Benemérita universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
Colegio de Ingeniería Química

“Síntesis de las metaloftalocianinas de Ti, Nb y V perfluorada mediante un concentrador de lente Fresnel a nivel laboratorio”

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Presenta:
Manuel Alejandro Córdova González

Director:
Dr. José Luis Sosa Sánchez

Asesor interno:
M.I.Q. Adán Luna Flores

PUEBLA, PUEBLA 2015

AGRADECIMIENTOS:

A lo largo de la vida el mundo te enseña a ser una persona perseverante para no ser víctima de los demás, por eso, es obligado recorrer un camino amplio para obtener algo tan valioso como un título profesional.

Debido a lo difícil que ha sido ese camino, agradezco principalmente a Dios por darme todo lo que tengo y ponerme en el lugar indicado. Mi pilar para seguir y no decaer en esta lucha son principalmente mis padres Caralampio Córdova López y Amanda Idalia González Cifuentes, a los que agradezco ampliamente por estar siempre apoyándome moral y económicamente; y por darme esos valores por los que mis amistades me distinguen. Igualmente a mi hermana (Hypatia) quien ha sabido darme palabras de ánimo y que siempre me menciono algo importante en los momentos más vulnerables.

A mi primo Pablo Villatoro Córdova con el que siempre viviré agradecido porque me acogió con cariño a lo largo de su vida y que sinceramente lo llevare siempre en mi corazón. Aunque el ya no esté con vida sé que estaría orgulloso de verme concluir mi carrera.

No menos importantes, son las personas que siempre me han rodeado y que me aconsejaron con bien, una de ellas, es mi mejor amigo Noe Chongo. Una parte muy importante de mi vida universitaria fue mi estancia en Laboratorio Síntesis de Ftalocianinas en el que conocí varias personas que fueron de gran ayuda. Por eso, agradezco al Dr. José Luis Sosa Sánchez por darme la oportunidad de realizar este trabajo y muchas cosas más dentro del laboratorio; y a los compañeros que siempre me impulsaron a concluir con esta investigación.

A mi novia Carla, agradezco por el apoyo y comprensión en los momentos difíciles sé que sin ella no hubiese sido el mismo sabor de mi victoria.

"Aunque ande en valle de sombra de muerte, no temeré mal alguno,

porque tu estarás conmigo; tu vara y tu cayado me infundirán aliento"

SALMOS 23:4

ABREVIATURAS:

MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetil formamida
THF	Tetrahidrofurano
M_{Pc}	Metaloftalocianina
Pc	Ftalocianina
IR	Infrarrojo
UV-Vis	Ultravioleta visible
FAB	Fast Atom Bombardment (técnica de análisis de masas por bombardeo con átomos de alta velocidad).
n.r.	No se reporta
^oC	Temperatura en grados centígrados.
TF	Terapia fotodinámica (para el tratamiento de cáncer)
H_2Pc	Ftalocianina libre de metal
TFN	Tetrafluoroftalonitrilo
FN	Ftalonitrilo
IsoTi	Isopropóxido de Titanio ($Ti(OC_3H_7)_4$)
BuTi	Butóxido de Titanio ($Ti(OC_4H_9)_4$)
1-Clnaf	1-Cloronaftaleno
DBU	1,8-diazabiciclo[5,4,0] undec 7-en

INDICE

INTRODUCCION **1**

OBJETIVOS 3

Capítulo 1

1. LAS FTALOCIANINAS Y SU IMPORTANCIA. 4

1.1. Historia 4

1.2. Síntesis de Ftalocianinas 7

1.2.1. Métodos convencionales 7

1.2.2. Síntesis solar 8

1.3. Clasificación de las Ftalocianinas 11

1.4. Métodos de purificación 13

1.5. Propiedades generales 15

1.6. Aplicaciones 15

Capítulo 2

2.MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS PARA EL ANÁLISIS DE METALOFTALOCIANINAS 17

2.1. Espectroscopía Electrónica molecular en el rango ultravioleta-visible. 17

2.1.1. Modos de excitación electrónica 18

2.1.2. Ley de Beer-Lambert 19

2.1.3. Espectro Ultravioleta-Visible 19

2.1.4. Espectroscopía Electrónica ultravioleta visible de las ftalocianinas 20

2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR) 21

2.2.1. Preparación de la muestra 23

2.2.2. Espectro de Infrarrojo 23

2.2.3. Espectroscopía infrarroja de las ftalocianinas 25

2.3. Espectrometría de masas 26

2.3.1. Espectro de masas 27
2.3.2. Métodos de espectrometría de masas 28
2.3.3. Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB) 28

Capítulo 3

3.DESARROLLO EXPERIMENTAL. 31
3.1. Síntesis de Ftalocianina de Niobio ($NbPcCl_3$; $NbPcBr_3$) 32
3.1.1. Síntesis con pentacloruro de Niobio ($NbCl_5$) 32
3.1.2. Síntesis de Ftalocianina de niobio con pentrabromuro de niobio ($NbBr_5$) 33
3.1.3. Método de purificación 34
3.2. Síntesis de la ftalocianina de titanio (TiOPc) 34
3.2.1. Síntesis con butóxido de titanio (Ti $(OC_4H_9)_4$) 34
3.2.2. Síntesis con isopropóxido de titanio (Ti $(OC_3H_7)_4$) 34
3.2.3. Método de purificación 35
3.3. Síntesis de la ftalocianina Hexadecafluorada de Vanadio ($VOPcF_{16}$) 39
3.3.1. Preparación de sales para la Síntesis de $F_{16}VOPc$ 39
3.3.2. Síntesis de la ftalocianina de vanadio ($F_{16}VOPc$) 40
3.3.3. Método de purificación 42

Capítulo 4

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN 44
4.1. Caracterización: 45
4.1.1. Espectroscopía UV-vis 45
4.1.2. Espectroscopías de IR 48
4.1.3. Espectroscopía de masas 53
4.2. Tabla comparativa y gráficas de rendimientos porcentuales 57
Conclusiones 60

Apéndices 61

Glosario 64

Bibliografía 67

INTRODUCCION

La ciencia y la tecnología son factores importantes y estratégicos para el desarrollo sustentable de un país con el cual se pueden resolver problemas socioeconómicos y generar riquezas. La investigación científica es indispensable en el descubrimiento y aplicación de nuevos compuestos de bajo costos.

Sin duda, la investigación enfocada a la producción de materiales constituye una parte muy importante de la economía actual. Es así que el área de ciencia de materiales siendo un campo interdisciplinario puede ocuparse de encontrar nuevos materiales y mejorar los ya conocidos mediante el desarrollo de un conocimiento más profundo de las relaciones entre microestructura, composición, síntesis y procesamiento [Askeland, D., 2004].

El mundo necesita forzosamente desarrollar tecnologías sostenibles de producción y consumo de energía, de transporte y comunicaciones, de salud, etc. Estas tecnologías requieren entre otras cosas nuevos materiales con propiedades específicas, cada vez más sofisticados [Mijangos, C. *et al*., 2007].

La variedad de aplicaciones de las ftalocianinas, llamadas materiales funcionales, justifica la investigación de su química. Los materiales funcionales son aquellos que se utilizan según sus propiedades químicas, magnéticas y optoelectrónicas. Desempeñan una acción dentro de un proceso y que por efecto de electricidad, magnetismo, deformación, calor o reacción química se puede modificar su estructura dándole alguna aplicación específica.

Las ftalocianinas (Pcs) forman una familia de compuestos macrocíclicos muy estables con aplicaciones tecnológicas económicamente importantes entre las que destacan su uso en materiales colorantes en la industria automotriz, de plásticos y de tintas y otros materiales de impresión (toners). Más recientemente se ha planteado su uso en otras aplicaciones de alta tecnología como en medicina para la terapia fotodinámica y en dispositivos optoelectrónicos. La mayoría de las aplicaciones utilizan los derivados de las Pcs con algún metal o metaloide en el centro de la molécula (Figura A).

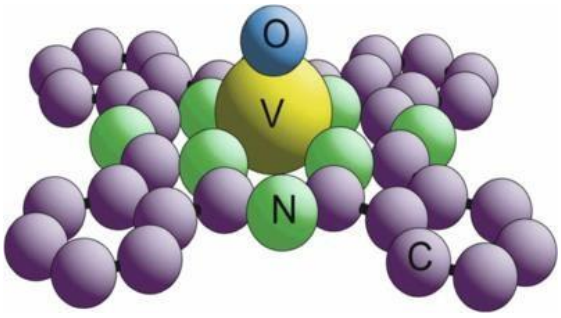


Fig. A Ftalocianina sustituida con un metal en el centro.

Estas aplicaciones tecnológicas son sin duda debidas a sus propiedades únicas, en las que se incluye su alta estabilidad térmica, su resistencia química (estable en ácidos y bases fuertes) y su actividad redox, entre otras. Para mejorar las técnicas de síntesis con uso de urea y anhídrido ftálico, se buscan y utilizan nuevos catalizadores, promotores, didisolventes y sus mezclas; variando temperaturas, tiempos y otras variables de los procesos.

En el Centro de Investigación de Dispositivos Semiconductores CIDS-ICUAP y concretamente, en el Laboratorio de Síntesis de Semiconductores Orgánicos, ya se han sintetizado complejos metálicos de ftalocianinas con una gran variedad de ligantes, mediante métodos de calentamiento convencionales ya conocidos. También se estudian técnicas no convencionales como el uso de microondas para la síntesis de nuevos complejos metálicos solubles, por ejemplo la ftalocianina de silicio (IV) sustituida axialmente con ácidos perfluorados [Carpinteyro, G., 2003]; la ftalocianina perfluorada de niobio (V) con sustituyentes axiales derivados de ácidos carboxílicos de cadena lineal [Huerta, R., 2010].

En un trabajo previo y usando un prototipo construido para otros fines, se han logrado sintetizar algunos compuestos de ftalocianina en un tiempo menor que con las técnicas convencionales. El prototipo, aparte de proporcionar energía luminosa proveniente del sol, genera un aumento considerable de temperatura en el foco de concentración (cerca de 300 °C), la cual es aprovechada para llevar a cabo reacciones químicas.

Los alcances y resultados que se han obtenido hasta el momento han hecho que se tenga un gran interés para seguir investigando esta técnica novedosa para sintetizar nuevos compuestos sustituidos que se puedan emplear en dispositivos desarrollados en esta institución.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar a nivel laboratorio los compuestos TiOPc, $NbPcCl_3$ y $VOPcF_{16}$ por medio de una fuente energética verde (sustentable) como es la energía que provee el sol mediante un prototipo de concentrador solar con lente de Fresnel adaptado para reacciones químicas.

Objetivos específicos

1. Encontrar la mejor estequiometria para aumentar rendimiento, así como mejorar el tiempo de la reacción para la obtención de los productos finales.
2. Obtener productos puros mediante un protocolo de purificación adecuado.
3. Caracterizar los compuestos obtenidos por las Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Ultravioleta (UV-Vis) y de Masas (FAB/MS).

JUSTIFICACIÓN:

En el método convencional se emplean diferentes disolventes que contaminan el ambiente. Por eso en esta investigación se pretende disminuir los desechos a través de la sustitución por otros disolventes no tóxicos o inclusive prescindiendo de ellos haciendo uso de una fuente energética limpia e inagotable.

Los estudios previos sugieren que la reacción podría ser promovida por un efecto sinérgico de la energía fotoquímica y de la energía térmica generada en el foco de concentración del reactor. En el caso de prototipos de lente de Fresnel plana se sabe que la temperatura que pueden alcanzar estos dispositivos es muy alta (>500°C) y por lo tanto es de esperar que sea de utilidad para obtener las metaloftalocianinas de interés.

Capítulo 1

1. LAS FTALOCIANINAS Y SU IMPORTANCIA.

1.1. Historia

En 1907, los investigadores Braun y Tcherniac fueron los primeros químicos en observar la formación accidental de un sólido color azul intenso e insoluble mientras preparaban o-cianobenzamida partiendo de ftalamida y ácido acético [Braun, A. *et al*., 1907].

Igualmente en 1927, los investigadores de la Universidad de Fribourg, Diesbach y von del Weid, en la preparación de ftalonitrilo con cianuro de cobre y o-dibromobenceno en piridina a 200°C, obtuvieron un compuesto azul que después se demostró que era una ftalocianina de cobre (Fig. 1.1) [Diesbach, H. *et al*., 1927]. En 1928 en la planta Scottish Dyes Ltd. comenzó la elucidación de la estructura de la ftalocianina (Pc) cuando se preparaba industrialmente la ftalimida a partir de anhídrido ftálico y amoniaco.

Fig. 1.1 Ftalocianina de Cobre

El reactor que tenía un recubrimiento de peltre se fracturo y ayudó a la formación de un material azul-verdoso. Debido al interés de la compañía Scottish Dyes, el material fue analizado por dos empleados, Dandridge y Dunsworth, quienes encontraron en estudios preliminares que el subproducto contenía hierro (Fig. 1.2) y era de color azul y que era muy estable e insoluble, tenía el potencial para usarse como pigmento [Lever, A., 1965].

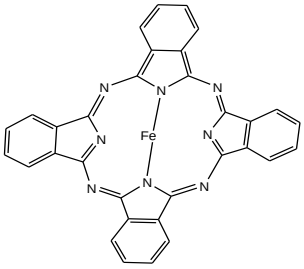


Fig. 1.2 Molécula de FePc.

En 1929 se registró la primera patente que incluía la preparación y propiedades de la sustancia [Dandridge, A. *et al.,* 1929]. Seis años después, En 1934, el profesor R. P. Linstead de la Universidad Imperial de Londres publicó sus investigaciones en 6 artículos en el "*Journal of the Chemical Society*" en el que mostraba una serie de métodos de preparación de varias ftalocianinas partiendo del ftalonitrilo. Robertson a partir de estudios de difracción de rayos X realizados en 1934 elucidó la estructura correcta de la molécula y reportó la síntesis de varias ftalocianinas y sugirió junto con Linstead que una ftalocianina consta de 4 unidades isoindolinicas y tiene un sistema altamente conjugado (Fig. 1.3) [Linstead, R. *et al.,* 1934].

Nitrógeno aza-metino = 6, 13, 20 y 27

Nitrógeno isoindólico = 29, 30, 31 y 32

Posiciones no periféricas = 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22 y 25

Posiciones periféricas = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23 y 24

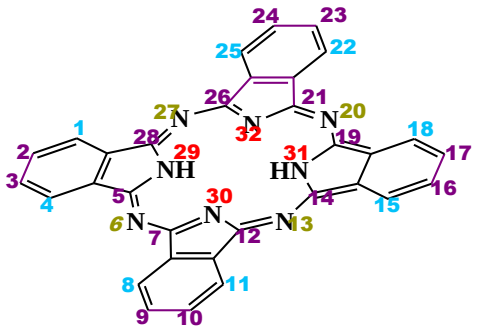


Fig. 1.3 Estructura de la ftalocianina.

Años después, Linstead fue quien le dio el nombre de ftalocianina como una combinación del prefijo *phthalo* del griego *naphta* (aceite de piedra), para dar énfasis a la asociación con sus diferentes precursores derivados del ácido ftálico y el griego *cyanine* (azul) [Linstead, R. *et al.*, 1936]. Para el año de 1939 es patentada la reacción de ftalonitrilo y sales metálicas.

Las investigaciones más recientes de Linstead y colaboradores, muestran una nueva ruta de síntesis para obtener ftalocianina libre en la que primero se preparó un ftalocianina metálica (MPc) como intermediario, usando sales u óxidos de magnesio o antimonio [Leznoff, C. *et al*., 1989-1996]; para después desmetalarla.

De 1930 a 1960 aparecieron en la literatura muchos reportes acerca de la síntesis, propiedades físicas y químicas, polimorfismo y actividad catalítica, fotoquímica, conductora y semiconductora de las ftalocianinas. Además aparecen algunos principales estudios de la actividad fotosintética, luminiscente y fluorescente de estos compuestos [Lever, A., 1965]; y la U. Dupont, ICI y la Farben Industria inician la producción a nivel industrial de la ftalocianina de cobre (CuPc).

Entre los años 1965-1975, investigadores bioinorgánicos enfocan sus intereses en las metaloftalocianinas por su gran parecido con las porfirinas metálicas y para la estudiar la adición reversible del dioxígeno (O_2). Durante este periodo también se lograron sintetizar y caracterizar metaloftalocianinas (MPc) tipo sándwich (Fig. 1.4) con elementos del grupo f y superftalocianinas de uranilo (Fig. 1.5).

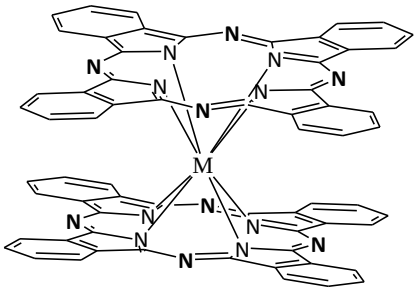


Fig. 1.4 Ftalocianina tipo sándwich.

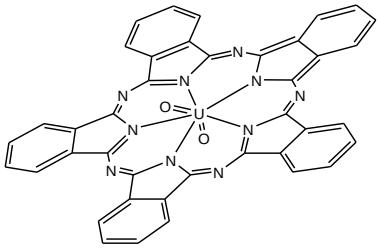


Fig. 1.5 Superftalocianina de Uranilo.

En 1970, Moskalev y Kirin publicaron el primer reporte sobre electrocromismo en una película de bisftalocianina de tierras raras [Moskalev, P. *et al.,* 1970]. En 1977, Nicholson evalúa la posibilidad de aplicar el electrocromismo de algunas ftalocianinas en displays [Nicholson, M. *et al.,* 1977; Nicholson, M. *et al.,* 1979]. En 1980, Kobayashi reporta sus estudios de las transformaciones polimórficas de algunas ftalocianinas en presencia de disolventes donadores. Además se observa que las propiedades semiconductoras de ciertas ftalocianinas son moduladas por la adsorción de gases y esto conduce a su idea de su incorporación como elementos de sensores químicos *[Kobayashi, T. et al., 1980].*

En el mismo año Kasuga y sus colaboradores publican el tercer artículo sobre avances en la química de ftalocianinas. Años después, se incrementó la investigación de estos compuestos por el descubrimiento de ciertas características de conductividad metálica en sus derivados. En la década de los 90´s surge una importante aplicación para las ftalocianinas como fotosensibilizadores de segunda generación para el tratamiento del cáncer, en la denominada terapia fotodinámica -TF- (Fig. 1.6).

La TF involucra la biodistribución selectiva de las moléculas sensibilízantes en las células cancerosas, una vez localizadas, el sensibilízante es excitado usando una longitud de onda de 700 a 800 nm (denominada ventana clínica) donde la transparencia del tejido es máxima. La energía del

estado excitado es transferida del estado triplete del sensibilízante al estado basal del oxígeno molecular produciendo la especie citotóxica oxígeno singulete (O_2) [Julliard, M. *et al*., 1999; Russell, D. *et al.,* 2002]. Esta especie muy reactiva del oxígeno tiene el poder de destruir las células por su poder oxidante y por consiguiente se ha usado para destruir tumores cancerígenos.

Fig. 1.6 Terapia Fotodinámica

Desde la década de los 90´s y hasta los últimos años se han desarrollado grandes aplicaciones para las Pcs, sobresaliendo la síntesis de subproductos anclados a grupos funcionales que aumenta la posibilidad de ocuparlas en variedad de dispositivos optoelectrónicos (sensores, dispositivos OFTs, celdas solares, etc.), en procesos de degradación de contaminantes del agua, terapias fotodinámicas, etc. Son tan importantes las Pcs que actualmente existe una revista especializada (el *Journal of Porphyrins & Phthalocyanines*), así como una sociedad internacional (*Society of Porphyrins and Phthalocyanines*) de investigadores en esta área [Kharisov, B. *et al.,* 2004].

1.2. Síntesis de Ftalocianinas

1.2.1. Métodos convencionales

Las Ftalocianinas (Pcs) han sido sintetizadas con casi todos los metales de la tabla periódica, por esto, se han ido creando varios métodos (Fig. 1.7) para la obtención de estos compuestos. Pero la forma más simplificada para preparar las MPcs es utilizando como precursor 1,3-diiminoisoindolina o ftalonitrilo y una sal que contiene un ion metálico **(Método IV, I).** Igualmente, la ftalamida o el anhídrido ftálico pueden ser usados como precursores en presencia de una sal metálica y una fuente de nitrógeno **(Método II, III)**.

Como otra opción pueden sintetizarse una MPc a partir de una ftalocianina previamente formada con la reacción entre H_2Pc o Li_2Pc y una sal del metal apropiada produce también MPcs **(Métodos V, VI)**. Para este último caso la insolubilidad de H_2Pc en la mayoría de dis orgánicos requiere que se usen disolventes aromáticos con alto punto de ebullición para asegurar que se complete la metalización.

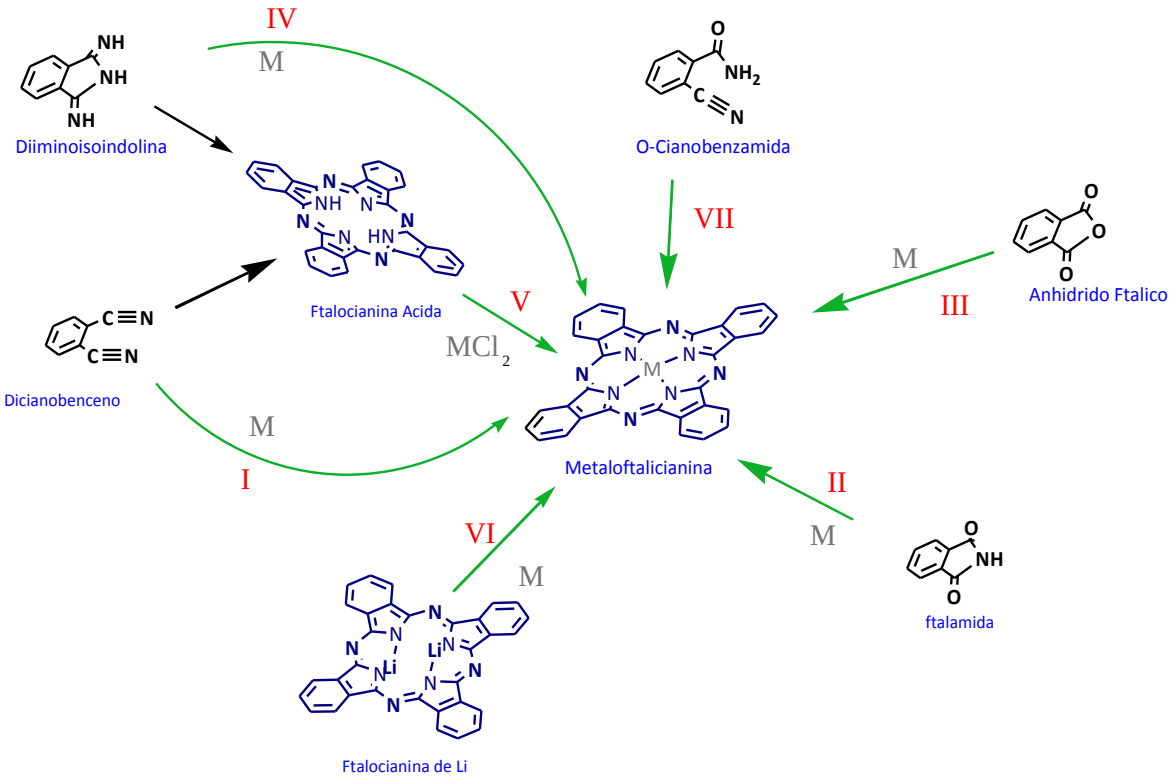
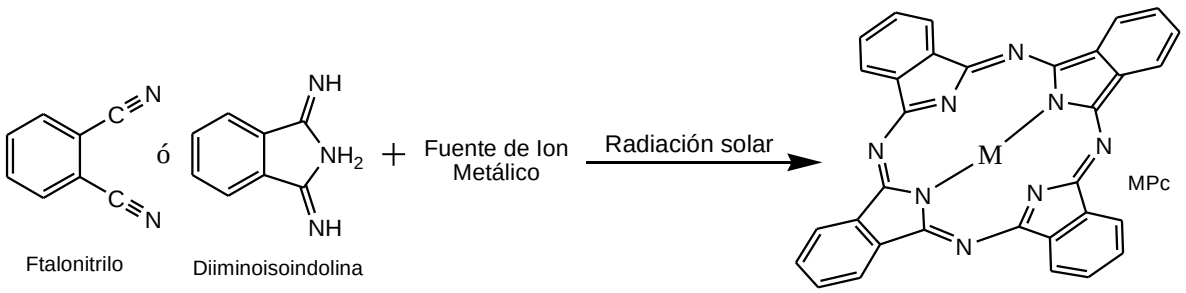


Fig. 1.7 Métodos de síntesis para la obtención de Metaloftalocianinas descritos por Neil B. Mckeown, representados en: The Porphyrin Handbook, vol. 15, cap 98, pp. 65.

1.2.2. **Síntesis solar**

En la literatura no se tienen antecedentes de la obtención de ftalocianinas metálicas mediante este método. Sin embargo, se han desarrollado varios trabajos de tesis en uno de los laboratorios del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAP. Para lograr la obtención de estos compuestos se usan los métodos I y IV de los antes mencionados, pero en este caso cambiando la fuente de energía por la solar.



Esquema 1.1 Reacción general para síntesis solar.

Para la síntesis de los complejos metálicos se construyó un concentrador solar que está conformado por los siguientes elementos:

A. Cuerpo principal del concentrador (Fig. 1.8): El cascarón esta hecho de lámina de hierro y las bases están fabricadas de hierro tubular.

Fig. 1.8 Concentrador solar.

B. Motores de movimientos (Fig. 1.9): Lo componen el motor eléctrico que abre y cierra la ventana de la lente (1), y los motores eléctricos que le dan el movimiento al concentrador con 2 grados de libertad: movimiento de rotación en su propio eje (2) y movimiento de elevación (arriba, abajo); ambos permiten, mediante un tablero de control, realizar la búsqueda de la orientación del sol para concentrar la energía con la lente de Fresnel.

Fig. 1.9 Motores principales.

C. Control automático (Fig. 1.10-1.11): Está fabricado con una caja de plástico y 7 botones, los cuales, uno es para el encendido y apagado, 2 para controlar la apertura de la ventana de la lente y 4 para los movimientos horizontales y verticales del concentrador.

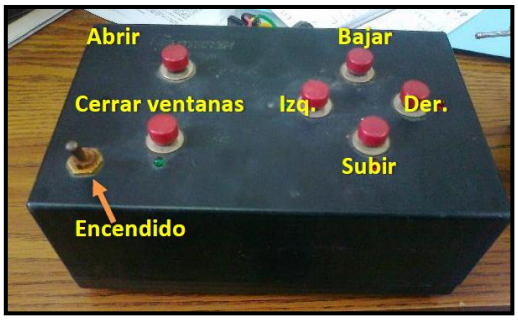


Fig. 1.10 Control de giro.

Fig. 1.11 Control automático.

D. Compartimiento de reacción (Fig. 1.12): Es la parte del concentrador donde se llevan a cabo las reacciones; y está integrada por un sensor de temperatura y un motor de agitación el cual está conectado a un refrigerante que ayuda a suministrar N_2 a la mezcla reaccionante.

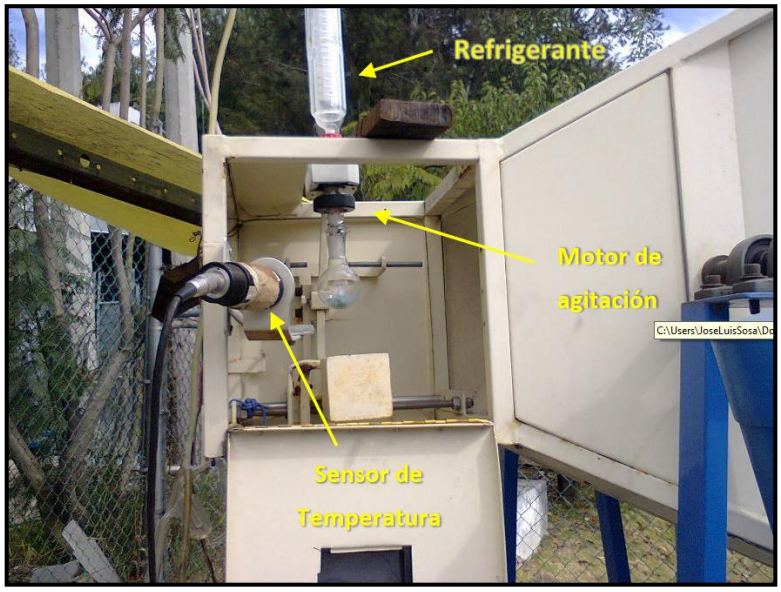


Fig. 1.12 Partes principales del compartimiento de reacción.

E. Lente de Fresnel (Fig. 1.13): La lente concentra la energía proveniente del sol para utilizarla en las reacciones de síntesis orgánica (**Ver apéndice 2**). Está protegida por ventanas para controlar la cantidad de radiación que recibe el matraz.

Fig. 1.13 Lente Fresnel.

1.3. Clasificación de las Ftalocianinas

Desde las investigaciones de difracción de rayos-X de muchas de las MPcs obtenidas de elementos de los bloques s, p, d, f, sintetizadas por diversos investigadores, algunos arreglos estructurales fueron caracterizados dependiendo de la carga y el tamaño del ion metálico y de su

posición en el macrociclo. La presencia de otros enlaces axiales o grupos ligados también influyen en el arreglo final de tales complejos, los cuales se han clasificado como sigue [Leznoff, C. *et al*., 1989-1996]:

Tipo 1. El metal está situado en el mismo plano del macrociclo, por ejemplo FePc, CoPc y NiPc (Fig. 1.14).

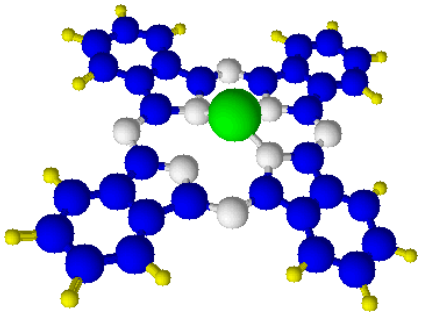


Fig. 1.14 Pc con el metal situado en el mismo plano, NiPc.

Tipo 2. Los complejos del segundo grupo son similares a los del grupo 1 pero en este caso, ciertos ligantes axiales están también enlazados al átomo del metal central de valencia aumentada, por ejemplo AlPcCl, $GePcCl_2$, $SnPcCl_2$, $SiPcCl_2$, etc. (Fig. 1.15).

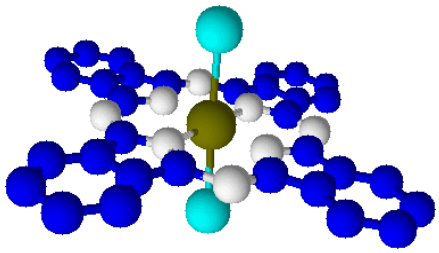


Fig. 1.15 Pc con dos ligantes axiales, $SiPcCl_2$.

Tipo 3. El metal esta fuera del plano definido por el anillo de la ftalocianina y un sustituyente axial se enlaza al metal, por ejemplo VOPc, MoOPc, etc. (Fig.1.16).

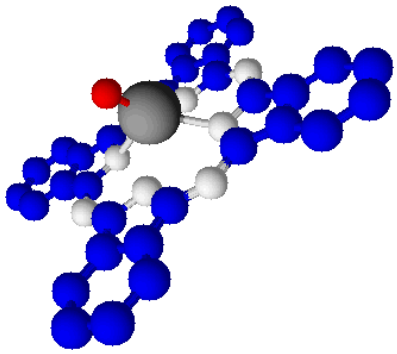


Fig. 1.16 Pc con el metal fuera del plano, VOPc.

Tipo 4. El átomo metálico está localizado entre dos unidades de ftalocianina por ejemplo $LuPc_2$, $GdPc_2$, $NdPc_2$. Este tipo de complejos se denominan ftalocianinas radicales tipo sándwich (Fig. 1.17).

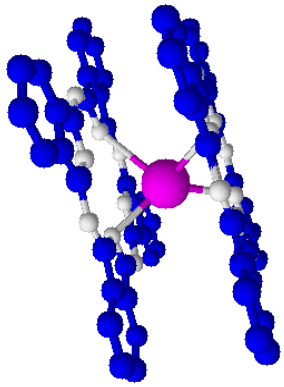


Fig. 1.17 Pc tipo sándwich, $ErPc_2$.

1.4. Métodos de purificación

La estabilidad de los complejos de MPc depende del tamaño y la carga del ion del metal central. Los iones con una relación carga-radio grande formarán complejos que resisten al reemplazamiento por la acción de ácidos protónicos y la descomposición térmica (Al (III), Cu (II), Zn (II), etc.). Para estos complejos es posible emplear la sublimación al vacío y la precipitación en ácido sulfúrico concentrado para purificarlos.

Para aquellos complejos donde la relación carga-radio es pequeña, por los métodos de sublimación y precipitación, se deposita una considerable cantidad de H_2Pc. Por lo anterior se debe tener cuidado en la purificación, esta generalización se corrobora con el conocimiento de que el espacio libre central en los nitrógenos se ha estimado en 1.35 A [J. M. Robertson, (1935)]. Los metales que poseen un radio atómico ligeramente menor este valor, tales como Ni (1.24 A), Co (1.25 A), Fe (1.26 A) y Cu (1.28 A) forman complejos Pcs estables, sin embargo metales como Sb (1.59 A) y Sn (1.62 A) que son ligeramente mayores producen complejos medianamente estables.

Si la ftalocianina es soluble, se puede purificar por medio de cromatografía (Fig. 1.18); esta técnica de purificación se utiliza para ftalocianinas muy solubles que contienen sustituyentes que impiden el fenómeno de agregación que las vuelve insolubles.

Fig. 1.18 Purificación por cromatografía.

El paso inicial para encontrar la mezcla adecuada de disolventes que facilite la separación de los diferentes componentes que contienen nuestro producto crudo es mediante cromatografía de TLC (Fig. 1.19).

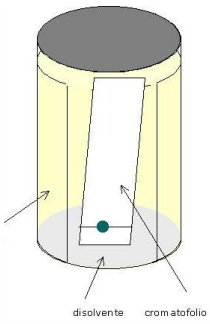


Fig. 1.19 Cromatografía en placa.

Si el compuesto es poco soluble se busca un disolvente que permita lavar el sólido y retirar los contaminantes que afectan su pureza. En este caso se hace uso de un equipo de extracción Soxhlet (Fig. 1.20).

Fig. 1.20 Equipo Soxhlet

1.5. Propiedades generales

En la última década se han logrado grandes avances en el desarrollo de nuevos derivados de ftalocianinas debido a que tienen aplicaciones prácticas, variadas y explotables. Recientemente han aparecido una cantidad considerable de artículos, patentes y estudios sobre estos compuestos.

Las MPc_s por sus propiedades generales ocupan un papel ampliamente importante entre los compuestos químicos etiquetados como estratégicos. Estas tienen un color azul intenso o verde con un brillo purpura y exhiben actividad redox. Además es bien conocido que presentan una estabilidad elevada al ataque químico (tanto de ácidos como de bases fuertes), a las temperaturas altas (>500°C) y a la luz. En presencia de aire, pocas MPc_s experimentan una descomposición notable arriba de 400-500°C, y en la mayor parte de los complejos no se descomponen ni siquiera a temperaturas cercanas a los 900°C [Leznoff, C. *et al*., 2002].

Los dos átomos de hidrógeno centrales de la estructura de la H_2Pc pueden ser sustituidos por un gran número de metales y semimetales para formar una semimetaloftalocianina o metaloftalocianina incrementando la simetría de D_{2h} de la H_2Pc a D_{4h} de la MPc. Los productos obtenidos son insolubles en disolventes comunes como la acetona, etanol, metanol, cloroformo, diclorometano, etc. aunque presentan poca solubilidad en disolventes aromáticos como la quinoleína, el clorobenceno y el naftaleno.

Las Pc_s en las cuales el ion del metal central tiene un estado de oxidación (II) son los complejos más comunes. Las poliformas de las Pcs, además de tener diferentes estabilidades, tienen diferentes solubilidades y varían en sus propiedades físicas, lo que da la posibilidad de dar distintos usos a cada una.

1.6. Aplicaciones

Las ftalocianinas son una familia de compuestos que presentan una gran diversidad de propiedades y a las que se les ha encontrado una gran variedad de usos y aplicaciones que son aprovechadas en muchos campos de la investigación y de la industria.

Debido a lo anterior, las Pcs son llamadas compuestos multifuncionales y a continuación se mencionan algunas de las aplicaciones más importantes.

a) Pigmentos y Colorantes
b) Fotocalizadores [Cojocaru, B. *et al.*, 2008].
c) Sensores Orgánicos [Parra, V. *et al*, 2004 y 2006; Bariáin, C. *et al*., 2003; Çoban, C. *et al.*, 2006].
d) Materiales con aplicaciones en nanotecnología [Nabok, A. *et al*, 2004; Mouthuy, P.O. *et al*, 2007].
e) Celdas Solares [O´Regan, B. *et al*, 2008].
f) Aplicaciones médicas (Terapia Fotodinámica) [Lee, T. *et al*, 2008].
g) Conductores y Semiconductores Orgánicos [Craciun, M. *et al*., 2006; Yunbo, S. *et al*., 2009].
h) Catalizadores
i) Inhibidores de corrosión [Aoki, I. *et al.*, 2002].

Capítulo 2

2. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS PARA EL ANÁLISIS DE METALOFTALOCIANINAS

2.1. Espectroscopía Electrónica molecular en el rango ultravioleta-visible.

Esta región espectral está dividida en tres zonas denominadas UV cercano (185-400 nm), visible (400-700 nm) e infrarrojo cercano (700-1100 nm). La mayoría de los equipos comerciales cubren la región comprendida entre 200 y 1000 nm.

La espectroscopía ultravioleta-visible es la más limitada para dar información estructural de compuestos de ftalocianina pero es la que nos proporciona información de primera mano y sobre todo es la más económica. Se sabe que los compuestos que tengan un cromóforo o instauraciones extendidas son visibles en esta región. Un cromóforo es cualquier grupo de átomos que absorben luz independientemente de que presente color o no. La máxima absorción se debe a la presencia de cromóforos en una molécula.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser soluciones líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda de cuarzo transparente, conocida como cubeta (Fig. 2.1). Las cubetas suelen tener una anchura interior de 1 cm. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico.

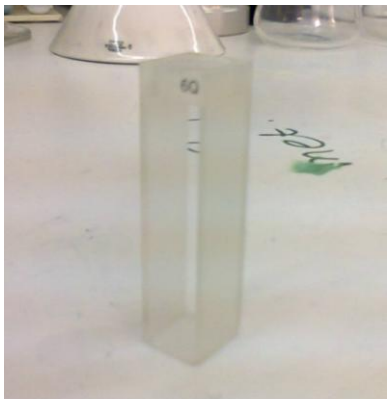


Fig. 2.1 Celda de cuarzo para análisis UV-Vis.

2.1.1. **Modos de excitación electrónica**

Cuando un fotón UV-Visible de energía adecuada incide en una especie absorbente de la molécula, un electrón es promovido desde su estado basal a un estado electrónico excitado. Los compuestos orgánicos presentan transiciones observadas que corresponden a electrones implicados en enlaces σ o π y en pares no enlazantes n de átomos de H, C, N, O.

Transiciones $\sigma \longrightarrow \sigma^*$

Este tipo de transiciones se observan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces *σ* C-H o C-C. Se requiere energía relativamente grande para que tenga lugar esta transición, perteneciente a la región espectral denominada UV de vacío.

Transiciones $n \longrightarrow \sigma^*$

El salto de un electrón de un par n de átomos de O, N, S, Cl a un orbital molecular σ* origina una transición de intensidad media que se encuentra hacia 180 nm para los alcoholes, hacia 190 nm para los esteres o derivados halogenados y hacia 220 para las aminas. La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue siendo alta (aunque menor que en las $\sigma \longrightarrow \sigma^*$) perteneciendo éstas a la región espectral UV Lejano.

Transiciones $n \longrightarrow \pi^*$

Son el resultado del salto de un electrón de un OM no enlazante n a un OM antienlazante π*. Este proceso es una transición poco intensa y se presenta en moléculas compuestas por un heteroátomo portador (grupos carbonilo, nitro, azo, tiocarbonilo) de pares de electrones libres y que pertenecen a un sistema insaturado. La más conocida es la correspondiente a la banda del carbonilo, fácilmente observable, situada entre 200 y 295 nm.

Transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$

En ausencia de conjugación estas transiciones se presentan en Ultravioleta de vacío. Dan lugar a bandas intensas que pueden aparecer en UV cercano si hay insaturación conjugada. Solamente se presentan en compuestos insaturados.

2.1.2. **Ley de Beer-Lambert**

Para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución la región UV-Vis se ha utilizado ampliamente en análisis cuantitativo, usando la Ley de Beer-Lambert

Dónde:

A= absorbancia medida

I_0 = la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda;

I= la intensidad de transmisión;

L= la longitud de ruta a través de la muestra;

c =la concentración de las especies absorbentes;

ε= constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción.

2.1.3. **Espectro Ultravioleta-Visible**

El espectro Ultravioleta-Visible está representado en una gráfica donde se encuentra la longitud de onda en función de la intensidad de absorción (transmitancia o absorbancia).

Cuando una disolución conteniendo un analito absorbente es atravesada por un haz de radiación UV-Vis, la intensidad incidente del haz (Io) es atenuada hasta I. Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) (T = I/Io). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (A = -logT), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert.

La absorción UV-Vis no es una prueba específica para ningún compuesto determinado. La naturaleza del disolvente, la temperatura, el pH de la solución, la concentración de electrolitos, y la presencia de sustancias interferentes pueden influir en los espectros de absorción de los compuestos, así como las variaciones en la anchura de la hendidura (ancho de banda efectivo) en el espectrofotómetro.

2.1.4. Espectroscopía Electrónica ultravioleta visible de las ftalocianinas

Tomando en cuenta que los elementos para este arreglo son planares conteniendo electrones π, la ftalocianina libre (H_2Pc) y la metaloftalocianina (MPc) muestran en el espectro electrónico dos regiones de fuerte absorción que consisten en dos bandas π - π^* en la región UV-Visible.

El espectro de las MPc_s (Fig. 2.2) muestra una banda de mayor intensidad con relación a las demás que aparece en la región UV-Visible y en el infrarrojo cercano llamada banda Q (710-650 nm) y que corresponde a una transición del tipo $a_{u1}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. Esta banda se desdobla en dos en la ftalocianina libre y usualmente van acompañadas por una o dos pequeñas bandas cerca de la banda Q, atribuidas a sobre tonos vibracionales en ambos casos; eso acontece para los compuestos de metaloftalocianinas. Otra absorción característica de las ftalocianinas es en la banda Soret que presenta una señal entre 360 y 330 nm y corresponde a la transición $a_{u2}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ [Kobayashi, T. *et al*., 1970].

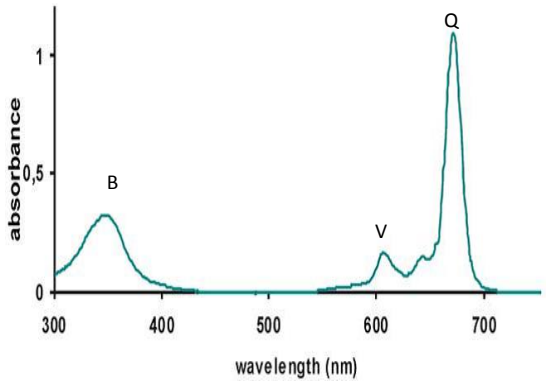


Fig. 2.2 UV-Vis de MPc.

La asignación a estas bandas principales de transiciones han sido confirmadas por cálculos de Orbitales Moleculares y estudios de Dicroísmo Circular (DC) [Martin, K. *et al*., 1979]. La ftalocianina libre forma parte del grupo puntual D_{2h} en cambio la MPc pertenece al grupo puntual D_{4h}. la estructura electrónica de las MPcs ya ha sido descrita por Gouterman e investigadores. El nivel HOMO es $1a_{u1}(\pi)$, el orbital LUMO es $1e_{1g}(\pi^*)$ y el nivel más próximo más arriba del LUMO es $1b_{1u}(\pi^*)$ [Gouterman, M., *et al*., 1977; Gouterman, M., 1978].

Las transiciones electrónicas desde los dos orbitales π llenos más altos al orbital $1e_{1g}(\pi^*)$ – LUMO dan origen a las bandas Q y Soret (o banda B) que corresponden a dos diferentes transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Los dos involucran un estado excitado Eu pero no están mezcladas en forma significativa, por lo que los orbitales $1a_{1u}$ y $1^a{}_{2u}$ están muy separados en energía (Fig. 2.3).

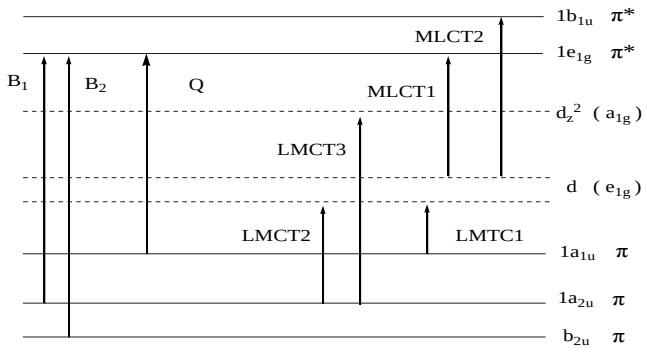


Fig. 2.3 Transiciones electrónicas

2.2. Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo (IR) cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El IR lejano (aproximadamente 400-10 cm^{-1}) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El IR medio (aproximadamente 4000-400 cm^{-1}) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el IR cercano (14000-4000 cm^{-1}) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopía infrarroja es muy usada en investigación y en la industria como una técnica simple y confiable para realizar análisis, control de calidad y mediciones dinámicas. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a

absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH_2, encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente) (Fig. 2.4).

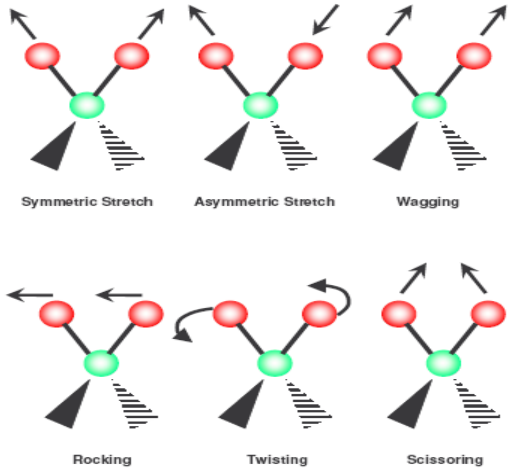


Fig. 2.4 Modos vibracionales de los compuestos.

Para obtener una medición de una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa por ella, y se registra la cantidad de energía absorbida a cada longitud de onda. Esto puede lograrse barriendo el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez.

A partir de esto, se puede obtener un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo. Sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas.

2.2.1. Preparación de la muestra

Hay diversas técnicas para preparar muestras en estado gaseoso, líquido y sólidas de acuerdo a las características de la muestra y del equipo, en este trabajo sólo se mencionará la preparación de las muestras sólidas debido a que en ese estado se manejarán los productos que se obtuvieron.

Las muestras sólidas se pueden preparar principalmente de dos maneras. La primera es moler la muestra con un agente aglomerante para la suspensión (usualmente Nujol) en un mortero de mármol o ágata. Las suspensiones se preparan moliendo de 2 a 5 mg de una muestra finamente pulverizada en presencia de una o dos gotas de Nujol.

Es probable que para algunos espectros interfieran las bandas del hidrocarburo entonces se puede utilizar Fluorolube, un polímero halogenado. Una fina película del agente aglomerante se aplica en las ventanas de NaCl y se realiza la medición.

El segundo método consiste en pulverizar finamente una cantidad de la mezcla con una sal especialmente purificada (usualmente KBr). Usualmente se mezclan 1mg o menos de la muestra con aproximadamente 100 mg de polvo de KBr. Esta mezcla en polvo se comprime en una prensa de troquel mecánica, llamada empastilladora, a una presión de 700 y 1000 Kg/ cm^2 para formar un disco translúcido a través del cual puede pasar el rayo del espectrómetro.

2.2.2. Espectro de Infrarrojo

Las gráficas de espectros IR representan el % de transmitancia (T) en función del número de onda en unidades de cm^{-1}. La transmitancia es una magnitud similar a la absorbancia. Indica la fracción de intensidad de radiación de la correspondiente longitud de onda (I_λ) que se transmite a través de la muestra con respecto al haz de referencia, normalmente se expresa en forma de %.

$$\%T = \frac{I_\lambda}{I_{\lambda,0}} \; x \; 100$$

Por su parte, el número de onda no es más que el inverso de la longitud de onda.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Relación entre transmitancia T y absorbancia A.

$$A = \log \frac{I_{\lambda,0}}{I_{\lambda}}$$

Para interpretar el espectro de IR de una sustancia, se distinguen dos zonas: la región de la huella dactilar (< 1500 cm^{-1}) y la zona de identificación de grupos funcionales. Ambas regiones son útiles para propósitos de caracterización de sustancias, aunque para el análisis de ftalocianinas se utilizará con más frecuencia la zona de identificación.

Las bandas que aparecen en la región de identificación son debidas a la absorción de radiación de IR por parte de los modos normales de tensión de enlaces determinados. Las frecuencias de alargamiento de enlaces covalentes (C-H, C-O, C=O, etc.) es una propiedad aproximadamente transferible entre compuestos químicos. En otra palabras, la constante de fuerza de un enlace dado, C=O por ejemplo, es aproximadamente la misma independientemente del compuesto químico en el que esté. Esta propiedad es muy útil para reconocer la presencia de grupos funcionales que posean un determinado tipo de enlace (C=O en cetonas, aldehídos, ácidos, anhídridos y ésteres). En el caso del ácido esteárico, por ejemplo las bandas a ~3500 cm^{-1} y ~1725 cm^{-1} de su espectro IR señalan la existencia de enlaces O-H y C=O, respectivamente. Se identifica, así, la presencia del grupo ácido. El espectro IR del ácido esteárico contiene además dos bandas alrededor de 2900 cm^{-1} debidas a la tensión de enlaces C-H en sp^3 (alcanos).

Las bandas en la región de la huella dactilar son, principalmente, fruto de modos normales de flexión que involucran el movimiento combinado de átomos del esqueleto molecular. Su intensidad depende críticamente de los grupos funcionales enlazados al esqueleto. Como consecuencia, estas bandas no son transferibles, sino todo lo contrario, son propias de cada compuesto orgánico.

Para asignar las bandas de la región de identificación del espectro se echa mano de tablas de asignaciones típicas de las bandas de absorción, estas las podemos encontrar en diferentes fuentes bibliográficas.

2.2.3. Espectroscopía infrarroja de las ftalocianinas

La absorción en el infrarrojo es debida al cambio del modo vibracional y al del momento dipolar de la molécula, se dice que a mayor rigidez menor será el grado de adsorción.

Debido al gran tamaño y complejidad del anillo de la macromolécula por poseer más de 50 átomos, no existe mucha información reportada con relación a una explicación sistemática de los espectros de IR de las ftalocianinas [Kobayashi, T. *et al*., 1970] por lo que el estudio espectroscópico en el infrarrojo se debe llevar a cabo mediante una comparación entre la ftalocianina libre con la metálica haciendo una asignación semiempírica de las señales [Morazzoni, F. *et al*., 1980].

Las bandas de adsorción que aparecen como dobletes en los espectros infrarrojos de la H_2Pc, aparecen como singuletes en la MPc [Kobayashi, T, *et al*., 1970]. La H_2Pc muestra dos bandas de absorción intensas en 1006 y 999 cm^{-1}; la banda en 1006 cm^{-1} se asocia a la deformación de enlace N-H fuera del plano y la banda 999 cm^{-1} a deformación en el plano. En los espectros de los derivados metálicos no se observan estas bandas [Kobayashi, T. *et al*., 1970].

El espectro de infrarrojo de las Pcs también presenta bandas a 1490 cm^{-1} debidas a la vibración por el alargamiento del enlace C=N, en 1190 cm^{-1} aproximadamente corresponden a la vibración C-H en el plano, en 750 cm^{-1} a la vibración de deformación C-H fuera del plano y en 1600 cm^{-1} a las vibraciones de alargamiento del grupo C-C.

En los espectros de infrarrojo las bandas de absorción correspondientes al ion del metal se observan aproximadamente alrededor de los 920 cm^{-1}. Hacia números de onda menores, las bandas de absorción debidas a la vibración metal-nitrógeno aparecen en la región del infrarrojo lejano (400-30 cm^{-1}).

Kobayashi realizó estudios sobre espectros de infrarrojo de metaloftalocianinas (Fe, Co, Ni, Cu y Zn) [Kobayashi, T. *et al*., 1970], las cuales presentaban una banda de intensidad media que aparece como un pico singulete en la región de 888 y 919 cm^{-1} que no aparece en la H_2Pc. Esta banda está asociada a una vibración metal-ligando, donde el desplazamiento de la frecuencia en la cual se encuentra la banda está relacionada a la tendencia del ion metálico a la formación de complejos con una estructura cuadrada plana.

2.3. **Espectrometría de masas**

Aunque esté incluida entre las técnicas espectroscópicas la espectrometría de masas no es una de dichas técnicas pues no utiliza ninguna radiación del espectro electromagnético para irradiar la muestra y observar la absorción de dicha radiación.

La Espectrometría de Masas es una poderosa técnica micro analítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede ser llevada a cabo con cantidades realmente pequeñas de muestra para obtener información el peso molecular.

En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para efectuar la ionización. En la técnica clásica de impacto electrónico (EI), algunas de las moléculas ionizadas del analito "explotan" en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como "huella química" para caracterizar el analito.

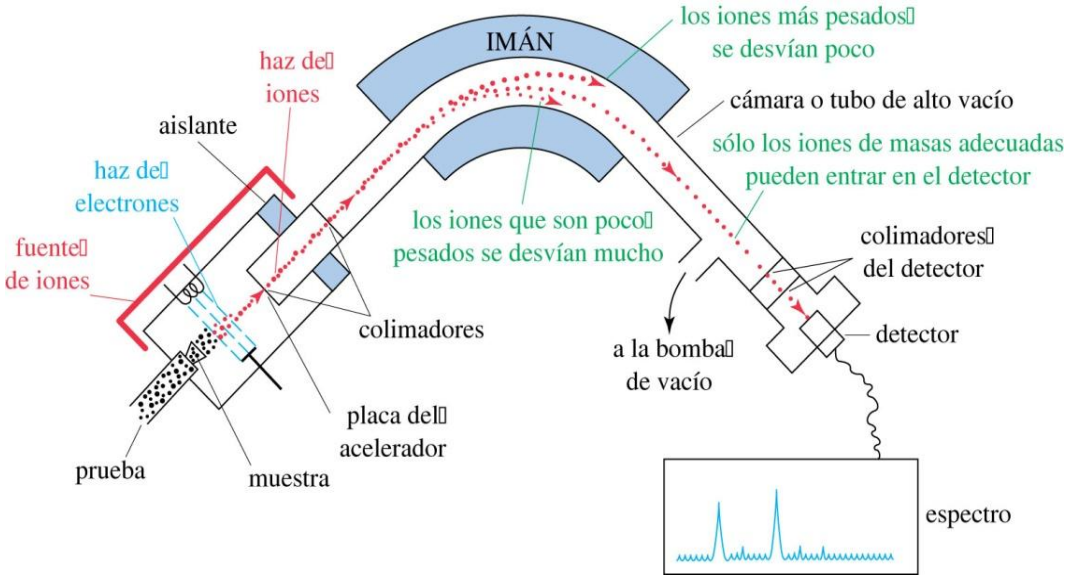


Fig. 2.5 Esquematización del paso de una muestra por los principales componentes de un instrumento de espectroscopía de masas.

2.3.1. Espectro de masas

El espectro de masas se presenta habitualmente como un gráfico de barras, en la que cada una de ellas corresponde a un ión de la molécula analizada. La información proporcionada incluye la relación m/z y la intensidad relativa de cada señal. A la más intensa, denominada pico base, se le asigna el valor 100. Como la mayor parte de los iones formados tiene carga unidad, las relaciones m/z corresponden a sus masas. El ion molecular es el ion que resulta tras la pérdida de un electrón por parte de la molécula.

Se presentan algunas claves generales para interpretar espectros de masas:

1. Observar el ion molecular:

    - Si aparece será el pico de mayor masa del espectro excepto en el caso de picos isotópicos.
    - La masa nominal MW debe ser un número par para compuestos que solo contengan C, H, O, S, Si.
    - La masa nominal será un número impar en compuestos que también contengan un número impar de N.

2. Tratar de calcular la fórmula molecular:

    - Utilizar los picos isotópicos
    - Respetar el siguiente orden para observar la información que proveen los isótopos:
        - Elementos : O, Si, S, Cl, Br
        - Elementos: C, N
        - Elementos H, F, P, I

3. Calcular el número de anillos y dobles enlaces:

    - Para una fórmula molecular CxHyNzOn
    - Anillos + dobles enlaces = x - (1/2)y + (1/2)z + 1

4. Postular una estructura molecular coincidente con la abundancia y la relación m/z de los fragmentos.

- Para ello deben aplicarse las reglas básicas de fragmentación y reordenamientos para cada grupo funcional.

2.3.2. Métodos de espectrometría de masas

Diferentes métodos de espectroscopía de masas son clasificados basados en el camino en que son generados estos iones en fase gaseosa (por ejemplo el método de ionización). Las técnicas de ionización son importantes porque las moléculas tales como proteínas y oligonucleótidos no son volátiles por naturaleza. La selección del método de ionización depende de la naturaleza y del tipo de información requerida para el análisis. Estos métodos corresponden a dos categorías principales: fuentes de fase gaseosa y fuentes de desorción.

Nombre	Abreviaturas	Tipo	Agente ionizante
Ionización por electrones	EI	Fase gas	Electrones energéticos
Ionización Química	CI	Fase gas	Iones reactivos
Ionización por campo	FI	Fase gas	Electrodo de elevado potencial
Desorción por campo	FD	Desorción	Electrodo de elevado potencial
Bombardeo con átomos rápidos	FAB	Desorción	Átomos energéticos
Espectrometría de masas de iones secundarios	SIMS	Desorción	Iones energéticos
Desorción por Laser	LD	Desorción	Haz de laser
Desorción por plasma	PD	Desorción	Fragmentos de fusión de elevada energía del Cf
Desorción térmica		Desorción	Calor
Ionización electro-hidrodinámica	EHMS	Desorción	Campo elevado
Ionización de termovaporización	ES		Cargas positivas aplicadas sobre finas gotitas de la disolución de la muestra

Tabla 2.1 Técnicas de espectrometría de masas

2.3.3. Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB)

Entre los métodos de ionización más comúnmente utilizados para el análisis de las ftalocianinas (macromoléculas) se encuentran: Ionización por Desorción Laser en Matriz Asistida (MALDI) y Bombardeo Rápido de Átomos (FAB), en este trabajo se utilizó FAB.

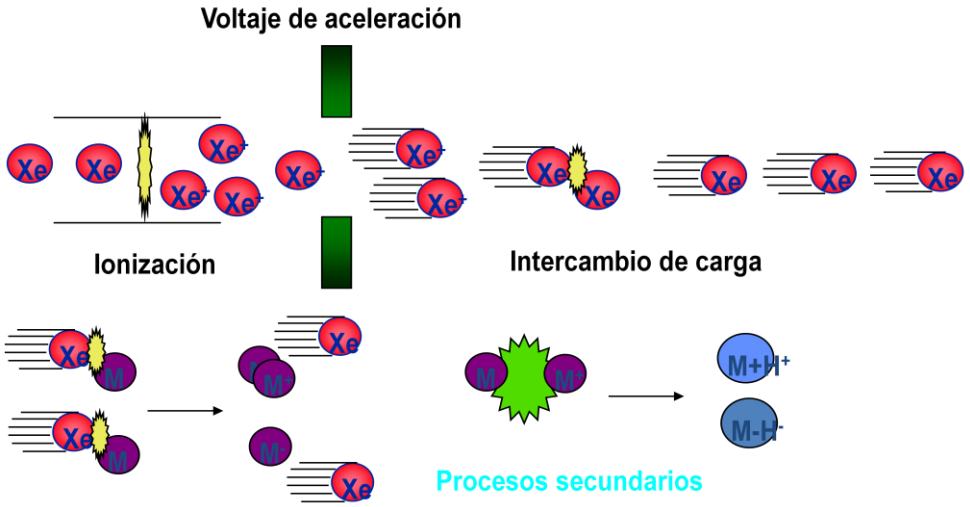


Fig. 2.6 Ionización por FAB

FAB es un método de ionización suave, resultado de la combinación de desorción del analito desde una fase condensada (mezcla de analito sólido + matriz) con su subsecuente ionización. La matriz está formada de moléculas orgánicas (glicerol o 3-nitrobencil alcohol) que mantienen una superficie homogénea para el bombardeo. Ocurre el bombardeo de la muestra con átomos rápidos (Ar o Xe de 3^{-10} keV) o iones rápidos (Cs^+ arriba de 35 keV).

El rayo primario de átomos rápidos es librado por una pistola de átomos rápidos (*FAB gun*) o por una pistola de iones Cs^+ que utiliza un horno conteniendo CsI como fuente de Cs^+. La pistola FAB está localizada fuera de la fuente de iones, a través de ella pasa un flujo de Xe neutro. Los iones son acelerados, enfocados y neutralizados por intercambio de cargas con Xe neutro al haber colisión. El rayo de átomos pega con una gota de muestra y debido a colisiones y disrupciones se forman iones secundarios que son expulsados de la superficie de la muestra, los iones generados son acelerados y enfocados al analizador.

La muestra es introducida por medio de una sonda directa. Básicamente la sonda FAB consiste de una simple barra con un contenedor para la muestra donde se dirigen los átomos rápidos que soporta la gota de la solución de analito contenida en una matriz. Este contenedor de la muestra está aislado eléctricamente.

La función de la matriz es absorber energía de las partículas primarias que la impactan, actúa como disolvente para el analito y ayudar en el proceso de ionización, ya que puede ser aceptor/donador de protones o electrones. Para que una matriz lleve a cabo todas sus funciones

es necesario que la muestra sea 100% soluble en ella, sólo aquellos disolventes con baja presión de vapor pueden ser usados fácilmente, el disolvente debe tener una viscosidad suficientemente baja que permita la difusión de los solutos en la superficie y ser químicamente inerte.

Las muestras que pueden ser analizadas por *FAB* deben ser altamente solubles, e incluso altamente polares (péptidos, oligosacáridos), iónicos (sales), o apolares (compuestos neutros, oligómeros sintéticos). FAB puede ser utilizado para detección directa de iones positivos o negativos. El rango de masa es desde 300 amu hasta 5000 amu, en compuestos de menor masa resultan algunas complicaciones en la detección de los picos del espectro y en moléculas mayores se presentan problemas en la desorción.

Capítulo 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para la síntesis de las ftalocianinas de los elementos asignados todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno. Se utilizaron como precursores 1,2-Dicianobenceno y tetrafluoroftalonitrilo y la sal correspondiente al elemento requerido. Los reactivos se colocaron en un matraz de 50 o 100 mL, dependiendo la cantidad de la muestra a reaccionar. Antes de que se iniciara con la síntesis se verifica que lo accesorios del concentrador estén bien montados como el motor de agitación, el control de movimiento del concentrador, el sensor que ayudará a monitorear la temperatura, el refrigerante que se conecta (usando una manguera) a un tanque de nitrógeno y una bomba de vacío simultáneamente.

El próximo paso es posicionar el láser del sensor de temperatura en el matraz para monitorear el aumento de la misma durante la reacción, después se mantiene la agitación constante y se prende la bomba de vacío (durante unos minutos). Acto seguido, sin perder el vacío, se cambia la manguera para suministrar nitrógeno al matraz; se dirige el haz de luz para que incida en la mezcla de reacción, se inicia la agitación y con ello la misma reacción. Los parámetros que se verifican constantemente desde el inicio de la reacción son la coloración de la muestra, aparición de vapores o burbujas, tiempo transcurrido, temperatura, agitación y enfoque de la lente.

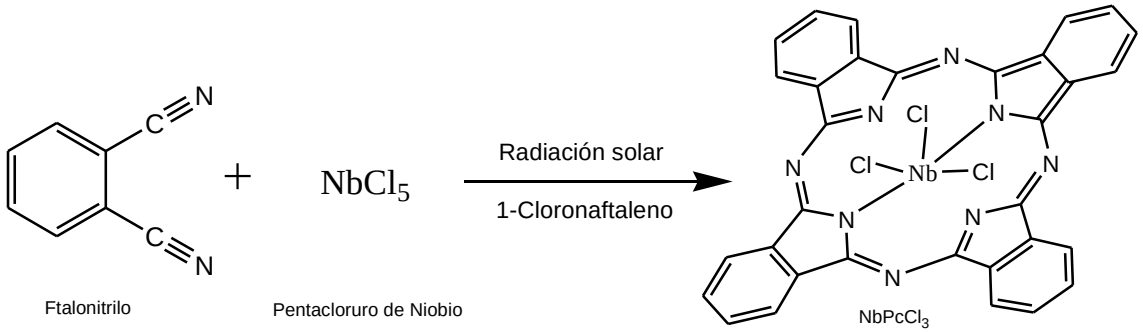
Dependiendo de la muestra que se pretende sintetizar se debe controlar la apertura de la ventana para aumentar o disminuir la radiación esto ayudará a obtener un mejor rendimiento del producto al evitar la calcinación total o parcial de la mezcla reaccionante. Ya que los productos que se obtienen son muy coloridos (Verde, Azul) el criterio para finalizar la reacción es cuando la muestra adquiere la coloración característica de la Pc.

El matraz se deja enfriar y se agrega un poco de un disolvente adecuado que ayude a su lavado para su posterior purificación.

3.1. Síntesis de Ftalocianina de Niobio ($NbPcCl_3$; $NbPcBr_3$)

3.1.1. Síntesis con pentacloruro de Niobio ($NbCl_5$)

Se mezclaron 2 g de 1,2-Diacianobenceno $C_6H_4(CN)_2$ con 1.054 g de $NbCl_5$, utilizando una relación estequiometria 4:1 respecto al FN; se pulverizó para formar una mezcla homogénea, la cual se colocó en un matraz de bola de 100 mL.



Esquema 3.1 Reacción para la obtención de $NbPcCl_3$.

Ya que se preparó la mezcla de reacción, se trasladó y se preparó el concentrador y se procedió a anotar los detalles de las condiciones en las que se llevó a cabo la reacción. Los detalles de la reacción se apuntan desde que el haz pega en el matraz; la mezcla empieza a reaccionar cuando se funde totalmente los componentes y eso se determina en forma visual.

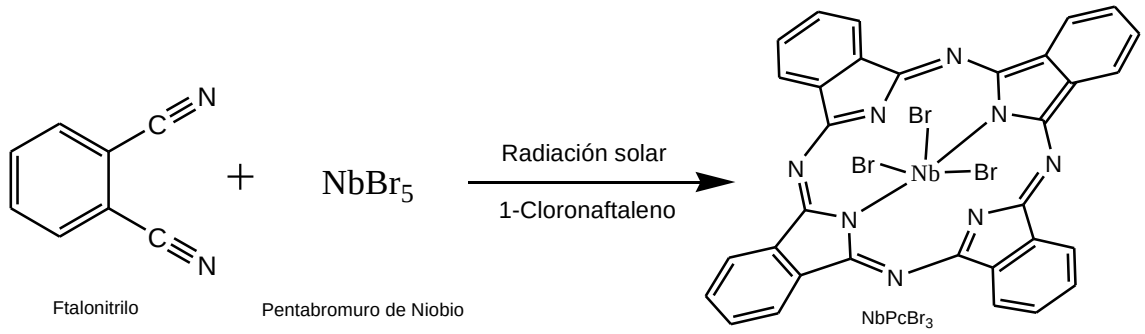
El tiempo total de nuestra mejor reacción hasta la obtención del producto deseado fue de 1:30 min. Ya en el laboratorio se filtra con papel para recuperar el sólido y el disolvente quede en el matraz (Fig. 3.1).

Fig. 3.1 Filtrado del producto después de la reacción.

El sólido se deja secar en condiciones ambientales para después hacer análisis de UV-VIS que ayude a identificar la ftalocianina y, para seguir posteriormente con su purificación. El análisis de UV-Vis realizado con THF muestra una absorción en 680 nm de una metaloftalocianina, lo cual confirma que si se obtuvo el producto.

3.1.2. Síntesis de Ftalocianina de niobio con pentrabromuro de niobio ($NbBr_5$)

Se pulverizaron finamente 2 g de 1,2-Dicianobenceno con 1.921 g de $NbBr_5$, usando una relación estequiométrica 4:1; en esta muestra la mezcla inicial presento coloración anaranjada (Fig. 3.2).



Esquema 3.2 Reacción para la obtención de $NbPcCl_3$.

Fig. 3.2 Mezcla homogénea de 1,2-Dicianobenceno y $NbBr_5$.

El matraz con la mezcla homogenizada de nuestros reactivos se acopla al concentrador y al iniciar el calentamiento la mezcla empezó a fundir a los 60°C y tomo una coloración rojo sangre para concluir con un tiempo total de 1:50 min.

3.1.3. Método de purificación

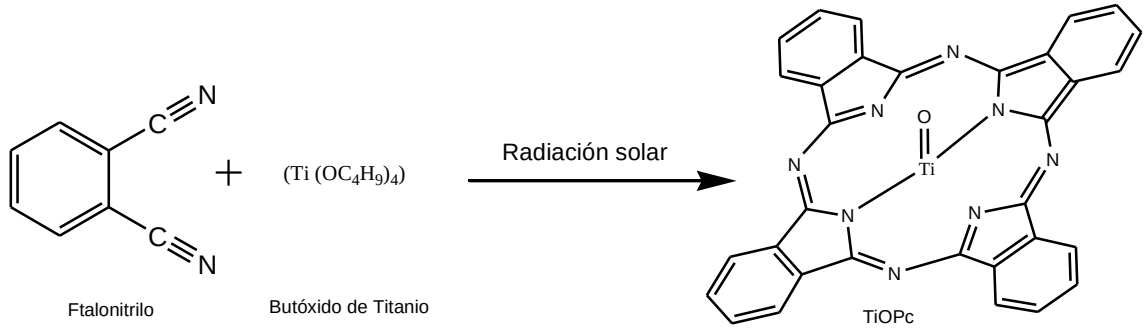
Para las muestras de $NbCl_3Pc$, el sólido se trituró muy bien y se colocó en un sobre de papel filtro el cual se introdujo en un extractor soxhlet con 500 mL durante 50-60 h. El producto lavado presentó una coloración azul turquesa. Para la Pc obtenida a partir de $NbBr_5$ ($NbPcBr_3$), su purificación se realiza con en soxhlet (50 h).

3.2. Síntesis de la ftalocianina de titanio (TiOPc)

Los dos compuestos que contiene titanio son líquidos por lo que se tuvo que convertir los mililitros a gramos. En el caso de las muestras a las que se agregaron ingredientes sólidos, estos trituraron en un mortero de ágata para hacer una mezcla homogénea.

3.2.1. Síntesis con butóxido de titanio (Ti $(OC_4H_9)_4$)

Se mezclaron 885.42 g de BuTi y 2 g de 1,2-Dicianobenceno en un matraz de 100 mL. Se inicia la reacción al incidir el haz de luz en el matraz que contiene la mezcla reaccionante, la cual, empieza a fundir a los 51°C, a los 2 min toma una coloración verde oscura y al final se solidificaron. El proceso concluye a los 3 min y se observan destellos púrpuras; se les vertió MeOH para su posterior filtrado y el tiempo total de la síntesis es de 2 a 7 min.

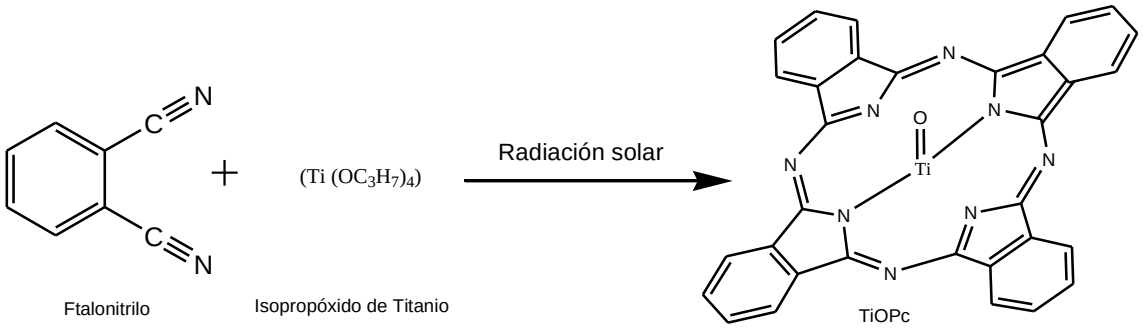


Esquema 3.3 Reacción para la obtención de TiOPc.

3.2.2. Síntesis con isopropóxido de titanio (Ti $(OC_3H_7)_4$)

En un matraz de 100 mL se mezclaron 739.43 g de IsoTi y 2 g de 1,2-Dicianobenceno. Mediante el método general de síntesis se hacen reaccionar las muestras, a los 1:40 min y con 193°C la mezcla empieza a tomar una coloración verde intenso y a los 2:30 min la muestra se

solidifica y se finaliza la reacción. El producto presenta una coloración final oscura con reflejos púrpuras a las cuales se les agregó MeOH para filtrarlas y limpiarlas posteriormente (Fig. 3.3).



Esquema 3.4 Reacción para la obtención TiOPc.

Fig. 3.3 Filtrado de las muestras después de la reacción.

3.2.3. Método de purificación

Para la purificación de esta Ftalocianina (TiOPc) se probaron varios métodos para ver cuál era la más viable y la más óptima para la obtención de un producto de mejor calidad y con menos impurezas.

3.2.3.1. Precipitación con ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Ya que el compuesto (TiOPc) es muy estable y no se descompone fácilmente se probó este método. El cual se llevó a cabo con los siguientes pasos:

I. Después del filtrado en MeOH, se espera que el sólido se seque para disolverlo en Ácido Sulfúrico. En un matraz de 50 mL, se disuelve el sólido en 10 mL de H_2SO_4.

II. Esta solución se vierte en un matraz Erlenmeyer que contiene 100 mL de Agua destilada y se agrega a un matraz de 1000 mL proporcionando agitación moderada (Fig. 3.4).

Fig. 3.4 El ácido que contiene la Pc diluido en agua.

III. Finalmente se neutraliza con bicarbonato de sodio y el sólido precipitado de color verde-azul intenso se filtra (Fig. 3.5-3.6).

Fig. 3.5 Recuperación de la Pc.

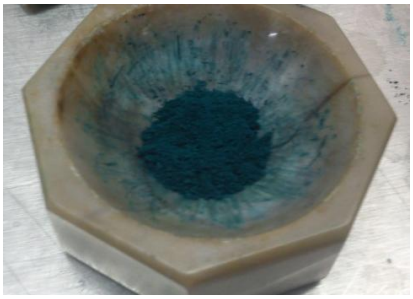


Fig. 3.6 Ftalocianina purificada.

3.2.3.2. Limpieza con Anhídrido Acético ($C_4H_6O_3$)

Este método se utilizó porque en una tesis de licenciatura anterior se habían purificado por medio de este disolvente. El proceso se describe a continuación:

- Después del filtrado con MeOH se deja secar y se raspa el sólido del papel filtro para su recuperación.
- La ftalocianina se agrega a un matraz de 125 mL y se disuelve con 20 mL de anhídrido acético.
- En un papel filtro se vierte la solución que contiene nuestro producto (Fig. 3.7).

Fig. 3.7 Lavado del producto de la reacción con Anhídrido acético.

- Ya seco el sólido se recupera y se pulveriza (Fig. 3.8).

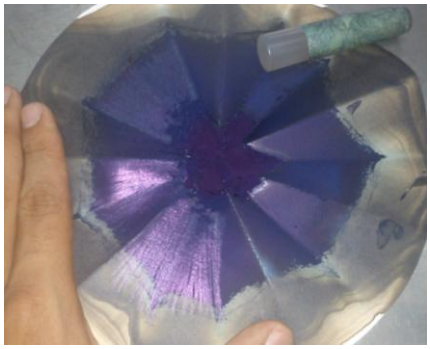


Fig. 3.8 Ftalocianina de titanio recuperada.

3.2.3.3. Extracción con Soxhlet:

Después de hacerle el lavado al compuesto con Anhídrido Acético, aun se debe seguir con su purificación y esto se hace con un equipo Soxhlet.

- El sólido pulverizado se introduce en un sobre de papel filtro.
- Se monta el equipo Soxhlet y en un matraz de bola de 500 mL se agrega MeOH y una bala de agitación.
- Después de iniciada la condensación del disolvente la limpieza es muy evidente ya que el MeOH toma una coloración café oscura (Fig. 3.9).

Fig. 3.9 1er ciclo del disolvente.

- Varios ciclos después el MeOH luce más limpio y el sólido se encuentra con un mejor grado de pureza (Fig. 3.10).

Fig. 3.10 Últimos ciclos de limpieza de nuestro producto.

- Cuando el disolvente está completamente transparente se desmonta el equipo y se retira el sobre con la Ftalocianina. Y se pulveriza en un mortero de ágata (Fig. 3.11).

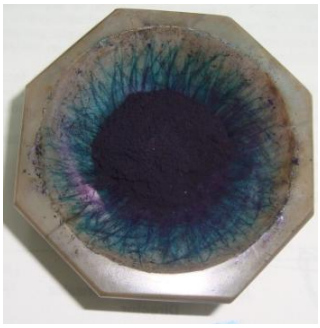


Fig. 3.11 Ftalocianina purificada.

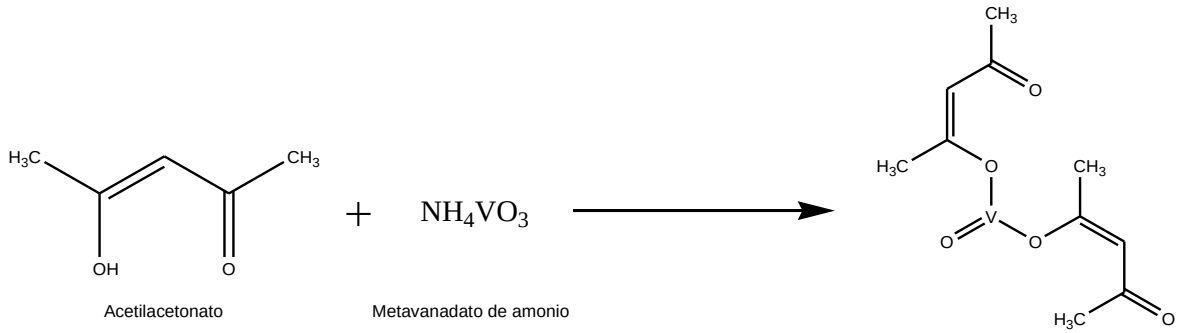
3.3. Síntesis de la ftalocianina Hexadecafluorada de Vanadio ($VOPcF_{16}$)

En primer lugar se hicieron pruebas con metavanadato de amonio (NH_4VO_3), los cálculos para tratar de obtener nuestro pigmento se hicieron con una estequiometria 4:1 (TFN: Sal metálica). No fue posible obtener la ftalocianina perfluorada de vanadilo a partir de metavanadato de amonio y por esta razón se tuvo que preparar otros precursores.

3.3.1. Preparación de sales para la Síntesis de $F_{16}VOPc$

3.3.1.1. Acetilacetonato de Vanadio ($C_{10}H_{14}O_5V$)

Para obtener el acetilacetonato de vanadio ($C_{10}H_{14}O_5V$) (Esquema 3.5) se agregaron en un matraz de bola de 250 mL 50 g de NH_4VO_3 y 125 mL de acetilacetonato ($C_5H_8O_3$).



Esquema 3.5 Reacción de obtención de acetilacetonato de vanadio.

Se montó una parrilla, un soporte universal y un refrigerante. Con ese material se montó un sistema para dejarlo reflujar hasta que reaccionara y se formará el acetilacetonato de vanadio (Fig. 3.12).

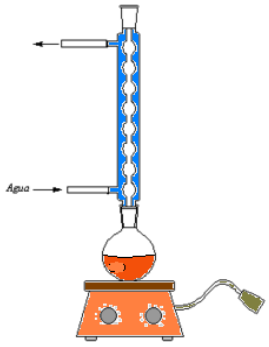
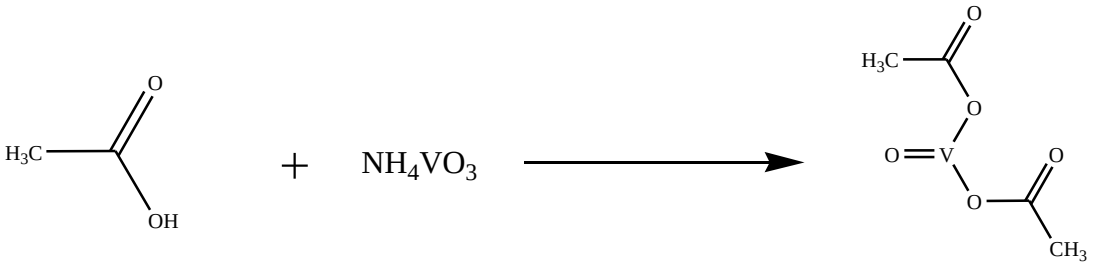


Fig. 3.12 Sistema en reflujo para la obtención de acetilacetonato de vanadio.

Los intentos de síntesis con acetilacetonato de vanadio resultaron en bajos rendimientos y en algunas ocasiones los productos se carbonizaron y por esta razón se decidió preparar otra sal de vanadio.

3.3.1.2. Acetato de Vanadio ($C_4H_6O_5V$)

Para la preparación de Acetato de Vanadio (Esquema 3.6), el proceso fue parecido al primero utilizado.



Acido acetico — Metavanadato de amonio — Acetato de vanadio

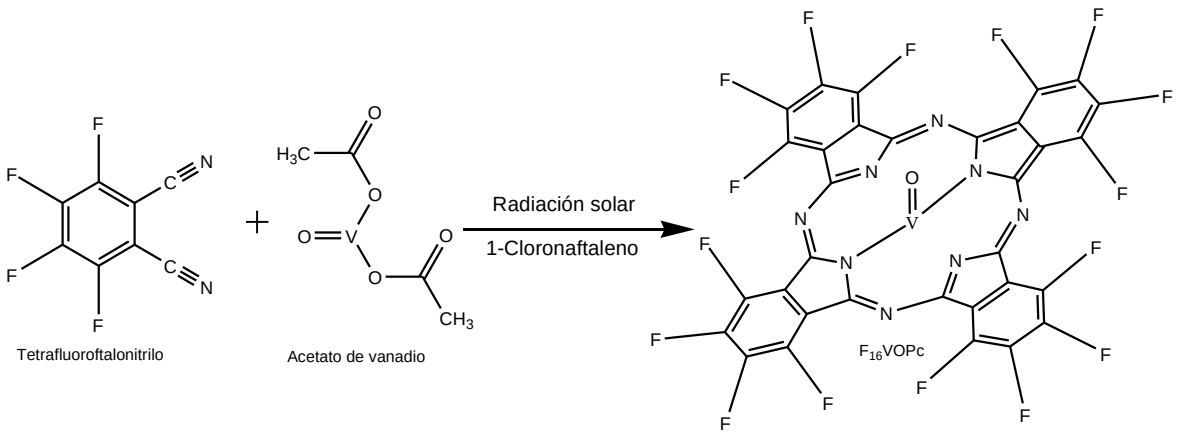
Esquema 3.6 Reacción para la síntesis de acetato de vanadio.

Igualmente se utilizó un matraz de bola de 125 mL en el que se agregaron 50 gramos de NH_4VO_3 y 70 mL de Ácido Acético (CH_3COOH). El sólido final tuvo una coloración café oscuro con un olor muy penetrante (Fig. 3.13).

Fig. 3.13 Acetato de vanadio seco.

3.3.2. Síntesis de la ftalocianina de vanadio ($F_{16}VOPc$)

Se pesaron 1000 mg de tetrafluoroftalonitrilo y 1874.91 mg de acetato de vanadio seco. Haciendo uso del concentrador solar mediante el método general se hizo reaccionar los compuestos.



Esquema 3.7 Reacción para la obtención de $F_{16}VOPc$.

A los 30 segundos y con 80°C la mezcla funde y toma una coloración amarillenta. Después de 2:00 min el color vira a verde oscuro (Fig. 3.14) y se finaliza la reacción a los 2:15 min.

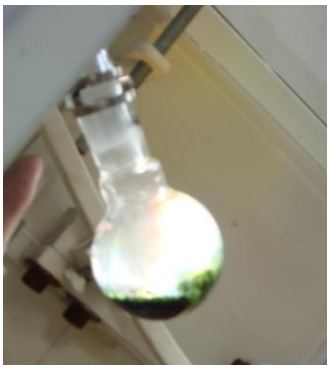


Fig. 3.14 Muestra reaccionando para la obtener $F_{16}VOPc$.

Ya en el laboratorio, se filtró la muestra con acetato de etilo (Fig. 3.15). Esta ftalocianina es muy soluble en la mayoría de los disolventes, excepto en éter de petróleo y éter etílico.

Fig. 3.15 Filtrado de la muestra después de la reacción con acetato de etilo.

3.3.3. **Método de purificación**

Cuando se iniciaron las pruebas con el compuesto se fueron descartando diversos métodos antes utilizados (extracción con soxhlet y precipitación con ácido), esto por su alta solubilidad. Después de un par de experimentos, se observó que el mejor disolvente para el producto era el acetato de etilo. Para hacer más fácil el proceso de purificación primero se lavó la ftalocianina cruda con una mezcla éter de petróleo- éter etílico (2:1) esto para retirar exceso de material que no reaccionó (Fig. 3.16), y finalmente la cromatografía.

Fig. 3.16 Exceso de TFN lavado con una mezcla de disolventes.

3.3.3.1. **Purificación con columna cromatografía**

Después de los resultados del plaqueó en láminas de sílica gel se llegó a la conclusión que la mejor mezcla para tener una separación adecuada era Acetato de Etilo- Éter etílico (2:1). Teniendo en cuenta lo anterior se corrió la primera columna (Fig. 3.17-3.19).

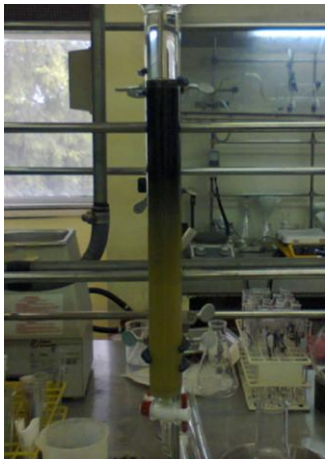


Fig. 3.17 Primera Cromatografía

Fig. 3.18 1ra fracción (impurezas).

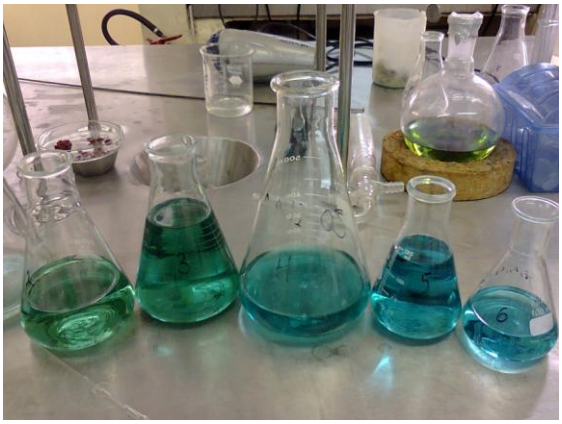


Fig. 3.19 Fracciones de la Primera Cromatografía.

Se obtuvieron los espectros de ultravioleta visible los cuales mostraron evidencia de que el producto estaba impuro. Por este motivo se realizó otra cromatografía (fig. 3.20).

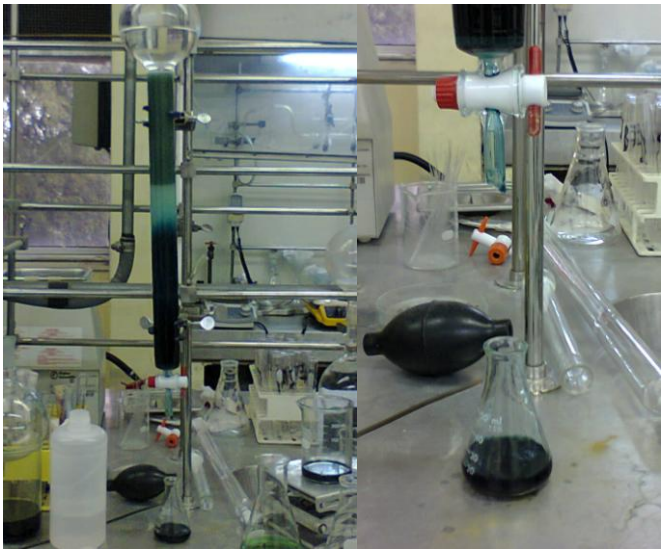


Fig. 3.20 Segunda Cromatografía.

Para obtener el sólido puro después de la cromatografía, se evapora el disolvente. El sólido que queda en el matraz se recupera usando éter de petróleo y papel filtro. Ya seco el papel se raspa el compuesto, se muele y se guarda en un vial (Fig. 3.21).

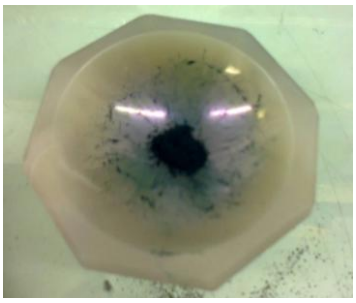


Fig. 3.21 F_{16}VOPc purificada.

Capítulo 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los compuestos fueron obtenidos con éxito, aunque se tuvieron dificultades con el rendimiento de una MPc (NbPc). La ftalocianina perfluorada de vanadio fue la más soluble, por lo mismo, el método de purificación es distinto a los demás macrociclos; solamente es insoluble en éter de petróleo y éter etílico. En cuanto a la solubilidad de la TiOPc es ligeramente soluble en dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF). A continuación se presentan las mejores reacciones con cada fuente de iones metálicos (tablas completas en apéndice A):

Tabla 4.1 Mejores reacciones de la síntesis de TiOPc.

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observ.
5	Isopropóxido de Ti	4:1	193	75	
15	Isopropóxido de Ti	5:1	212	71	
21	Butóxido de Ti	6:1	205	90	
26	Butóxido de Ti	6:1	199	94	

Tabla 4.2 Mejores reacciones de la síntesis de NbPc.

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observ.
1	Pentacloruro de Nb	4:1	190	44	
4	Pentacloruro de Nb	4:1	178	18	
9	Pentabromuro de Nb	4:1	198	56	
10	Pentabromuro de Nb	4:1	193	66	

Tabla 4.3 Mejores reacciones de la síntesis de $F_{16}VOPc$.

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observ.
11	Acetato de vanadio	5:1	195	53	
12	Acetato de vanadio	2:1	208	33	Parrilla

En cuanto a los experimentos realizados para la obtención de la Pc de niobio y vanadio, se encontró que es forzoso el uso del 1-cloronaftaleno para evitar la calcinación total o parcial del producto. Esto debido a que las fuentes de ion metálico utilizado son demasiado reactivas, también se tuvo que tener cuidado con la apertura de las ventanas del concentrador para controlar la cantidad de radiación de solar que recibiría nuestro matraz.

4.1. Caracterización:

4.1.1. Espectroscopía UV-vis

Para realizar el análisis se disolvió el sólido y se filtró; el líquido del filtrado fue lo que se usó para el análisis. Como disolventes para las diferentes muestras se usó THF, DMF, DMSO o Acetato de etilo.

Las bandas observadas en 660-678 nm se asignan a la banda Q que es la de mayor intensidad con respecto a las demás. Esta absorción corresponde a una transición del tipo $1a_{2u}(\pi) \rightarrow 1e_{1g}(\pi^*)$ según el diagrama de orbitales moleculares presentado en la Figura 2.3 (pág. 21).

Las vibraciones correspondientes a los sobretonos aparecen en la región 617-628 nm, que son las pequeñas bandas que acompañan a la banda Q de las Pcs. Con respecto a la banda Soret, éstas se presentan en 340 nm para TiOPc (Fig. 4.1) y en NbPc (Fig. 4.2) correspondiente a la banda B-1 (de mayor intensidad) y que se atribuye a una transición electrónica $1a_{2u}(\pi) \rightarrow 1e_{1g}(\pi^*)$.

En cuanto a los compuestos de Nb, también se prepararon con dos diferentes sales metálicas ($NbCl_5$, $NbBr_5$). Los motivos que nos impulsaron a utilizar distintas materias primas fueron para probar la reactividad de las dos sales. Aquí se presentan diversos espectros para ser comparados.

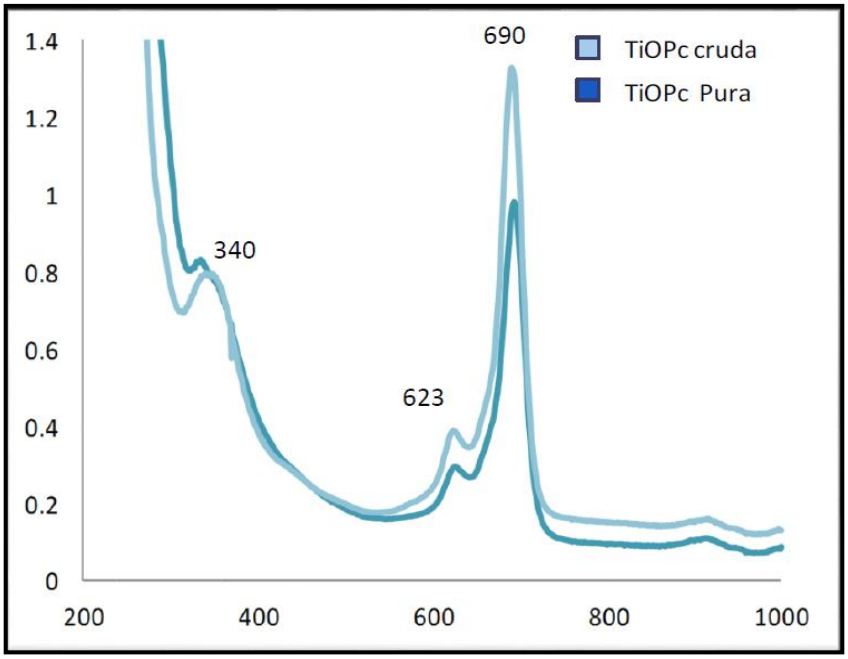


Fig. 4.1 Espectros de UV-Vis de TiOPc.

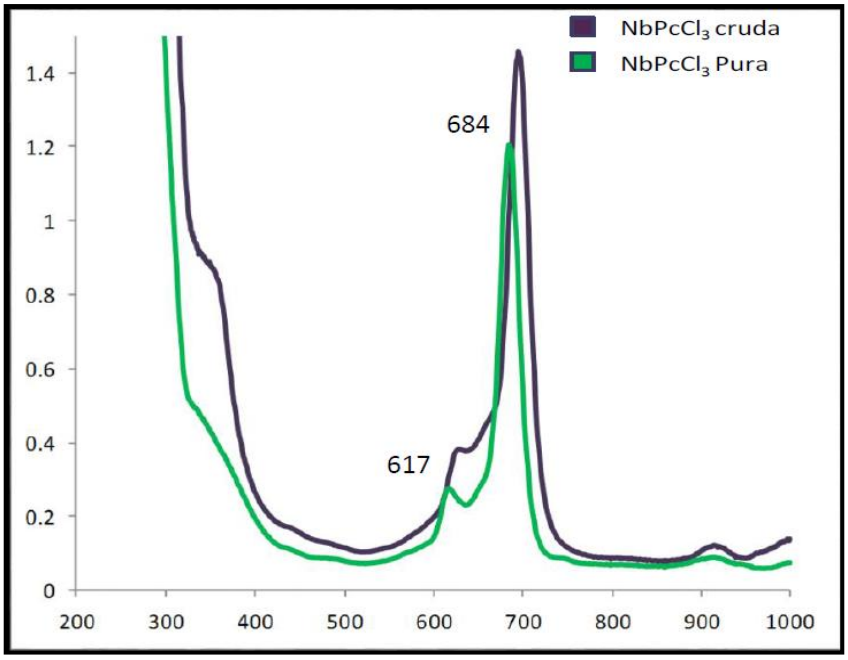


Fig. 4.2 Espectros de UV-Vis de $NbPcCl_3$.

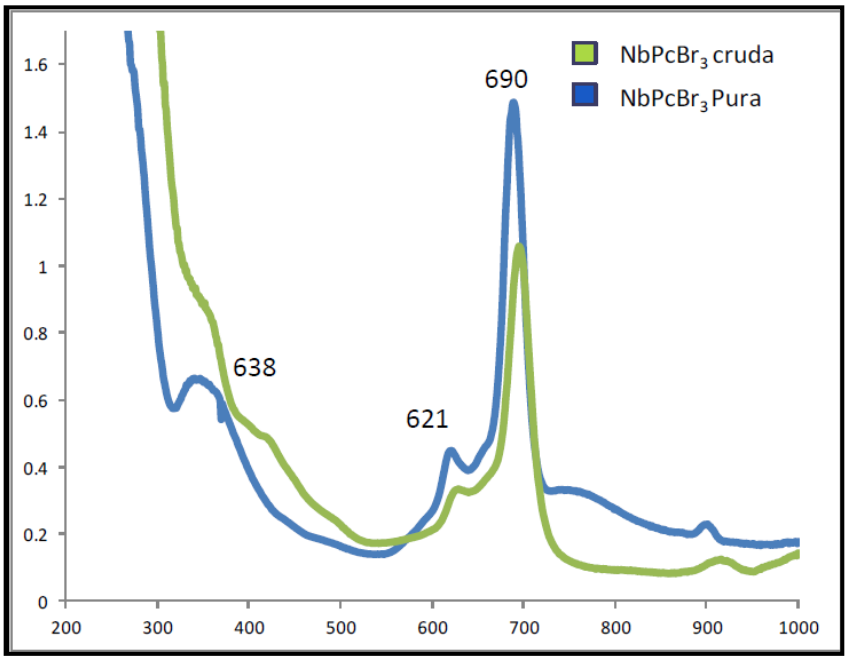


Fig. 4.3 Espectros de UV-Vis de $NbPcBr_3$.

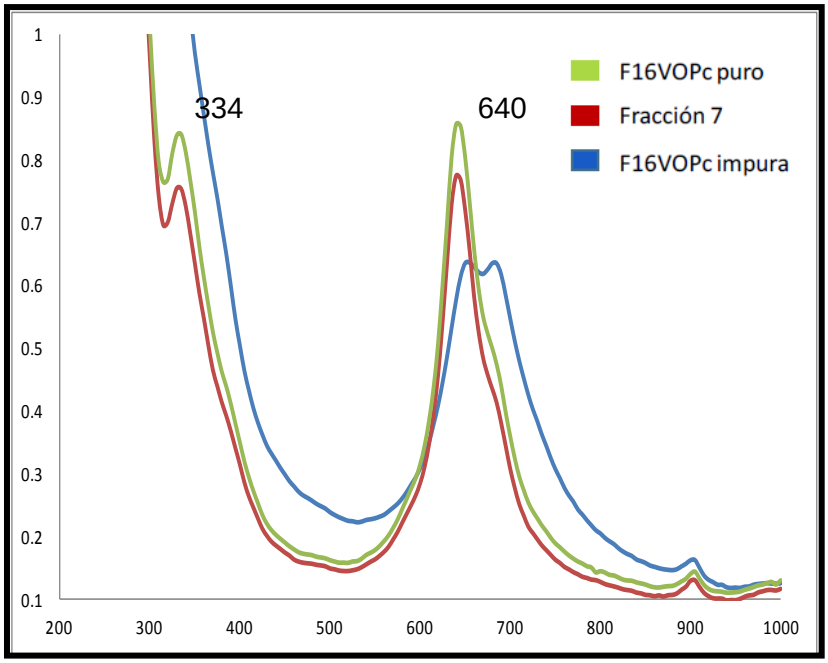


Fig. 4.4 Espectros de UV-Vis de F_{16}VOPc.

4.1.2. Espectroscopías de IR

Existen gran número de reportes donde se utiliza la técnica espectroscópica de IR para caracterizar MPcs no sustituidas. Kobayashi ha indicado que la apariencia del espectro IR de los derivados metálicos depende del ion metálico alojado al centro de las MPcs, especialmente en el desplazamiento de las bandas que aparecen entre 850 y 950 cm^{-1}.

Debido a estudios realizados por Kobayashi en 1970, el estudio espectroscópico en el IR se debe llevar a cabo mediante una comparación entre la H_2Pc y la MPc haciendo una correlación semiempírica de señales, esto es debido al gran tamaño y complejidad del anillo de estos compuestos. Las bandas de adsorción que aparecen como dobletes en los espectros IR de la H_2Pc aparecen como singuletes en la MPc y las absorciones típicas que se dan en las MPcs no sustituidas se encuentran en una región comprendida entre 400–1800 cm^{-1}.

Las posiciones de las bandas de absorción de las Ftalocianina de Titanilo (Ti=O), aunque se hayan preparado con distintas fuentes del ion metálico, aparecen en la misma frecuencia y las bandas solo se desplazan entre 1 a 2 cm^{-1}.

En referencia a una tesis en la que se analizó este compuesto, la banda del Ti=O aparece en el rango de 960 cm^{-1}. Siguiendo con la comparación de los análisis los demás picos son muy parecidos a los presentados en nuestros espectros.

A continuación se presenta la tabla 4.4 en donde se indican las frecuencias de absorción de los compuestos de Titanio y más adelante el espectro IR (Fig.4.5).

Tabla 4.4 Frecuencias de transmitancia de los productos de titanio.

Compuesto	IR (KBr) ν (cm^{-1})
TiOPc (Ref.)	*1608**(I)**, 1488**(IM)**, 1476**(IM)**, 1412**(IM)**, 1331**(IB)**, 1285**(IM)**, 1162**(I)**, 718**(IB)**, 1068**(IB)**,* ***962 (IM)[νTi=O],*** *892**(IM)**, 801**(IM)**, 751**(I)**, 730**(I)**.*
TiOPc (BuTi)	3671**(IB)**, 2988**(I)**, 2904**(IM)**, 1607**(IB)**, 1452**(IB)**, 1409**(IM)**, 1393 **(IM)**, 1330**(IM)**, 1284**(IM)**, 1254**(IM)**, 1163**(IB)**, 1117**(IM)**, 1066**(IA)**, 1056**(IA)**, ***960(I)***[**νTi=O**]**,** 892**(IB)**, 773**(IB)**, 750**(IB)**, 722**(I)**.
TiOPc (IsoTi)	3674**(IB)**, 2988**(IM)**, 2904**(IM)**, 1607**(IB)**, 1476**(IB)**, 1410**(IB)**, 1330**(IM)**, 1266**(IB)**, 1159**(IB)**, 1117**(IM)**, 1066**(IA)**, 1058**(IA)**, ***960(I)***[**νTi=O**]**,** 891**(IM)**, 765**(IB)**,750**(IB)**, 726**(I)**.

IB = Intensidad baja, **IM** = Intensidad media, **I** = Intensa, **IA** = Intensidad alta

Los macrociclos con Niobio como ion central no han sido tan estudiados y casi no hay reportes; se cuenta con una tesis en la que se presentan análisis de estos compuestos la cual ayudó para verificar los espectros de infrarrojo. Con el espectro presentado (Fig. 4.6) se indica la presencia de nuestro producto. En los diferentes análisis se presentan diversos picos entre el rango de 650-1400 cm^{-1} y un pico grande en 1522-1524 cm^{-1}.

Tabla 4.5 Frecuencia de transmitancia de los productos de niobio

Compuesto	IR (KBr) ν (cm^{-1})
$NbPcCl_3$	3047 **(IB)**, 1772 **(IB)**, 1721 **(IM)**, 1579 **(IM)**, 1522 **(IA)**, 1418 **(IB)**, 1361 **(IM)**, 1331 **(I)**, 1288 **(I)**, 1189 **(IB)**, 1163 **(IM)**, 1117 **(I)**, 1073 **(I)**, 894 **(IM)**, 763 **(I)**, 743 **(BI)**, 730 **(I)**.
$NbPcBr_3$	2980 **(IB)**, 2317 **(IM)**, 1728 **(IB)**, 1579 **(IB)**, 1524 **(IA)**, 1417 **(IM)**, 1361 **(I)**, 1332 **(I)**, 1288 **(IM)**, 1161 **(IM)**, 1117 **(I)**, 1074 **(I)**, 895 **(IM)**, 764 **(IA)**, 749 **(I)**, 729 **(IA)**.

IB = Intensidad baja, **IM** = Intensidad media, **I** = Intensa, **IA** = Intensidad alta

La F_{16}VOPc por el hecho de tener átomos de flúor en la periferia presenta cambios importantes en su espectro (Fig. 4.7) con relación a Pcs que tienen solo átomos de hidrógeno. Esto se ve reflejado en el menor número de bandas presentes en el compuesto perfluorado y picos con menor intensidad entre 650-900 cm^{-1}.

Un pico muy importante y con alta intensidad se presenta en 1488 cm^{-1}. El anillo del benceno perfluorado manifiesta una banda de absorción intensa y aguda entre 1260–1150 cm^{-1}.

Tabla 4.6 Frecuencia de transmitancia de F_{16}VOPc.

Compuesto	IR (KBr) ν (cm^{-1})
F_{16}VOPc (Acetilacetonato de vanadio)	2972 **(IM)**, 2900 **(IB)**, 1736 **(IB)**, 1636 **(IB)**, 1522 **(I)**, 1488 **(IA)**, 1407 **(IB)**, 1337 **(IM)**, 1312 **(I)**, 1265 **(IM)**, 1145 **(I)**, 1131 **(I)**, 1066 **(IM)**, ***962 (IA)[$\nu_{V=O}$]***, 940 **(I)**, 834 **(IM)**, 749 **(IM)**.
F_{16}VOPc (Acetato de vanadio)	2971 **(IM)**, 2900 **(IM)**, 1638 **(IM)**, 1522 **(I)**, 1488 **(IA)**, 1407**(IM)**, 1337 **(I)**, 1312 **(I)**, 1265 **(IM)**, 1146 **(I)**, 1131 **(I)**, 1066 **(IM)**, ***962 (IA) [$\nu_{V=O}$]***, 940 **(I)**, 833 **(I)**, 749 **(I)**.

IB = Intensidad baja, **IM** = Intensidad media, **I** = Intensa, **IA** = Intensidad alta

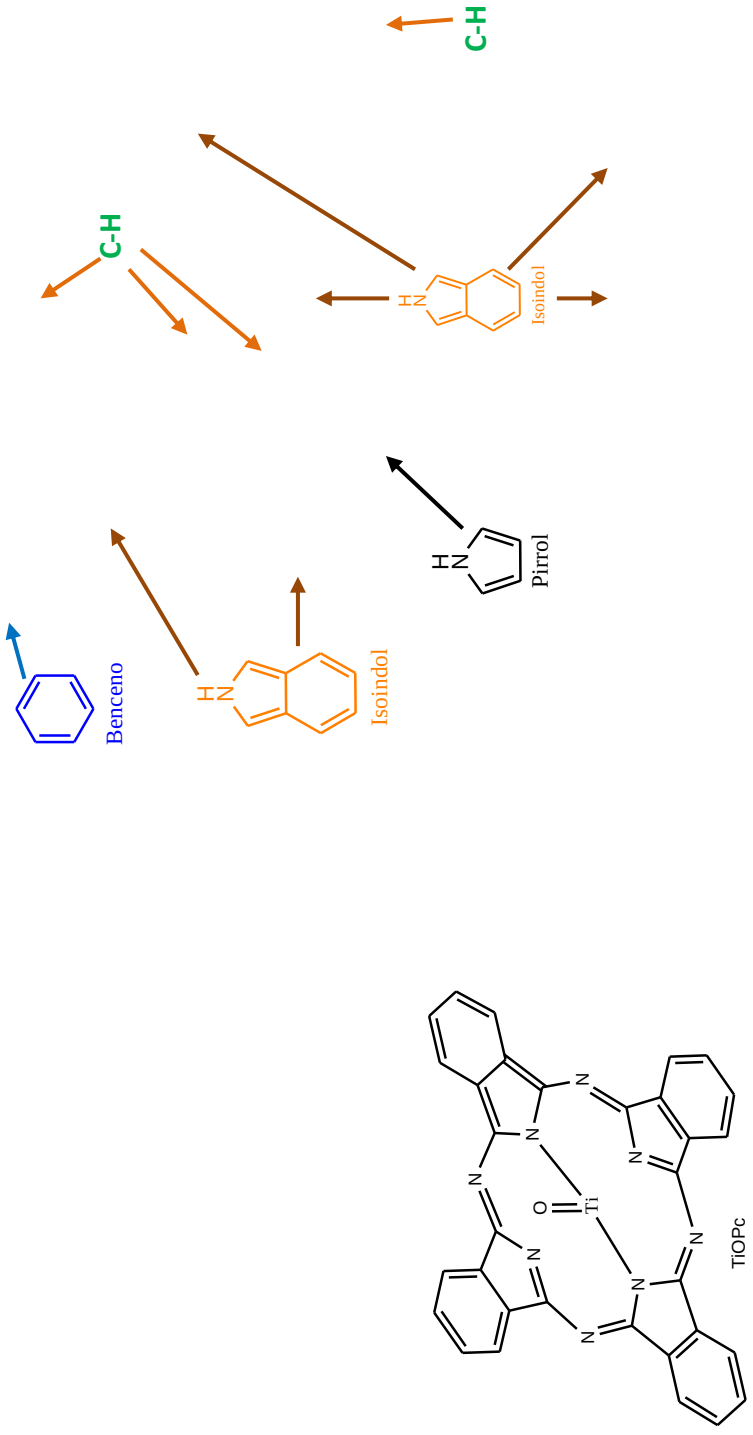


Fig. 4.5 Espectro de Infrarrojo de TiOPc (BuTi).

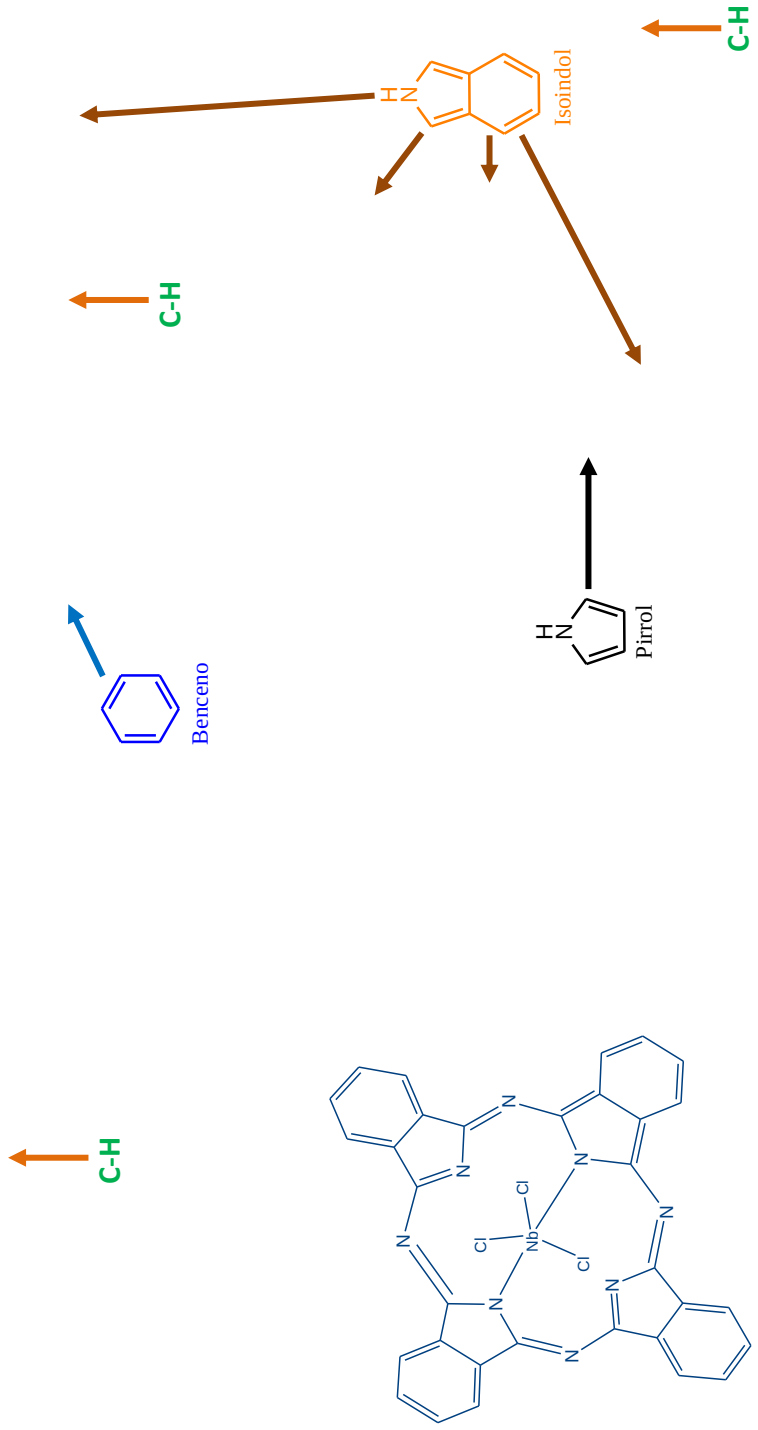


Fig. 4.6 Espectro de Infrarrojo de $NbPcCl_3$.

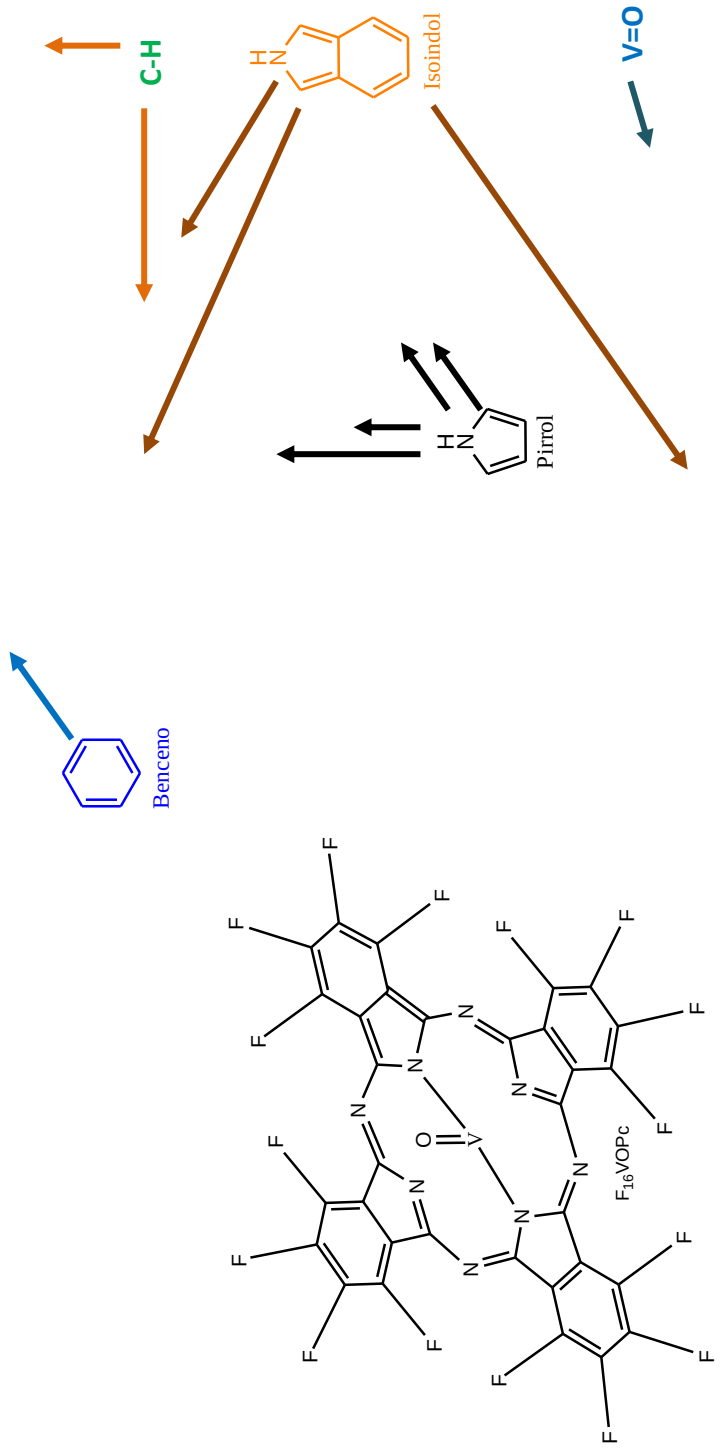


Fig. 4.7 Espectro de infrarrojo de F_{16}VOPc.

4.1.3. **Espectroscopía de masas**

Por la falta de solubilidad de nuestros diferentes complejos se presentaron algunos problemas sobre todo con los de titanio y niobio. Sin embargo, se obtuvo un ion molecular característico de la TiOPc que se aprecia claramente en la señal localizada en 576 m/z con una intensidad relativa de 2.5% (Fig. 4.8).

En los complejos de niobio se aprecia un ion característico, que apareció tanto en el espectro de $NbPcCl_3$ y $NbPcBr_3$, para la NbPcO en la señal correspondiente al ion molecular en 622 m/z (Fig. 4.9). Se considera que esta señal es característica de la fragmentación de los complejos esperados que deberían tener una señal en 712 m/z y 845 m/z respectivamente. Y que en ambos casos no es posible observar en los espectros, esto debido a la pérdida de los cloros que estaban unidos axialmente al niobio y a la formación de un aducto de tipo [(NbPc+O)+H]+ (Fig. 4.9). La formación de estos aductos de ftalocianina con oxígeno e hidrógeno ya ha sido propuesta anteriormente [León, E., 1985; Carpynteiro, G., 2003; Sosa, J., 1996]. Para la F_{16}VOPc se aprecia un ion característico en 867 m/z con una intensidad relativa de 21% (Fig. 4.10).

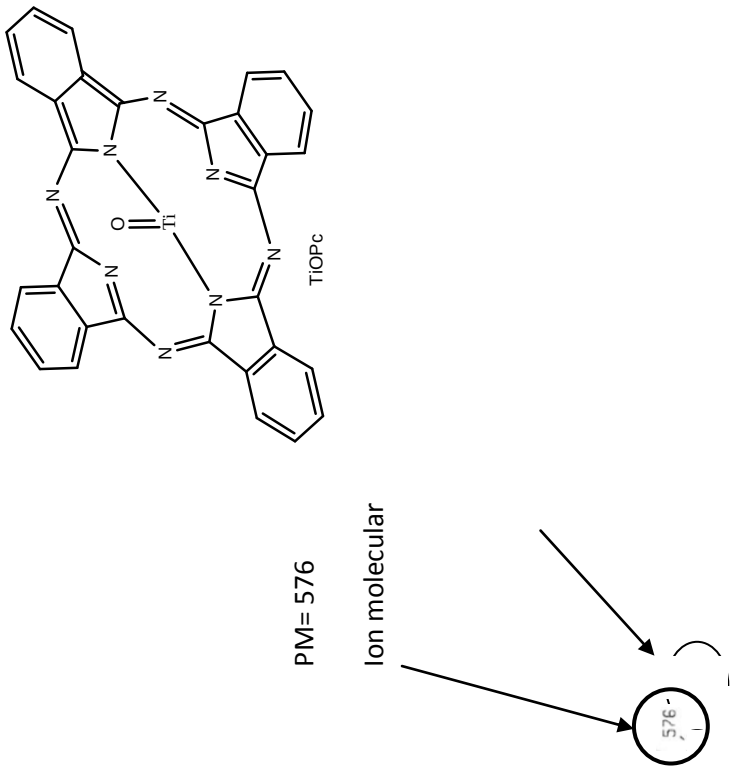


Fig. 4.8 Espectro de masas de TiOPc (IsoTi).

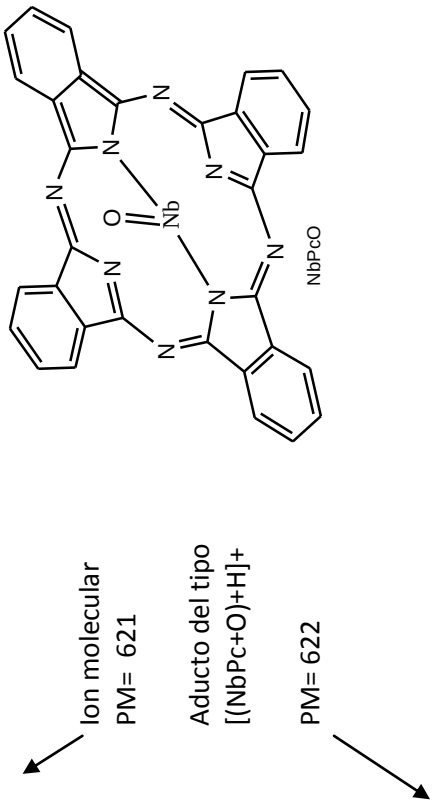


Fig. 4.9 Espectro de masas de $NbPcCl_3$.

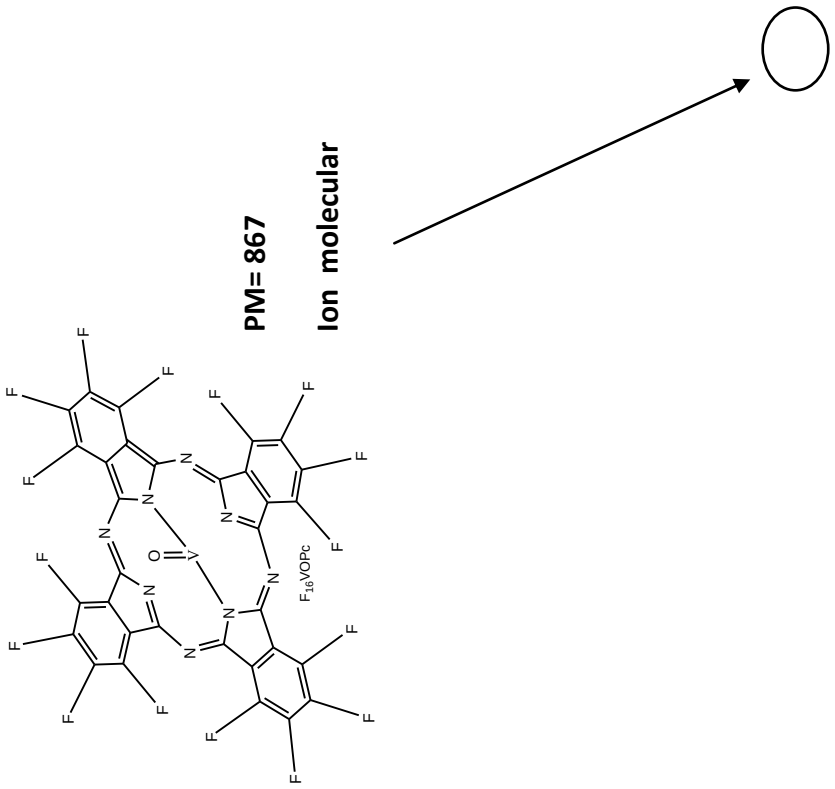


Fig. 4.10 Espectro de masas de F_{16}VOPc.

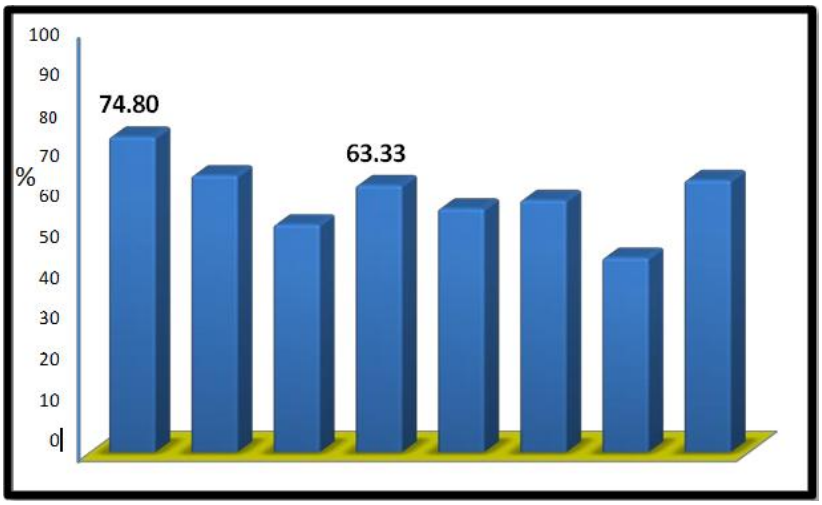
4.2. Tabla comparativa y gráficas de rendimientos porcentuales

Tabla 4.7 Síntesis de complejos de ftalocianinas y condiciones de reacción con métodos convencionales en comparación con el método de síntesis solar.

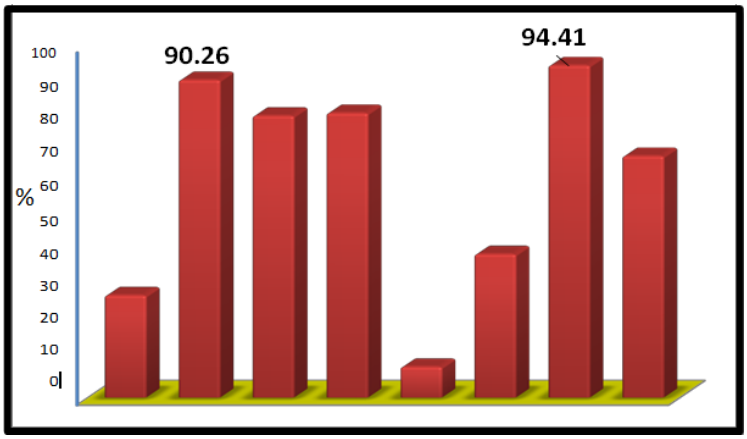
Complejo	Método	Reactivos, disolventes y condiciones	Rend. (%)
TiOPc	***síntesis solar***	***FN, IsoTi, Urea, DBU, 193°C, 2:30 min***	***74.8%***
	síntesis solar	***FN, BuTi, Urea, BTA, DBU, 210°C, 3 min***	***94.41%***
	*Convencional	FN, $TiCl_4$, 1-Clnaf, piridina/NH_4OH reflujo, 250°C, tiempo n.r.	n.r.
	*Convencional	FN, BuTi, Urea, Octanol, MeOH reflujo, 150°C, 6 hrs.	88%
$NbPcCl_3$	**síntesis solar**	**FN, $NbCl_5$, 1-Clnaf, 200°C,1:30 min**	**44%**
	*Convencional	FN, $NbCl_5$, 1-Clnaf, 240°C, 7 hrs.	71%
	*Convencional	FN, $NbCl_5$, 1-Clnaf, reflujo, Temperatura n.r., 5 hrs.	n.r.
$NbPcBr_3$	***síntesis solar***	***FN, $NbBr_5$, 1-Clnaf, 204°C , 1:20 min***	***66.2%***
$F_{16}VOPc$	***síntesis solar***	***TFN, Acetato de vanadio, 1-Clnaf, 200°C, 1:30 min***	***53.2%***
	*Convencional	TFN, Acetilacetonato de vanadio, 1-Clnaf, 243°C, 8:20 min	24.4%
	*Convencional	TFN, VO_5, 1-Clnaf, Temperatura n.r., 2:30 hrs	n.r.
	*Convencional	TFN, VO_5, Pentanol, reflujo, Temperatura n.r., 20 hrs.	16%

*Métodos descritos por Neil B. Mckeown, representados con números romanos (V,VI,VII) en: The Porphyrin Handbook, vol. 15, cap 98, pp. 65.

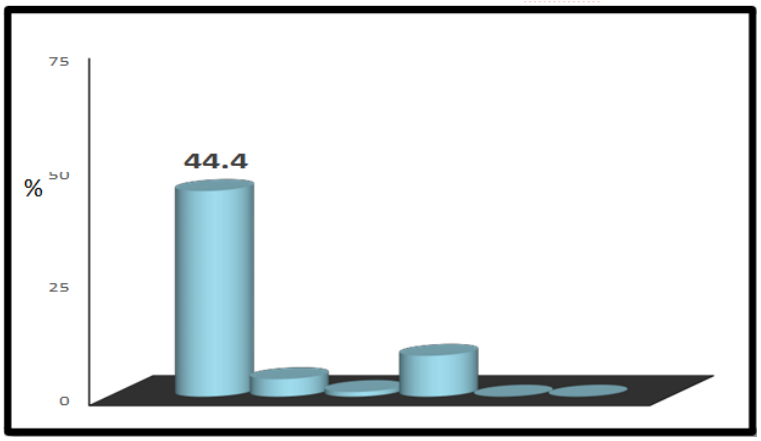
Gráfica de porcentajes de rendimientos obtenidos de la síntesis de TiOPc con butóxido de titanio.



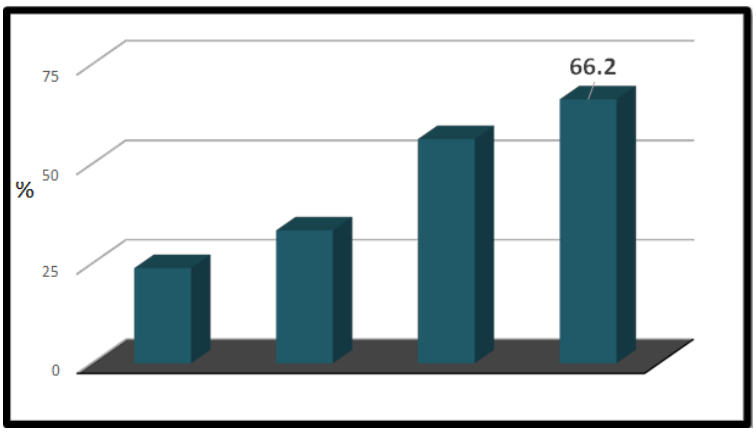
Gráfica de porcentajes de rendimientos obtenidos de la síntesis de TiOPc con isopropóxido de titanio.



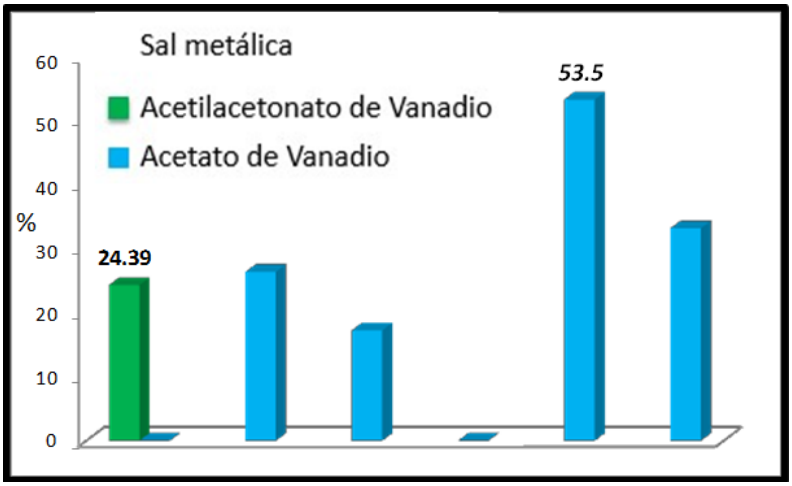
Gráfica de porcentajes de rendimientos obtenidos de la síntesis de $NbPcCl_3$.



Gráfica de porcentajes de rendimientos obtenidos de la síntesis de $NbPcBr_3$.



Gráfica de porcentajes de rendimientos obtenidos de la síntesis de $F_{16}VOPc$ con diferentes reactivos.


Sal metálica
Acetilacetonato de Vanadio
Acetato de Vanadio
%
60
50
40
30
20
10
0
24.39
53.5

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron varias ftalocianinas metálicas de titanio, niobio y vanadio, las cuales no habían sido sintetizadas usando la radiación concentrada del sol como fuente de energía no convencional mediante el uso de un prototipo solar.

Los compuestos fueron caracterizados por los métodos de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja (IR) y mediante análisis de espectrometría de masas (FAB/MS). Estos análisis ayudaron a determinar que los compuestos fueron obtenidos y con una buena pureza. Particularmente, la ftalocianina de titanilo tiene una gran estabilidad para poder purificarse con ácido sulfúrico concentrado. Las otras ftalocianinas tienen mayor solubilidad, pero el complejo de vanadilo (V=O) es soluble en la mayoría de los disolventes comunes y eso les confiere una gran ventaja sobre los demás compuestos particularmente para su purificación.

Se logró establecer un protocolo de síntesis de complejos de ftalocianinas de interés comercial a escala de laboratorio. Por lo tanto se determinó que el método de síntesis solar de ftalocioninas utilizando un prototipo concentrador solar es eficiente. Los compuestos sintetizados se obtuvieron con muy buenos rendimientos.

La F_{16}VOPc se obtuvo con un rendimiento del 52% y comparado con la literatura es mucho mejor, aunque es bajo el rendimiento, la pureza es mejor a las demás sólidos obtenidos ya que se purificó por medio de cromatografía. Los tiempos de reacción de todos los compuestos se mejoraron ampliamente.

Apéndices

A Tabla con datos experimentales de la obtención de Pcs

Tabla 1 Datos experimentales de la síntesis de TiOPc.

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observaciones
1	Butóxido de Ti	4:1	220	63	
2	Butóxido de Ti	4:1	210	18	
3	Butóxido de Ti	4:1	217	43	
4	Butóxido de Ti	4:1	225	47	
5	Butóxido de Ti	4:1	193	75	
6	Butóxido de Ti	4:1	210	65	
7	Butóxido de Ti	4:1	220	54	
8	Butóxido de Ti	4:1	221	63	
9	Butóxido de Ti	4:1	228	57	
10	Butóxido de Ti	4:1	218	60	
11	Butóxido de Ti	4:1	199	46	
12	Butóxido de Ti	4:1	240	64	
13	Butóxido de Ti	3:1	232	64	
14	Butóxido de Ti	4:1	219	69	
15	Butóxido de Ti	5:1	212	71	
16	Butóxido de Ti	6:1	203	61	
17	Isopropóxido de Ti	4:1	250	0	
18	Isopropóxido de Ti	4:1	218	0	
19	Isopropóxido de Ti	4:1	190	0	
20	Isopropóxido de Ti	6:1	221	29	
21	Isopropóxido de Ti	6:1	205	90	
22	Isopropóxido de Ti	6:1	203	80	
23	Isopropóxido de Ti	6:1	207	80	
24	Isopropóxido de Ti	6:1	170	8	No termino
25	Isopropóxido de Ti	6:1	149	40	
26	Isopropóxido de Ti	6:1	199	94	
27	Isopropóxido de Ti	6:1	210	68	

Tabla 2 Datos experimentales de la síntesis de NbPc

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observaciones
1	Pentacloruro de Nb	4:1	190	44	
2	Pentacloruro de Nb	4:1	180	3	
3	Pentacloruro de Nb	4:1	170	9	
4	Pentacloruro de Nb	4:1	178	18	
5	Pentacloruro de Nb	4:1	198	0	
6	Pentacloruro de Nb	4:1	197	0	
7	Pentabroomuro de Nb	4:1	194	24	
8	Pentabroomuro de Nb	4:1	201	33	
9	Pentabroomuro de Nb	4:1	198	56	
10	Pentabroomuro de Nb	4:1	193	66	
11	Pentabroomuro de Nb	4:1	203	¿	
12	Pentacloruro de Nb	4:1	204	¿	

Tabla 3 Datos experimentales de la síntesis de F_{15}VOPc.

Reacción	Fuente del ion	Esteq. (DCB:F. ion)	Temp. max. (°C)	Rend. (%)	Observaciones
1	Metavanadato de amonio	4:1	210	0	Reactivo viejo
2	Acetilacetonato de vanadio	4:1	223	24	Parrilla
3	Acetato de vanadio	4:1	204	0	
4	Acetato de vanadio	4:1	220	0	
5	Acetato de vanadio	4:1	225	0	
6	Acetato de vanadio	4:1	218	0	
7	Acetato de vanadio	5:1	195	0	
8	Acetato de vanadio	5:1	201	26	
9	Acetato de vanadio	5:1	198	17	
10	Acetato de vanadio	5:1	209	0	
11	Acetato de vanadio	5:1	195	53	
12	Acetato de vanadio	2:1	208	33	Parrilla

B Lente de Fresnel

La lente Fresnel es llamada así por el físico que llevó la idea a la práctica el francés Agustín Fresnel (1788-1827), que lo consiguió rebajándola con cortes de la lente en anillos circulares concéntricos consecutivos que permiten la construcción de lentes de gran apertura y una corta distancia focal sin el peso y volumen de material que debería usar en una lente de diseño convencional (Fig. B-1) sin disminuir su potencia del haz incidente.

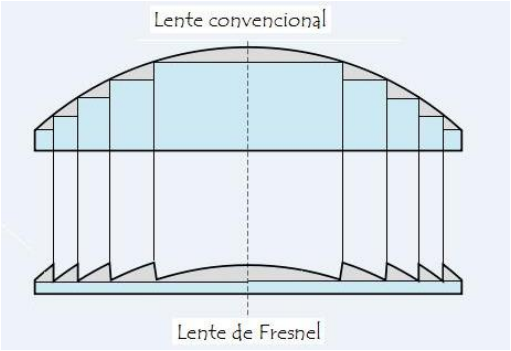


Fig. B-1 Comparación entre una lente tradicional convexa y lente Fresnel

La lente de Fresnel es un *colector solar* que concentra la radiación en un área muy pequeña, es decir, en un punto y su principio es similar al de una lupa. Un colector solar es un dispositivo diseñado para recoger la energía irradiada por el sol y convertirla en energía térmica o eléctrica.

Cuando las lentes son grandes, su grosor puede hacerse excesivo, pues hacen la lente muy pesada y cara. Por ello, se puede mantener los radios de curvatura de las lentes (Figura B-2) separándolas en anillos circulares concéntricos. El grosor de la lente en cada anillo es diferente, eliminando el enorme espesor que tendría la lente de ser sus superficies continuas, mientras que la superficie presenta un aspecto escalonado que en realidad lo que se logra es un conjunto de prismas individuales que funcionan como un todo.

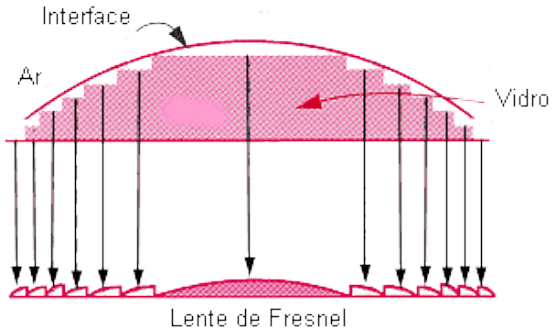


Fig. B-2 Lente gruesa reducida.

El funcionamiento de las lentes de Fresnel se basa en la difracción de la luz, pues los rayos que la atraviesan se comportan como cuando atraviesan lentes planas convexas (Fig. B-3).

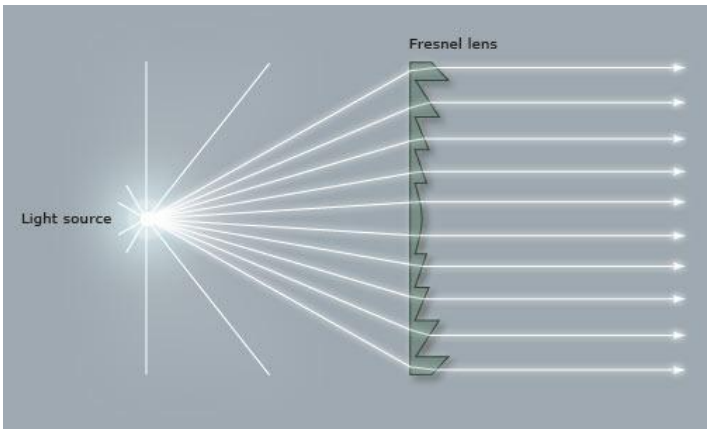


Fig. B-3 Difracción de la luz con lente Fresnel.

Glosario

CONCENTRADOR SOLAR: Reactor con lente de Fresnel para concentrar el haz en un punto específico y llevar acabo reacciones químicas; con control de temperatura y apertura de la ventana de la lente.

DIODO ORGÁNICO EMISOR DE LUZ: El OLED (por sus siglas en inglés) es un diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos. Esta capa de material semiconductor orgánico está situada entre dos electrodos. Por lo general, al menos uno de estos electrodos es transparente.

ELECTROCROMISMO: Es la propiedad que poseen algunas especies químicas para el cambio de color de forma reversible cuando se les aplica una carga eléctrica. Como el cambio de color es persistente y se necesita energía para realizar un cambio de color, los materiales electrocrómicos se utilizan para controlar las cantidades de luz y de calor que pueden pasar a través de una ventana, y también se aplican en la industria automotriz para teñir los espejos según las diferentes condiciones de iluminación.

ENERGÍA TÉRMICA: Es la parte de energía interna de un sistema termodinámico en equilibrio que es proporcional a su temperatura absoluta y se incrementa o disminuye por transferencia de energía, generalmente en forma de calor o trabajo, en procesos termodinámicos. A nivel microscópico y en el marco de la Teoría cinética, es el total de la energía cinética media presente como el resultado de los movimientos aleatorios de átomos y moléculas o agitación térmica, que desaparecen en el cero absoluto.

FOTOQUÍMICA: Es el estudio de las interacciones entre átomos, moléculas pequeñas, y la luz. La primera ley de la fotoquímica, conocida como la ley de Grotthus-Draper (por los químicos Theodor Grotthuss y John Draper), establece que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que dé lugar a una reacción fotoquímica.

La segunda ley de la fotoquímica, la ley de Stark-Einstein, establece que para cada fotón de luz absorbido por un sistema químico, solamente una molécula es activada para una reacción fotoquímica. Esto es también conocido como la ley de la fotoequivalencia y fue derivada por Albert Einstein en el momento en que la teoría cuántica de la luz estaba siendo desarrollada.

La fotoquímica puede ser introducida como una reacción que procede con la absorción de luz. Normalmente, una reacción ocurre cuando una molécula gana la energía de activación necesaria para experimentar cambios. En las reacciones fotoquímicas la luz provee la energía de activación.

FOTOSENSIBILIZADOR: Es una sustancia que absorbe la luz y que inicia una reacción fotoquímica en otra sustancia (molécula) y no se consume en la reacción.

MACROCICLO: Es, según la definición de la IUPAC, "una macromolécula cíclica o una porción cíclica macromolecular de una molécula". En la literatura química, los químicos orgánicos suelen considerar que un macrociclo es cualquier molécula que contiene un anillo con nueve o más átomos. En química de coordinación, en general se define un macrociclo de un modo más estricto, como una molécula cíclica con tres o más potenciales átomos donadores de electrones que se pueden coordinar a un centro metálico.

PORFIRINAS: Son el grupo prostético de las cromoproteínas porfirínicas. Están compuestas por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro, unido mediante cuatro enlaces de coordinación. Se clasifican basándose en los sustituyentes laterales del anillo, de modo que se distinguen mesoporfirinas, uroporfirinas, etioporfirinas y protoporfirinas.

PRECURSOR QUÍMICO: Es una sustancia indispensable o necesaria para producir otra mediante una reacción química. Son los compuestos químicos que constituyen una primera etapa en un proceso químico y que actúan como sustrato en las etapas posteriores.

SEMICONDUCTOR: Es una sustancia, usualmente un elemento químico sólido, o un compuesto, que puede conducir electricidad bajo algunas condiciones específicas, siendo un buen medio para el control de la corriente eléctrica. Su conductancia varía dependiendo de la corriente o del voltaje aplicado a un electrodo de control.

SEMICONDUCTOR ORGÁNICO: Es un compuesto orgánico bajo la forma de un cristal o un polímero, que muestra propiedades similares a las de los semiconductores inorgánicos.

SENSOR QUÍMICO: Es un dispositivo sencillo capaz de detectar y/o cuantificar en tiempo real una especie química concreta (analito) en un medio complejo concreto (muestra de interés), a través de una interacción química selectiva (idealmente específica).

SUBFTALOCIANINA. Es un compuesto macrocíclico que alterna átomos de nitrógeno y carbono en una estructura anular. La molécula es capaz de coordinar hidrógeno y cationes en su centro por enlaces coordinados con los 3 átomos de nitrógeno isoindolico, además los átomos centrales pueden tener ligantes adicionales.

SUPERFTALOCIANINA. Es un compuesto macrocíclico que alterna átomos de nitrógeno y carbono en una estructura anular. La molécula es capaz de coordinar hidrógeno y cationes metálicos (Uranio) en su centro por enlaces coordinados con los cinco átomos de nitrógeno isoindolico, además los átomos centrales pueden tener ligantes adicionales.

TERAPIA FOTODINÁMICA: Tratamiento contra el cáncer basado en la administración de fármacos no activos hasta que entran en contacto con una fuente de luz láser. Estos medicamentos se acumulan en mayor proporción en las células cancerosas, de manera que al administrar luz láser mediante fibra óptica en la zona del cáncer, la sustancia se activa y ataca especialmente las células cancerosas, mientras que las sanas resultan poco o nada dañadas.

Bibliografía

1. Aoki, I. V.; Guedes, I. C.; Maranhão, S.L.A., *Journal of Applied electrochemistry*, 32, **2002**, 915-919.

2. Askeland, D. R., *Ciencia e ingeniería de los materiales,* México: Thomson. **2004**.

3. Armstrong, NR; Wang, WN; Alloway, DM; Placencia, D; Ratcliff, E; Brumbach, *M*. *Macromolecular rapid communications.* Univ Arizona, Dept Chem, Tucson, AZ 85721 USA

4. Beltrán, H. I.; Esquivel, R.; Lozada, M.; Domínguez, M. A.; Sosa, A.; Sosa, J. L.; Hópfl, H.; Barba, V.; Luna, R.; Farfán, N.; Zamudio, L. S., Chem. Eur. J. **2005**, 11, 1–12.

5. Braun, A.; Tcherniac, J., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1907**, 40, 2709.

6. Carmichael, Kathlee; Evans, Kent; Geofrey, m.; Grabowski, Edwar; Horgan, Anthony; Lin, Liang-Bing; Mishra, Satchidanand; Wu, Jin; *Titanyl phthalocyanine photoconductors*. Patent US7553593.

7. Carpynteiro, G.; *Reacción de la ftalocianina de silicio (IV) con ácidos perfluorados*. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP. **2003**.

8. Cellucci, Lucia; Ercolani, Claudio; Lukes, Peter; Chiesi-villa, Angiola; Rizzoli, Corrado; *Synthesis, X-ray Crystal Structure and Reactivity of Dichloro (phthalocyaninato) Niobium(iv) (new polymorph) and Trichloro (phthalocyaninato) Niobium(v);* J. Porphyrins and Phthalocyanines, 9-19 p, **1998**.

9. *C-G. Choi, S. Lee, W. J. Lee, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 32, No. 1, **1996**, 77-82*

10. Çoban, C.; Demirbaş, E., *American Scientific Publishers, Sensor Letters*, 4, **2006**, 446-451.

11. Cojocaru, B.; Parvulescu, V. I.; Preda, E.; Lepure, G.; Somoghi, V.; Carbonell, E.; Alvaro, M.; García, E., *Environmental Science and Technology*, 42, 13, **2008**, 4908-4913.

12. Craciun, M. F.; Rogge, S.; Boer, M. J. L. den; Margadonna, S.; Prassides, K.; Iwasa, Y.; Morpurgo, A. F., *Advanced Materials*, 18, 3, **2006**, 320-324.

13. Dandridge, A.G.; Drescher, H. A. E.; Thomas, J., *Dyes British Patent.* **1929,** *322*, 169.

14. Diesbach, de H.; Weid Von Der, E., *Helv Chim*. **1927**, *10*, 886.

15. *Edwin W.Y. Wong, Charles J. Walsby, Tim Storr, Daniel B. Leznoff. Phthalocyanine as a chemically inert, redox-active ligand: structural and electronic properties of a Nb(IV)-oxo complex incorporating a highly reduced phthalocyanine(4-) anion. J. NCBI, Department of Chemistry, Simon Fraser University, University Drive, Burnaby, BC, Canada.* ***2010*** *April 5.*

16. Fuentes, M.; Escobar, V. A., *Síntesis de Ftalocianinas usando como fuente alternativa de energía la radiación concentrada de un prototipo solar.* Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, **2007**.

17. García, L. A.; Kharisov, B. I., *Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas*, Ingenierías, 11, 38, **2008**, 43-51.

18. Gouterman, M., Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. The Porphyrins, **1978**, 3, 1–156.

19. 10. Gouterman, M.; Holten, D.; Lieberman, E., Exciton coupling in μ-oxo scandium dimers. Porphyrins XXXV. Chem. Phys. **1977**, 25, 139–153.

20. González, Miguel A.; *Determinación de la eficiencia del método de síntesis solar de ftalocianinas y evaluación de los costos del método para una ftalocianina de interés comercial*. Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, BUAP, **2011**.

21. Handa, M.; Suzuki, A.; Shoji, S.; Kasuga, K.; Sogabe, K.; Inorg. Chim. Acta **1995**, 230, 41.

22. Huang-Ming Philip Chen; Yung-Hsing Chen; Bo-Ruei Lin. *Titanyl Phthalocyanine (TiOPc) Organic Thin Film Transistors With Highly π-π Interaction.* Cambridge Journal; MRS Proceedings, 1270, **2010**.

23. Huerta, R., *Síntesis y caracterización de nuevos compuestos solubles de ftalocianina perfluorada de niobio (V) sustituidos axialmente,* Facultad de Ingeniería Química, BUAP, **2010.**

24. Jonathan W. Steed, David R. Turner, Karl J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Willey, pag. 33-36, June **2007**.

25. Julliard, M.; Decréau, R.; Chanon, M., *Inorg. Chem.* **1999**, *293*, 80–87.

26. Kharisov, B. I.*, Las ftalocianinas y la industria de los pigmentos,* Ingenierías, **2003**, 6, 20.

27. Kharisov, B. I.; Garza, L. A.; Blanco, L. M., *Técnicas para la preparación de ftalocianinas*, Ingenierías, 7, 22, **2004**, 71-84

28. Kharisov, I. B. *Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: Obtención y propiedades.* Ingenierías UANL. Enero **2008**. 43-51p. Vol. XI, No. 38.

29. Kharisov, I. B. *Técnicas convencionales y no-convencionales de síntesis de ftalocianinas*. Ingenierías UANL. Enero **2004**. 71-84 p. Vol. III.

30. Kobayashi, T.; Iwatsu, F.; Uyeda, N., Solvent Effects on Crystal Growth andTransformation of Zinc Phthalocyanine. J. Phys Chem. **1980**, 84, 3223.

31. Kobayashi, T.; Kurokama, F.; Uyeda, N.; Suito, E., The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanines. Spectrochim. Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-Fu, Japan **1970**, 26.

32. Lee, Y. N., Gao, Y. and Wang, H. Y. (**2008**). Differential mediation of the Wnt canonical pathway by mammalian Dishevelleds-1, -2, and -3.*Cell Signal.* 20, 443-452.

33. Lever, A.B. P.; Empstead, M. R.; Leznoff, C. C.; Liu, W.; Melnik, M.; Nevin, W. A.; Seymour, P., *Pure Appl. Chem*. **1986**, *58*, 1467.

34. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P., *Phthalocyanines: Properties and Applications* **1989-1996**, *1-4*, Ed. VCH.

35. Leznoff, C.; Bhardwaj, N.; Andraos, J., *Can J. Chem*. **2002**, *80*, 141-147.

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

37. Linstead, R. P.; Robertson, J. M., *J. Chem. Soc*. **1936**, 1195.

38. Mijangos, C.; Moya, J. S., *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI*. Madrid: CSIC **2007**.

39. Mouthuy, P.; Melinte, S.; Geerts, Y. H.; Jonas, A. M., *Nano Letters*, 7, 9, **2007**, 2627-2632.

40. Moskalev, P. N.; Kirin, I. S., *Zh. Neorg. Khim*. **1970**, *15*, 13.

41. Nicholson, M. M.; Galiardi, R. V., *Gov. Rep. Announce (U.S.)* **1977**, *112*, 77.

42. Nicholson, M.M.; Pizarello, F. A., *J. Electrochem. Soc*. **1979**, 1490.

43. Nabok, A.V.; Ray, A.K.; Cook, M.J.; Burnham, P.M.; Iwantono; Yanuar, H.; Simmonds, M.; Basova, T. V., *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 3, 3, **2004**, 388-394.

44. O´Regan, B. C.; López-Duarte, I.; Martínez-Díaz, M. V.; Forneli, A.; Albero, J.; Morandeira, A.; Palomares, E.; Torres, T.; Durrant, J. R., *Journal of American Chemical Society*, 130, 10, **2008**, 2906-2907.

45. Pérez, R., *Comparación de los métodos de síntesis de ftalocianinas de niobio con calentamiento convencional y con microondas*. Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Química, BUAP, **2006**.

*46. Preparation, Characterization and X-ray Crystal Structures of New Axially Functionalized Phthalocyanines and Phthalocyanine Modified SBA-15 Materials, **2006**.*

47. Russell, D.; Hone, D.; Walker, P.; Evasns, G.; Gerald, S.; Beeby, A.; hambrier, I.; Cook, M., *Langmuir*. **2002**, *18*, 2985-2987.

48. Shih-Mo Yang, Tung-Ming Yu, Hang-Ping Huang, Meng-yen Ku. *Light-driven manipulation of picobubbles on a titanium oxide phthalocyanine-based optoelectric chip*. Appl. Phys. Lett. 98**,** Department of electrophysics, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan. **2011**.

49. Sosa, J. L., *Novel developments in the synthesis of both known and new metallophthalocyaninato complexes and studies of their physical properties*, Ph. D. Thesis, Essex University, **1996**, 121-126.

50. Tessy López, Ema Ortiz, Mayra Alvarez, Juan Navarrete, Jose A. Odriozola, Fernando Martinez-Ortega, Edgar A. Páez-Mozo, Patricia Escobar, Karla A. Espinoza, Ignacio A. Rivero. *Study of the stabilization of zinc phthalocyanine in sol-gel $TiO_2$for photodynamic therapy application. Nanomedicine: Nanotecnology, Biology and Medicine,* Vol. 6, pag. 777-785, December **2010**.

51. Toshio, Enokida; Takano, Shigemasa; *Titanium phthalocyanine optical semiconductor material and electrophotographic plate using same.* Patente US4882427 A. **1989**.

52. Wu, J., Lin, L.; Hor, A.; Gaynor, R.E.; Galloway, J.F.; *Processes for the preparation of high sensitivity titanium phthalocyanines photogenerating pigments*. Patent US 10/992,500, **2001**.

53. Yao, J.; Yonehara, H.; Pac, C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1001-1005.

54. Yunbo, S.; Tingping, L.; Zan, L.; Debin, X.; Wenjie, Z.; Qiaohua, F.; Liquan, W., *Journal of Semiconductors*, 30, 3, **2009**, 034009.

55. Yutaka O.; Hirotake K.; Takayuki T.; Masamitsu, K.; Tsubasa, F.; Kazuya, T.; Osaka University, JAPAN, **2003**.