El espectro de infrarrojo se puede dividir en cuatro regiones para su interpretación:

**4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ :** en esta región las vibraciones fundamentales se deben generalmente al estiramiento de enlaces O-H, C-H y N-H. El estiramiento del enlace O-H produce una banda ancha en el intervalo de 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ . El estiramiento del enlace N-H se observa usualmente entre 3400 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de estiramiento del enlace C-H de los compuestos alifáticos se localizan en el intervalo de 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$ , pero si está cercano a un doble enlace o un anillo aromático, el estiramiento aumenta y la absorción se produce entre 3100 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

**2500–2000  $\text{cm}^{-1}$ :** en esta región se llevan a cabo las absorciones de estiramiento de triple enlace debido a las constantes de fuerza elevadas que tienen los enlaces. Los enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  absorben entre 2300 y 2050  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) absorbe entre 2300 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ .

**2000–1500  $\text{cm}^{-1}$ :** en esta región las principales bandas se deben a un estiramiento de enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{O}$ . El estiramiento del grupo carbonilo es una de las absorciones más fáciles de reconocer en un espectro infrarrojo, normalmente es la



banda más intensa en el espectro y dependiendo del tipo de enlace C=O, aparece en la región de 1830-1650 $\text{cm}^{-1}$ . El estiramiento C=C es mucho más débil y se produce alrededor de 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

**1500–400  $\text{cm}^{-1}$ :** en esta región, también conocida como región de la “huella dactilar”, se pueden identificar moléculas particulares porque ningún otro compuesto tiene el mismo patrón de absorciones. Las bandas de esta región son producto de modos normales de flexión que involucran el movimiento combinado de átomos de una estructura molecular y su intensidad depende de los grupos funcionales enlazados.

Muchas organizaciones de investigación tienen bases de datos de referencia de espectros almacenados, incluyendo la región de la huella dactilar.

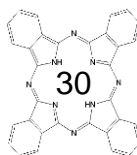
#### 1.8.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo de las ftalocianinas

Debido a la complejidad de la molécula no hay mucha información reportada con relación a una descripción ordenada de los espectros de infrarrojo de las ftalocianinas, por lo que el análisis de caracterización química se realiza haciendo una comparación entre la  $\text{H}_2\text{Pc}$  y la  $\text{MPc}$ , asignando de manera semiempírica las señales.

La intensidad del pico a 3049  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la vibración simétrica aromática C-H de estiramiento. Los picos a 1607, 1479, 1290 y 1331  $\text{cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de estiramiento esquelético C-C del anillo bencénico.

La banda ubicada en 726  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación fuera del plano C-H del anillo bencénico. La banda ubicada entre 1560-1486 se debe a la vibración de estiramiento C=N del anillo bencénico.

La banda en aproximadamente 1190  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación C-H en el plano. Los picos ubicados en 750 y 779  $\text{cm}^{-1}$  se deben a las



vibraciones de doblamiento C-H fuera del plano y la banda ubicada en  $1600\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de alargamiento C-C.

La ausencia de la banda entre  $1006\text{-}1008\text{ cm}^{-1}$  y  $1539\text{ cm}^{-1}$  muestra la inexistencia de ftalocianina libre de metal. Los picos ubicados en  $1078$ ,  $1113$  y  $1159\text{ cm}^{-1}$  dependen de la estructura molecular de los complejos.

Las bandas de absorción correspondientes al ion del metal se observan entre  $940$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ .

Haciendo una comparación con las señales previamente mencionadas se puede analizar un espectro IR de ftalocianinas obtenidas por síntesis.

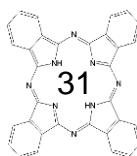
### 1.8.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica analítica que estudia la materia mediante la formación de iones en fase gaseosa, los cuales son detectados y caracterizados por su relación masa-carga. Esta técnica básicamente estudia el efecto de la energía ionizante sobre las moléculas.

El primer paso en el análisis por espectrometría de masas consiste en la producción de iones en fase gaseosa, básicamente por ionización electrónica. El ion molecular sufre fragmentación y cada ion derivado de él vuelve a fragmentarse, este proceso continúa hasta que los iones son separados dentro del espectrómetro de masas según su relación masa-carga y luego son detectados en proporción a su abundancia. De este modo se produce un espectro de masas que es único para cada compuesto.

El espectrómetro de masas es el equipo utilizado para llevar a cabo esta técnica analítica y de manera general desarrolla el siguiente procedimiento:

- Producir iones de la muestra en la fuente de ionización.



- Separar iones de acuerdo a su relación masa-carga.
- Fragmentar los iones seleccionados y analizarlos.
- Detectar los iones que salen del analizador y medir su abundancia con el detector que convierte los iones en señales eléctricas.
- Procesar las señales del detector que se transmiten al ordenador

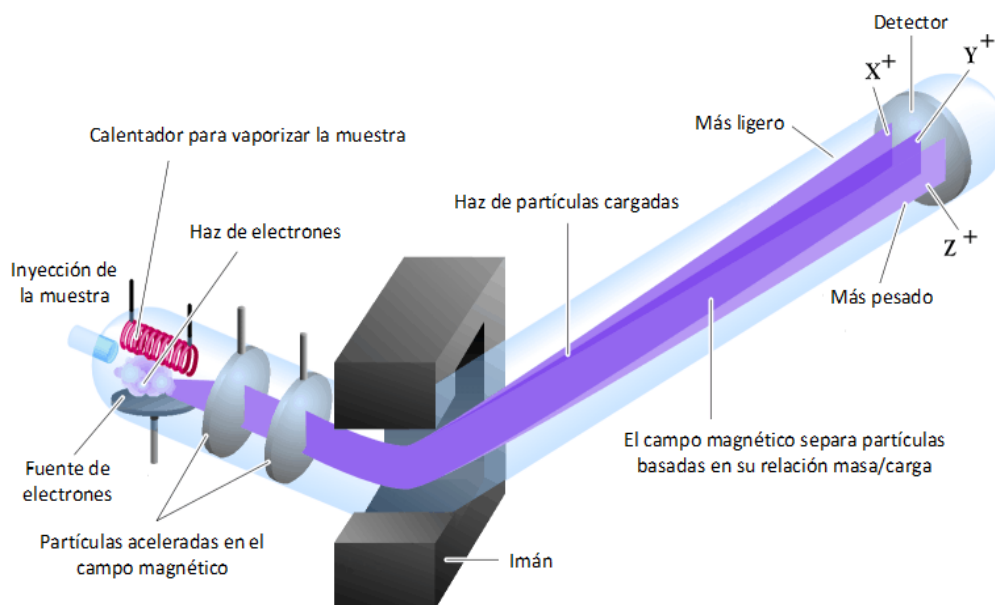


Figura 14. Espectrómetro de masas

### 1.8.3.1 Métodos de ionización

El espectrómetro de masas trabaja usando campos magnéticos y eléctricos para ejercer fuerzas electrostáticas sobre partículas cargadas (iones). Por lo tanto, un compuesto debe ser cargado o ionizado para ser analizado; además, los iones en fase gaseosa deben introducirse al sistema de vacío. Esto se hace fácilmente para muestras volátiles; sin embargo, muchos analitos (térmicamente lábiles) se descomponen al calentarse y por ello se necesitan métodos de desorción para poder analizarlos. Aunque la ionización y la desorción son usualmente procesos

separados, el término "método de ionización" se usa comúnmente para referirse tanto a los métodos de ionización como a los de desorción.

De esta manera se tienen diferentes métodos de ionización en la espectrometría de masas y se enlistan a continuación:

Impacto Electrónico (EI)

Ionización Química (CI)

Ionización de Campo (FI)

Desorción de Campo (FD)

Ionización por Electrospray (ESI)

Espectrometría de Ion Másico Secundario (SIMS)

Ionización Química a presión atmosférica (APCI)

Ionización por Desorción Láser Asistida con una Matriz (MALDI)

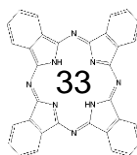
Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB)

En este trabajo se empleó la espectrometría de masas, utilizando como método de ionización FAB para caracterizar los compuestos de ftalocianinas.

### **1.8.3.2 Método de ionización por Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB)**

FAB es un método de ionización suave utilizado para analizar compuestos polares, iónicos y térmicamente lábiles.

Las muestras que pueden ser analizadas por FAB deben ser altamente solubles, e incluso altamente polares (péptidos, oligosacáridos), iónicos (sales), o no polares (compuestos neutros, oligómeros sintéticos). Este método puede ser utilizado para



la detección directa de iones positivos o negativos y su rango de masa se encuentra entre 300 y 5000 uma.

La descripción del método se describe a continuación:

La muestra se disuelve en una matriz formada por moléculas orgánicas (glicerol o 3-nitrobenzil alcohol -NBA-), la cual permite tener una superficie homogénea para llevar a cabo el bombardeo. Dicho bombardeo ocurre empleando átomos rápidos (Ar o Xe de  $3 \cdot 10^4$  keV) o iones rápidos ( $\text{Cs}^+$  arriba de 35 keV).

El primer rayo de átomos rápidos es generado por una pistola conocida como “FAB gun” que se encuentra localizada fuera de la fuente de iones; a través de ella pasa un flujo de iones Xe, los cuales son generados por Impacto Electrónico. El rayo de átomos hace contacto con una gota de la muestra y debido a las colisiones se forman iones secundarios que son expulsados de la superficie de la muestra, los iones generados son acelerados y enfocados al analizador.

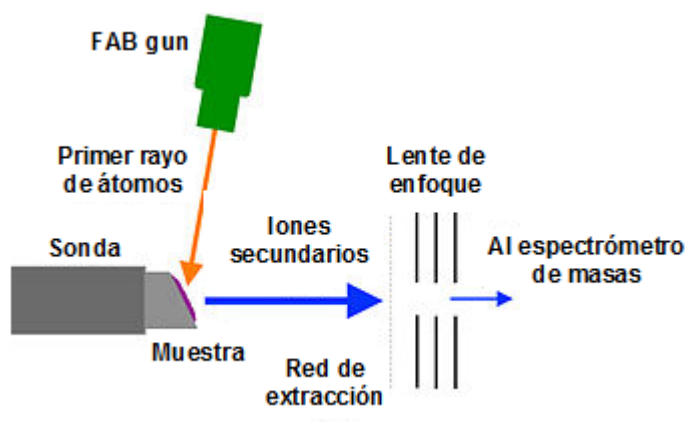
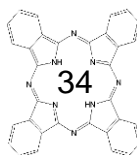


Figura 15. Método de ionización FAB

### 1.8.3.3 Espectro de masas

Un espectro de masas es un gráfico de barras vertical en el que cada barra representa un ion, el cual tiene una relación masa-carga ( $m/z$ ) específica y la longitud de la barra indica la abundancia relativa del ion. Al ion más intenso se le asigna una abundancia de 100 y se conoce como pico base. La mayoría de los iones



formados en un espectrómetro de masas tienen una sola carga, por lo que el valor  $m/z$  es equivalente a la masa del mismo.

El ion con la mayor cantidad de masa en un espectro se conoce normalmente como ion molecular y si la muestra se encuentra libre de impurezas, entonces los iones de masa inferior se consideran fragmentos de ese mismo ion.

Se puede tener isótopos en el espectro. La diferencia de peso entre isótopos de un mismo elemento es causada por una diferencia en el número de neutrones.

Las abundancias isotópicas de los elementos se pueden clasificar en tres categorías generales:

- **A**: elementos con un isótopo natural en abundancia apreciable.
- **A+1**: elementos con dos isótopos naturales, siendo el segundo una unidad de masa más pesado que el isótopo más abundante.
- **A+2**: elementos con dos isótopos naturales, siendo el segundo dos unidades de masa más pesado que el isótopo más abundante.

Las líneas isotópicas deben ser referidas como un porcentaje del ion molecular.

Para tener un resultado confiable se debe obtener un espectro de masas de buena calidad, el cual tiene las siguientes características:

- Debe mostrar los picos de isótopos apropiados.
- No debe tener un ruido de fondo excesivo o la presencia de señales extrañas.
- Debe ser consistente con la estructura conocida o propuesta.

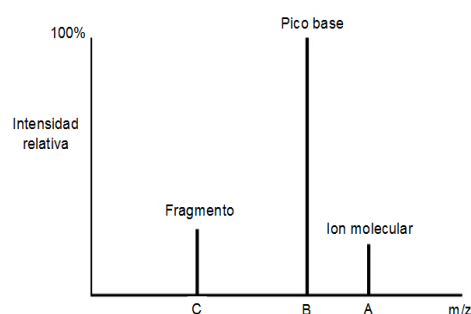
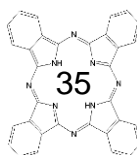
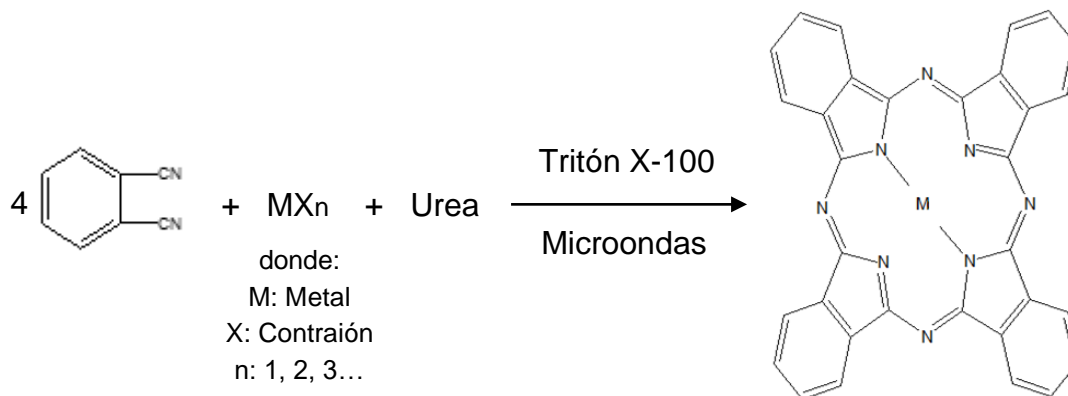


Figura 16. Espectro de masas



## CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este proyecto de investigación se sintetizaron por primera vez ftalocianinas de Fe, Co, Ni, Cu y Zn empleando microondas como fuente de energía y Tritón X-100 como medio de reacción. La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo mediante la siguiente reacción química general:



### 2.1 Síntesis de FePc

Los primeros experimentos consistieron en encontrar el mejor precursor de sal metálica que permitiera obtener la FePc y para esto se hicieron diferentes pruebas (ver tabla 3). A continuación se describe el procedimiento utilizado:

Se pesaron 0.016 mol de FN,  $3.12 \times 10^{-3}$  mol de sal metálica y 0.046 mol de urea. Los tres compuestos se integraron de forma homogénea por molienda y después se adicionaron a un matraz de bola, al cual se le agregó también el solvente Tritón X-100. Después el matraz fue llevado al sistema de reacción, un horno de microondas marca Whirlpool modelo WM1311S que se encuentra adaptado para llevar a cabo reacciones químicas.

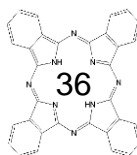




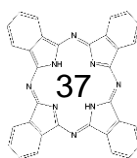
Figura 17. Horno de microondas adaptado para síntesis

La reacción se lleva a cabo en condiciones de atmósfera inerte de  $N_2$  usando un manifold.

El procedimiento típico anterior se aplicó para cada sal metálica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

Experimento	Sal metálica	Observaciones
1	Acetilacetonato de hierro	Se obtuvo un rendimiento alto
2	Acetato de hierro	Se obtuvo un rendimiento bajo
3	Sulfuro de hierro	No se obtuvo producto

Tabla 3. Selección de la sal metálica para sintetizar la FePc



De las pruebas anteriores se observó que el acetilacetionato de hierro era la mejor sal metálica, ya que permitía la obtención de la FePc con un rendimiento alto, comparado con las demás sales.

En la segunda serie de experimentos se secaron los reactivos en un horno de secado marca SEV modelo SS-250 y se utilizaron diferentes cantidades de urea, manteniendo la cantidad de FN (0.016 mol) constante. Luego se llevaron a cabo las reacciones químicas siguiendo el procedimiento descrito previamente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Experimento	Cantidad de urea (mol)	Rendimiento (%)
A	$3.121 \times 10^{-3}$	70
B	0.015	75
<b>C</b>	<b>0.046</b>	<b>82</b>

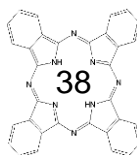
Tabla 4. Efecto de la variación de urea en la síntesis de la FePc

En la tabla se observa que el mejor resultado fue el obtenido en el experimento C.

En la tercera serie de experimentos se hicieron pruebas variando el tiempo de reacción. Se siguió el procedimiento previamente descrito para realizar las reacciones químicas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.

Experimento	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%)
i	3:00	82
ii	4:00	92
iii	5:00	93

Tabla 5. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de la FePc



Con estos últimos resultados se notó un incremento en el rendimiento de la FePc conforme aumentaba el tiempo de reacción; sin embargo, no había un cambio significativo en el rendimiento obtenido en las pruebas ii y iii. Debido a esto se concluyó que el experimento más viable era el ii, pues el consumo de energía fue menor y el rendimiento fue casi idéntico al obtenido en el experimento iii.

## 2.2 Síntesis de ZnPc

Para obtener la ZnPc se hicieron experimentos utilizando acetato de zinc y se siguió el mismo procedimiento general empleado para la síntesis de la FePc. Se hicieron variaciones en las cantidades de urea, manteniendo la cantidad de FN constante (0.016 mol). Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 6.

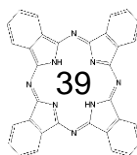
Experimento	Cantidad de urea (mol)	Rendimiento (%)
1	0.015	80
2	0.046	82

Tabla 6. Efecto de la variación de urea en la síntesis de la ZnPc

Se observó que el rendimiento fue mayor en la prueba 2 debido al exceso de urea utilizado, pero debido a que este aumento no es significativo podría usarse la cantidad de urea del experimento 1 (la cual es tres veces menor a la utilizada en el experimento 2) para conseguir la reducción del costo total de los reactivos.

## 2.3 Síntesis de CuPc

Para sintetizar la CuPc se usó pirofosfato de cobre y se siguió el método previamente mencionado. En el primer experimento se utilizaron 0.016 mol de FN y



0.015 mol de urea; sin embargo, no se obtuvo el producto deseado, por lo cual se decidió repetir el experimento.

En el segundo experimento se utilizaron 0.016 mol de FN y 0.046 mol de urea. Al final se obtuvo la CuPc con un rendimiento del 87%. Se observó que la urea era un componente muy importante para llevar a cabo la síntesis de una manera eficiente.

## 2.4 Síntesis de NiPc

Para obtener la NiPc se utilizó acetato de níquel y se siguió el procedimiento de síntesis previamente descrito. Con las observaciones hechas en los experimentos anteriores, se tomó la decisión de utilizar 0.016 mol de FN y 0.046 mol de urea. Se obtuvo la NiPc con un rendimiento del 82%.

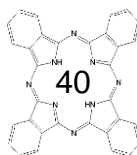
## 2.5 Síntesis de CoPc

En la síntesis de esta ftalocianina se utilizó acetato de cobalto y se siguió el procedimiento ya mencionado. Se usaron 0.016 mol de FN y 0.046 mol de urea. En esta reacción se obtuvo la CoPc con un rendimiento del 80%.

## 2.6 Purificación de MPcs

Para cada uno de los experimentos de síntesis anteriores, después de haber obtenido los complejos de ftalocianina se hicieron enjuagues con agua caliente y, debido a la solubilidad del Tritón X-100 en este solvente, fue posible removerlo de los compuestos fácilmente, así como la materia orgánica que no reaccionó.

En la siguiente etapa se hicieron pruebas de solubilidad. Para esto se tomaron pequeñas cantidades de los compuestos obtenidos y se agregaron en tubos de



ensaye. A estos tubos se adicionaron solventes orgánicos de diferente polaridad para observar el comportamiento que presentaban las ftalocianinas.

Los solventes empleados en las pruebas de solubilidad fueron metanol, dimetilsufóxido, dimetilformamida, acetato de etilo, acetona, tetrahidrofurano, diclorometano, cloroformo y éter etílico.

El mejor solvente para llevar a cabo la purificación se eligió debido a su capacidad para remover las impurezas, sin disolver los compuestos de ftalocianina.



**Figura 18. Pruebas de solubilidad**

El proceso de purificación se llevó a cabo empleando un sistema extractor Soxhlet, cuyo principio de funcionamiento se describió en el capítulo anterior.

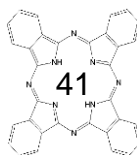


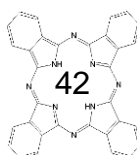


Figura 19. Purificación de MPcs mediante extracción Soxhlet

Los solventes utilizados y el tiempo de purificación de cada MPc se muestran en la tabla 7.

Complejo de ftalocianina	Solvente	Tiempo (h)
<b>FePc</b>	Acetona	6
<b>ZnPc</b>	Ácido acético	4
<b>CoPc</b>	Acetona	5
<b>NiPc</b>	Metanol	2
<b>ZnPc</b>	Metanol	2

Tabla 7. Solventes empleados y duración del proceso de purificación.



## CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados de caracterización usando las espectroscopías UV-Visible y FT-IR, así como los espectros obtenidos por espectrometría de masas, para comprobar que los productos sintetizados corresponden a las MPcs esperadas.

### 3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

En este método se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca VARIAN modelo Cary 50 Conc para obtener los espectros de absorción de los materiales obtenidos.

Los espectros se obtuvieron empleando como solvente dimetilformamida (ver figura 20), excepto para la CuPc, para la cual se utilizó 1-cloronaftaleno.

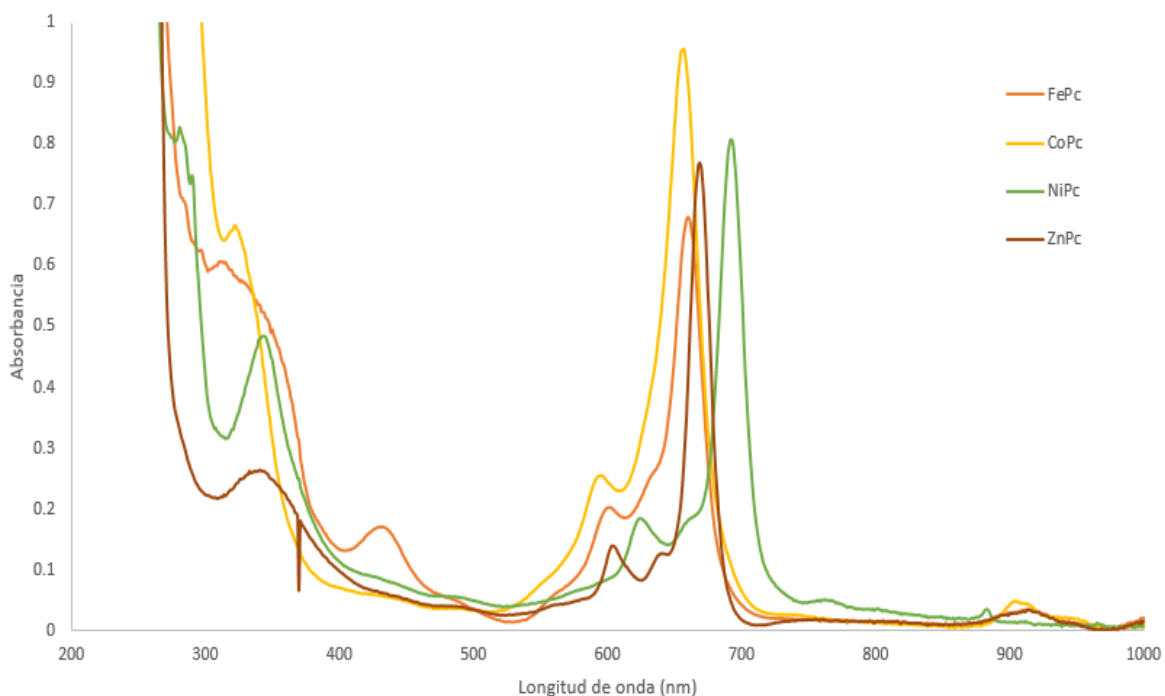
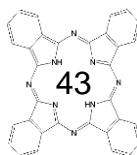


Figura 20. Espectros UV-Vis de las MPcs empleando como solvente DMF



En la tabla 8 se muestra la posición en la que se ubica el pico de máxima absorción perteneciente a la banda Q de cada MPc, así como el pico correspondiente a la banda Soret.

Compuesto	Banda Q (nm)	Banda Soret (nm)
FePc	659.96	344.77
CoPc	657.04	322.01
NiPc	691.99	343.08
ZnPc	669	336.97

Tabla 8. Ubicación de la Banda Q y de la Banda Soret de las MPcs

Debido a la insolubilidad de la CuPc en DMF, se utilizó 1-cloronaftaleno para obtener el espectro UV-Vis (ver figura 21). El pico de absorción máxima correspondiente a la banda Q se ubica a una longitud de onda de 677.98 nm; sin embargo, no puede observarse el pico característico de la Banda Soret, debido a que el punto de corte del 1-cloronaftaleno se encuentra aproximadamente en 350 nm.

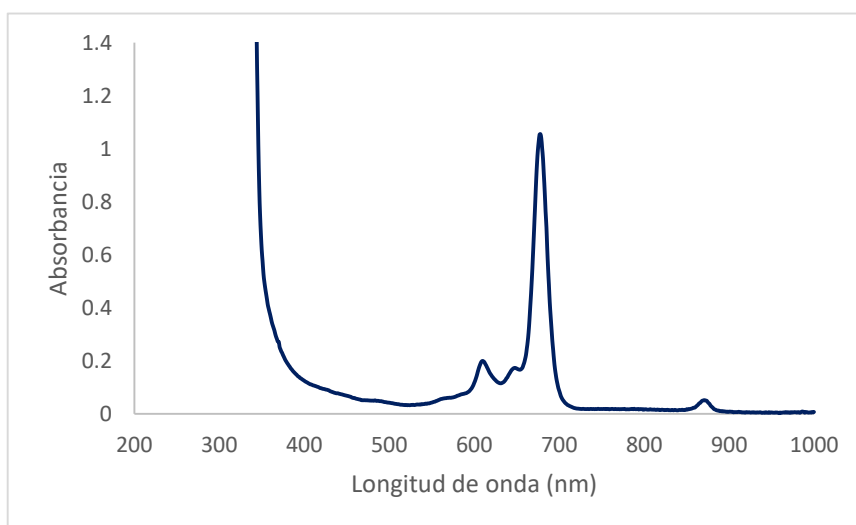
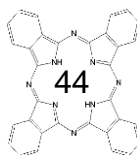


Figura 21. Espectro ultravioleta-visible de la CuPc

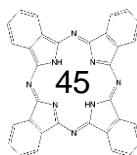


Todos los espectros UV-Visible muestran la banda Q característica de las MPcs entre 650 y 700 nm. Además, la banda Q está bien definida, lo cual indica que las ftalocianinas obtenidas presentan un grado de pureza adecuado.

### 3.2 Espectroscopía FT-IR

Como se explicó previamente, esta técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja en longitudes de onda específicas a medida que pasa a través de una muestra.

En este método de caracterización se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum One FT-IR Spectrometer para obtener los espectros de transmitancia e identificar las vibraciones características de las moléculas de ftalocianina. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:



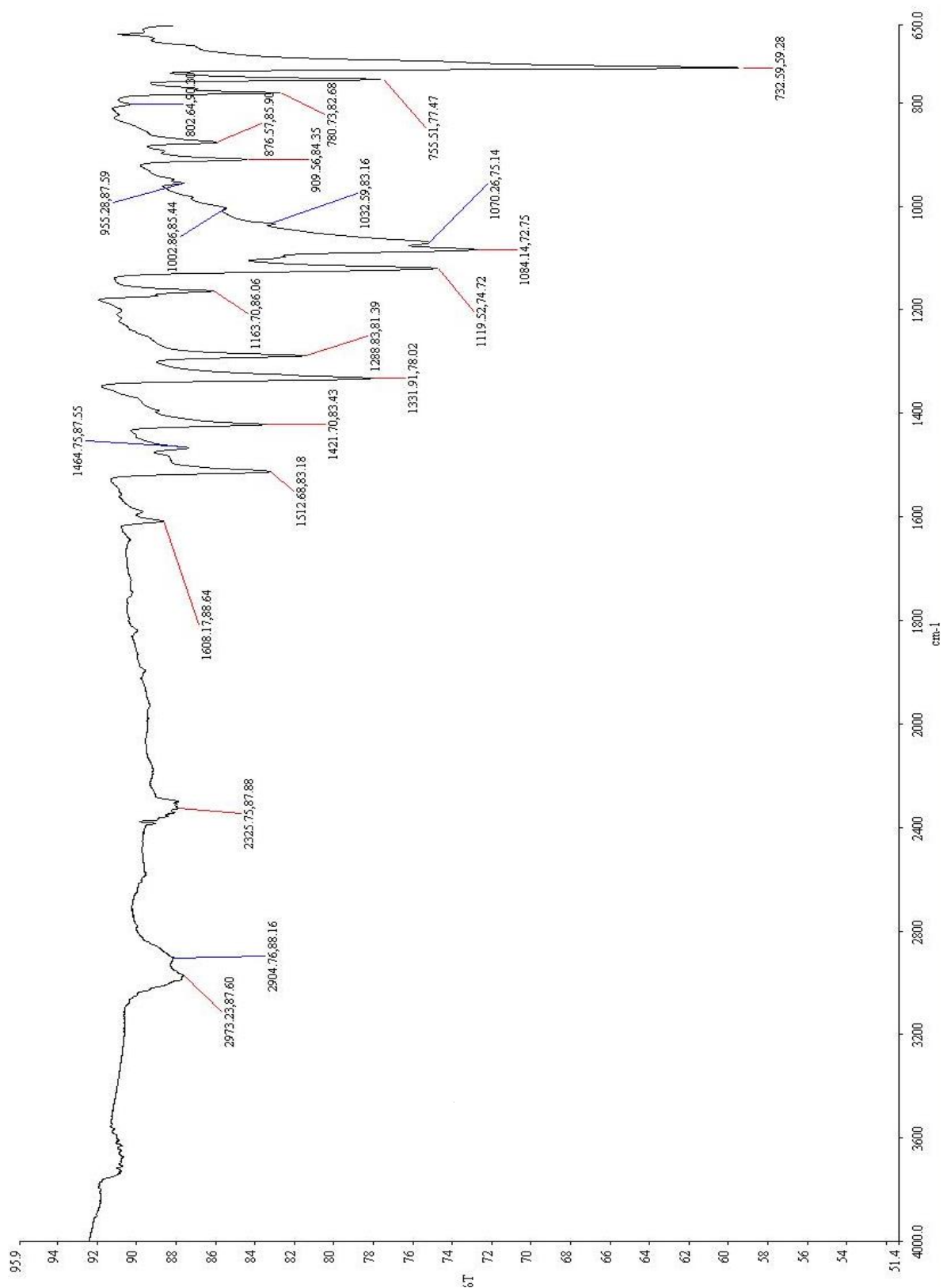
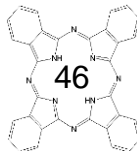


Figura 22. Espectro de Infrarrojo de la FePc



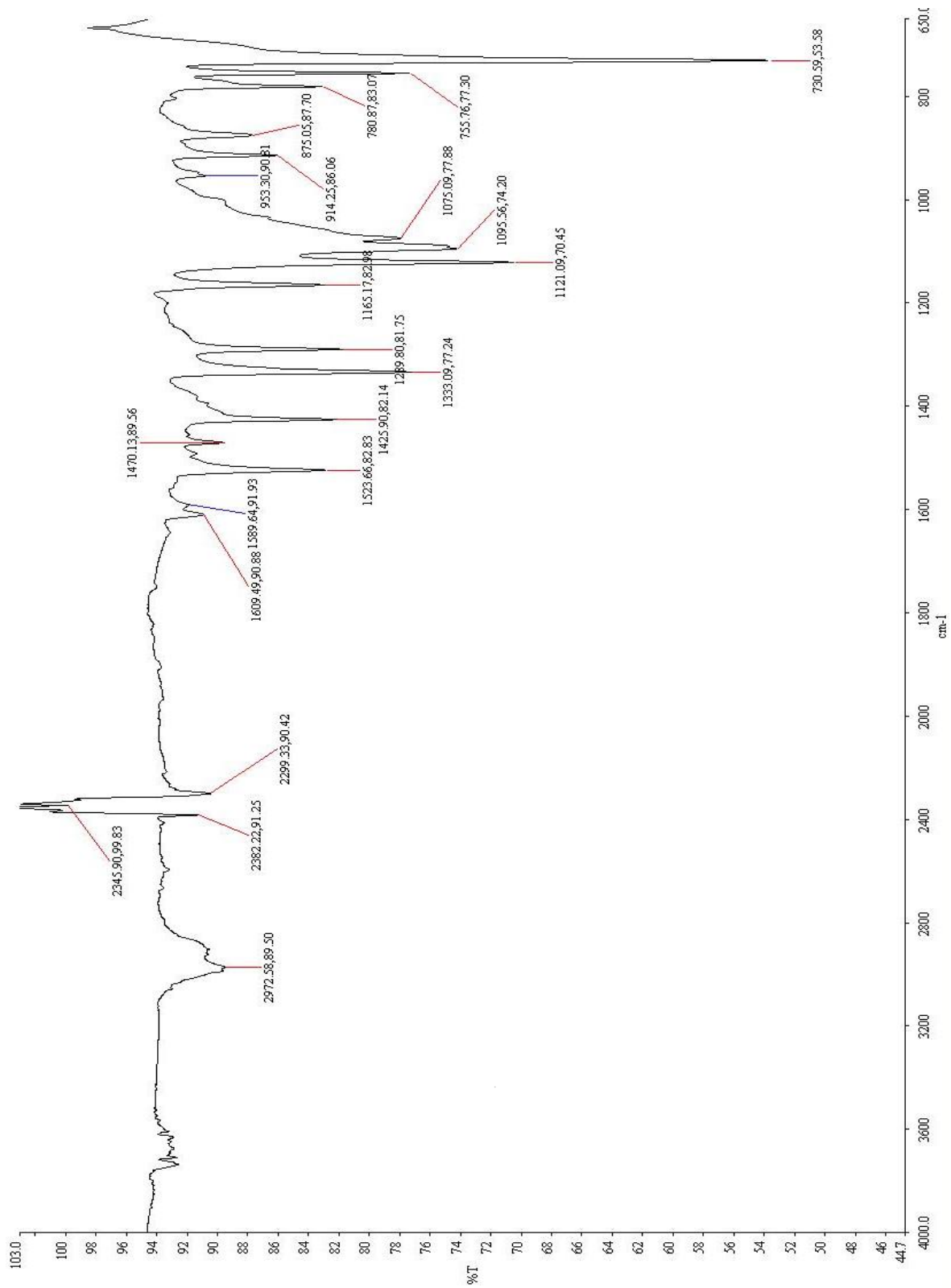
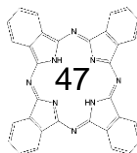


Figura 23. Espectro de Infrarrojo de la CoPc



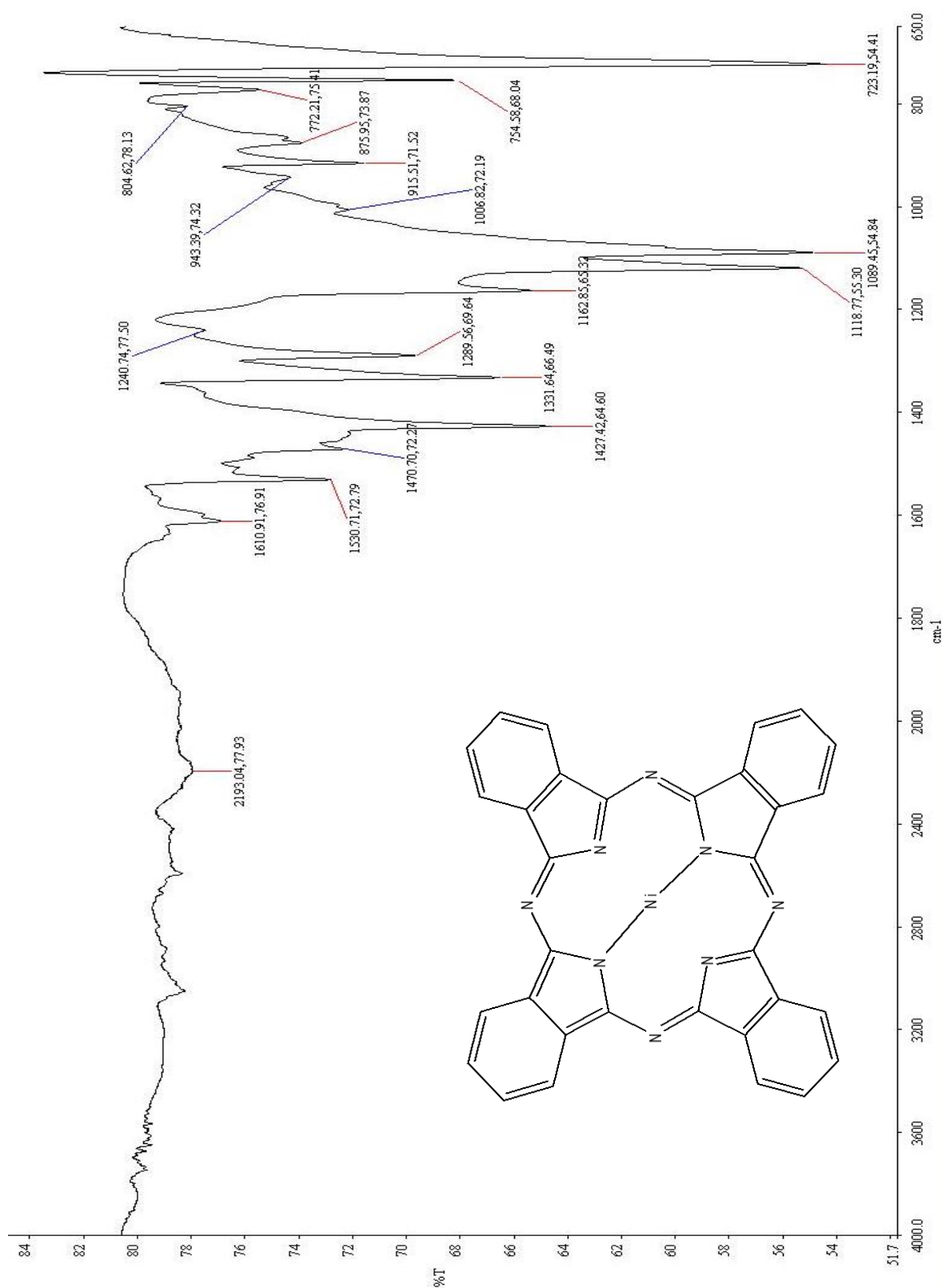
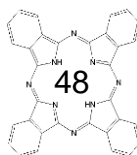


Figura 24. Espectro de Infrarrojo de la NiPc



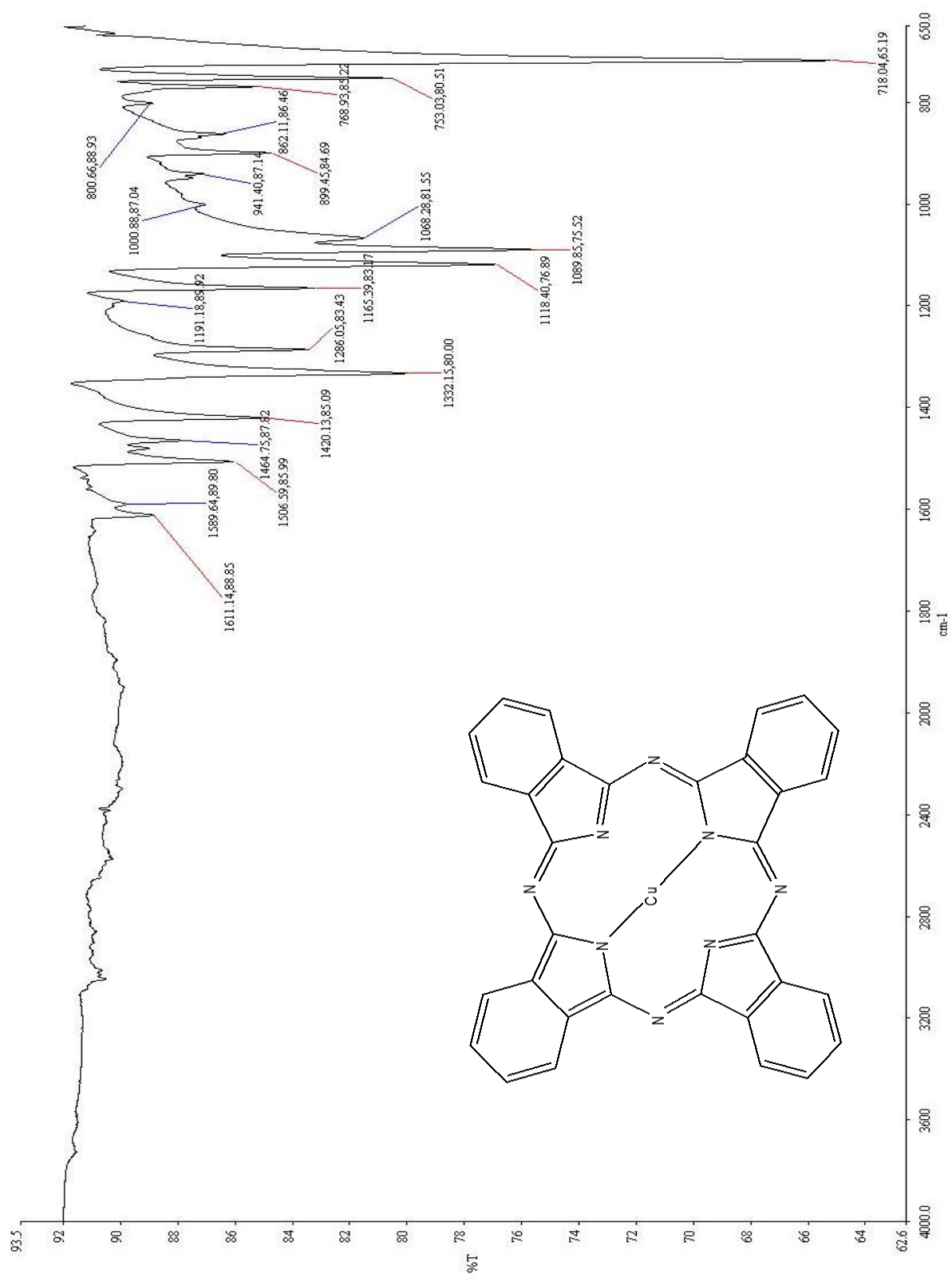


Figura 25. Espectro de Infrarrojo de la CuPc

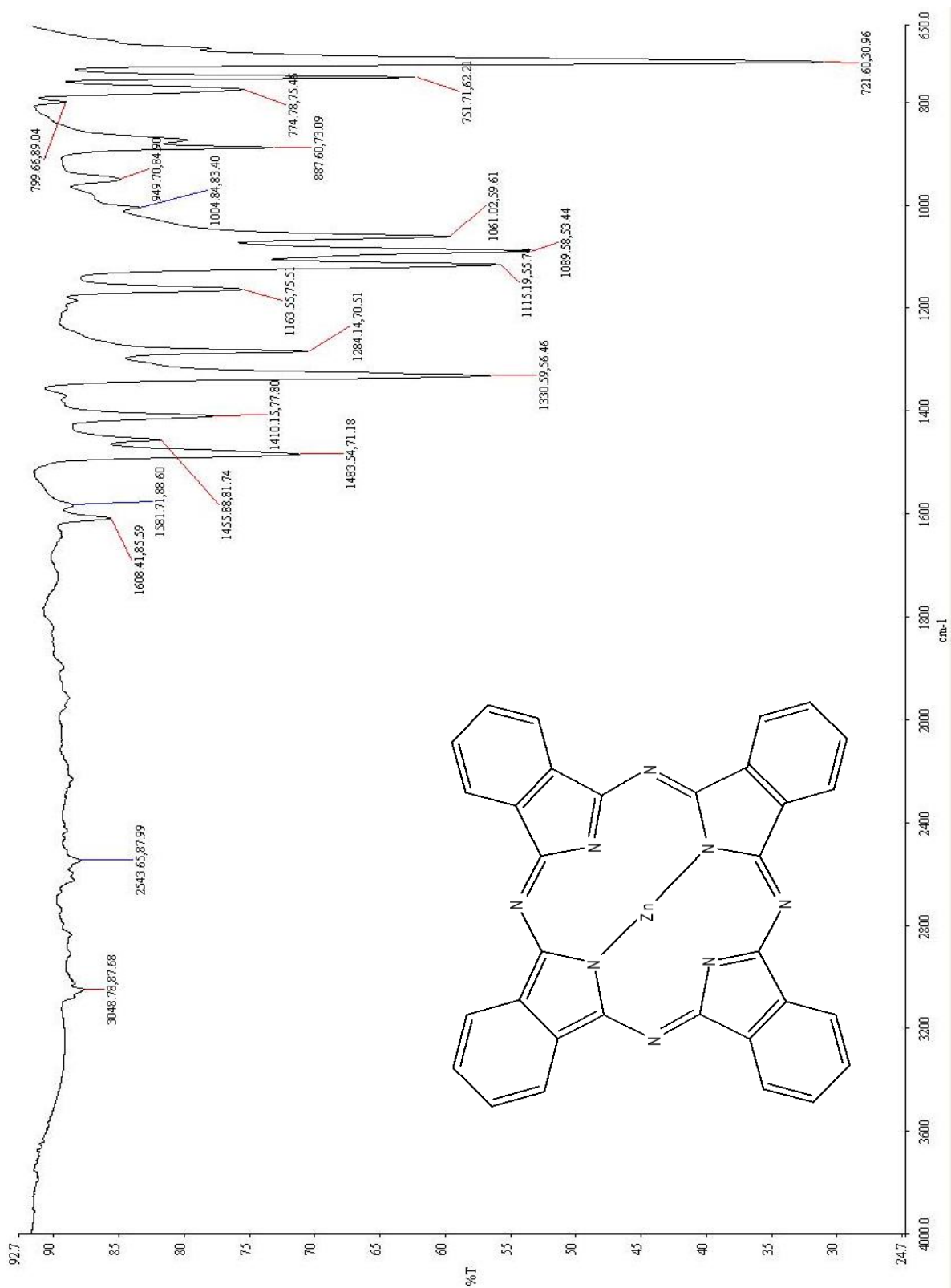
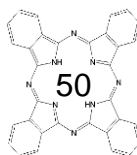


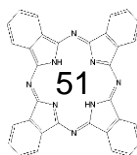
Figura 26. Espectro de Infrarrojo de la ZnPc



En la tabla 9 se muestran las vibraciones características de los grupos funcionales presentes en las moléculas de MPcs y su ubicación en el espectro de infrarrojo.

Señales	FePc (cm <sup>-1</sup> )	CoPc (cm <sup>-1</sup> )	NiPc (cm <sup>-1</sup> )	CuPc (cm <sup>-1</sup> )	ZnPc (cm <sup>-1</sup> )
Vibración de estiramiento C-H aromática	-	3047	3048.2	3047.5	3048.7
Vibraciones de estiramiento C-C del anillo bencénico	1288.8 1331.9 1608.1	1289.8 1333 1609.4	1289.5 1331.6 1610.9	1286 1332.1 1611.1	1284.1 1330.5 1608.4
Vibración de deformación C-H en el plano	-	-	-	1191.1	-
Vibración de doblamiento C-H fuera del plano	755.5 780.7	755.7 780.8	754.5 772.2	753 768.9	751.7 774.7
Vibraciones que dependen de la estructura molecular de los compuestos	1070.2 1084.1 1119.5 1163.7	1075 1095.5 1121 1165.1	1089.4 1118.7 1162.8	1068.2 1089.8 1118.4 1165.3	1061 1089.5 1115.1 1163.5
Vibraciones correspondientes al ion metálico	955.2	953.3	943.3	941.4	949.7
Vibración de deformación C-H fuera del plano	732.59	730.5	723.1	718	721.6
Vibración de estiramiento C=N del anillo bencénico	1464.7	1470.1	1470.7	1464.7	1483.5

Tabla 9. Frecuencias de absorción de las MPcs



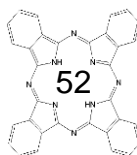
Después de comparar los espectros de infrarrojo obtenidos con los ya reportados, se observó que los compuestos sintetizados presentan los picos característicos de las MPcs. Algunos de ellos se encuentran un poco desfasados, esto puede suceder debido al equipo.

### 3.3 Espectrometría de masas

Los compuestos obtenidos se analizaron por espectrometría de masas utilizando el método de ionización FAB, cuyo principio de funcionamiento se describió en el capítulo 1.

Los espectros de masas obtenidos muestran la señal que corresponde al ion molecular, la cual es equivalente al peso molecular de los complejos de ftalocianina y, además, pueden observarse las fragmentaciones de los compuestos.

Este método de caracterización es muy importante. La señal característica del ion molecular confirma que los compuestos sintetizados con esta metodología son ftalocianinas metálicas.



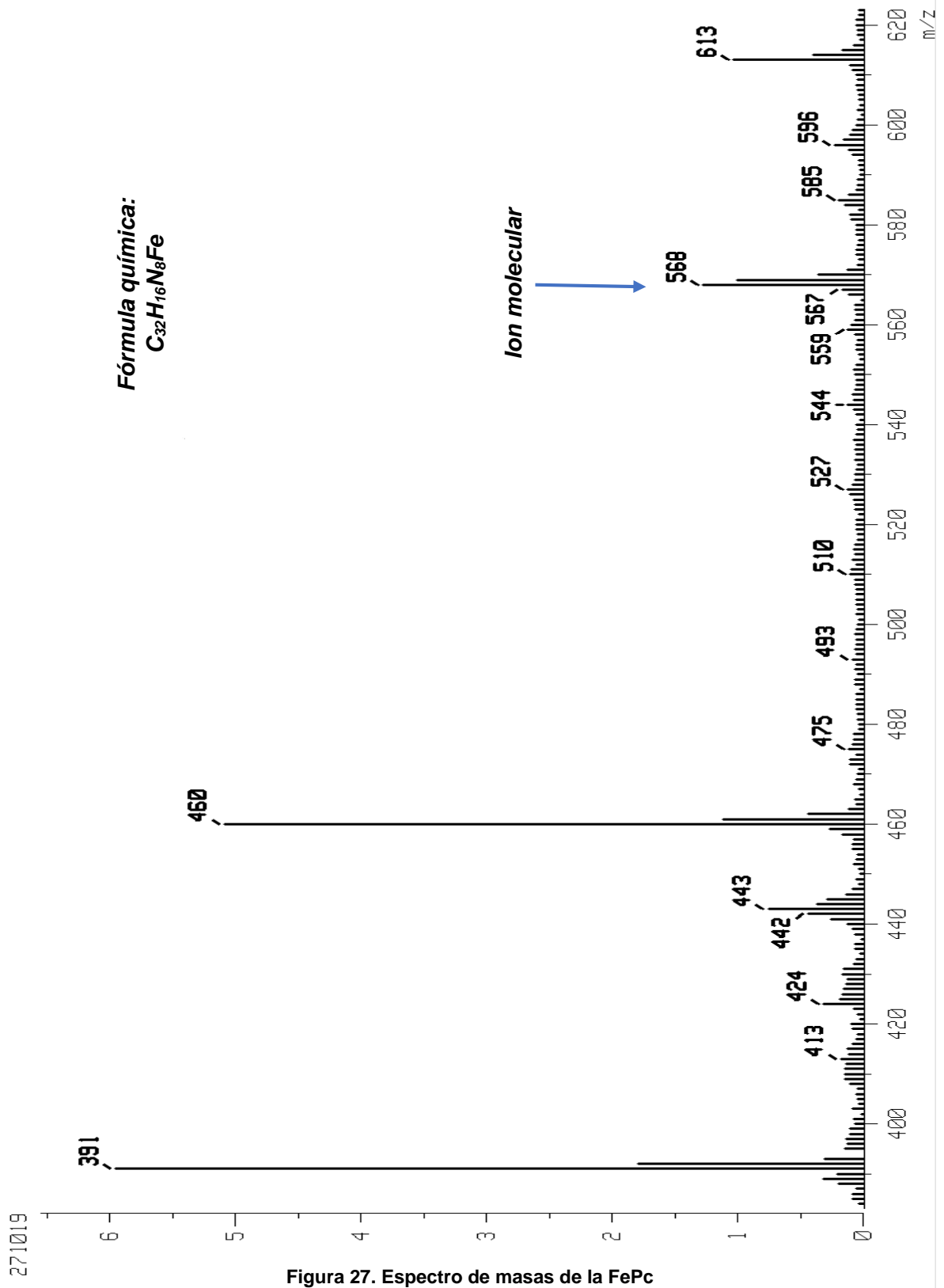
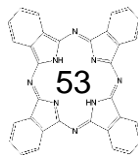


Figura 27. Espectro de masas de la FePc



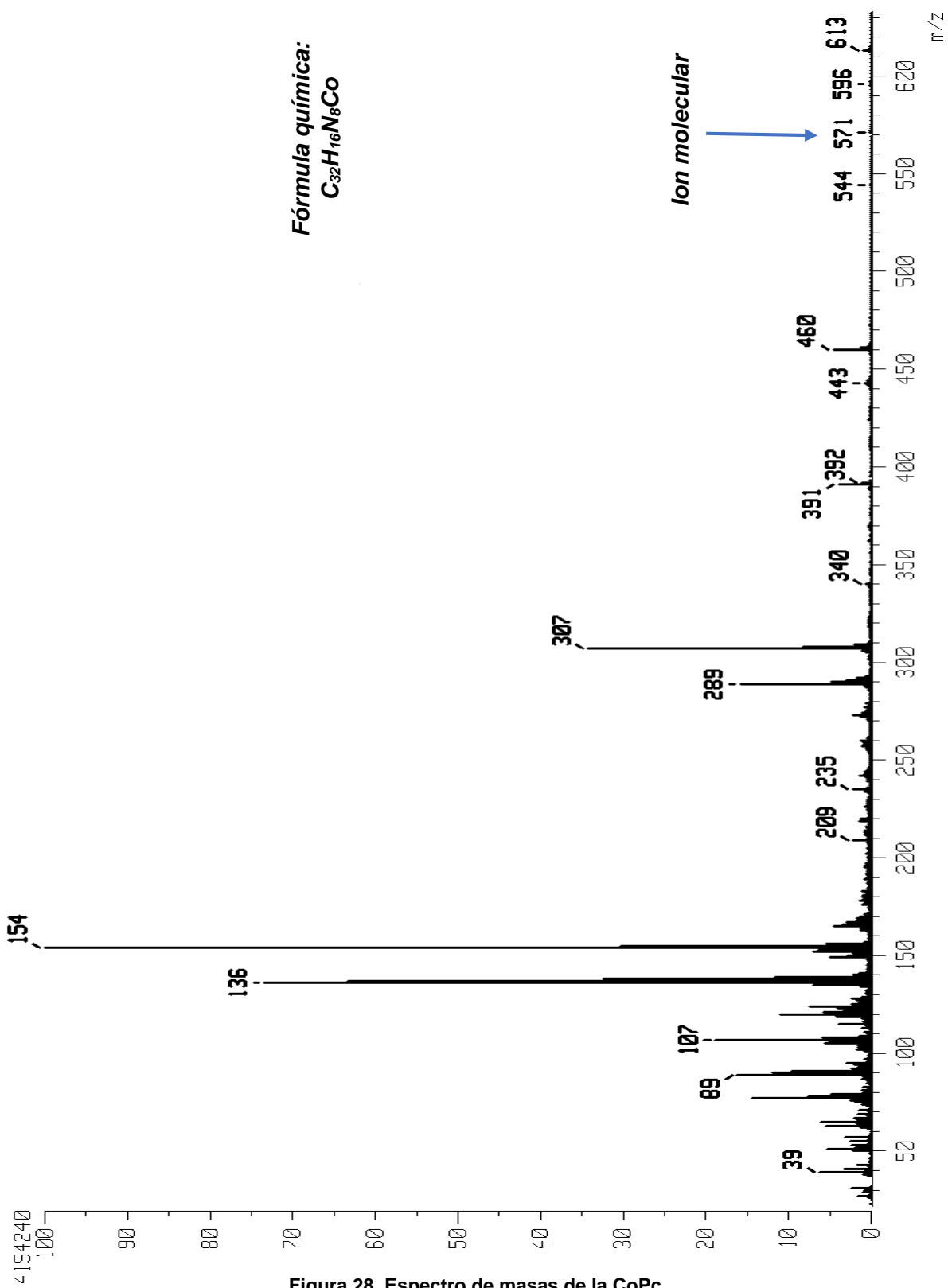
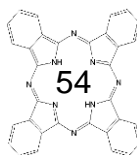


Figura 28. Espectro de masas de la CoPc



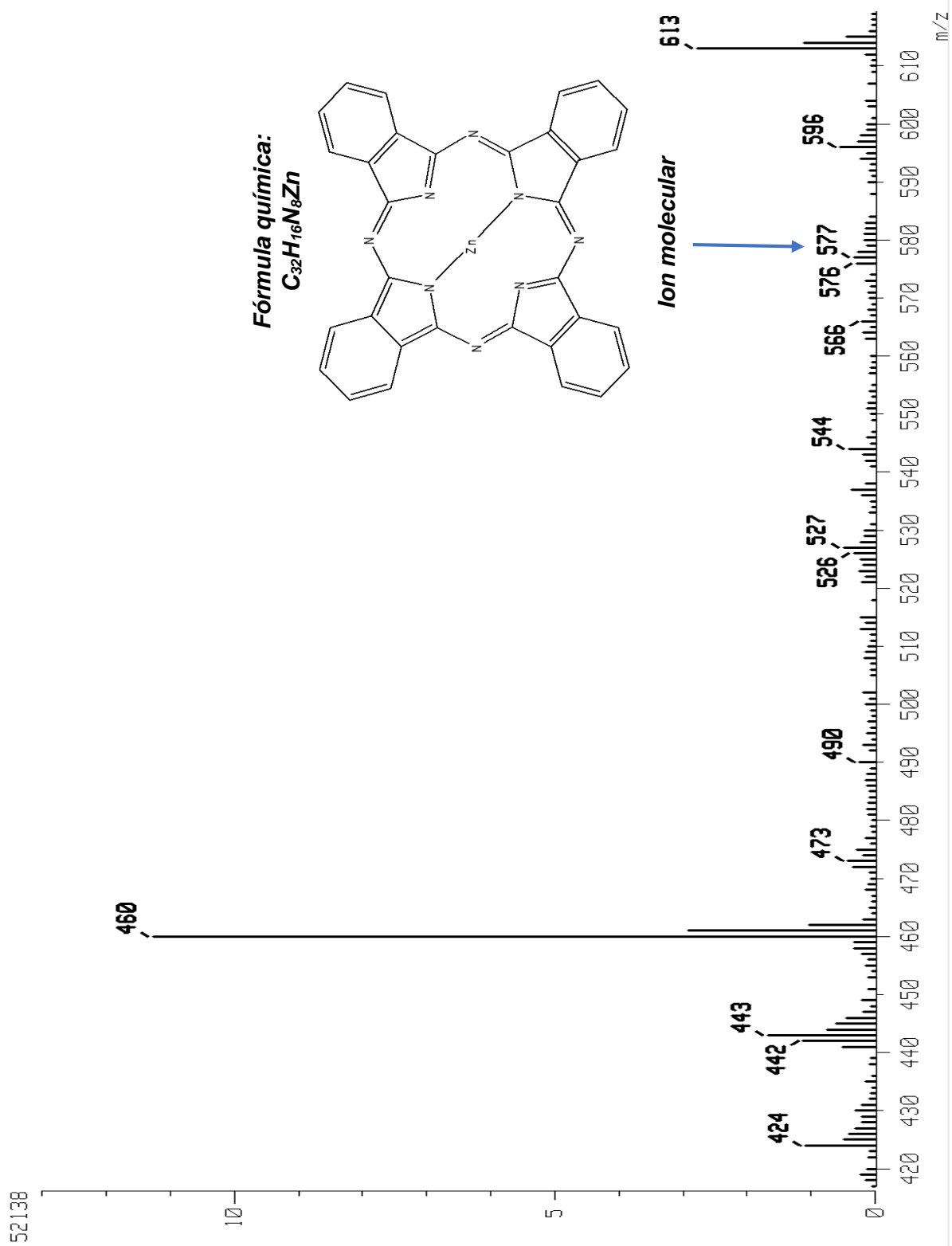
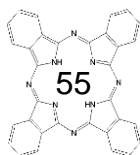


Figura 31. Espectro de masas de la ZnPc



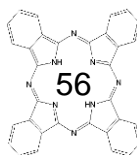
### 3.4 Comparación de resultados

En la tabla 10 se hace una comparación entre los resultados obtenidos con esta metodología y los que se encuentran reportados en la literatura.

Ftalocianina	Condiciones de reacción del método reportado en la literatura	Rendimiento (%) reportado	Rendimiento (%) obtenido
<b>FePc</b>	FeCl <sub>2</sub> , urea, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , microondas, 195 °C, 0.1 h <sup>[42]</sup>	89	90
<b>CoPc</b>	CoCl <sub>2</sub> , urea, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , microondas, 195 °C, 0.1 h <sup>[42]</sup>	86	70
<b>NiPc</b>	NiCl <sub>2</sub> , DBN, n-pentan-1-ol, reflujo, 36 h <sup>[43]</sup>	91	79
<b>CuPc</b>	CuCl, 200 °C, 0.25 h <sup>[44]</sup>	94	83
<b>ZnPc</b>	ZnI <sub>2</sub> , 280 °C, 0.5 h <sup>[45]</sup>	87	80

Tabla 10. Comparación de resultados de las MPcs sintetizadas

Aunque no todos los rendimientos de las MPcs sintetizadas son tan altos como los reportados en la literatura, se ha demostrado que con esta metodología se pueden obtener diferentes complejos de ftalocianina en tiempos de reacción cortos y con rendimientos considerablemente altos.



## CONCLUSIONES

La evidencia espectral obtenida con las técnicas de caracterización demuestra que se sintetizaron los complejos de ftalocianina propuestos en este trabajo utilizando Tritón X-100 como solvente y microondas como fuente de energía.

Es posible incrementar los rendimientos en los productos haciendo variaciones en los tiempos de reacción o utilizando una sal metálica más efectiva, para esto se tienen que hacer diversas pruebas ya que estos factores repercuten de manera diferente, dependiendo de la MPc que se quiera sintetizar.

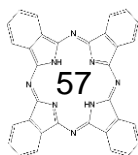
Secar los reactivos previo a la síntesis, permitió obtener rendimientos más altos, comparados con los obtenidos al emplear los reactivos tomados directamente de los frascos.

Fue posible remover el Tritón X-100 de los complejos de ftalocianina empleando solamente agua caliente, debido a su alta solubilidad en este solvente.

Con este método se economiza el proceso de síntesis de ftalocianinas, ya que los tiempos de reacción son muy cortos. Además, el Tritón X-100 es más barato que los solventes utilizados de manera convencional.

En este trabajo se aplicaron algunos de los principios de la Química Verde, ya que el consumo energético es menor comparado con el método convencional; además, el Tritón X-100 tiene las características de ser soluble en agua y biodegradable.

Este método puede utilizarse como una alternativa al método de síntesis convencional ya que ofrece diversas ventajas que benefician a la sociedad, permitiendo desarrollar tecnología sin afectar al medio ambiente.



## APÉNDICE

### Doce principios de la Química Verde

#### 1. Prevención

Es mejor prevenir la formación de desechos que tratarlos después de haberlos creado.

#### 2. Economía atómica

Los métodos sintéticos deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales de partida.

#### 3. Síntesis química menos peligrosa

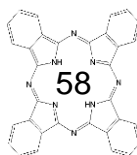
Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para utilizar y generar sustancias que posean poca o ninguna toxicidad para la salud humana y para el medio ambiente.

#### 4. Diseño de productos químicos más seguros

Los productos químicos deben ser diseñados para realizar su función, minimizando al mismo tiempo su toxicidad.

#### 5. Solventes y auxiliares más seguros

Debe minimizarse el uso de sustancias auxiliares (solventes, agentes de separación, etc.) cuando sea posible y deben ser inocuos cuando se utilizan.



## **6. Diseño para la eficiencia energética**

Los requerimientos energéticos de los procesos químicos deben ser reconocidos por su impacto ambiental y económico y deben ser minimizados. Si es posible, los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente.

## **7. Uso de materias primas renovables**

Las materias primas deben ser renovables en lugar de agotarse en forma permanente, siempre que sea técnica y económicamente factible.

## **8. Reducir derivados**

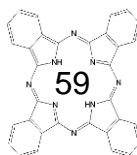
La derivatización innecesaria (uso de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos y químicos) debe minimizarse o evitarse si es posible, ya que estos pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar residuos.

## **9. Catálisis**

Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.

## **10. Diseño para la degradación**

Los productos químicos deben diseñarse de manera que, al finalizar su función, se descompongan en productos de degradación inocuos y no persistan en el medio ambiente.

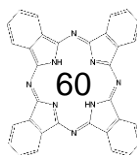


## **11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación**

Las metodologías analíticas deben desarrollarse para permitir el monitoreo y control en tiempo real, antes de la formación de sustancias peligrosas.

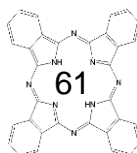
## **12. Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes**

Las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico deben ser elegidas para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluyendo liberaciones, explosiones e incendios.

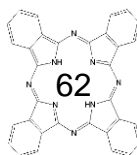


## REFERENCIAS

- [1] Wyatt, P., & Warren, S. (2013). *Organic Synthesis: Strategy and Control*. London: John Wiley & Sons
- [2] Ildusovich Kharissov, B. (2003). Las ftalocianinas y la industria de pigmentos. *Ingenierías*, 3-5.
- [3] Leznoff, C. C., & Lever, A. (1989, 1993, 1996). *Phthalocyanines, Properties and Applications, Volume 4*. New York: VCH
- [4] Braun, A., Tscherniac, B. (1907). *J. Chem. Ber.* Vol 40, 2709-2714.
- [5] Thomas, A. L., (Ed.). (1990) *Phthalocyanine Research and Applications*, CRC Press, Boston
- [6] Linstead, R. P. (1934). Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *Journal of the Chemical Society*, 1022
- [7] Moser, F. H., & Thomas, A. L. (1983). *The phthalocyanines. Vol. II : Manufacture and applications*. Boca Raton: CRC Press
- [8] Dougherty, T. (1993). Photodynamic Therapy, *Photochem. Photobiol*, 58, 895.
- [9] Cook, M.J., Chambrier, I., Cracknell, S.J., Mayes D.A., Russell, D.A. (1995). Octa-alkyl zinc phthalocyanines: Potential photosensitizers for use in the photodynamic therapy of cancer. *Photochem. Photobiol*, 62, 542-545.
- [10] Contakes, S. M., Beatty, S. T., Dailey, K. K., Rauchfuss, T. B., & Fenske, D. (2000).  $\pi$ -Complexes of Phthalocyanines and Metallophthalocyanines. *Organometallics*, Volume 19, 4767–4774
- [11] McKeown, N. B. (2000). Phthalocyanine-containing polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 1979-1995
- [12] Sakamoto K., Ohno-Okumura E. (2009). Synthesis and Functional Properties of Phthalocyanines, *Materials*, 1127-1174.
- [13] Galal, A., Darwish, S. A., & Ahmed, R. A. (2007). Hybrid organic/inorganic films of conducting polymers modified with phthalocyanines. I—Film preparation and voltammetric studies. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Volume 11, 521-530
- [14] Wang, S. D., Dong, X., Lee, C. S., & Lee, S. T. (2004). Orderly growth of copper phthalocyanine on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) at high substrate temperatures. *Journal of Physical Chemistry B*, Volume 108, 1529-1532
- [15] Maggioni, G., Quaranta, A., Carturan, S., Patelli, A., Tonezzer, M., Ceccato, R., & Della Mea, G. (2005). Deposition of copper phthalocyanine films by glow discharge induced sublimation. *Chemistry of Materials*, Volume 17, 1895-1904



- [16] Karan, S., & Mallik, B. (2007). *Templating Effects and Optical Characterization of Copper (II) Phthalocyanine Nanocrystallites Thin Film: Nanoparticles, Nanoflowers, Nanocabbages, and Nanoribbons*. *Journal of Physical Chemistry C*, Volume 111, 7352-7365
- [17] Robertson J.M., & Woodward J. (1937). *Journal of the Chemical Society*, 219-230.
- [18] Walter, M. G., Rudine, A. B., & Wamser, C. C. (2010). *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 14, 759-792.
- [19] Sánchez Contreras, L. E., Zirzmeier, J., Kirner, S. V., Setaro, F., Martínez, F., Lozada S., Escobar, P., Hahn, U., Guldi, D. M., & Torres, T. (2015). "Cholesteryl oleate-appended phthalocyanines as potential photosensitizers in the treatment of leishmaniasis", *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 19, 320-328.
- [20] Allen, C. M., Sharman, W. M., & Van Lier, J. E. (2001). *Current status of phthalocyanines in the photodynamic therapy of cancer* *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5 (2), pp. 161-169.
- [21] Yaghub Mahmiani., Altuğ Mert Sevim., & Ahmet Gül. (2016). *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 20, 1190
- [22] María L. Rodríguez-Méndez., Cristina Medina-Plaza., Celia García-Hernández., Silvia Rodríguez., Cristina García-Cabezón., David Paniagua., Miguel A. Rodríguez-Pérez., & José A. de Saja. (2016) *J. Porphyrins and Phthalocyanines* 20, 413
- [23] Tanaka M. In: *High Performance Pigments* [Faulkner E.B., Schwartz R.J., Eds.] Wiley-VCH: Weinheim, 2009. 275-292
- [24] Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Makarov, S. G., Kazarin, A., & Suvorova, O. N. (2012) *Practical applications of phthalocyanines – from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices*. *Macroheterocycles* 5, 191-202
- [25] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.
- [26] Ravichandran, S., & Karthikeyan, E. (2011). "Microwave synthesis— a potential tool for green chemistry," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 3, no. 1, pp. 466–470
- [27] Kingston, H. M., & Haswell, S. J. (1997). *Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, sample preparation, and applications*. Washington D. C.: American Chemical Society
- [28] Giguere, R. J., & Hudlicky, T. (1989). *Organic Synthesis: Theory and Applications*. Greenwich: JAI Press.
- [29] Csokai, V., Parlagh, G., Grofcsik, A., Kubinyi, M., & Bitter, I. (2003). *Microwave-Assisted Synthesis of Phthalonitriles and Phthalocyanines*. *Synthetic Communications*, Volume 33, 1615-1621



- [30] Nasser Safari., Parisa R. Jamaat., Mahtab Pirouzmand., & Ahmad Shaabani. (2004). "Synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation under solvent free and reflux conditions", *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 08, 1209
- [31] Burczyk, A., Loupy, A., Bogdal, D., & Petit, A. (2005). Improvement in the synthesis of metallophthalocyanines using microwave irradiation. *Tetrahedron*, Volume 61, 179-188
- [32] Shaabani, A., Maleki-Moghaddam, R., Maleki, A., & Rezayan, A. H. (2007). Microwave assisted synthesis of metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines. *Dyes and Pigments*, Volume 74, 279-282
- [33] Musa Özil., & Mutlu Canpolat. (2013). Solvent-free synthesis of novel phthalocyanines containing triazole derivatives under microwave irradiation, 51, 82-89
- [34] Behnam Seyyedi., Mohammad Edrisi., Maryam Seyyedi., & Gholamreza Mahdavinia. (2014). "A new single step synthesis of copper phthalocyanine green using microwave irradiation effects in functionalization of C-H bonds in aromatic rings", *Pigment & Resin Technology*, Vol. 43 Iss: 3, pp.113 - 117
- [35] McGregor, C., Perrin, C., Monck, M., Camilleri, P., & Kirby, J. A. (2001). Rational approaches to the design of cationic gemini surfactants for gene delivery. *Journal of the American Chemical Society*, Volume 123, 6215-6220
- [36] Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York: Wiley
- Safety data sheet for Triton® X 100 extra pure, liga de INTERNET:
- [37] [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/en/3/SDB\\_3051\\_GB\\_EN.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/en/3/SDB_3051_GB_EN.pdf)
- [38] Tony Owen. (1996). *Fundamentals of UV-Visible spectroscopy*
- [39] Brożek-Płuska, B.; Jarota, A.; Kurczewski, K.; & Abramczyk, H. (2009). *J. Mol. Struc*, 924- 926, 338-346
- [40] P.D. Fuqua et al. (1998). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 11, 241-250.
- [41] Stuart, Barbara (Barbara H.). (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ :J. Wiley
- [42] van Nostrum C. F.; & Nolte, R. (1996). *J. M. Chem. Comm.* 2385
- [43] Dürr, K.; Fiedler, S.; Linszen, T.; Hirsch, A.; & Hanack, M. (1997). *Chem. Ber*, 130, 1375
- [44] Tian, M.; Wada, T.; & Sasabe, H. (1997) *J. Heterocyclic Chem*, 34, 171
- [45] Maruccio, S. M.; Svirskaya, P. I.; Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C.; & Tomer, K. B. (1985). *J. Chem*, 63, 3057

