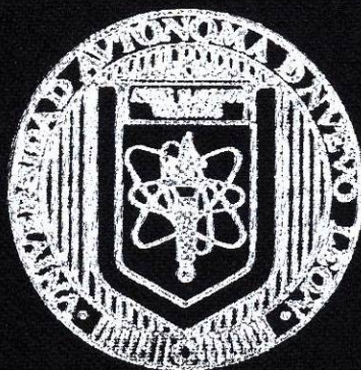


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



PRODUCCION DE FTALOCIANINAS METALICAS MEDIANTE
USO DE METALES ACTIVADOS Y NO ACTIVADOS
A TEMPERATURA AMBIENTE

POR

HECTOR MANUEL LEIJA GUTIERREZ

Como requisito para obtener el Título de
LICENCIATURA DE INGENIERIA QUIMICA

DICIEMBRE, 2006

TL

QD441

.L45

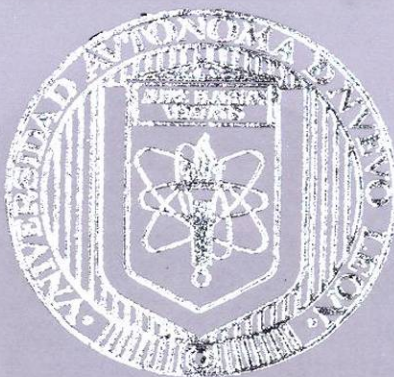
2006

c.1



1080092019

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



PRODUCCION DE FTALOCIANINAS METALICAS MEDIANTE
USO DE METALES ACTIVADOS Y NO ACTIVADOS
A TEMPERATURA AMBIENTE

FOR

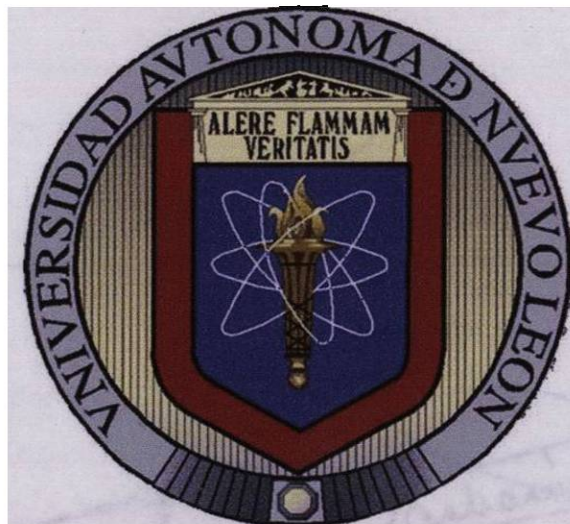
HECTOR MANUEL LEIJA GUTIERREZ

Como requisito para obtener el Título de
LICENCIATURA DE INGENIERIA QUIMICA

DICIEMBRE, 2006

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS METÁLICAS MEDIANTE USO DE
METALES ACTIVADOS Y NO ACTIVADOS A TEMPERATURA AMBIENTE**

POR

HÉCTOR MANUEL LEIJA GUTIÉRREZ

**Como requisito para obtener el título de licenciatura
de Ingeniería Química**

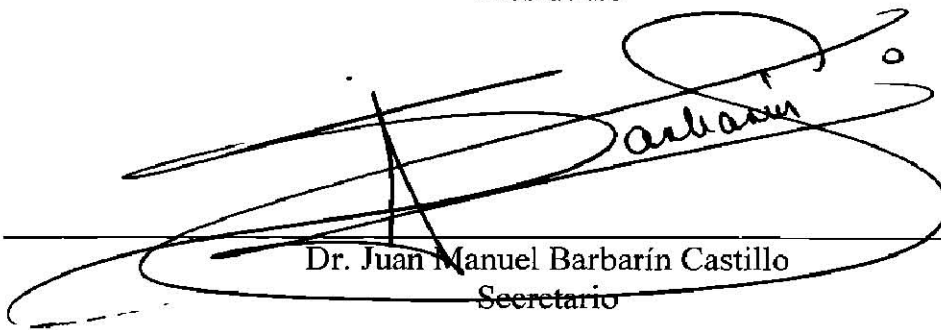
DICIEMBRE, 2006

**PRODUCCIÓN DE FTALOCIANINAS METÁLICAS MEDIANTE USO DE
METALES ACTIVADOS Y NO ACTIVADOS A TEMPERATURA AMBIENTE**

Aprobación de la tesis:



Dr. Boris I. Kharisov
Presidente



Dr. Juan Manuel Barbarin Castillo
Secretario



Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdes
Vocal

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1 Aplicaciones de las ftalocianinas.....	4
1.2 Producción de ftalocianinas a escala industrial.	7
2.- OBJETIVO.....	9
3.- ANTECEDENTES.....	10
4.- DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE FTALOCIANINAS.....	12
4.1 Propiedades físicas y químicas de las ftalocianinas.....	14
4.2 Descripción teórica de los metales activados de <i>Rieke</i>	16
4.3 Características generales de los metales activados de <i>Rieke</i>	19
4.4 Descripción teórica del equipo empleado.....	20
5.- METODOLOGÍA.....	29
6.- SECCIÓN EXPERIMENTAL	31
6.1 Procedimiento para la producción de ftalocianinas mediante metales no-activados..	31
6.2 Purificación de ftalocianinas obtenidas.	35
6.3 Destilación en atmósfera inerte del tetrahidrofurano (THF)	37
6.4 Preparación de metales de <i>Rieke</i>	40
6.5 Producción de ftalocianinas con metales activados de <i>Rieke</i>	42
7.1 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Cobre.....	44
7.2 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Magnesio.	48
7.3 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Zinc.	51
7.7 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Cobre de <i>Rieke</i>	66
7.8 Resultados del análisis de orgánico elemental.....	69
7.9 Resultados del estudio por espectroscopia de Infrarrojo.	74
9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	80
10. REFERENCIAS.....	89

1.- INTRODUCCIÓN

Desde inicios de la era moderna en el siglo XIX, uno de los objetivos importantes de las investigaciones ha sido el descubrimiento y desarrollo de materiales con propiedades útiles.

El desarrollo científico y tecnológico de los últimos 30 años ha incrementado, de manera trascendental, los estudios relacionados con la producción de mejores materiales que reduzcan costos y la contaminación ambiental. Entre los materiales que cumplen con esta característica se encuentran los compuestos de coordinación^[1] (son dos o más compuestos, capaces de existir independientemente, unidos entre sí en proporciones estequiométricas definidas).

Las ftalocianinas metálicas son compuestos de coordinación de gran importancia, que pertenecen a una clase importante de macrociclos de color azul intenso que son muy estables térmica y químicamente, no son tóxicos o contaminantes y tienen gran aplicación a la industria, principalmente en la producción de pigmentos^[2]. La figura 1 muestra la estructura química de la ftalocianina metálica.

- planteamiento del problema -

La presente tesis está dedicada a la búsqueda de métodos alternativos de producción de ftalocianinas metálicas a temperaturas por debajo de los 50 °C, disminuyendo los costos de producción (energía) y la contaminación ambiental.

*carbonos
es muy
complejo
obtenerlos?*

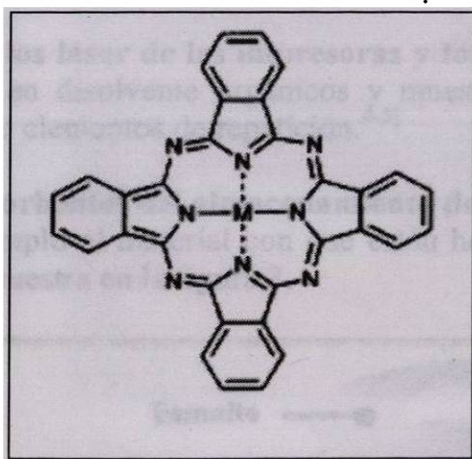


Figura 1. Estructura química de la ftalocianina metálica.

1.1 Aplicaciones de las ftalocianinas.

Las ftalocianinas han sido investigadas durante muchos años debido a sus propiedades de alta resistencia química y térmica^[3], así como su amplio campo de aplicaciones entre los cuales se encuentran:

- **En la industria de los pigmentos**, en especial la ftalocianina de cobre II, que es un pigmento de color azul brillante y esta tiene un amplio mercado a nivel internacional y se observa en la figura 2.



Figura 2. Ftalocianina de Cobre (II)

- **En los haces de luz de los láser de las impresoras y fotocopiadoras**, debido a que son suficientemente solubles en disolvente orgánicos y muestran una adecuada absorción a 694.3 nm para servir como elementos de repetición.^{4-5]}

- **En forma de capas absorbentes del almacenamiento de datos en discos compactos R-CD y R-DVD^[6-7]** por ejemplo el material con que están hechos los CD Samsung, TDK o Sony. Cuyo esquema se muestra en la figura 3.

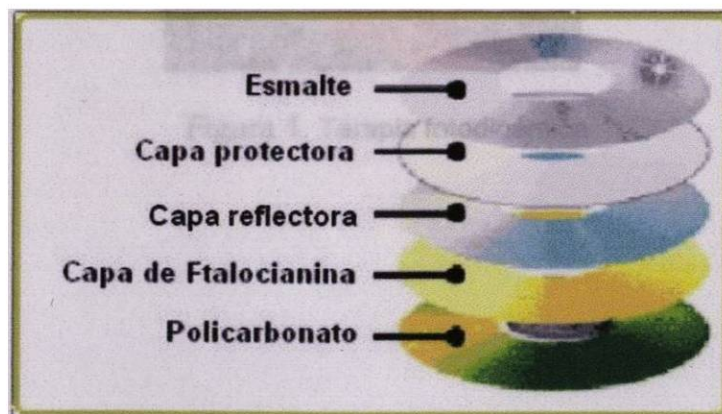


Figura 3. Las ftalocianinas son empleados en forma de capas de almacenamiento de datos en CD y DVD.

- Como **catalizadores**, cuyas propiedades fueron descubiertas en 1936 en la reacción de intercambio entre hidrógeno y agua y la catálisis de agua desde oxígeno e hidrógeno.^[8]
- Son consideradas **blancos** prometedores para la **construcción de materiales orgánicos moleculares** pues tienen propiedades inusuales tal como comportamiento semiconductor.^[9]
- Como **películas orgánicas delgadas** que ofrecen alta estabilidad térmica y química, además se les han encontrado efectos eléctricos importantes en la conversión de parámetros físicos o químicos en señales eléctricas.^[9]
- Como material base para películas de **Langmuir-Blodgett**, y para sintetizar cristales líquidos.^[10]
- En la aplicación de **terapia fotodinámica** para el cáncer.^[11] (ver figura 4)

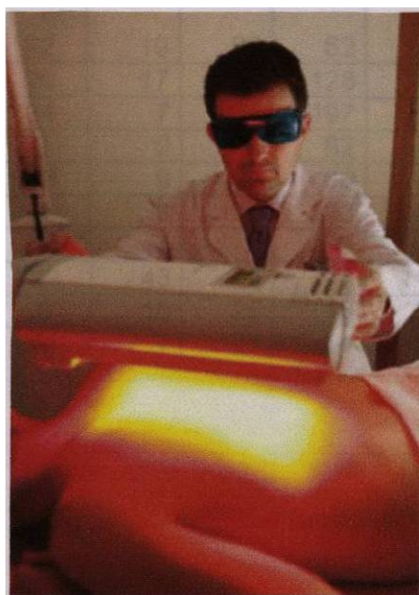


Figura 4. Terapia fotodinámica

Las ftalocianinas son consideradas como materiales en la industria, donde los siguientes aspectos económicos, resumidos en la tabla 1 respaldan la importancia a nivel mundial de este tipo de compuestos.

Tabla 1: Exportación de Colorantes pigmentarios 'Ftalocianinas' y preparaciones a base de estos colorantes de México. Evaluado en miles de dólares. Ref. (Secretaría de Economía de México y el Banco de México, en el 2002).

Total	40	1,075	2,218	2,005	2,821	3,537	3,898	7,640	8,897	14,191	17,333	14,864	4,508
Estados Unidos de América	24	618	1,699	1,403	1,928	1,921	1,265	3,238	4,381	7,242	8,604	5,774	1,514
Alemania	0	41	135	0	90	434	436	516	1,320	3,644	4,719	4,041	1,170
Canadá	0	252	124	126	216	371	593	569	395	649	387	1,152	495
Japón	0	0	0	0	0	0	0	9	11	34	59	1,075	620
Venezuela	2	31	0	1	30	4	5	26	105	419	919	588	116
Guatemala	9	4	40	54	211	162	499	655	743	648	586	552	186
El Salvador	0	0	21	22	19	20	62	152	210	197	374	305	74
Brasil	0	0	0	29	17	24	128	707	313	190	123	302	44
Colombia	1	77	18	34	7	78	197	786	785	502	784	285	126
Argentina	0	0	0	0	0	0	62	182	77	176	156	199	0
Italia	0	0	0	76	0	39	30	5	18	2	8	193	57
Perú	0	2	45	4	8	106	103	163	156	119	179	104	30
Ecuador	0	29	31	4	4	0	0	8	47	35	59	100	9
Honduras	3	6	16	26	43	61	77	110	99	72	112	74	36
Chile	1	3	10	9	10	25	15	39	20	20	7	23	11
Cuba	0	0	38	41	7	27	14	1	0	62	111	8	3

1.2 Producción de ftalocianinas a escala industrial.

Tradicionalmente la producción de ftalocianinas a escala industrial se lleva a cabo empleando una diversidad de sustancias:

a) **Diversos materiales precursores** tales como: Ftalamida (a), *o*-cianobenzamida (b), 1,3 diminoisoindolina (c), Ftalonitrilo (d), Anhídrido ftálico (e), Ftalamida (f) y Ácido ftálico (g) ^[12-13], cuyas formulas están mostradas en la figura 5.

b) **Catalizadores:** Molibdato de sodio (Na_2MoO_4), óxido molibídico (MoO_3), y molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$).

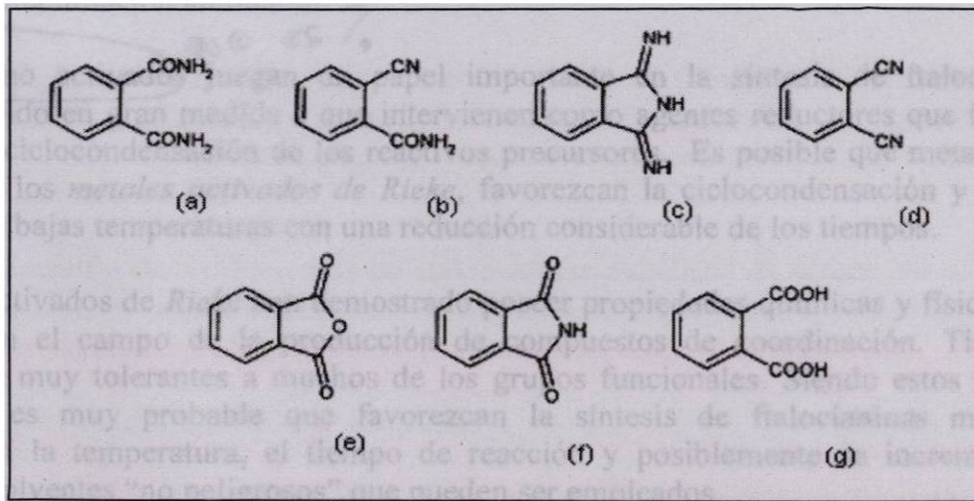


Figura 5. Principales materiales precursores para la producción de ftalocianinas a nivel industrial

c) **Disolventes con elevados puntos de ebullición:** triclorobenceno, nitrobeneno, diclorobenceno, quinolina, α -metilnaftalina, etc.

Los disolventes arriba mencionados son sumamente tóxicos, contaminantes al medio ambiente, además de que estos procesos industriales requieren del empleo de temperaturas elevadas en el intervalo de 100 a 300°C.

Las altas temperaturas utilizadas en la producción de ftalocianinas a nivel industrial, contribuyen al creciente aumento de gases de invernadero, lo que favorecen el calentamiento global. Además el empleo de temperaturas elevadas, incrementan los costos de operación.

Se han desarrollado varias rutas sintéticas para producir ftalocianinas metálicas donde se emplean bajas temperaturas con resultados muy alentadores, entre éstas se encuentran:

- Electrosíntesis.^[14-17]
- Metales cerivalentes con altos valores del potencial óxido reducción.^[18]
- Síntesis mediante tratamiento ultrasónico.^[19-20]
- Metales cerivalentes modificados por métodos de activación.^[21]
- Radiación ultravioleta.^[22-24]

Los disolventes peligrosos han sido sustituidos y en su lugar se emplean en gran medida alcoholes de bajo y alto peso molecular, con lo cual se ha reducido el peligro a la salud laboral y la contaminación ambiental.

Los metales no activados ^{que es?} juegan un papel importante en la síntesis de ftalocianinas metálicas, debido en gran medida a que intervienen como agentes reductores que facilitan el proceso de ciclocondensación de los reactivos precursores. Es posible que metales más activos, como los *metales activados de Rieke*, favorezcan la ciclocondensación y formen ftalocianinas a bajas temperaturas con una reducción considerable de los tiempos.

Los metales activados de *Rieke* han demostrado poseer propiedades químicas y físicas muy interesantes en el campo de la producción de compuestos de coordinación. Tienen la ventaja de ser muy tolerantes a muchos de los grupos funcionales. Siendo estos metales más activos, es muy probable que favorezcan la síntesis de ftalocianinas metálicas reduciendo así la temperatura, el tiempo de reacción y posiblemente se incremente el número de disolventes "no peligrosos" que pueden ser empleados.

no hace uso de activación de un metal activado, un metal Rieke.

2.- OBJETIVO

Comparar los rendimientos de producción de ftalocianinas metálicas mediante el uso de metales activados y no activados a temperatura ambiente en disolventes alcohólicos de bajo y alto peso molecular.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Producir ftalocianinas metálicas mediante el uso de los metales cerivalentes (no activados) Cu (polvo), Mg (virutas), Zn (granalla), 1-Pentanol, 1- Hexanol, 1- Heptanol, 1-Octanol, a 20°C, 35°C y 50°C. dm
2. Producir ftalocianinas metálicas mediante el uso de Zn en polvo, metal no activado, en Metanol, Etanol, 1- Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1- Hexanol, 1- Heptanol, y 1-Octanol, a 20°C, 35°C y 50°C. Comparar estos con los rendimientos de ftalocianinas elaboradas con granalla de Zn.
3. Elaborar un estudio de rendimientos de ftalocianinas metálicas de virutas de Magnesio (metal no activado) en metanol, variando la cantidad de disolvente, metal, metoxido de sodio y el tiempo de reacción. Manteniendo el sistema de reacción en 50°C.
4. Sintetizar los metales de Cu* y Mg* de *Rieke*.
5. Producir ftalocianinas metálicas de Cu, Mg, mediante el uso de metales activados de *Rieke* en metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol, a 20°C, 35°C y 50°C.
6. Caracterizar, por espectroscopía infrarroja y análisis orgánico elemental, las ftalocianinas obtenidas.

3.- ANTECEDENTES

Las ftalocianinas son compuestos de coordinación descubiertos por accidente a comienzos del siglo XX. En la tabla 2 se muestran antecedentes de investigaciones relacionadas con la obtención de ftalocianinas metálicas a bajas temperaturas:

Tabla 2: Resumen de Antecedentes

AÑO	COLABORADORES	INVESTIGACIÓN	REF.
1970	Horiguchi S, Y. Abe y T. Hosada.	A 95°C, sintetizó ftalocianinato de cobre a partir de CuCl.	25
2000	Leznoff C.C. y A.M. D'Ascanio.	Síntesis de ftalocianinas metálicas trabajando a temperatura ambiente, emplearon como disolventes alcoholes primarios de bajo peso molecular (metanol y etanol).	26
2001	Nemykin, V.N., Kobayashi, N.; Mytsyk, V.M.; Volkov, S.V.	Síntesis de ftalocianinas con uso de CH ₃ ONa solido a 23°C.	49
2002	Kharissov, B.I., L.A. Garza Rodríguez, M.A. Méndez Rojas, L.M. Blanco y U. Ortiz Méndez.	El uso de metales elementales activados permite lograr la obtención de ftalocianinas metálicas en intervalo de temperatura de 0-40°C.	27
2004	Kharisov, B. I., J.L. Almaraz Garza, J.R. Almaguer Rodríguez, U. Ortiz Méndez y M.A. Méndez Rojas	Síntesis de ftalocianinas metálicas con diferentes técnicas logrando rendimientos importantes a temperaturas de 60°C.	28
2005	Garza Rodríguez, L. A.	Síntesis de ftalocianinas metálicas a temperaturas entre 293 – 323 K mediante el uso de metales de Rieke y metales elementales. Obteniendo rendimientos importantes.	29

En la tabla 3 se muestra los rendimientos obtenidos en la síntesis de ftalocianinas metálicas a temperatura ambiente, empleando como disolventes alcoholes primarios de bajo peso molecular (metanol y etanol) estos experimentos fueron realizados por Leznoff y colaboradores en el 2000.

Tabla 3: Resumen de Resultados obtenidos por Leznoff y colaboradores.

Material Precursor	Disolvente	Metal	Tiempo (hr)	Producto	Rendimiento %
Ftalonitrilo	Etanol	Calcio	480	Ftalocianina de Calcio	9
Ftalonitrilo	metanol	Magnesio	600	Ftalocianina de Magnesio	12
Ftalonitrilo	metanol	Zinc	480	Ftalocianina de Zinc	12
Ftalonitrilo	metanol	Fierro	624	Ftalocianina de Fierro	8
Ftalonitrilo	metanol	Cobre	600	Ftalocianina de Cobre	< 1

En la tabla 4 y 5 se muestran los rendimientos de la síntesis de ftalocianinas metálicas a temperaturas entre 293 – 323 K mediante el uso de metales elementales, elaborado por Garza Rodríguez en el 2005. *¿ fue ovo una reacción aislada ?*

Tabla 4. Resumen de Resultados obtenidos por Garza. Utilizando metales elementales a una relación de 4 moles de metal con 1 mol de ftalonitrilo.

Material Precursor	Disolvente	Metal	Tiempo (hr)	Temperatura K	Producto	Rendimiento %
Ftalonitrilo	Metanol	Cobre	12	323	Ftalocianina de Cobre.	32.0
Ftalonitrilo	Etanol	Cobre	12	323	Ftalocianina de Cobre.	24.0
Ftalonitrilo	Metanol	Zinc (granalla)	12	323	Ftalocianina de Zinc.	< 1

Tabla 5. Resumen de Resultados obtenidos por Garza. Utilizando metales elementales a una relación de 1 mol de metal con 4 moles de Ftalonitrilo.

Material Precursor	Disolvente	Metal	Tiempo (hr)	Temperatura K	Producto	Rendimiento %
Ftalonitrilo	1-Butanol	Cobre	12	323	Ftalocianina de Cobre.	7.0
Ftalonitrilo	Metanol	Magnesio	12	323	Ftalocianina de Magnesio.	44.69
Ftalonitrilo	Metanol	Zinc (granalla)	12	323	Ftalocianina de Zinc.	< 1

4.- DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LAS FTALOCIANINAS

Los compuestos denominados ftalocianinas fueron primero observados por primera vez en 1907 por *Braun y Tcheiniac* que las obtuvo mediante la reacción de ftalamida con ácido acético, descubriéndose o-cianobenzamida y un material oscuro insoluble de ftalocianina ácida^[30] mostrada en la figura 6. Similarmente en 1927, *Diesbach y Von Der Weid* trabajaban en la reacción del o-dibromobenceno con cianuro de cobre refluado en piridina, obteniendo un 23% de rendimiento de un material excepcionalmente azul y estable ftalocianina de Cobre.^[30-32]

Más tarde, en 1934, el Profesor *Reginald P. Linstead* determinó la estructura correcta de la molécula de la ftalocianina ácida empleando solamente métodos químicos. Además demostró que la macromolécula es simétrica y está compuesta por 4 unidades iminoisoidolinas con una cavidad central lo suficientemente grande para albergar diferentes iones metálicos. *Linstead* concibió el nombre con el que actualmente se les conoce (Ftalocianinas; es una combinación del prefijo *phthal*, originalmente de la palabra griega "*naphthal*" (aceite de roca), para enfatizar la asociación con sus varios precursores derivados del ácido ftálico, y de la palabra griega *cyanine* (azul)).^[30-31]

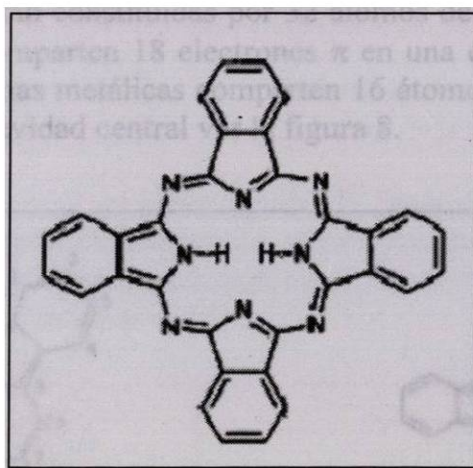


Figura 6. Ftalocianina ácida (PcH₂)

Melvin Calvin estudió las ftalocianinas debido a que tienen un parecido estructural con la porfirina, hemoglobina y la clorofila mostrada en la figura 7, reconocidas como las moléculas catalíticas más importantes en los seres vivos y bioquímicamente las más difíciles de comprender y de imitar. Calvin empleó las ftalocianinas como modelo para investigar la conexión entre la estructura y la estabilidad en esas moléculas tan fundamentales. Fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1961 por haber resuelto los pasos bioquímicos que se producen en la fotosíntesis.

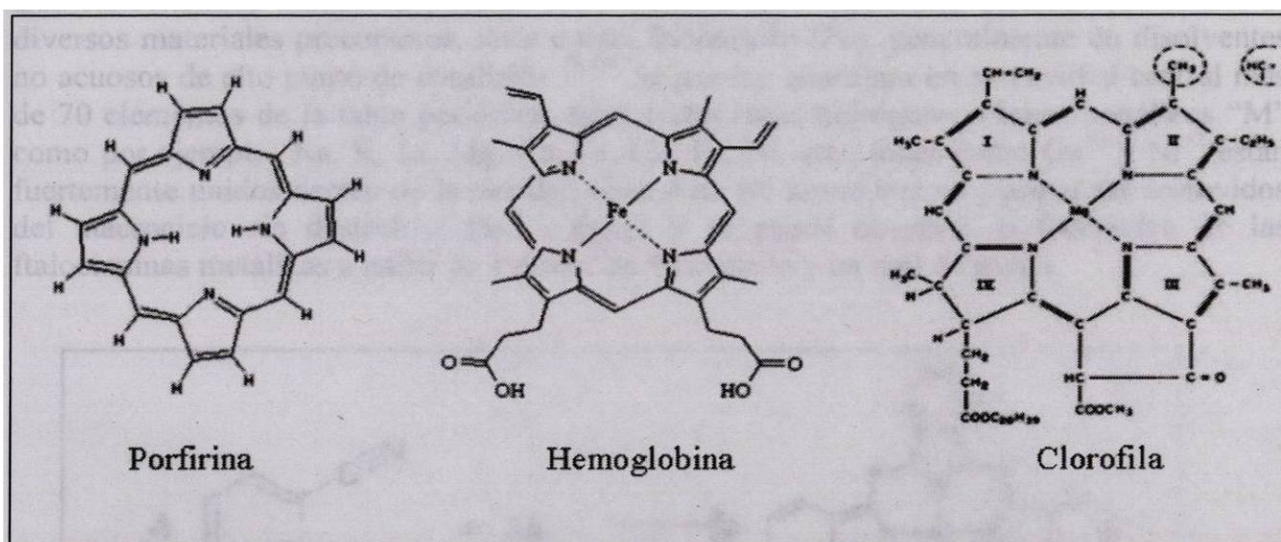


Figura 7. Similitud estructural de la ftalocianina con la porfirina, hemoglobina y la clorofila.

Las ftalocianinas ácidas están constituidas por 32 átomos de carbono, 16 de hidrógeno y 8 de nitrógeno, los cuales comparten 18 electrones π en una estructura de anillo aromático. Mientras que las ftalocianinas metálicas comparten 16 átomos de hidrógeno, más el átomo de metal incrustado en la cavidad central ver la figura 8.

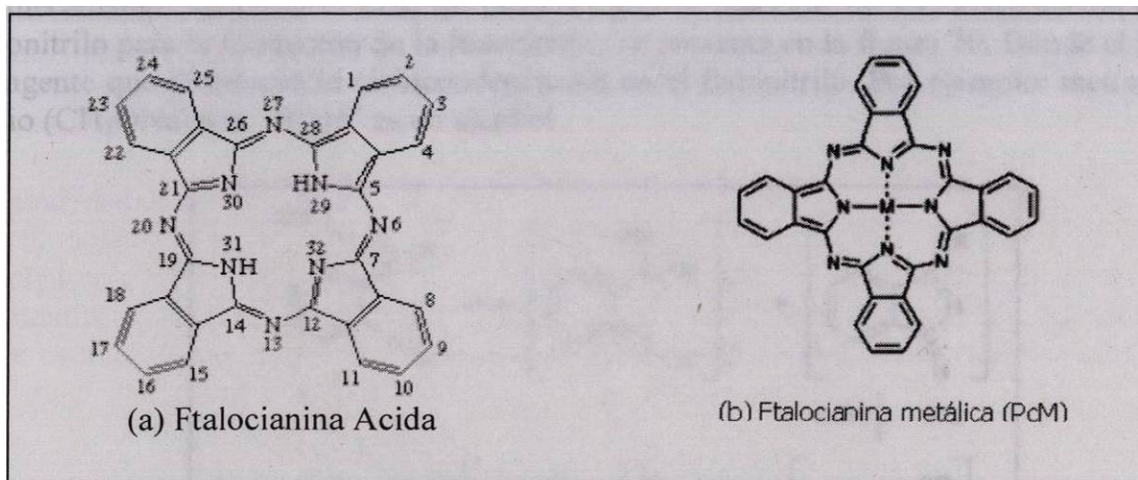


Figura 8. Estructura química de ftalocianinas ácidas y metálicas.

Las áreas principales de investigaciones académicas sobre las ftalocianinas han sido:

- a) La obtención de nuevos macrociclos mediante diversos sustituyentes orgánicos.
- b) El estudio fisicoquímico de dichos macrociclos y de sus complejos metálicos
- c) La optimización de los métodos de preparación.

Las ftalocianinas metálicas pueden ser obtenidas por reacciones clásicas partiendo de diversos materiales precursores, tales como, ftalonitrilo (Pn), generalmente en disolventes no acuosos de alto punto de ebullición.^[9,12] Se pueden coordinar en su cavidad central más de 70 elementos de la tabla periódica, tales como iones hidrógeno o iones metálicos “M” como por ejemplo: Na, K, Li, Mg, Ca, Fe, Cu, Hf, Ni, etc., iones como Cu^{+2} y Ni^{+2} están fuertemente unidos dentro de la cavidad central de tal forma que no pueden ser removidos del macrociclo sin destruirlo. En la figura 9 se puede observar la formación de las ftalocianinas metálicas a partir de 4 moles de ftalonitrilo y un mol de metal.

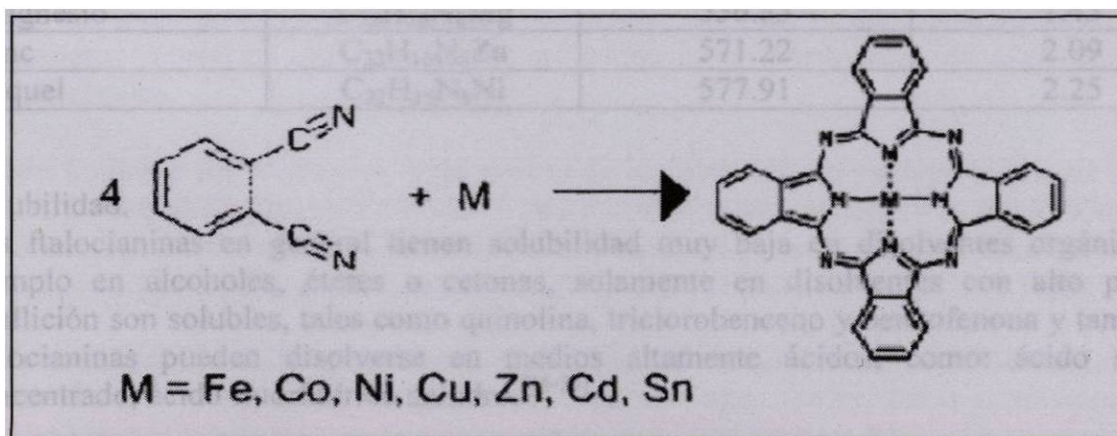


Figura 9. Formación de las ftalocianinas metálicas a partir de 4 moles de ftalonitrilo y un mol de metal.

El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la reacción de ciclotetramerización del ftalonitrilo para la formación de la ftalocianina se presenta en la figura 10. Donde el RO- es un agente que promueve la ciclocondensación en el ftalonitrilo. Por ejemplo: metóxido de sodio (CH_3ONa) y el “ROH” es un alcohol

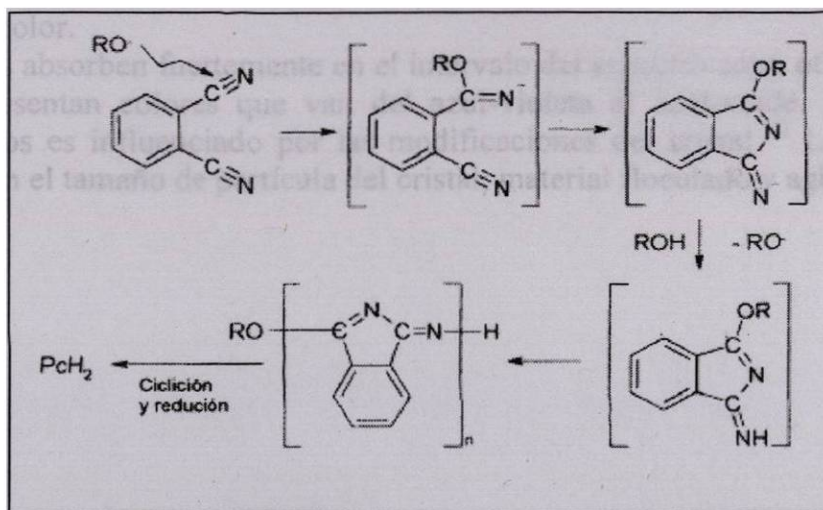


Figura10. Mecanismos de ciclocondensación de ftalonitrilo.

4.1 Propiedades físicas y químicas de las ftalocianinas

El peso molecular y las densidades de las ftalocianinas^[33] a estudiar, se ven influenciadas fuertemente por su composición química, ver tabla 6.

Tabla 6: El peso molecular y densidades de las ftalocianinas.

Ftalocianina	Composición química	Peso molecular g/mol	Densidad (g/cm ³)
Ácida	C ₃₂ H ₁₈ N ₈	514.55	1.43
Cobre	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu	576.07	2.27
Magnesio	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Mg	536.83	1.45
Zinc	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Zn	571.22	2.09
Níquel	C ₃₂ H ₁₈ N ₈ Ni	577.91	2.25

Solubilidad.

Las ftalocianinas en general tienen solubilidad muy baja en disolventes orgánicos, por ejemplo en alcoholes, éteres o cetonas, solamente en disolventes con alto punto de ebullición son solubles, tales como quinolina, triclorobenceno y benzofenona y también las ftalocianinas pueden disolverse en medios altamente ácidos, como: ácido sulfúrico concentrado, ácido fluorhídrico anhidro.^[34-35]

Estabilidad térmica.

Gran parte de las ftalocianinas subliman arriba de 200°C, lo cual puede ser empleado para su purificación. Una excepción es la ftalocianina de silicio la cual funde a 152° C. Las ftalocianinas exhiben elevada estabilidad térmica, por ejemplo la ftalocianina de cobre puede sublimarse sin descomposición a 500-580°C a presión normal y atmósfera inerte.^[36] Varias ftalocianinas exhiben buenas estabilidades térmicas a temperaturas superiores a los 500 °C, en atmósfera de N₂ u O₂ y por consiguiente son de interés para películas termoestables y recubrimientos.

Propiedades de color.

Las ftalocianinas absorben fuertemente en el intervalo del espectro entre 600 a 700 nm, por consiguiente presentan colores que van del azul-violeta al azul-verde. El color de los pigmentos sólidos es influenciado por las modificaciones del cristal.^[3] La intensidad del color decrece con el tamaño de partícula del cristal, material floculado y aglomerado.^[37]

4.2 Descripción teórica de los metales activados de *Rieke*.

En los últimos 30 años se han realizado intensos estudios en el área de la síntesis de compuestos orgánicos mediante el uso de metales en estado elemental (metales cerivalentes). Desafortunadamente, la mayoría de estos metales no son lo suficiente reactivos para interactuar debido a factores tales como: gran tamaño de partículas (malla 100-350 micras), películas de óxidos, aceite u otros contaminantes (fosfatos, fluoruros, sulfatos) sobre la superficie, además de presentar una escasa superficie activa, entre otros. Estos factores pueden atenuarse e incluso eliminarse si se someten los metales a cualquiera de las diversas técnicas de activación existentes, con el fin de lograr sintetizar nuevos compuestos orgánicos que puedan ser utilizados como precursores de otros compuestos más complejos.

Rubén D. Rieke fue el pionero en el campo de la obtención de metales altamente reactivos. En 1972 reportó la síntesis de metales altamente reactivos mediante la reducción de sales metálicas en disolventes etéreos y/o hidrocarburo, empleando metales alcalinos como el agente reductor, de esta manera reciben el nombre de “metales activados de *Rieke*”.^[38]

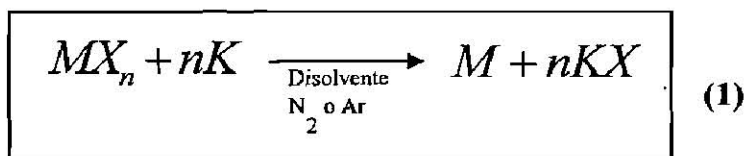
Las condiciones para llevar a cabo la síntesis de metales activados de *Rieke* en general son moderadas y suaves, debido a que no se requieren altas temperaturas o presiones, y son estrictas, por el hecho de requerir de un medio ambiente inerte y libre de humedad. Además las sales metálicas, disolventes y materiales empleados deben hallarse totalmente exentos de agua y oxígeno.

Al finalizar la reacción de síntesis, la mayoría de los metales preparados por este método, se obtienen como un material en forma de polvo finamente dividido, de color negro y que sedimenta al cabo de horas.^[39]

Existen diferentes métodos para la preparación de metales activados de *Rieke*:^[39]

Método # 1

La reacción es llevada a cabo mezclando un metal alcalino, por ejemplo sodio o potasio, en un disolvente etéreo, por ejemplo tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, cuya característica principal, es poseer un punto de ebullición superior al punto de fusión del metal alcalino empleando; además, la sal metálica debe ser completamente anhidra y parcialmente soluble en el disolvente y todo el proceso debe realizarse en atmósfera de argón o nitrógeno.



MX_n = Sal metálica (ejemplo cloruro de magnesio anhidro)

nK = Metal alcalino (ejemplo sodio o potasio)

M = Metal de *Rieke*

nKX = Sal metálica (ejemplo cloruro de potasio)

Estas reacciones de reducción son muy exotérmicas, concluyen en un lapso de algunas horas y durante la reducción, se requiere que el sistema este en continuo reflujo. Algunas de las combinaciones disolvente-metal alcalino más comúnmente utilizadas se muestran en la tabla 7.

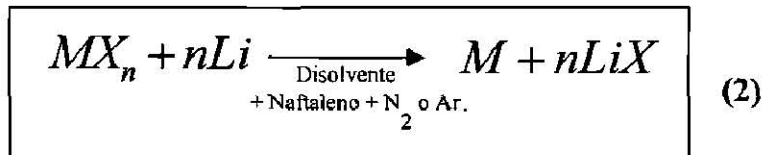
Tabla 7: Combinaciones de disolvente – metal alcalino.

METAL ALCALINO	DISOLVENTE
K	THF
Na	DME
Na	Benceno
K	Benceno
Na	Tolueno
K	Tolueno

Una gran cantidad de sales metálicas tienen restricciones de solubilidad en disolventes etéreos, de tal forma que no es posible llevar a cabo el proceso de reducción. Además, para algunas sales metálicas es posible llevar a cabo su reducción, debido a un rompimiento deductivo de disolvente etéreo, entonces la reducción debe realizarse empleando un disolvente hidrocarburo, por ejemplo benceno o tolueno. Esta situación se presenta en la síntesis de Al, In y Cr de *Rieke*.

Método # 2

El segundo método de preparación de metales activados se realiza mediante el empleo de un metal alcalino y un acarreador de electrones, tal como naftaleno, el cual es agregado al medio de reacción en una proporción de entre 5 y 10% base molar relativo a la cantidad de sal metálica empleada.



MX_n = Sal metálica (ejemplo cloruro de magnesio anhidro)

nLi = Metal alcalino (ejemplo Litio)

M = Metal de *Rieke*

nKX = Sal metálica (ejemplo cloruro de Litio)

Las reacciones de reducción llevadas a cabo mediante este método se realizan a temperaturas ambiente o a temperaturas más bajas, sin la necesidad de sustentar un sistema en reflujo continuo. Al igual que el primer método se requiere de sales y disolventes anhidros, además de atmósfera inerte.

Los metales alcalinos empleados en estos métodos son litio, sodio y potasio. El litio se prefiere en este segundo método no solo por ser el más seguro, sino porque además, en muchos de los casos la reactividad de los metales activados sintetizados con este metal alcalino supera a los obtenidos por sodio o potasio.

4.3 Características generales de los metales activados de *Rieke* ^[39]:

- * Son metales en polvo con tamaño de partícula entre 1-2 μm (dependiendo del metal y del método de preparación). Los estudios de microscopía de barrido electrónico (SEM) indican una estructura en el rango del tipo de esponja hasta el material policristalino. ^[40-41]
- * El metal activo recién preparado presenta una alta reactividad debido en gran parte al hecho de que, probablemente, no posee capas de óxido superficial, al alto contenido de dislocaciones e imperfecciones y al rango tan pequeño de partículas. Pero la reactividad de muchos de los metales activados decrece con respecto al tiempo.
- * Para su elaboración deben manipularse sales metálicas completamente anhidras. El disolvente utilizado en la síntesis del metal de *Rieke* debe ser destilado en atmósfera inerte antes de ser empleado y debe acondicionarse el disolvente para estar exento de cualquier traza de agua.

Precauciones que se debe de tomar al momento de preparar los metales de *Rieke*:

- * No debe exponerse el metal activado de *Rieke* al oxígeno ni a la humedad del aire (reacciona rápidamente).
- * Deberá manejarse el metal activado de *Rieke* durante todo el tiempo en atmósfera inerte.
- * Si se elimina el disolvente del metal activado de *Rieke* antes de que sea expuesto al aire o a la humedad, muchos de los metales activados son pirofóricos, y por ende tienden a incendiarse espontáneamente.
- * Los problemas asociados al manejo de sodio o potasio metálicos en la preparación de los metales activados de *Rieke*. En general, las reacciones de reducción con estos dos metales alcalinos, son altamente exotérmicos.
- * Las aleaciones de Na-K son extremadamente reactivas y difíciles de manejar, sólo se utilizan en el último de los casos donde no se cuente con Litio.

4.4 Descripción teórica del equipo empleado.

Equipo de ultrasonido.

El ultrasonido es la parte del espectro del sonido en la frecuencia de aproximadamente 16 kHz que está fuera del oído humano. Los efectos químicos producidos por el ultrasonido son derivados de la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando un líquido se está irradiando por el ultrasonido. Este fenómeno llamado "cavitación" genera temperaturas altas y presiones en los puntos definidos dentro del líquido.

Hay que mencionar que la radiación acústica es la energía mecánica (no acuática) que se transforma en energía térmica. A diferencia de los procesos fotoquímicos, esa energía no se absorbe por las moléculas. Debido al intervalo extenso de frecuencias de la cavitación, muchas reacciones no son reproducibles. En la figura 11 se muestra el equipo de ultrasonido que contiene sus dimensiones, frecuencia e intensidad.^[42]

La influencia de varios factores para el éxito de la aplicación del ultrasonido puede ser resumida de la manera siguiente^[43]:

Frecuencia: el aumento de la frecuencia lleva al descenso de la producción e intensidad de cavitación en los líquidos este hecho puede ser explicado así: a las frecuencias altas, el tiempo necesario para que una burbuja que aparece como resultado de la cavitación crezca hasta un tamaño suficiente para afectar a la fase líquida es demasiado pequeño.

Disolvente: la cavitación produce efectos considerablemente menores en los líquidos viscosos o éstos con tensiones superficiales más altas.

Temperatura: el aumento de la temperatura permite llevar a cabo la cavitación a intensidades acústicas más bajas. Eso es una consecuencia del aumento de la presión de vapor del solvente con el aumento de la temperatura.

Presión externa: el aumento de la presión externa lleva al aumento de la intensidad de destrucción de burbujas de cavitación, es decir los efectos del ultrasonido en este caso son más rápidos y violentos en comparación con la presión normal.

Intensidad: en general el aumento de la intensidad de ultrasonido fortalece los efectos producidos.

Se muestra que el uso simultáneo del ultrasonido en reacciones con la participación de metales elementales puede aumentar considerablemente los rendimientos de productos finales e influir en el curso de la reacción.^[44] El tratamiento ultrasonoro es uno de los métodos más accesibles para activar metales de forma relativamente simple y accesible.^[42-47]

Las reacciones con la participación de metales se dividen en dos tipos:

- las reacciones donde el metal reacciona y, por lo tanto se consume.
- Reacciones donde el metal sirve como un catalizador.^[42]

Durante la acción del ultrasonido, se forman nuevas superficies que son afectadas posteriormente por los agentes de la solución. El ultrasonido limpia las superficies ocupadas por las impurezas mecánicas, óxidos, etc. Como el resultado, se aumenta el área de superficie y se disminuye el tamaño de partículas metálicas.

El mecanismo de la acción del ultrasonido a las superficies, en particular las metálicas, puede ser brevemente descrito de la manera siguiente^[43]:

- El flujo acústico es el movimiento del líquido inducido por la onda sonora (una conversión del sonido a la energía cinética) y no es un efecto cavitacional.
- La formación de cavidades asimétricas sobre la superficie metálica que es un resultado directo de la destrucción de burbujas de corta duración cerca de la superficie.
- Como resultado de la cavitación tiene lugar la deformación de la superficie, junto con la fragmentación y reducción del tamaño de partículas que aparecen.

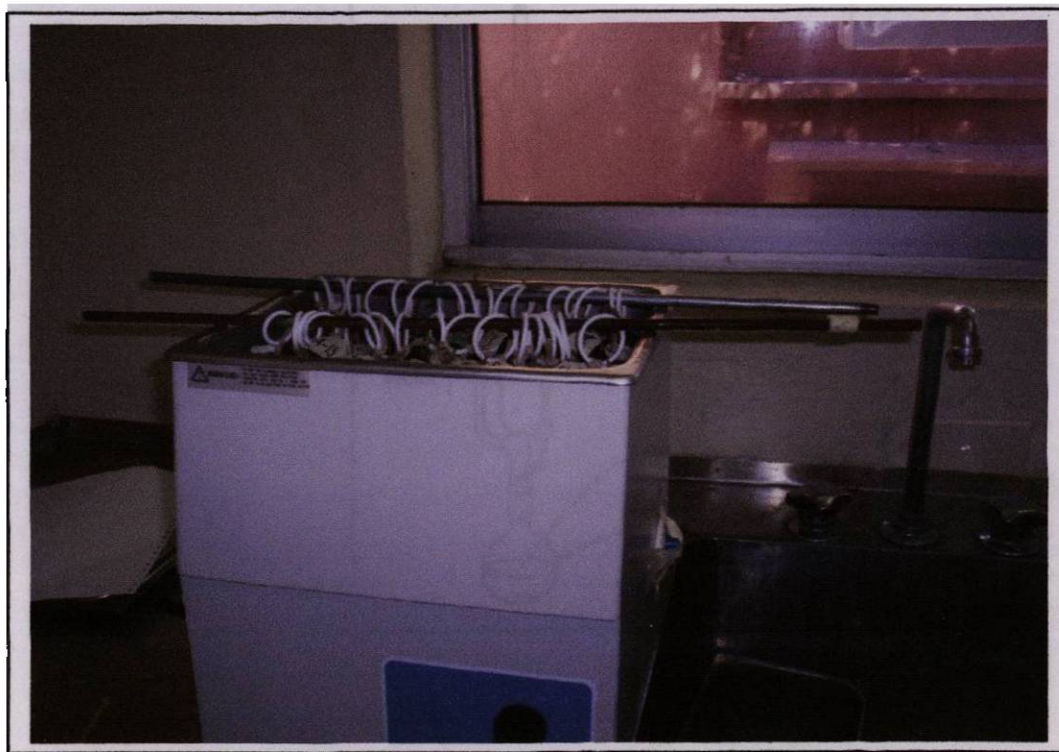


Figura 11. Equipo de ultrasonido

El equipo de extracción soxhlet

Es un equipo de vidrio utilizado para la extracción sólido-líquido de compuestos solubles en el medio líquido. Fue inventado en 1879 por *Franz Von Soxhlet*. El extractor ha sido modificado en distintos aspectos, en algunos casos tratando de aumentar la temperatura del disolvente que entra en contacto con la mezcla a extraer, con el fin de reducir el tiempo de extracción. Este equipo está integrado por un extractor, un condensador especial de tipo bulbo y un matraz mostrado en la figura 12.

El condensador está provisto de una chaqueta de 100 mm de longitud, con espigas para la entrada y salida del agua de enfriamiento. El extractor tiene una capacidad, hasta la parte superior del sifón, de 10 ml; el diámetro interior del extractor es de 20 mm y longitud de 90 mm. El matraz es de 500 mL de capacidad.

La eficiencia de este método de extracción depende tanto del pre-tratamiento de la muestra como de la selección del disolvente.

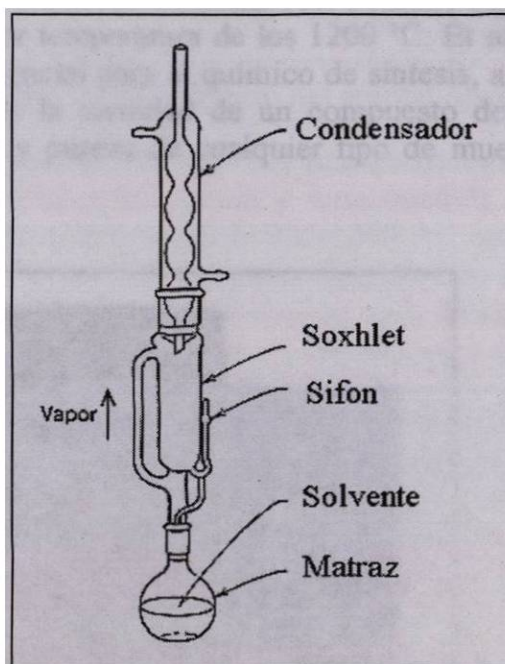


Figura. 12: Equipo Soxhlet

EQUIPO ANALIZADOR ORGÁNICO ELEMENTAL

En la caracterización de un compuesto orgánico es esencial conocer los elementos químicos que lo forman, los elementos que generalmente se componen los compuestos orgánicos son: carbono, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y los halógenos.

El análisis orgánico elemental también llamado análisis elemental por combustión permite determinar la concentración de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. El método analítico se basa en la oxidación completa de la muestra mediante una combustión instantánea. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador (helio) a través de un horno de reducción y de una columna cromatográfica, donde se produce la separación de los mismos, empleando finalmente un detector de conductividad térmica para su cuantificación lo podemos observar en la figura 13.

El procedimiento es aplicable a muestras homogéneas, sólidas, líquidas y viscosas, que experimenten combustión a menor temperatura de los 1200 °C. El microanálisis elemental por combustión es una técnica esencial para el químico de síntesis, al que aporta datos que contribuyen a la confirmación de la cantidad de un compuesto de nueva preparación y ayudan a establecer la identidad y pureza de cualquier tipo de muestra que contenga los elementos citados.

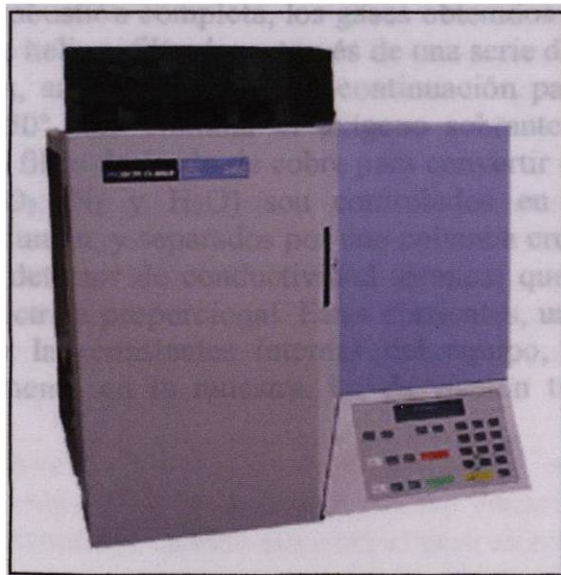


Figura. 13 Analizador Elemental Perkin-Elmer 2400

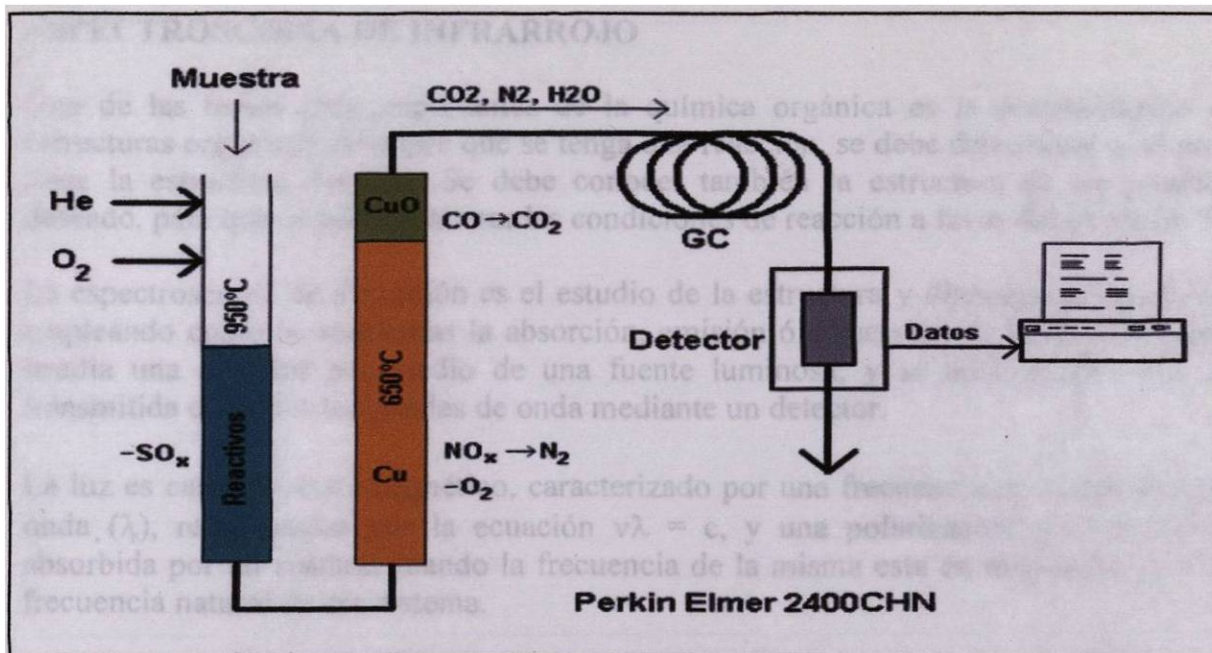


Fig. 14. Diagrama de flujo del funcionamiento del equipo orgánico elemental

En la figura 14 se muestra el diagrama de flujo del funcionamiento del equipo orgánico elemental, donde la muestra previamente pesada y empaquetada en un contenedor de estaño/aluminio, es sometida a una temperatura de 925-1000 AC en atmósfera de oxígeno puro produciendo una combustión completa, los gases obtenidos en el proceso anterior son arrastrados por un flujo de helio y filtrados a través de una serie de agentes químicos para la eliminación de halógenos, azufre y fósforo. A continuación pasa por un filtro de cobre granulado calentado a 650° para eliminar el oxígeno sobrante y reducir los óxidos de nitrógeno a N_2 , y por otro filtro de óxido de cobre para convertir el CO en CO_2 . Finalmente los gases obtenidos (CO_2 , N_2 y H_2O) son controlados en condiciones precisas de temperatura, presión y volumen, y separados por una columna cromatográfica a cuya salida se sitúa un catarómetro (detector de conductividad térmica) que traduce el caudal de los gases en una corriente eléctrica proporcional. Estas corrientes, una vez procesadas junto al peso de la muestra y a las constantes internas del equipo, son las que indican los porcentajes de cada elemento en la muestra. La desviación típica es menor del 0.3% absoluto.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Una de las tareas más importantes de la química orgánica es la determinación de las estructuras orgánicas. Siempre que se tenga una reacción, se debe determinar si el producto tiene la estructura deseada. Se debe conocer también la estructura de un producto no deseado, para que se puedan alterar las condiciones de reacción a favor del producto final.

La espectroscopía de absorción es el estudio de la estructura y dinámica de las moléculas empleando como herramientas la absorción, emisión ó dispersión de la luz. En general se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector.

La luz es campo electromagnético, caracterizado por una frecuencia (ν) ó una longitud de onda (λ), relacionadas por la ecuación $\nu\lambda = c$, y una polarización. La luz puede ser absorbida por un sistema cuando la frecuencia de la misma esta en resonancia con alguna frecuencia natural de ese sistema.

El espectro electromagnético es el rango de todas las frecuencias posibles, que van desde cero hasta infinito. En la práctica, el espectro va desde las frecuencias muy bajas de radio empleada para comunicarse con submarinos hasta altísimas frecuencias de los rayos gama.

El espectro electromagnético es continuo, y las posiciones exactas de las líneas divisorias entre las distintas regiones es arbitraria. Hacia la parte superior del espectro se encuentran las frecuencias más altas, longitudes de onda más cortas, y energías más altas. La energía infrarroja excitan las vibraciones moleculares, y las energías de microondas excitan las rotaciones.

Antes de describir las absorciones infrarrojas características, se debe comprender algo de la teoría sobre las energías vibratorias de las moléculas. Indica que un enlace covalente entre dos átomos funciona como un resorte. Si se estira el enlace, una fuerza de restauración jala entre sí a los dos átomos hacia la longitud del enlace en equilibrio. Si se comprime el enlace, la fuerza de restitución empuja los dos átomos, apartándolos. Si se estira o se comprime el enlace y después se suelta, los átomos vibran.

La frecuencia de la vibración de tensión depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros y la frecuencia disminuye cuando aumenta el peso atómico.

Los enlaces más fuertes por lo general son más rígidos y necesitan de mayor fuerza para extenderlos o comprimirlos. Por ello, vibran más rápidamente que los enlaces más débiles. Los triples enlaces son más fuertes que los dobles enlaces y por lo tanto, vibran a mayor frecuencia. Igualmente, los dobles enlaces vibran a mayores frecuencias que los enlaces sencillos. En un grupo de enlaces que tienen átomos de masas semejantes la frecuencia aumenta con la energía de enlace, esto se muestra figura 15.

May ✓
 U. Fdez D.

Enlace	Energía aproximada de enlace [kcal (kJ)]	Frecuencia aproximada de tensionamiento (cm ⁻¹)
<i>Dependencia de la frecuencia con respecto a la masa atómica</i>		
C—H	átomos más ligeros 100 (420)	3000
C—D	átomos pesados 100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
		decrece
<i>Dependencia de la frecuencia con respecto a las energías de enlace</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
C—N	73 (305)	1200
C—N	147 (615)	1650
C≡N	213 (891)	2200
C—O	86 (360)	1100
C=O	178 (745)	1700
	enlaces más fuertes	aumenta

Figura 15. Algunos tipos comunes de enlaces, junto con las masas de los átomos y la fuerza de los enlaces.

Aun en los casos de los compuestos simples, los espectros infrarrojos contienen muchas absorciones diferentes, y no solo una absorción por cada enlace. Muchas de esas absorciones se originan en las vibraciones de tensión de la molécula como un todo, o por vibraciones de flexión. En una vibración de flexión, las longitudes de los enlaces permanecen constantes, pero los ángulos de enlaces vibran con respecto a sus valores de equilibrio.

Es poco probable que dos compuestos diferentes (excepto los enantiómeros) tengan las mismas frecuencias para todas sus vibraciones complejas. Por este motivo se considera que el espectro infrarrojo de una "huella dactilar" de una molécula. En efecto a la región del espectro infrarrojo que contiene la mayor parte de estas vibraciones complejas (600 a 1400 cm⁻¹) se llama normalmente región dactilar del espectro.

Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo estas se muestran en la figura 16.

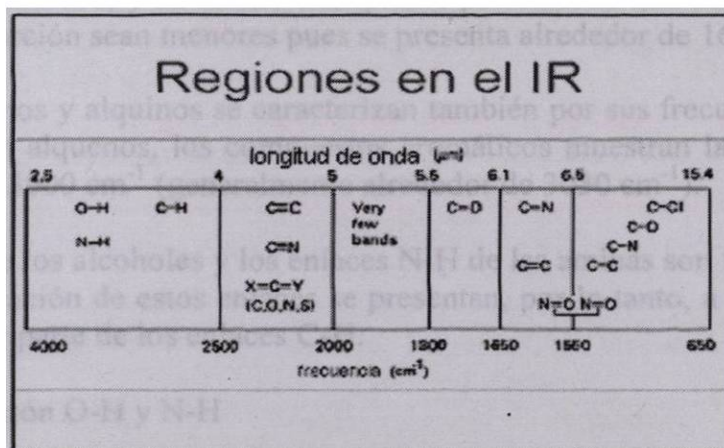


Figura 16. Regiones en el IR

Las oscilaciones inducidas por ciertos modos vibracionales pueden provocar que cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre la materia, si las frecuencias están en resonancia, se produzca un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes.^[48]

Los tipos atómicos implicados en el enlace, el entorno químico de dicho enlace y la concentración de los enlaces presentes, tienen un comportamiento característico.

Como los hidrocarburos solo contienen enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Aunque un espectro infrarrojo no proporciona suficiente información para identificar definitivamente una estructura (a menos que se disponga de un espectro autentico para comparar la “huellas dactilares”), sin embargo las frecuencias de los enlaces C-C y C-H pueden indicar la presencia de dobles y triples enlaces C-C. Los enlaces más fuertes absorben por lo general frecuencias más altas que los más débiles debido a la mayor rigidez asociada con un enlace más fuerte.

Frecuencias de tensión de enlaces Carbono-Carbono

C - C	1200 cm ⁻¹
C = C	1660 cm ⁻¹
C ≡ C	2200 cm ⁻¹

Las absorciones de los dobles enlaces C=C son de mucha utilidad para la determinación de estructuras. La mayor parte de los dobles enlaces sustituidos asimétricamente producen absorciones de tensión observables en la región de los 1600 a 1680 cm⁻¹.

Cuando dos dobles enlaces C=C están distanciados por un enlace, se dice que están conjugados. Y este efecto es aun más pronunciado en los compuestos aromáticos. Los dobles enlaces C=C aromáticos corresponden aproximadamente a 1½ enlaces, mas que a dobles enlaces verdaderos, y su menor transplante pi ocasiona que sean mas rígidos y sus frecuencias de absorción sean menores pues se presenta alrededor de 1600 cm⁻¹.

Los alcanos, alquenos y alquinos se caracterizan también por sus frecuencias de tensión de sus C-H. Como los alquenos, los compuestos aromáticos muestran la absorción siguiente =C-H arriba de los 3000 cm⁻¹ (generalmente alrededor de 3030 cm⁻¹).

Los enlaces O-H de los alcoholes y los enlaces N-H de las aminas son fuertes y rígidos. Las frecuencias de vibración de estos enlaces se presentan, por lo tanto, a frecuencias mayores que las de la mayor parte de los enlaces C-H.

Frecuencias de tensión O-H y N-H

O-H alcohol 3300 cm⁻¹.
O-H ácido 3000 cm⁻¹.
N-H amina 3300 cm⁻¹.

Las absorciones de los enlaces Carbono-nitrógeno son semejantes a las de los enlaces carbono-carbono. Excepto que los de C-N son más polares y dan absorciones más intensas.

Frecuencias de tensión del enlace C-N.

C-N 1200 cm⁻¹
C=N 1660 cm⁻¹
C≡N >2200 cm⁻¹

5.- METODOLOGÍA

La experimentación fue llevada a cabo empleando 1,2 dicianobenceno (ftalonitrilo) como agente precursor de la formación de ftalocianinas, así mismo, se emplean metales cerivalentes en forma de polvos (cobre y zinc), virutas (magnesio), granalla (zinc) y metales activados de cobre y magnesio de *Rieke*.

Se emplearon los siguientes disolventes en las pruebas con metales cerivalentes:

METAL	DISOLVENTE
Cobre	1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol.
Magnesio	Metanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol.
Zinc (polvo)	Metanol, Etanol, 1- Propanol, 1-Butanol, 1- Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol.
Zinc (granalla)	1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol.

Se emplearon los siguientes disolventes en las pruebas de los metales activados:

METAL	DISOLVENTE
Cobre de <i>Rieke</i>	Metanol, Etanol, 1- Propanol, 1-Butanol.
Magnesio de <i>Rieke</i>	Metanol, Etanol, 1- Propanol, 1-Butanol.

A cada prueba se le agregó metóxido de sodio, éste es un agente que ayuda a iniciar la ciclocondensación de las ftalocianinas metálicas.

Para llevar acabo la homogenización de cada una de las pruebas se empleó un equipo de ultrasonido de baja potencia, el cual garantizó la completa homogenización de cada uno de los sistemas.

Una vez terminado el tiempo de homogenización las muestras se filtraron para eliminar la mayor parte del disolvente utilizado.

Las muestras ya filtradas fueron purificadas en el equipo de extracción Soxhlet utilizando como solvente etanol, con el fin de eliminar todo el ftalonitrilo que no reaccionó en cada uno de los sistemas. Una vez terminado el proceso de extracción, la muestra fue sometida a una temperatura de 110 °C con el fin de eliminar el etanol.

A todas las muestras se les agregó una disolución ácida con la finalidad de eliminar todo el metal no reaccionado, seguido de un lavado con H₂O para eliminar excedente de ácido y las

sales formadas en la reacción anterior. Finalmente el producto fue desecado en una estufa a una temperatura superior a los 110 °C para después ser pesada la cantidad de ftalocianina obtenida.

Variables del sistema:

Durante la experimentación se realizaron variaciones en algunos de los parámetros, tales modificaciones fueron.

1. Se fijaron tres valores de temperatura a 20, 35 y 50 °C.
2. La relación molar metal-ftalonitrilo (M:Pn).
3. La cantidad de disolvente.
4. La cantidad del metóxido de sodio (CH₃ONa).
5. El tiempo de reacción.

De acuerdo al objetivo o plan o al diseño del experimento debió haber estado con otros días.

6.- SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 Procedimiento para la producción de ftalocianinas mediante metales no-activados.

1. Pesar el ftalonitrilo y el metal cerovalente de acuerdo a las siguientes relaciones molares, en un tubo para cultivo con rosca.

* Se declara la siguiente relación: 1 mol de metal y 4 moles de ftalonitrilo tomando como base 0.25 g de metal.

METAL	Peso molecular de metal (g/mol)	Peso metal (g)	Moles de metal	Peso ftalonitrilo (g)	Moles de ftalonitrilo
Cobre	63.54	0.25	0.0039	2.0167	0.0157
Magnesio	24.32	0.25	0.0103	5.2689	0.0411
Zinc	65.38	0.25	0.0038	1.9599	0.0153

Peso molecular de ftalonitrilo: 128.14 g / mol

* Se declara la siguiente relación: 1 mol de ftalonitrilo y 4 moles de metal tomando como base 0.75 g de metal.

METAL	Peso molecular de metal (g/mol)	Peso metal (g)	Moles de metal	Peso ftalonitrilo (g)	Moles de ftalonitrilo
Cobre	63.54	0.75	0.0039	0.3781	0.0157
Magnesio	24.32	0.75	0.0103	0.9879	0.0411
Zinc	65.38	0.75	0.0038	0.3675	0.0153

Peso molecular de ftalonitrilo: 128.14 g / mol

- Añadir el solvente de acuerdo al metal correspondiente a cada sistema.
- Adicionar el metóxido de sodio a todas las pruebas.
- Ajustar la temperatura del agua dentro del equipo de ultrasonido al valor deseado.
- Colocar los tubos en el equipo de ultrasonido durante un periodo de 12hr.
- Dejar reposar los tubos con producto por 2 días.
- Filtrar las muestras usando filtros whatman No. 42, este procedimiento se muestra en la sección 6.2 y así eliminar en su mayoría el solvente que se utilizó en el proceso.
- Purificar las muestras en el equipo soxhlet como se explica en la sección 6.2, para eliminar completamente el solvente y el ftalonitrilo que no reacciono. (se purifica con etanol al 96 %).
- Someter las muestras en una estufa a 110 °C para eliminar el etanol.
- Vaciar las muestras en un tubo para cultivo con rosca esto se explica en la sección 6.2, después agregar una disolución de HCl al 30%, dejar asta que el ácido elimine el metal que no reacciono.

11. Agregar agua destilada al tubo, después filtrar la muestra para poder eliminar el ácido y sales. (El filtro debe ser previamente pesado).
12. Colocar las muestras en una estufa arriba de los 110 °C para eliminar la humedad.
13. Pesar los filtros con muestra y obtener el rendimiento de la muestra.
14. Analizar el producto con las técnicas de infrarrojo y orgánico elemental.

A continuación se presentan en tablas las cantidades de reactivos de los experimentos a realizar.

RELACIÓN MOLAR 1:4

Tabla 8. Cantidades de reactivos para la producción de ftalocianinas metálicas utilizando metales no activados a una relación molar 4:1.

Sistema	Metal (g)	Ftalonitrilo (g)	Disolvente (mL)	Metóxido de sodio (mL)	Tiempo (hr)
Cobre - 1- Pentanol	0.25	2.0167	20	1	12
Cobre - 1- Hexanol	0.25	2.0167	20	1	12
Cobre - 1- Heptanol	0.25	2.0167	20	1	12
Cobre - 1- Octanol	0.25	2.0167	20	1	12
Magnesio - 1- Pentanol	0.25	5.2689	20	1	12
Magnesio - 1- Hexanol	0.25	5.2689	20	1	12
Magnesio - 1- Heptanol	0.25	5.2689	20	1	12
Magnesio - 1- Octanol	0.25	5.2689	20	1	12
Zinc (polvo) - metanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - etanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1-propanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1-butanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Pentanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Hexanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Heptanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Octanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc - 1- Pentanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc - 1- Hexanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc - 1- Heptanol	0.25	1.9599	20	1	12
Zinc - 1- Octanol	0.25	1.9599	20	1	12

RELACIÓN MOLAR 1:4

Tabla 9. Cantidades de reactivos para la producción de ftalocianinas metálicas utilizando metales no activados a una relación molar 4:1.

Sistema	Metal (g)	Ftalonitrilo (g)	Disolvente (mL)	Metóxido de sodio (mL)	Tempo (hr)
Cobre - 1- Pentanol	0.75	0.3781	20	1	12
Cobre - 1- Hexanol	0.75	0.3781	20	1	12
Cobre - 1- Heptanol	0.75	0.3781	20	1	12
Cobre - 1- Octanol	0.75	0.3781	20	1	12
Magnesio - 1- Pentanol	0.75	0.9879	20	1	12
Magnesio - 1- Hexanol	0.75	0.9879	20	1	12
Magnesio - 1- Heptanol	0.75	0.9879	20	1	12
Magnesio - 1- Octanol	0.75	0.9879	20	1	12
Zinc (polvo) - metanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - etanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1-propanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1-butanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Pentanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Hexanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Heptanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc (polvo) - 1- Octanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc - 1- Pentanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc - 1- Hexanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc - 1- Heptanol	0.75	0.3675	20	1	12
Zinc - 1- Octanol	0.75	0.3675	20	1	12

MAGNESIO – METANOL pruebas a 50°C.

Tabla 10. Cantidades de reactivos para la producción de ftalocianinas de magnesio utilizando como disolvente el metanol.

Sistema	Metal (g)	Ftalonitrilo (g)	Disolvente (mL)	Metóxido de sodio (mL)	Tiempo de ultrasonido (hr)
Mg-Metanol-1	0.25	5.2689	10	1	12
Mg-Metanol-2	0.25	5.2689	15	1	12
Mg-Metanol-3	0.25	5.2689	20	1	12
Mg-Metanol-4	0.25	5.2689	25	1	12
Mg-Metanol-5	0.25	5.2689	35	1	12
Mg-Metanol-6	0.25	5.2689	40	1	12
Mg-Metanol-7	0.1875	5.2689	20	1	12
Mg-Metanol-8	0.3125	5.2689	20	1	12
Mg-Metanol-9	0.5	5.2689	20	1	12
Mg-Metanol-10	0.75	5.2689	20	1	12
Mg-Metanol-11	0.25	5.2689	20	0.5	12
Mg-Metanol-12	0.25	5.2689	20	1.5	12
Mg-Metanol-13	0.25	5.2689	20	2	12
Mg-Metanol-14	0.25	5.2689	20	1	1
Mg-Metanol-15	0.25	5.2689	20	1	2
Mg-Metanol-16	0.25	5.2689	20	1	3
Mg-Metanol-17	0.25	5.2689	20	1	4
Mg-Metanol-18	0.25	5.2689	20	1	5
Mg-Metanol-19	0.25	5.2689	20	1	6
Mg-Metanol-20	0.25	5.2689	20	1	7
Mg-Metanol-21	0.25	5.2689	20	1	8
Mg-Metanol-22	0.25	5.2689	20	1	9
Mg-Metanol-23	0.25	5.2689	20	1	10
Mg-Metanol-24	0.25	5.2689	20	1	11
Mg-Metanol-25	0.25	5.2689	20	1	12

6.2 Purificación de ftalocianinas obtenidas.

Una vez terminado el proceso de síntesis y concluidos los 2 días de reposo, proceder a filtrar el contenido de los tubos que presentan ftalocianinas, emplear papel filtro marca whatman No. 42.

Con mucho cuidado decantar la muestra para que el metal que no reaccionado, quede en la parte del fondo del tubo. Esto se logra añadiendo etanol caliente al tubo, esperando a que precipite el metal y volver a decantar la muestra, hasta que el solvente fuera transparente y el metal se debe observar claramente en el fondo del tubo, con la finalidad de obtener un producto lo más puro posible.

Después de la filtración proceder a eliminar por completo el ftalonitrilo que no reacciona, por medio de una extracción con etanol en caliente en un equipo de soxhlet hasta observar que este no presentaba coloración alguna.

El funcionamiento de equipo soxhlet se muestra en la figura 17.

- 1.- Hacer con el papel de filtro un paquete de tal forma que la muestra quede segura, poner el paquete en un cartucho de soxhlet y colóquelo en el extractor.
- 2.- Fijar el matraz a la parte inferior del extractor soxhlet en forma segura, con la finalidad de evitar la fuga del disolvente.
- 3.- Por la parte superior del Soxhlet agregar el etanol hasta que por diferencia de presión baje a través del cuello del Soxhlet al matraz, luego añadir de nuevo disolvente hasta cubrir el cartucho. Fije bien el Soxhlet a la parte inferior del condensador.
- 4.- Controlar el flujo de agua en el condensador.
- 5.- Calentar el matraz hasta que el disolvente se evapore y fluya por el soxhlet, y llegue al refrigerante donde se condensa el disolvente y así purificar la muestra.
- 6.- Cuando el cilindro se va llenando, también se va llenando el tubo que comunica al cuerpo con el matraz. Este tubo tiene una forma de U invertida, así que cuando el disolvente llena ese tubo (cuando pasa la sección horizontal del conducto), la presión ejercida es superior a la de la gravedad que se ejerce sobre el solvente, y por sifón el solvente y el residuo de la muestra es succionado del cilindro y baja a través del cuello del soxhlet al matraz, para así de nuevo evaporar el disolvente y repetir el proceso de purificación.

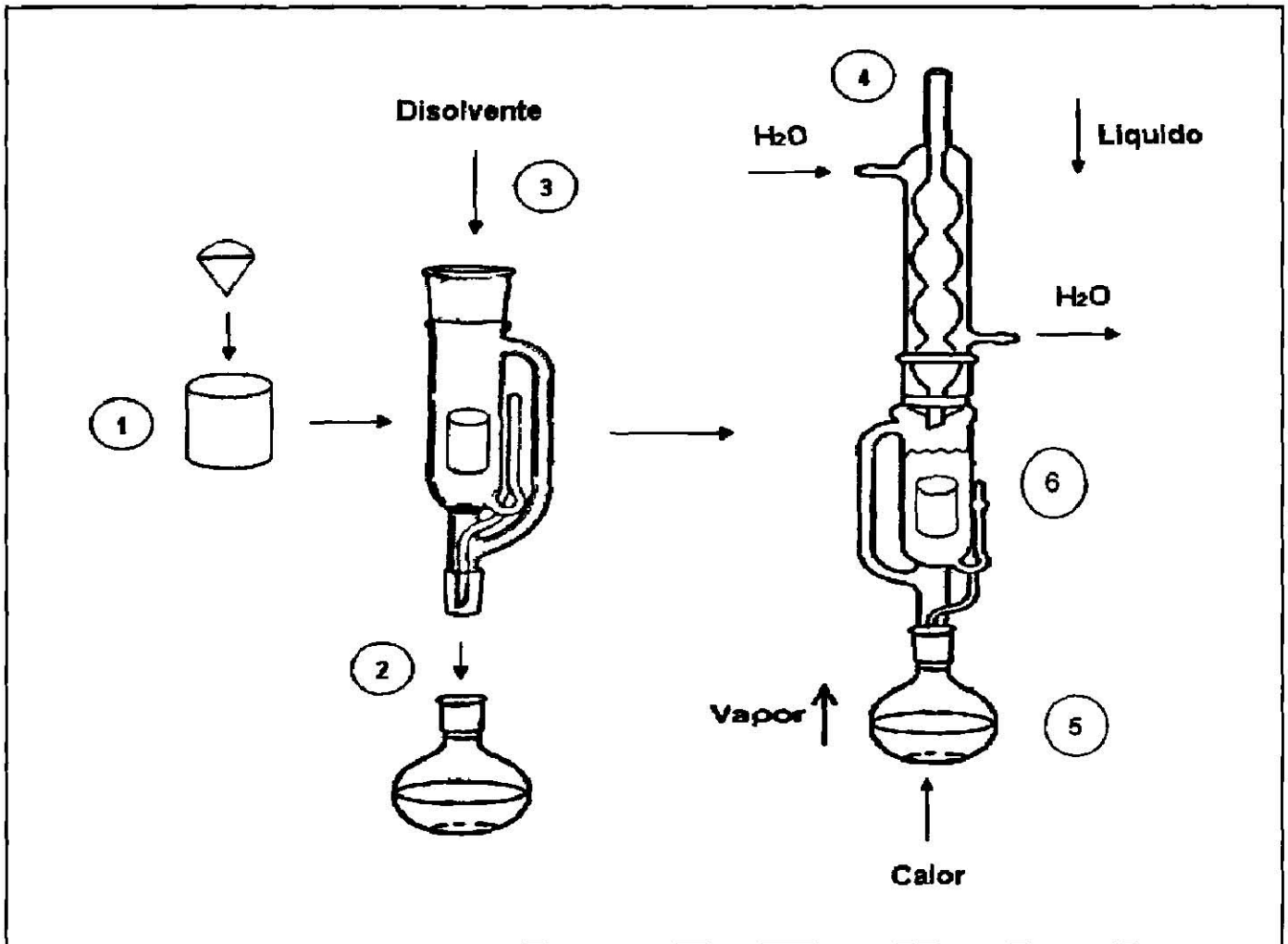


Figura 17. Extracción soxhlet

Después de varias horas de extracción se recupera el paquete de la muestra. El residuo del disolvente es dispuesto en los contenedores de residuo correspondientes. El filtro con la muestra ya purificada se deshidrata a los 110 °C en una estufa para eliminar el etanol y agua presentes.

La muestra es vaciada en un tubo de rosca para cultivo, después se le agrega HCl al 30% hasta una cuarta parte del tubo para eliminar el metal que no reaccionó, una vez terminado el proceso se le agrega agua hasta llenar el tubo, y después es filtrada para eliminar la totalidad de agua y sales (el filtro debe ser previamente pesado).

Después se le agrega agua al filtro para eliminar por completo el ácido y las sales de la reacción anterior. El filtro con la muestra es calentada en una estufa arriba de los 110°C para eliminar la humedad, una vez terminado de el proceso de secado la muestra es nuevamente pesada para obtener el rendimiento del producto.

6.3 Destilación en atmósfera inerte del tetrahidrofurano (THF)

Para preparar los metales activados de Rieke primeramente se debe destilar en atmósfera inerte el tetrahidrofurano (THF), que es solvente que se necesita para sintetizar dichos metales.

A continuación se muestra el material que se debe de utilizar :

1 Matraz de fondo plano de 500 mL.

1 Adaptador para destilación (cabeza de destilación).

1 Condensador.

1 Vaso de precipitado de 500 mL.

1 Espátula.

2 Vidrios de reloj.

Una plancha

Un recipiente de un galón color ámbar.

Reactivos:

- Sodio metálico.
- Tetrahidrofurano

PASO 1. Pesar 10 g de sodio metálico y añadirlo al matraz.

PASO 2. Ingresar a la cámara seca mostrada en la figura 18 todo el material mencionado e incluir un recipiente de un galón color ámbar para almacenamiento del THF destilado.

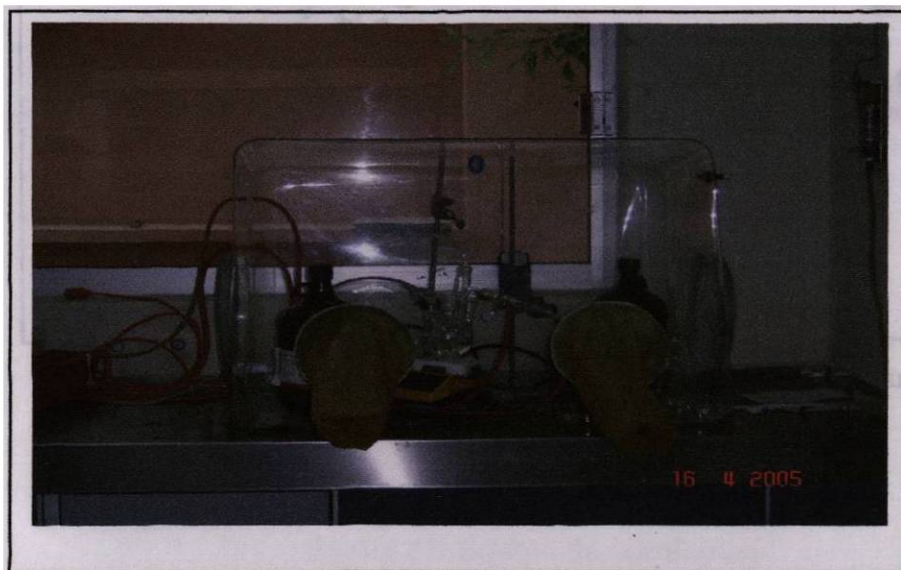


Figura 18. Cámara seca

PASO 3. Preparación de la cámara seca.

Antes de realizar la destilación de THF se debe preparar la cámara seca para que esta este libre de humedad. A continuación se muestran los pasos a seguir:

- Colocar todos los materiales y reactivos dentro de la cámara seca.
- Tapar la cámara seca para evitar fugas de gas.
- Abrir la válvula del gas inerte (N_2) por un periodo de 10 a 15 minutos, dejándolo salir en forma continua por una válvula de escape, mediante este procedimiento se desplazo el O_2 que se encontraba dentro de la cámara seca esto se muestra en la figura 19.
- Transcurrido el tiempo anterior, se cerró la válvula de escape y se abrió el frasco de P_2O_5 colocándose unos cuantos gramos en cada uno de los vidrios de reloj, por intervalos de 10 min. Empleando una espátula remover la superficie del P_2O_5 , exponiendo así, una nueva área para la absorción de agua, este procedimiento se muestra en la figura 20. Se realizo este procedimiento por un periodo de 30 a 50 min. Al término de los cuales la cámara seca quedo lista.

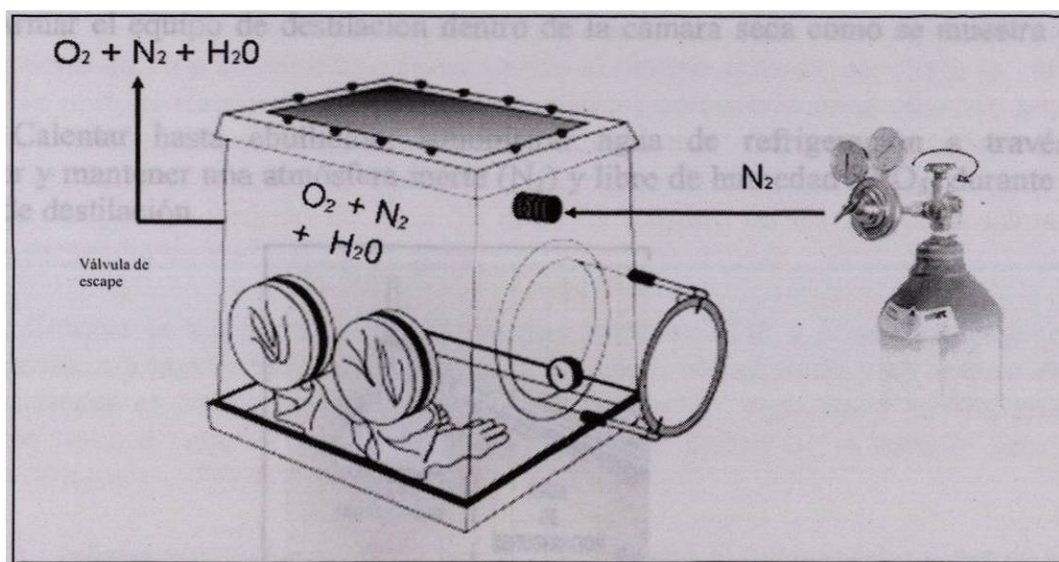


Figura 19. Preparación de la cámara seca para eliminar humedad

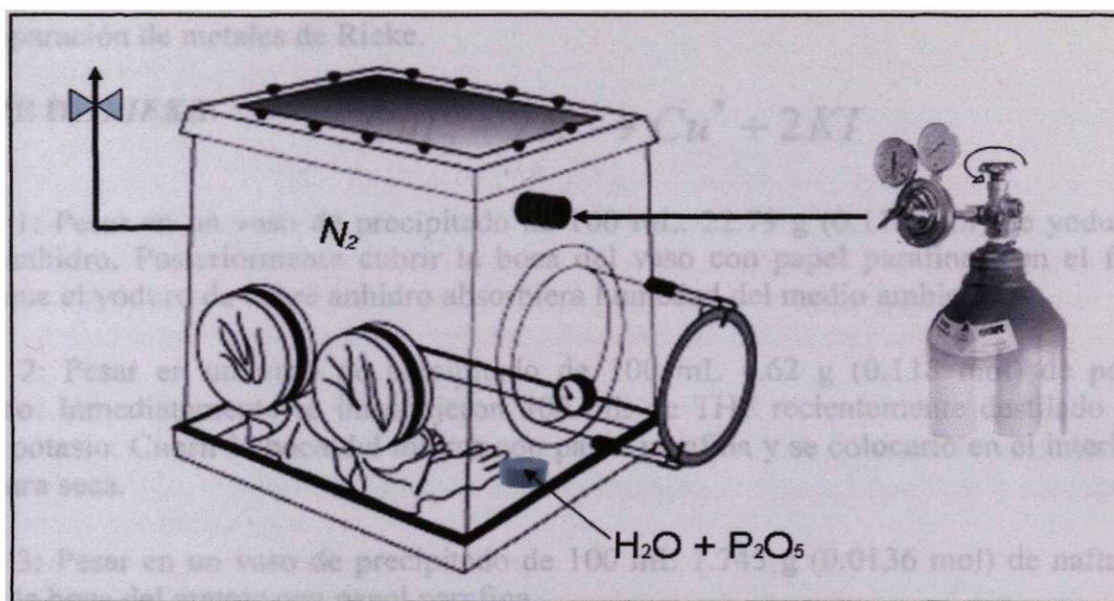


Figura 20. Preparación de la cámara seca para eliminar humedad

PASO 4. Armar el equipo de destilación dentro de la cámara seca como se muestra en la figura 21.

PASO 5. Calentar hasta ebullición, suministrar agua de refrigeración a través de condensador y mantener una atmósfera inerte (N_2) y libre de humedad (P_2O_5) durante todo el proceso de destilación.

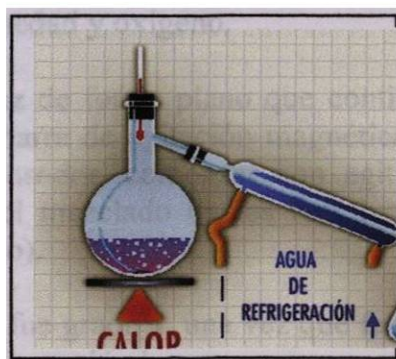
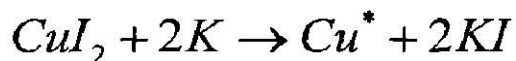


Figura 21. Equipo de destilación

6.4 Preparación de metales de Rieke.

COBRE DE RIEKE:



PASO 1: Pesar en un vaso de precipitado de 100 mL. 22.79 g (0.119 mol) de yoduro de cobre anhidro. Posteriormente cubrir la boca del vaso con papel parafina, con el fin de evitar que el yoduro de cobre anhidro absorbiera humedad del medio ambiente.

PASO 2: Pesar en un vaso de precipitado de 100 mL 4.62 g (0.118 mol) de potasio metálico. Inmediatamente se introdujeron 400 mL de THF recientemente destilado junto con el potasio. Cubrir la boca del matraz con papel parafina y se colocarlo en el interior de la cámara seca.

PASO 3: Pesar en un vaso de precipitado de 100 mL 1.745 g (0.0136 mol) de naftaleno. Cubrir la boca del matraz con papel parafina.

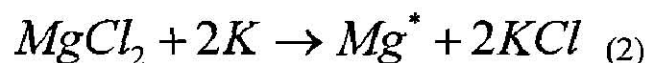
PASO 4: Colocar todos los materiales y reactivos dentro de la cámara seca. Una vez dentro, abrir la válvula para suministrar gas inerte (N₂) dejándolo salir en forma continua por una válvula de escape, mediante este procedimiento se desplazo el O₂. Se suministra gas inerte por un periodo de 10 a 15 minutos. Transcurrido el tiempo anterior, se cierra la válvula de escape y se abre el frasco de P₂O₅ (Oxido fosfórico) colocando unos cuantos gramos en cada uno de los vidrios de reloj, por intervalos de 10 min. Con una espátula remover la superficie del P₂O₅, exponiendo así, una nueva área para la absorción de agua, realizar este procedimiento por un periodo de 30 a 50 min. Al término de los cuales la cámara seca queda sin presencia de humedad y oxígeno.

PASO 5: Colocar el matraz de fondo plano que contiene THF y K sobre una plancha de calentamiento, agregar la barra de agitación magnética, el naftaleno y el yoduro de cobre anhidro, colocar el condensador, comenzar con agitación vigorosa y un calentamiento gradual, se llevo a cabo el mezclado de los reactivos dentro de la cámara seca (sin la presencia de agua y oxígeno).

PASO 6: El calentamiento fue gradual, una vez que fundió el potasio (alrededor de los 63.2 °C) no se presento ninguna reacción brusca.

Una vez fundido el potasio, comenzar una agitación durante un periodo de 8 hr, al finalizar este tiempo dejar reposar el sistema de 3 a 5 hr para permitir la sedimentación del metal, una vez sedimentado proceder (siempre en atmósfera inerte) a decantar el THF sucio, después agregar 250 a 300 mL de THF recientemente destilado, agitar la mezcla por 5 min y dejarla reposar.

MAGNESIO DE RIEKE.



PASO 1: Pesar en un vaso de precipitado de 100 mL. 38.50 g (0.404 mol) de cloruro de magnesio anhidro. Posteriormente cubrir la boca del vaso con papel parafina, con el fin de evitar que el cloruro de magnesio absorbiera humedad del medio ambiente.

PASO 2: Pesar en un vaso de precipitado de 100 mL 30.78 g (0.787 mol) de potasio metálico en pequeñas piezas. Inmediatamente añadir 250 a 350 ml de THF recientemente destilado junto con el potasio. Cubrir la boca del matraz con papel parafina y colocarlo en el interior de la cámara seca.

PASO 3: Colocar todos los materiales y reactivos dentro de la cámara seca. Una vez dentro, se abre la válvula y suministrar gas inerte (N_2) dejándolo salir en forma continua por una válvula de escape, mediante este procedimiento se desplaza el O_2 . Suministrar gas inerte por un periodo de 10 a 15 minutos. Transcurrido el tiempo anterior, cerrar la válvula de escape y abrir el frasco de P_2O_5 colocando unos cuantos gramos en cada uno de los vidrios de reloj, por intervalos de 10 min. Con una espátula remover la superficie del P_2O_5 , exponiendo así, una nueva área para la absorción de agua, realizar este procedimiento por un periodo de 30 a 50 min. Al término de los cuales la cámara seca queda lista para empezar a sintetizar el metal activado.

PASO 4: Colocar el matraz de fondo plano que contiene el THF y K sobre una plancha de calentamiento, agregar la barra de agitación magnética y el cloruro de magnesio anhidro, colocar el condensador y comenzar con una agitación vigorosa y un calentamiento gradual, se llevo a cabo el mezclado de los reactivos dentro de la cámara seca (sin la presencia de agua y oxígeno).

PASO 5. El calentamiento fue gradual, una vez alcanzado el punto de fusión del potasio (alrededor de los $63.2\text{ }^\circ\text{C}$) se disparo la reacción de forma muy exotérmica, se recomienda utilizar un matraz de fondo plano de mayor capacidad (ejemplo 1000 mL) y un condensador mas largo.

PASO 6. Una vez que transcurrieron las 3 hr a partir de la fusión del potasio, se deja reposar el sistema entre 3 a 5 hr permitiendo la sedimentación del metal. Una vez sedimentado, se procedió (siempre en atmósfera inerte) a decantar el THF sucio, y se agregan de 200 a 250 ml de THF recientemente destilado, agitar la mezcla por 5 min y dejarla reposar.

6.5 Producción de ftalocianinas con metales activados de *Rieke*.

Los experimentos son realizados empleando tubos para cultivo con rosca, en estos tubos se colocaron: ftalonitrilo, metal de *Rieke*, disolvente y metóxido de sodio.

Se consideraron dos casos: con y sin metóxido de sodio. Elaborar los experimentos a las tres temperaturas establecidas (20, 35 y 50°C) durante un periodo de 12 hr continuas de ultrasonido de baja potencia.

PASO 1: Pesar el ftalonitrilo, después añadir 20 ml de tipo de alcohol correspondiente a cada muestra de acuerdo a la tabla 11 y 12. Colocar el tapón a los tubos que no requirieron metóxido de sodio y se cerrarlos. Posteriormente, agregar metóxido de sodio a los tubos que quedaron destapados. Finalmente colocarles el tapón y cerrarlos.

Tabla 11. Cantidades de ftalonitrilo, metóxido de sodio y el solvente correspondiente a cada muestra para la realización de ftalocianinas de Cobre utilizando metal activado a 20, 30 y 50°C.

Prueba	Ftalonitrilo (g)	disolvente (mL)	Metóxido de sodio (mL)	Temperatura °C
Cu*-1	1.0148	Metanol	0.0	50
Cu*-2	1.0303	Etanol	0.0	50
Cu*-3	1.0682	1-Propanol	0.0	50
Cu*-4	1.0263	1-Butanol	0.0	50
Cu*-5	1.129	Metanol	0.5	50
Cu*-6	1.092	Etanol	0.5	50
Cu*-7	1.0629	1-Propanol	0.5	50
Cu*-8	1.0236	1-Butanol	0.5	50
Cu*-9	1.095	Metanol	0.0	35
Cu*-10	1.1712	Etanol	0.0	35
Cu*-11	1.0588	1-Propanol	0.0	35
Cu*-12	1.0229	1-Butanol	0.0	35
Cu*-13	1.0554	Metanol	0.5	35
Cu*-14	1.0761	Etanol	0.5	35
Cu*-15	1.0474	1-Propanol	0.5	35
Cu*-16	1.0867	1-Butanol	0.5	35
Cu*-17	1.0051	Metanol	0.0	20
Cu*-18	1.0606	Etanol	0.0	20
Cu*-19	1.0005	1-Propanol	0.0	20
Cu*-20	1.0296	1-Butanol	0.0	20
Cu*-21	1.0044	Metanol	0.5	20
Cu*-22	1.0046	Etanol	0.5	20
Cu*-23	1.0334	1-Propanol	0.5	20
Cu*-24	1.0066	1-Butanol	0.5	20

Tabla 12. Cantidades de ftalonitrilo, metóxido de sodio y el solvente correspondiente a cada muestra para la realización de ftalocianinas de Magnesio utilizando metal activado a 20, 30 y 50°C.

Prueba	Ftalonitrilo (g)	Disolvente (mL)	Metóxido de sodio (mL)	Temperatura °C
Mg* - 1	2.007	Metanol	0.0	50
Mg* - 2	2.0153	Etanol	0.0	50
Mg* - 3	2.0537	1-Propanol	0.0	50
Mg* - 4	2.0956	1-Butanol	0.0	50
Mg* - 5	2.0699	Metanol	0.5	50
Mg* - 6	2.0348	Etanol	0.5	50
Mg* - 7	2.0627	1-Propanol	0.5	50
Mg* - 8	2.0181	1-Butanol	0.5	50
Mg* - 9	2.0083	Metanol	0.0	35
Mg* - 10	2.0641	Etanol	0.0	35
Mg* - 11	2.0506	1-Propanol	0.0	35
Mg* - 12	2.0561	1-Butanol	0.0	35
Mg* - 13	2.0661	Metanol	0.5	35
Mg* - 14	2.072	Etanol	0.5	35
Mg* - 15	2.0393	1-Propanol	0.5	35
Mg* - 16	2.0436	1-Butanol	0.5	35
Mg* - 17	2.0297	Metanol	0.0	20
Mg* - 18	2.027	Etanol	0.0	20
Mg* - 19	2.0633	1-Propanol	0.0	20
Mg* - 20	2.0961	1-Butanol	0.0	20
Mg* - 21	2.086	Metanol	0.5	20
Mg* - 22	2.0491	Etanol	0.5	20
Mg* - 23	2.0083	1-Propanol	0.5	20
Mg* - 24	2.029	1-Butanol	0.5	20

PASO 2: Introducir los tubos dentro de la cámara seca y proceder a preparar la cámara en base a lo estipulado. Decantar la mayor cantidad de disolvente del matraz que contiene al metal activado de *Rieke*, agitarlo para formando una suspensión, agregar un volumen desconocido de la suspensión del metal de *Rieke* a cada uno de los tubos aprox. 10 mL. Cerrar los tubos y sacarlos de la cámara seca.

PASO 4: Colocar los tubos en el equipo de ultrasonido por un periodo de 12 hr continuas a temperatura constante. Terminadas las 12 horas en el equipo de ultrasonido, dejar reposar los tubos a temperatura ambiente durante un periodo de 2 días.

Concluido el tiempo de reposo se procedió a seleccionar los tubos que presentaban producto, se filtraron y se purificaron utilizando el mismo procedimiento de la sección 6.2.

7.- RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de ftalocianinas metálicas mediante el uso de los metales “no activados” con diferentes alcoholes, temperaturas, relaciones molares y cantidad del agente activador.

7.1 Resultados de la producción de las ftalocianinas de cobre.

Balance de materia de las Ftalocianinas de Cobre (Relación molar 4:1).

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Cobre – 1- Pentanol	50	0.7938	0.3808	0.4280
Cobre – 1- Hexanol	50	0.7878	0.3862	0.4341
Cobre – 1- Heptanol	50	0.7616	0.3954	0.4444
Cobre – 1- Octanol	50	0.7644	0.3960	0.4451
Cobre – 1- Pentanol	35	0.7708	0.3856	0.4334
Cobre – 1- Hexanol	35	0.7724	0.3806	0.4278
Cobre – 1- Heptanol	35	0.8972	0.4154	0.4669
Cobre – 1- Octanol	35	0.8303	0.4033	0.4533
Cobre – 1- Pentanol	20	0.8072	0.3885	0.4366
Cobre – 1- Hexanol	20	0.7618	0.3861	0.4339
Cobre – 1- Heptanol	20	0.7574	0.3920	0.4406
Cobre – 1- Octanol	20	0.7640	0.3927	0.4414

Utilizando las siguientes ecuaciones se desarrolló un análisis teórico para determinar los gramos de ftalocianina que se podrán producir teóricamente si se alimentan estas cantidades.

$$d = \text{Peso de Ftalocianina teórica} = \frac{(b) * (c)}{(h) * (4)} [=] \text{ g.} \quad (3)$$

b = peso en gramos de ftalonitrilo.

h = peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

c = peso molecular de la ftalocianina metálica.

Peso molecular de la ftalocianina de cobre = 576.07 [=] g / mol.

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Cobre – 1- Pentanol	50	0.7861	0.3185	0.0700	16.35
Cobre – 1- Hexanol	50	0.7785	0.3110	0.0845	19.46
Cobre – 1- Heptanol	50	0.7616	0.3954	0.0000	0.00
Cobre – 1- Octanol	50	0.7508	0.2866	0.1229	27.61
Cobre – 1- Pentanol	35	0.7643	0.3331	0.059	13.61
Cobre – 1- Hexanol	35	0.7651	0.3216	0.0663	15.49
Cobre – 1- Heptanol	35	0.8972	0.4154	0.0000	0.00
Cobre – 1- Octanol	35	0.8303	0.4033	0.0000	0.00
Cobre – 1- Pentanol	20	0.8014	0.3416	0.0527	12.06
Cobre – 1- Hexanol	20	0.7549	0.3304	0.0626	14.42
Cobre – 1- Heptanol	20	0.7503	0.3351	0.0640	14.52
Cobre – 1- Octanol	20	0.7579	0.3439	0.0549	12.43

En base al peso real del producto correspondiente a cada sistema (g), se debió calcular el metal (e) y el ftalonitrilo (f) que no reaccionaron en los sistemas, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$e = \text{Peso de metal en la salida} = a - \frac{g * PM}{c} [=] \text{ g.} \quad (4)$$

PM = Peso molecular del metal.

Peso molecular del cobre = 63.54 [=] g/mol

$$f = \text{Peso del ftalonitrilo en la salida} = b - \frac{g * 4 * h}{c} [=] \text{ g.} \quad (5)$$

El rendimiento obtenido para cada sistema se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Peso de ftalocianina Real}}{\text{Peso de ftalocianina Teórica}} \times 100 \quad (6)$$

Balance de materia de las ftalocianinas de cobre a una relación molar 1:4 (M:Pn).

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Cobre – 1- Pentanol	50	0.2568	2.0584	2.3135
Cobre – 1- Hexanol	50	0.2596	2.0809	2.3387
Cobre – 1- Heptanol	50	0.2582	2.0172	2.2671
Cobre – 1- Octanol	50	0.2591	2.0696	2.3260
Cobre – 1- Pentanol	35	0.2572	2.0695	2.3259
Cobre – 1- Hexanol	35	0.2624	2.0809	2.3387
Cobre – 1- Heptanol	35	0.2848	2.0741	2.3311
Cobre – 1- Octanol	35	0.2542	2.0486	2.3024
Cobre – 1- Pentanol	20	0.259	2.0895	2.3484
Cobre – 1- Hexanol	20	0.2571	2.0675	2.3237
Cobre – 1- Heptanol	20	0.2638	2.0261	2.2771
Cobre – 1- Octanol	20	0.2537	2.0401	2.2929

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Cobre – 1- Pentanol	50	0.2306	1.8473	0.2373	10.25
Cobre – 1- Hexanol	50	0.2316	1.8550	0.2539	10.85
Cobre – 1- Heptanol	50	0.2582	2.0172	0.0000	0.00
Cobre – 1- Octanol	50	0.2460	1.9640	0.1187	5.10
Cobre – 1- Pentanol	35	0.2541	2.0442	0.0284	1.22
Cobre – 1- Hexanol	35	0.2346	1.8569	0.2517	10.76
Cobre – 1- Heptanol	35	0.2848	2.0741	0.0000	0.00
Cobre – 1- Octanol	35	0.2542	2.0486	0.0000	0.00
Cobre – 1- Pentanol	20	0.259	2.0895	0.0000	0.00
Cobre – 1- Hexanol	20	0.2571	2.0675	0.0000	0.00
Cobre – 1- Heptanol	20	0.2638	2.0261	0.0000	0.00
Cobre – 1- Octanol	20	0.2537	2.0401	0.0000	0.00

Datos:

Peso molecular de la ftalocianina de cobre: 576.07 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del cobre: 63.54 [=] g/mol

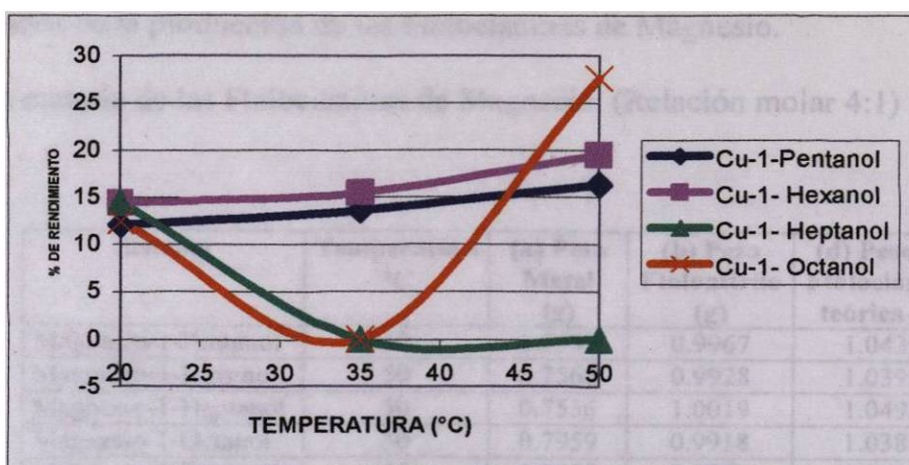


Figura 22. Grafico de % Rendimiento vs temperatura (°C) en los sistemas de ftalocianinas de cobre a una relación molar 4:1 (M:Pn).

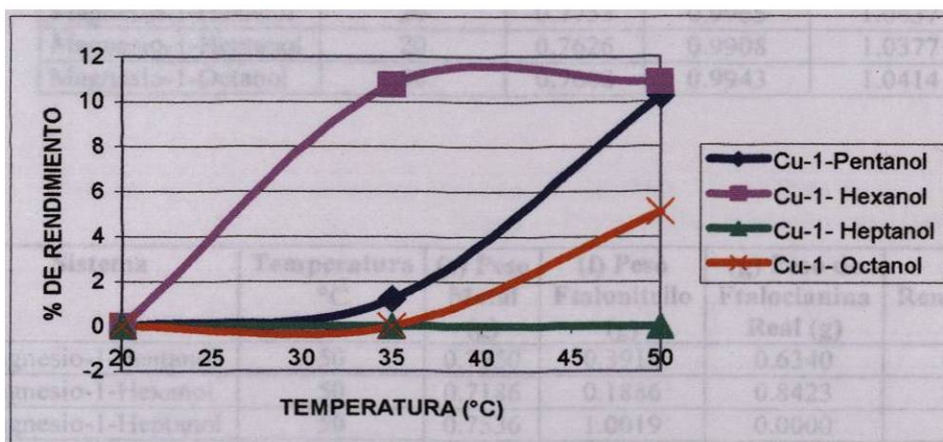


Figura 23. Grafico de % Rendimiento vs temperatura °C en los sistemas de ftalocianinas de cobre a una relación molar 1:4 (M:Pn).

En las pruebas realizadas con 1-Pentanol, 1-Hexanol y 1-Octanol como solventes, se logró formar producto en todos los sistemas excepto a 35 y 20°C a una relación 1:4 (M:Pn). En base a estos resultados se puede marcar ciertas tendencias que propiciaron la formación de las ftalocianinas de cobre como son:

- A mayor temperatura mayor rendimiento del producto.
- A mayor relación molar (Metal 4: ftalonitrilo 1) mayor rendimiento.

Mientras que las pruebas donde se utilizó 1-Heptanol como solvente no favorecieron la reacción. Por lo tanto se puede concluir que las mejores condiciones para llevar a cabo la producción de ftalocianinas de cobre es mediante: altas temperaturas (50 °C) y elevadas cantidades de metal respecto del material precursor ftalonitrilo. Una recomendación que pudiera mejorar la producción es encontrar la relación solvente/ftalonitrilo que favorezca la reacción.

7.2 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Magnesio.

Balance de materia de las Ftalocianinas de Magnesio. (Relación molar 4:1)

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Magnesio-1-Pentanol	50	0.7537	0.9967	1.0439
Magnesio-1-Hexanol	50	0.7568	0.9928	1.0398
Magnesio-1-Heptanol	50	0.7536	1.0019	1.0493
Magnesio-1-Octanol	50	0.7959	0.9918	1.0388
Magnesio-1-Pentanol	35	0.7589	0.9976	1.0448
Magnesio-1-Hexanol	35	0.7535	1.0009	1.0483
Magnesio-1-Heptanol	35	0.7686	1.0208	1.0691
Magnesio-1-Octanol	35	0.7761	1.0053	1.0529
Magnesio-1-Pentanol	20	0.7638	1.0061	1.0537
Magnesio-1-Hexanol	20	0.7753	0.9965	1.0437
Magnesio-1-Heptanol	20	0.7626	0.9908	1.0377
Magnesio-1-Octanol	20	0.7602	0.9943	1.0414

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Magnesio-1-Pentanol	50	0.7250	0.3914	0.6340	60.73
Magnesio-1-Hexanol	50	0.7186	0.1886	0.8423	81.00
Magnesio-1-Heptanol	50	0.7536	1.0019	0.0000	0.00
Magnesio-1-Octanol	50	0.7716	0.4797	0.5363	51.62
Magnesio-1-Pentanol	35	0.7589	0.9976	0.0000	0.00
Magnesio-1-Hexanol	35	0.7505	0.9376	0.0660	6.32
Magnesio-1-Heptanol	35	0.7686	1.0208	0.0000	0.00
Magnesio-1-Octanol	35	0.7741	0.9641	0.0430	4.09
Magnesio-1-Pentanol	20	0.7624	0.9757	0.0318	3.01
Magnesio-1-Hexanol	20	0.7737	0.9635	0.0346	3.31
Magnesio-1-Heptanol	20	0.7605	0.9475	0.0454	4.37
Magnesio-1-Octanol	20	0.7586	0.9611	0.0348	3.34

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Magnesio: 536.83 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del Magnesio: 24.32 [=] g/mol

Balance de materia de las Ftalocianinas de Magnesio (Relación molar 1:4).

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Magnesio-1-Pentanol	50	0.2553	5.2897	5.5402
Magnesio-1-Hexanol	50	0.2615	5.2753	5.5251
Magnesio-1-Heptanol	50	0.3167	5.3026	5.5537
Magnesio-1-Octanol	50	0.2683	5.2816	5.5317
Magnesio-1-Pentanol	35	0.2586	5.3146	5.5662
Magnesio-1-Hexanol	35	0.2649	5.2922	5.5428
Magnesio-1-Heptanol	35	0.3321	5.3066	5.5579
Magnesio-1-Octanol	35	0.2585	5.3164	5.5681
Magnesio-1-Pentanol	20	0.2577	5.2793	5.5293
Magnesio-1-Hexanol	20	0.2563	5.2759	5.5257
Magnesio-1-Heptanol	20	0.2732	5.2803	5.5303
Magnesio-1-Octanol	20	0.2856	5.2731	5.5228

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Magnesio-1-Pentanol	50	0.1690	4.5430	0.7821	14.11
Magnesio-1-Hexanol	50	0.2615	5.2753	0.0000	0.00
Magnesio-1-Heptanol	50	0.3167	5.3026	0.0000	0.00
Magnesio-1-Octanol	50	0.2683	5.2816	0.0000	0.00
Magnesio-1-Pentanol	35	0.2586	5.3146	0.0000	0.00
Magnesio-1-Hexanol	35	0.2649	5.2922	0.0000	0.00
Magnesio-1-Heptanol	35	0.3321	5.3066	0.0000	0.00
Magnesio-1-Octanol	35	0.2585	5.3164	0.0000	0.00
Magnesio-1-Pentanol	20	0.2577	5.2793	0.0000	0.00
Magnesio-1-Hexanol	20	0.2563	5.2759	0.0000	0.00
Magnesio-1-Heptanol	20	0.2732	5.2803	0.0000	0.00
Magnesio-1-Octanol	20	0.2856	5.2731	0.0000	0.00

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Magnesio: 536.83 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g / mol.

Peso molecular del Magnesio: 24.32 [=] g/mol

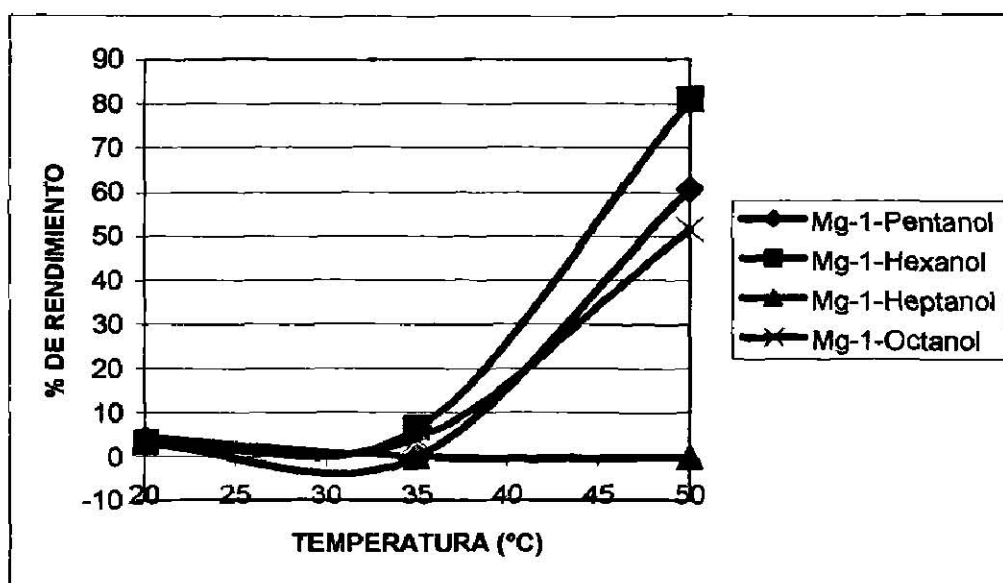


Figura 24. Grafico de % Rendimiento vs temperatura (°C) en los sistemas de ftalocianinas de magnesio a una relación molar 4:1 (M:Pn).

Relación molar 1:4

Sistema	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Magnesio - 1- Pentanol	14.12	0.00	0.00
Magnesio - 1- Hexanol	0.00	0.00	0.00
Magnesio - 1- Heptanol	0.00	0.00	0.00
Magnesio - 1- Octanol	0.00	0.00	0.00

Tomando en cuenta los rendimientos generados experimentalmente se puede observar claramente que los sistemas con relaciones molares 4:1 (M:Pn) a temperatura de 50°C obtuvieron resultado favorables, excepto en el sistema donde se utilizo 1-heptanol como solvente. Sin embargo existe la desventaja de que tan solo un 3 % de de metal agregado logra reaccionar el resto es desperdiciado. Por lo tanto se debe de reducir la cantidad de metal, variando las relaciones molares (metal:ftalonitrilo).

Por otro lado es necesario destacar que el principal objetivo de realizar estos experimentos es buscar definir donde se logre producir cantidades de ftalocianina de magnesio similares a las obtenidas en el sistema Magnesio-metanol (44.69% de rendimiento)^[8] a una relación molar de 1:4 (M:Pn) a 50 °C.

Por lo tanto se deben buscar otros métodos para obtener ftalocianinas de magnesio con el propósito de obtener el mayor rendimiento posible, lo cual representa la ventaja competitiva de tales métodos en el escenario de una de una posible explotación industrial.

7.3 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Zinc.

Balance de materia de las Ftalocianinas de Zinc (granalla). Relación molar 4:1.

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	50	0.7569	0.3682	0.4103
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	50	0.7539	0.3746	0.4175
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	50	0.7576	0.3772	0.4204
Zinc (granalla) - 1-Octanol	50	0.7579	0.3683	0.4105
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	35	0.7794	0.3714	0.4139
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	35	0.8038	0.3786	0.4219
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	35	0.7584	0.3867	0.4309
Zinc (granalla) - 1-Octanol	35	0.7592	0.3927	0.4376
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	20	0.7716	0.379	0.4224
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	20	0.7995	0.3787	0.4220
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	20	0.7753	0.4012	0.4471
Zinc (granalla) - 1-Octanol	20	0.7708	0.3918	0.4366

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	50	0.7492	0.3077	0.0674	16.42
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	50	0.7500	0.3443	0.0338	8.09
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	50	0.7576	0.3772	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	50	0.7567	0.3587	0.0107	2.60
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	35	0.7752	0.3381	0.0371	8.96
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	35	0.8030	0.3721	0.0072	1.70
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	35	0.7584	0.3867	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	35	0.7592	0.3927	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	20	0.7716	0.379	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	20	0.7995	0.3787	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	20	0.7753	0.4012	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	20	0.7708	0.3918	0.0000	0.00

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Zinc: 571.22 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g / mol.

Peso molecular del Zinc: 65.38 [=] g/mol

Balance de materia de las Ftalocianinas de Zinc (granalla). Relación molar 1:4.

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	50	0.2557	1.9747	2.2007
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	50	0.2578	1.9985	2.2272
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	50	0.2755	1.9764	2.2026
Zinc (granalla) - 1-Octanol	50	0.2897	1.959	2.1832
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	35	0.2771	1.9734	2.1992
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	35	0.2753	1.986	2.2133
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	35	0.2861	1.9729	2.1987
Zinc (granalla) - 1-Octanol	35	0.27	1.9621	2.1867
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	20	0.2513	1.9666	2.1917
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	20	0.2677	1.9931	2.2212
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	20	0.3255	1.9832	2.2102
Zinc (granalla) - 1-Octanol	20	0.2551	1.9612	2.1856

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	50	0.2546	1.9659	0.0098	0.45
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	50	0.2436	1.8871	0.1242	5.58
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	50	0.2755	1.9764	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	50	0.2897	1.9590	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	35	0.2771	1.9734	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	35	0.2753	1.9860	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	35	0.2861	1.9729	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	35	0.2700	1.9621	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	20	0.2513	1.9666	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	20	0.2677	1.9931	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	20	0.3255	1.9832	0.0000	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	20	0.2551	1.9612	0.0000	0.00

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Zinc: 571.22 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del Zinc: 65.38 [=] g/mol

Relación molar 4:1

Sistema	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	16.43	8.96	0.00
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	8.10	1.71	0.00
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	0.00	0.00	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	2.61	0.00	0.00

Relación molar 4:1

Sistema	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Zinc (granalla) - 1-Pentanol	0.45	0.00	0.00
Zinc (granalla) - 1-Hexanol	5.58	0.00	0.00
Zinc (granalla) - 1-Heptanol	0.00	0.00	0.00
Zinc (granalla) - 1-Octanol	0.00	0.00	0.00

En todos los sistemas donde se utilizó zinc en forma de granalla los rendimientos fueron muy bajos. Por lo tanto en base a estos resultados se puede deducir que:

- La reacción del zinc con el ftalonitrilo en los solventes empleados no tubo efecto, por lo tanto se debe de buscar nuevos solventes que ayuden a la formación de las ftalocianinas de zinc.
- Un método que puede ayudar a la formación de producto es triturar y lavar el zinc con ácido clorhídrico diluido, esto con el fin de aumentar la reactividad del metal.
- Otra opción es aplicar suficiente calor al medio de reacción para favorecer la generación producto deseado.
- Variar los parámetros de metal / ftalonitrilo (M:Pn).
- Variar los parámetros de ftalonitrilo/ disolvente.
- Buscar otros métodos para producir ftalocianinas de zinc, como sintetizar zinc activado por la técnica de Ruben Rieke.

Balance de materia de las Ftalocianinas de Zinc (polvo). Relación molar 1:4.

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (gr)	(b) Peso Ftalonitrilo (gr)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (gr)
Zinc (polvo) -Metanol	50	0.2506	1.9600	2.1843
Zinc (polvo)-Etanol	50	0.2653	1.9606	2.1850
Zinc (polvo)-1-Propanol	50	0.2513	1.9673	2.1924
Zinc (polvo)-1-Butanol	50	0.2658	1.9628	2.1874
Zinc (polvo)-1-Pentanol	50	0.2529	1.9679	2.1931
Zinc (polvo)-1-Hexanol	50	0.2511	1.9622	2.1868
Zinc (polvo)-1-Heptanol	50	0.2556	1.9666	2.1917
Zinc (polvo)-1-Octanol	50	0.2557	1.9623	2.1869
Zinc (polvo) -Metanol	35	0.2582	2.0223	2.2537
Zinc (polvo)-Etanol	35	0.2506	1.9638	2.1885
Zinc (polvo)-1-Propanol	35	0.2526	1.9709	2.1965
Zinc (polvo)-1-Butanol	35	0.2553	1.9869	2.2143
Zinc (polvo)-1-Pentanol	35	0.2529	1.9598	2.1841
Zinc (polvo)-1-Hexanol	35	0.2548	1.9651	2.1900
Zinc (polvo)-1-Heptanol	35	0.2531	1.9600	2.1843
Zinc (polvo)-1-Octanol	35	0.2569	1.9820	2.2088
Zinc (polvo) -Metanol	20	0.2726	2.0841	2.3226
Zinc (polvo)-Etanol	20	0.2514	1.9691	2.1945
Zinc (polvo)-1-Propanol	20	0.2681	2.0257	2.2575
Zinc (polvo)-1-Butanol	20	0.2902	1.9650	2.1899
Zinc (polvo)-1-Pentanol	20	0.2735	2.0337	2.2664
Zinc (polvo)-1-Hexanol	20	0.2621	1.9679	2.1931
Zinc (polvo)-1-Heptanol	20	0.2575	1.9927	2.2208
Zinc (polvo)-1-Octanol	20	0.2699	2.0090	2.2389

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Zinc: 571.22 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del Zinc: 65.38 [=] g/mol

Balance de materia salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (gr)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Zinc (polvo)-Metanol	50	0.2506	1.9600	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-Etanol	50	0.2653	1.9606	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-1-Propanol	50	0.1384	1.0824	0.9862	44.98
Zinc (polvo)-1-Butanol	50	0.1588	1.1239	0.9349	42.74
Zinc (polvo)-1-Pentanol	50	0.1883	1.4615	0.5644	25.74
Zinc (polvo)-1-Hexanol	50	0.1538	1.1990	0.8505	38.89
Zinc (polvo)-1-Heptanol	50	0.1788	1.3647	0.6708	30.61
Zinc (polvo)-1-Octanol	50	0.2003	1.5280	0.4840	22.13
Zinc (polvo)-Metanol	35	0.2582	2.0223	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-Etanol	35	0.2506	1.9638	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-1-Propanol	35	0.2151	1.6772	0.3273	14.90
Zinc (polvo)-1-Butanol	35	0.2329	1.8115	0.1955	8.83
Zinc (polvo)-1-Pentanol	35	0.2160	1.6702	0.3227	14.78
Zinc (polvo)-1-Hexanol	35	0.2340	1.8018	0.1820	8.31
Zinc (polvo)-1-Heptanol	35	0.2362	1.8274	0.1478	6.77
Zinc (polvo)-1-Octanol	35	0.2301	1.7716	0.2345	10.62
Zinc (polvo)-Metanol	20	0.2726	2.0841	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-Etanol	20	0.2514	1.9691	0.0000	0.00
Zinc (polvo)-1-Propanol	20	0.2264	1.6989	0.3642	16.13
Zinc (polvo)-1-Butanol	20	0.2500	1.6501	0.3509	16.02
Zinc (polvo)-1-Pentanol	20	0.2492	1.8436	0.2119	9.35
Zinc (polvo)-1-Hexanol	20	0.2270	1.6929	0.3065	13.98
Zinc (polvo)-1-Heptanol	20	0.2238	1.7285	0.2944	13.26
Zinc (polvo)-1-Octanol	20	0.2402	1.7760	0.2597	11.60

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Zinc: 571.22 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del Zinc: 65.38 [=] g/mol

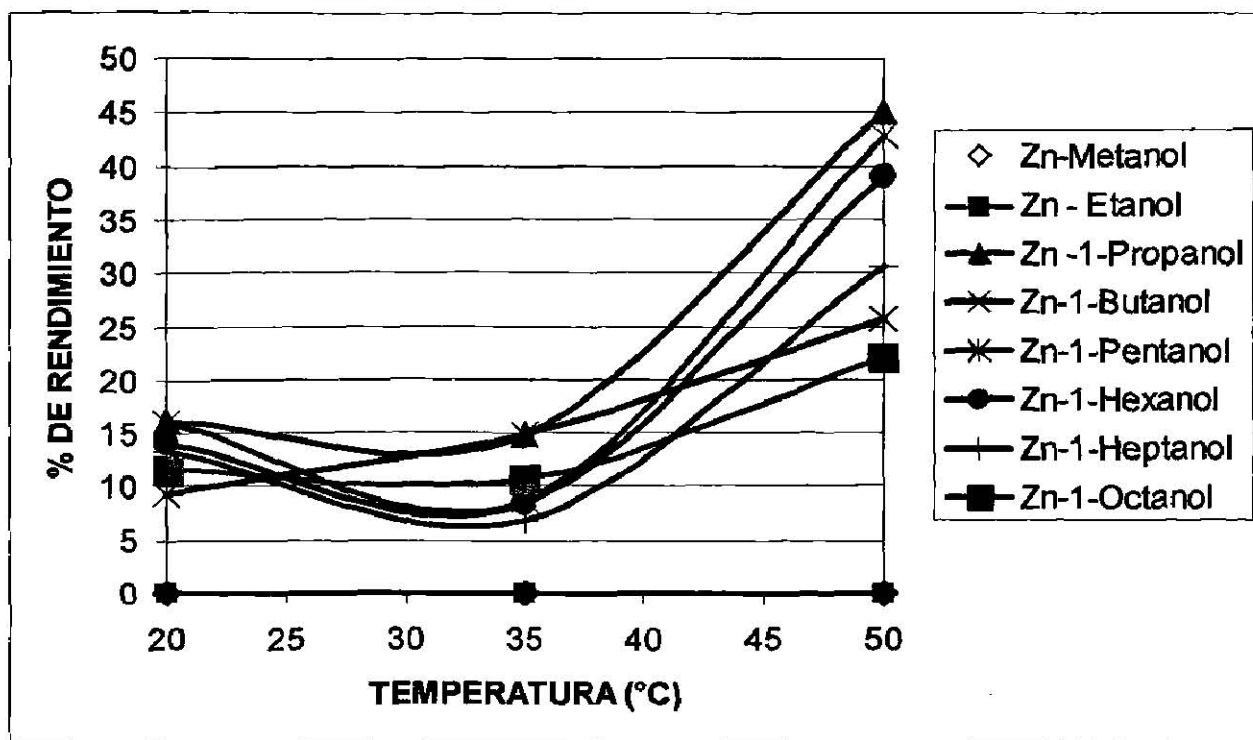


Figura 25. Grafico de % Rendimiento vs temperatura (°C) en los sistemas de ftalocianinas de zinc a una relación molar 1:4 (M:Pn).

En estas pruebas se utilizó zinc en forma polvo demostrando que al disminuir el tamaño de partícula aumenta la superficie expuesta a la reacción y esto implica un aumento en el rendimiento del producto. Este método resultó ser más eficiente que las ftalocianinas elaboradas con zinc en forma de granalla.

Tomando en cuenta los datos generados experimentalmente se establece el siguiente análisis:

El 1- Propanol y 1-butanol fueron los disolvente en los cuales se formaron ftalocianinas de zinc en las tres temperaturas en relación 1:4 (M:Pn) a 50 °C, con un 40% de rendimiento por lo tanto se debe continuar el estudio de estos sistemas variando las relaciones molares así como la relación de ftalonitrilo /solvente para aumentar el rendimiento del producto.

En los sistemas donde se utilizaron 1-hexanol y 1-heptanol como disolventes se obtuvo un 30% de rendimiento, lo que indica que se debe de aplicar suficiente calor al medio de reacción, para poder aumentar la producción de ftalocianina.

El 1- Pentanol y 1-Octanol fueron los disolventes con los cuales se formó ftalocianina de zinc en las tres temperaturas establecidas, en la relación 1:4 (M:Pn), pero se obtuvo un rendimiento muy pobre de 20 %.

Mientras, las pruebas donde se utilizó Metanol y Etanol como solventes no favorecieron la reacción.

7.5 Resultados de la producción de las Ftalocianinas de Magnesio, sistema (Magnesio-Metanol).

El sistema Mg-metanol a una relación molar de 1:4 (M: Pn) a 50 °C con adición de 1.0 mL de metóxido de sodio produce un alto rendimiento de ftalocianinas de magnesio (44.62% de rendimiento). Por agitación en el equipo de ultrasonido a un tiempo de 12 hr.

Por lo tanto el objetivo principal de los siguientes experimentos es analizar los efectos que producen las variaciones de las cantidades de reactivos, así como también encontrar las relaciones adecuadas para lograr el mayor rendimiento de ftalocianinas de magnesio posible. Además encontrar el tiempo de reacción óptimo para este proceso.

Balance de materia de las Ftalocianinas de Magnesio.

Entrada:

Sistema	Temperatura °C	(a) Peso Metal (g)	(b) Peso Ftalonitrilo (g)	Disolvente (mL)	Metóxido de sodio (m)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)
Mg-Metanol-1	50	0.2547	5.2739	10	1.0	5.5236
Mg-Metanol-2	50	0.2585	5.279	15	1.0	5.5290
Mg-Metanol-3	50	0.2521	5.2779	20	1.0	5.5278
Mg-Metanol-4	50	0.2521	5.2748	25	1.0	5.5246
Mg-Metanol-5	50	0.2594	5.2715	35	1.0	5.5211
Mg-Metanol-6	50	0.2521	5.2697	40	1.0	5.5192
Mg-Metanol-7	50	0.1898	5.2704	20	1.0	4.1896
Mg-Metanol-8	50	0.3228	5.2757	20	1.0	5.5255
Mg-Metanol-9	50	0.5036	5.2700	20	1.0	5.5195
Mg-Metanol-10	50	0.7507	5.2969	20	1.0	5.5477
Mg-Metanol-11	50	0.2762	5.2709	20	0.5	5.5205
Mg-Metanol-12	50	0.2836	5.2784	20	1.5	5.5283
Mg-Metanol-13	50	0.2518	5.2696	20	2.0	5.5191
Mg-Metanol-14	50	0.2872	5.2769	20	1.0	5.5268
Mg-Metanol-15	50	0.2663	5.4654	20	1.0	5.7242
Mg-Metanol-16	50	0.2503	5.3705	20	1.0	5.6248
Mg-Metanol-17	50	0.2522	5.4044	20	1.0	5.6603
Mg-Metanol-18	50	0.2500	5.4051	20	1.0	5.6610
Mg-Metanol-19	50	0.2599	5.3077	20	1.0	5.5590
Mg-Metanol-20	50	0.2530	5.2703	20	1.0	5.5199
Mg-Metanol-21	50	0.2566	5.3166	20	1.0	5.5683
Mg-Metanol-22	50	0.2681	5.3217	20	1.0	5.5737
Mg-Metanol-23	50	0.2634	5.4389	20	1.0	5.6964
Mg-Metanol-24	50	0.2679	5.3107	20	1.0	5.5622

Salida:

Sistema	Temperatura °C	(e) Peso Metal (g)	(f) Peso Ftalonitrilo (g)	(g) Peso de Ftalocianina Real (g)	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento
Mg-Metanol-1	50	0.1292	2.6282	2.771	12	50.17
Mg-Metanol-2	50	0.1469	2.9266	2.4638	12	44.56
Mg-Metanol-3	50	0.1404	2.9231	2.4663	12	44.62
Mg-Metanol-4	50	0.1634	3.4061	1.9572	12	35.43
Mg-Metanol-5	50	0.1645	3.2711	2.0951	12	37.95
Mg-Metanol-6	50	0.1617	3.3650	1.9949	12	36.14
Mg-Metanol-7	50	0.1159	3.7139	1.6302	12	29.53
Mg-Metanol-8	50	0.1971	2.6265	2.7746	12	50.21
Mg-Metanol-9	50	0.3440	1.9059	3.5234	12	63.84
Mg-Metanol-10	50	0.7507	5.2969	0	12	0.00
Mg-Metanol-11	50	0.1582	2.7838	2.6049	12	47.19
Mg-Metanol-12	50	0.1801	3.0965	2.2852	12	41.34
Mg-Metanol-13	50	0.1552	3.2346	2.1314	12	38.62
Mg-Metanol-14	50	0.2120	3.6914	1.6606	1	30.05
Mg-Metanol-15	50	0.1653	3.3372	2.229	2	38.94
Mg-Metanol-16	50	0.1406	3.0583	2.4217	3	43.05
Mg-Metanol-17	50	0.1491	3.2311	2.2762	4	40.21
Mg-Metanol-18	50	0.1491	3.2786	2.2272	5	39.34
Mg-Metanol-19	50	0.1490	2.9698	2.4486	6	44.05
Mg-Metanol-20	50	0.1328	2.7368	2.6535	7	48.07
Mg-Metanol-21	50	0.1471	3.0083	2.4176	8	43.42
Mg-Metanol-22	50	0.1577	2.9944	2.4375	9	43.73
Mg-Metanol-23	50	0.1575	3.2064	2.3382	10	41.05
Mg-Metanol-24	50	0.1549	2.9281	2.4954	11	44.86

Datos:

Peso molecular de la Ftalocianina de Magnesio: 536.83 [=] g / mol.

Peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 [=] g/ mol.

Peso molecular del Magnesio: 24.32 [=] g/mol

En la siguiente grafica se muestran los rendimientos obtenidos en las pruebas de ftalocianinas de magnesio utilizando metanol como disolvente a 50 °C.

Sistema	Relación molar (M:Pn)	Metoxido de sodio (mL)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hr)	% Rendimiento
Mg-Metanol-1	1:4	1.0	10	12	50.17
Mg-Metanol-2	1:4	1.0	15	12	44.56
Mg-Metanol-3	1:4	1.0	20	12	44.62
Mg-Metanol-4	1:4	1.0	25	12	35.43
Mg-Metanol-5	1:4	1.0	35	12	37.95
Mg-Metanol-6	1:4	1.0	40	12	36.14

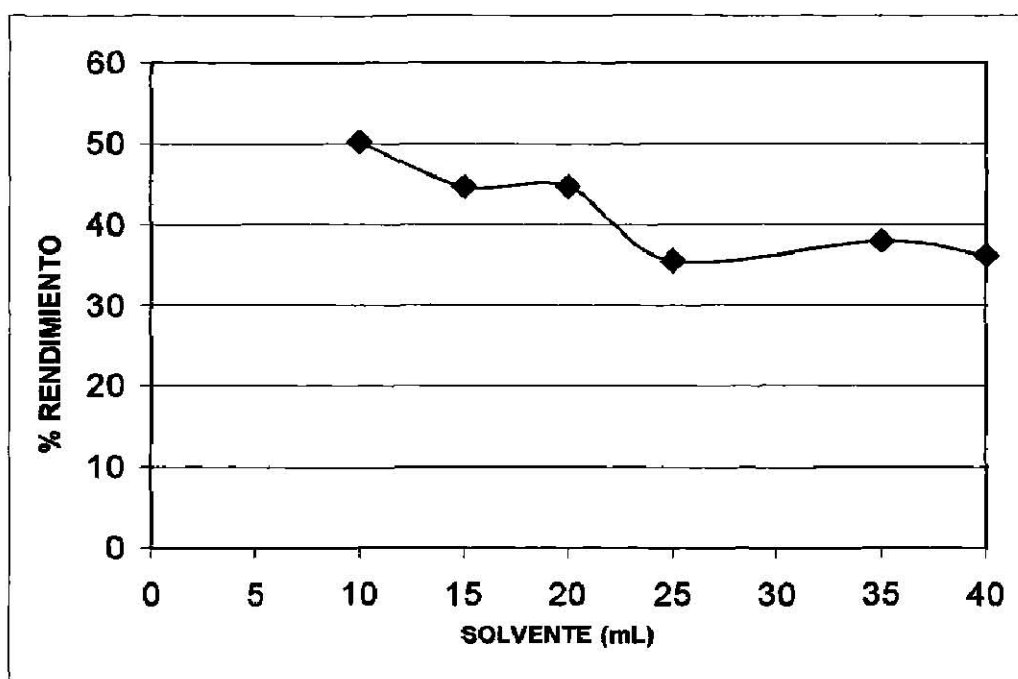


Figura 26. Grafico de % de rendimiento vs solvente en las pruebas de ftalocianinas de magnesio utilizando metanol como disolvente a 50 °C

En esta serie de experimentos se observa claramente que la adición de 10 mL de metanol es necesaria para incrementar el rendimiento. Así, la relación molar con respecto al disolvente es un factor importante para la producción de ftalocianinas aplicable en todos los sistemas estudiados ya que determina la cantidad exacta de disolvente, optimizando el proceso y sobre todo logrando hacer mas efectivo el consumo de materia prima.

En la siguiente grafica se muestran los rendimientos obtenidos en las pruebas de ftalocianinas de magnesio variando la cantidad de metal, utilizando metanol como disolvente a 50 °C.

Sistema	Metal (g)	Ftalonitrilo (g)	Metoxido de sodio (mL)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hr)	% Rendimiento
Mg-Metanol-7	0.1898	5.2704	1.0	20	12	29.53
Mg-Metanol-3	0.2521	5.2779	1.0	20	12	44.62
Mg-Metanol-8	0.3228	5.2757	1.0	20	12	50.21
Mg-Metanol-9	0.5036	5.2700	1.0	20	12	63.84
Mg-Metanol-10	0.7507	5.2969	1.0	20	12	0.00

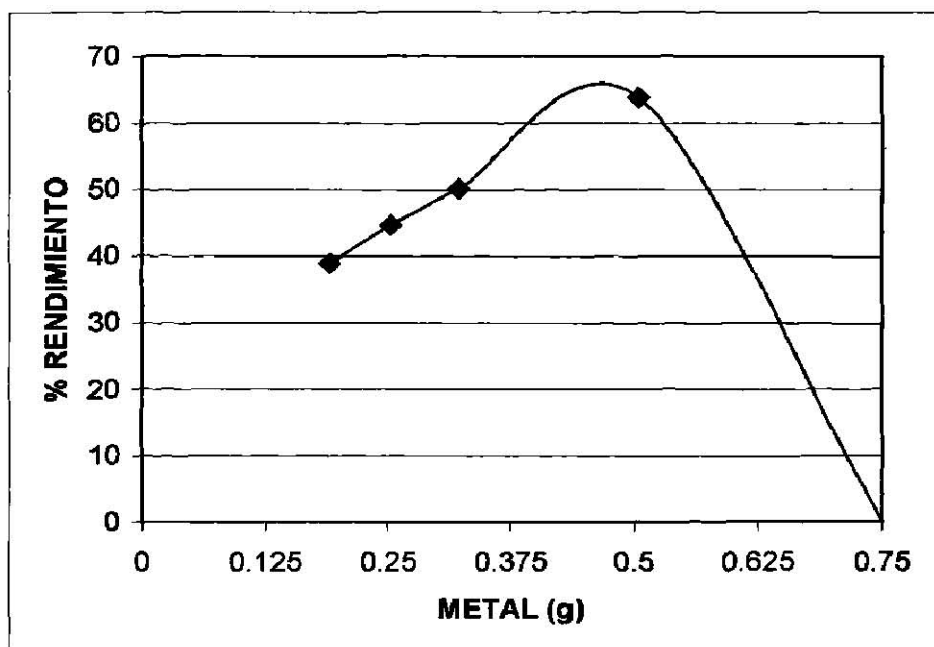


Figura 27. Grafico de % de rendimiento vs cantidad de metal agregado en las pruebas de ftalocianinas de magnesio utilizando metanol como disolvente a 50 °C

Los experimentos anteriores permitieron definir satisfactoriamente el efecto que tienen las diferentes combinaciones de metal con ftalonitrilo (relaciones molares) ya que se observó que agregando el doble de metal o a una relación molar de 2:4 (M:Pn) se obtiene un gran rendimiento en el proceso. Sin embargo la cantidad en exceso de metal no favorece la reacción. Por ejemplo a una relación molar de 3:4 (M:Pn) no se obtiene producto.

Se recomienda la realización de las mismas pruebas para los otros sistemas de ftalocianinas de cobre y zinc, con el fin de incrementar los rendimientos.

En la siguiente grafica se muestran los rendimientos obtenidos en las pruebas de ftalocianinas de magnesio variando la cantidad de metoxido de sodio, utilizando metanol como disolvente a 50 °C.

Sistema	Relación molar (M:Pn)	Metoxido de sodio (mL)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hr)	% Rendimiento
Mg-Metanol-11	1:4	0.5	20	12	47.19
Mg-Metanol-3	1:4	1	20	12	44.62
Mg-Metanol-12	1:4	1.5	20	12	41.34
Mg-Metanol-13	1:4	2	20	12	38.62

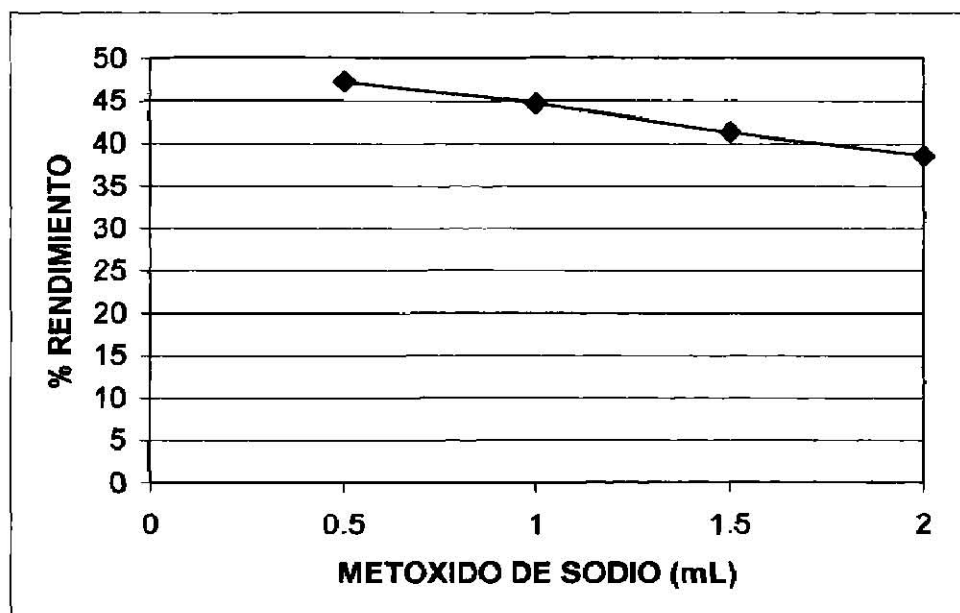


Figura 28. Grafico de % de rendimiento vs cantidad de metoxido de sodio agregado en las pruebas de ftalocianinas de magnesio utilizando metanol como disolvente a 50 °C

En cuanto al efecto del metoxido de sodio en las pruebas realizadas, se observa que se debe de usar la mínima cantidad de 0.5 mL de el agente activador, ya que es suficiente para realizar estos experimentos, aunque el incremento de rendimiento sea poco respecto al estándar, pero gracias a estos experimentos se logró un ahorro del 50% del metóxido de sodio.

En la siguiente grafica se muestran los rendimientos obtenidos en las pruebas de ftalocianinas de magnesio variando la cantidad de metal, utilizando metanol como disolvente a 50 °C.

Sistema	Relación molar (M:Pn)	Metoxido de sodio (mL)	Disolvente (mL)	Tiempo de reacción (hr)	% Rendimiento
Mg-Metanol-14	1:4	1.0	20	1	30.05
Mg-Metanol-15	1:4	1.0	20	2	38.94
Mg-Metanol-16	1:4	1.0	20	3	43.05
Mg-Metanol-17	1:4	1.0	20	4	40.21
Mg-Metanol-18	1:4	1.0	20	5	39.34
Mg-Metanol-19	1:4	1.0	20	6	44.05
Mg-Metanol-20	1:4	1.0	20	7	48.07
Mg-Metanol-21	1:4	1.0	20	8	43.42
Mg-Metanol-22	1:4	1.0	20	9	43.73
Mg-Metanol-23	1:4	1.0	20	10	41.05
Mg-Metanol-24	1:4	1.0	20	11	44.86
Mg-Metanol-3	1:4	1.0	20	12	44.62

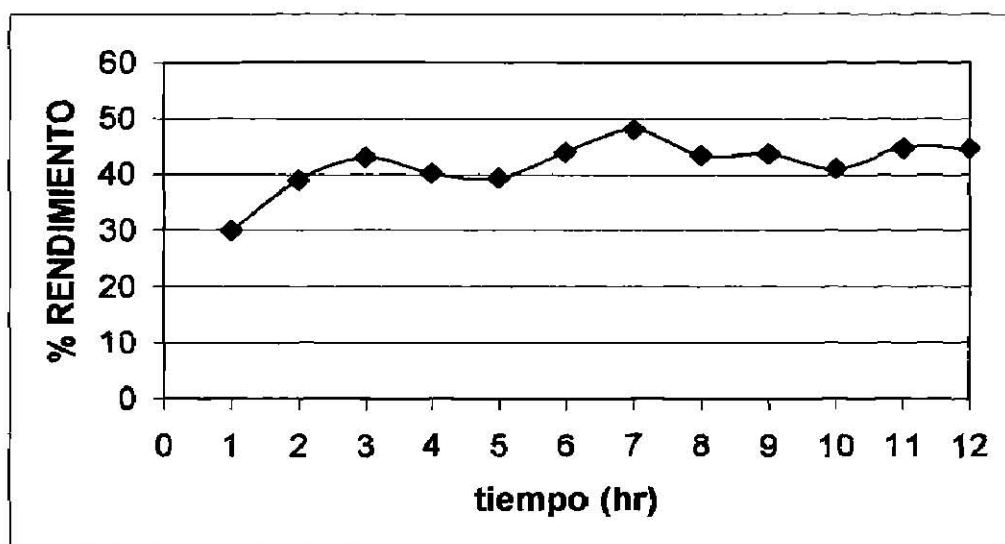


Figura 29. Grafico de % de rendimiento vs tiempo de reacción en las pruebas de ftalocianinas de magnesio utilizando metanol como disolvente a 50 °C

Una de las variables mas importantes para todos los sistemas realizados es el tiempo de reacción, ya que este es un parámetro crítico para optimizar el proceso y ahorrar energía. Se puede observar claramente en la figura 29 que a 7 horas de agitación en el ultrasonido se obtiene gran cantidad de producto lo que representa una disminución de 5 hr de agitación con respecto a las 12 horas que se establecieron como estándar. Por lo tanto se debe buscar el tiempo óptimo para todos los experimentos realizados.

7.6 Resultados de la producción de las ftalocianinas de Magnesio de *Rieke*.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de ftalocianinas mediante el uso de los metales activados de Rieke. Se presentan los resultados de cada uno de los metales activados de Rieke en los diferentes alcoholes alifáticos primarios, diferentes temperaturas y considerando la presencia o ausencia del agente activador.

A cada prueba se le agrego 10 mL de la suspensión del metal de Magnesio de Rieke, 20 mL de disolvente y aproximadamente 2 g de ftalonitrilo.

Prueba	Disolvente	Temperatura ° C	Metóxido de sodio (mL)
Mg* - 1	Metanol	50	0
Mg* - 2	Etanol	50	0
Mg* - 3	1- Propanol	50	0
Mg* - 4	1- Butanol	50	0
Mg* - 5	Metanol	50	0.5
Mg* - 6	Etanol	50	0.5
Mg* - 7	1- Propanol	50	0.5
Mg* - 8	1- Butanol	50	0.5
Mg* - 9	Metanol	35	0
Mg* - 10	Etanol	35	0
Mg* - 11	1- Propanol	35	0
Mg* - 12	1- Butanol	35	0
Mg* - 13	Metanol	35	0.5
Mg* - 14	Etanol	35	0.5
Mg* - 15	1- Propanol	35	0.5
Mg* - 16	1- Butanol	35	0.5
Mg* - 17	Metanol	20	0
Mg* - 18	Etanol	20	0
Mg* - 19	1- Propanol	20	0
Mg* - 20	1- Butanol	20	0
Mg* - 21	Metanol	20	0.5
Mg* - 22	Etanol	20	0.5
Mg* - 23	1- Propanol	20	0.5
Mg* - 24	1- Butanol	20	0.5

Prueba	(a) Peso Ftalonitrilo (g)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (g)	Peso de Ftalocianina Real (g)	% Rendimiento
Mg* - 1	2.0070	2.1020	0.5675	27.00
Mg* - 2	2.0153	2.1107	0.1055	5.00
Mg* - 3	2.0537	2.1509	1.3121	61.00
Mg* - 4	2.0956	2.1948	0.0878	4.00
Mg* - 5	2.0699	2.1679	0.7154	33.00
Mg* - 6	2.0348	2.1311	0.5754	27.00
Mg* - 7	2.0627	2.1604	1.2314	57.00
Mg* - 8	2.0181	2.1137	1.7966	85.00
Mg* - 9	2.0083	2.1034	0.1157	5.50
Mg* - 10	2.0641	2.1618	0.0540	2.50
Mg* - 11	2.0506	2.1477	0.6658	31.00
Mg* - 12	2.0561	2.1535	0.0538	2.50
Mg* - 13	2.0661	2.1639	0.4544	21.00
Mg* - 14	2.0720	2.1701	0.7812	36.00
Mg* - 15	2.0393	2.1359	0.4485	21.00
Mg* - 16	2.0436	2.1404	1.4126	66.00
Mg* - 17	2.0297	2.1258	0.0425	2.00
Mg* - 18	2.0270	2.1230	0.0000	0.00
Mg* - 19	2.0633	2.1610	0.0000	0.00
Mg* - 20	2.0961	2.1954	0.5049	23.00
Mg* - 21	2.0860	2.1848	0.1092	5.00
Mg* - 22	2.0491	2.1461	0.1502	7.00
Mg* - 23	2.0083	2.1034	0.9192	43.70
Mg* - 24	2.0290	2.1251	0.7650	36.00

$$d = \text{producto teórico} = \frac{(a) * (c)}{(b) * (4)} \quad (3)$$

a = peso en gramos de ftalonitrilo.

b = peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 g/ mol.

c = peso molecular de la ftalocianina de magnesio: 536.83 g/ mol.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Peso de ftalocianina Real}}{\text{Peso de ftalocianina Teórica}} \times 100 \quad (6)$$

Resumen de resultados en el sistema de Mg* de Rieke.

Sistema	Metóxido de Sodio (mL)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Mg de Rieke - metanol	0.0	27.00	5.50	2.00
Mg de Rieke - metanol	0.5	33.00	21.00	5.00
Mg de Rieke - etanol	0.0	5.00	2.50	0.00
Mg de Rieke - etanol	0.5	27.00	36.00	7.00
Mg de Rieke - 1-propanol	0.0	61.00	31.00	0.00
Mg de Rieke - 1-propanol	0.5	57.00	21.00	43.7
Mg de Rieke - 1-butanol	0.0	4.00	2.50	23.00
Mg de Rieke - 1-butanol	0.5	85.00	66.00	36.00

El magnesio de Rieke demostró ser un metal altamente reactivo respecto al magnesio no activado ya que en la mayoría de los experimentos se obtuvieron resultados positivos con grandes rendimientos, demostrando aun en las pruebas donde no se agregó metóxido de sodio (agente activador) la gran reactividad del metal sintetizado. Por lo tanto podemos concluir lo siguiente:

En las pruebas en que se utilizó metanol y etanol como solventes se formaron ftalocianinas de magnesio a todas las temperaturas. En presencia del agente activador se presentan rendimientos que superan el 30%.

En los sistemas donde se utilizó 1-Propanol como disolvente se formaron ftalocianinas de magnesio a todas las temperaturas. En ausencia del agente activador se presentan mejores rendimientos siendo el mayor a 50°C (60%).

En los sistemas donde se utilizó 1-butanol como disolvente se presentaron grandes resultados formándose ftalocianinas a todas las temperaturas. En presencia del agente activador se presentan mejores rendimientos superando el 80% de rendimiento a 50°C.

Se debe de caracterizar perfectamente el metal activado para conocer sus propiedades físicas y químicas ya que han demostrado su gran reactividad, pero sobre todo debemos de estudiar a fondo los metales de Rieke, buscando métodos tecnológicos que nos ayuden a sintetizar estos metales ya que para su elaboración requieren de una atmósfera inerte donde no exista humedad, incluyendo los reactivos para su elaboración.

7.7 Resultados de la producción de las ftalocianinas de cobre de *Rieke*.

En cada prueba se agregaron 10 mL de la suspensión del metal de *Rieke*, 20 mL de disolvente y aproximadamente 1 g de ftalonitrilo.

Prueba	Disolvente	Temperatura °C	Metóxido de sodio (ml)
Cu* - 1	Metanol	50	0
Cu* - 2	Etanol	50	0
Cu* - 3	1- Propanol	50	0
Cu* - 4	1- Butanol	50	0
Cu* - 5	Metanol	50	0.5
Cu* - 6	Etanol	50	0.5
Cu* - 7	1- Propanol	50	0.5
Cu* - 8	1- Butanol	50	0.5
Cu* - 9	Metanol	35	0
Cu* - 10	Etanol	35	0
Cu* - 11	1- Propanol	35	0
Cu* - 12	1- Butanol	35	0
Cu* - 13	Metanol	35	0.5
Cu* - 14	Etanol	35	0.5
Cu* - 15	1- Propanol	35	0.5
Cu* - 16	1- Butanol	35	0.5
Cu* - 17	Metanol	20	0
Cu* - 18	Etanol	20	0
Cu* - 19	1- Propanol	20	0
Cu* - 20	1- Butanol	20	0
Cu* - 21	Metanol	20	0.5
Cu* - 22	Etanol	20	0.5
Cu* - 23	1- Propanol	20	0.5
Cu* - 24	1- Butanol	20	0.5

Resultados de metales de *Rieke* de Cobre (Cu*)

Prueba	(a) Peso Ftalonitrilo (gr)	(d) Peso de Ftalocianina teórica (gr)	Peso de Ftalocianina real (gr)	% Rendimiento
Cu* - 1	1.0148	1.1405	0.0000	0.00
Cu* - 2	1.0303	1.1580	0.0000	0.00
Cu* - 3	1.0682	1.2006	0.0000	0.00
Cu* - 4	1.0263	1.1535	0.0000	0.00
Cu* - 5	1.129	1.2689	0.1586	12.50
Cu* - 6	1.092	1.2273	0.3387	27.60
Cu* - 7	1.0629	1.1946	0.2150	18.00
Cu* - 8	1.0236	1.1504	0.5062	44.00
Cu* - 9	1.095	1.2307	0.0000	0.00
Cu* - 10	1.1712	1.3163	0.0000	0.00
Cu* - 11	1.0588	1.1900	0.0000	0.00
Cu* - 12	1.0229	1.1496	0.0000	0.00
Cu* - 13	1.0554	1.1862	0.0000	0.00
Cu* - 14	1.0761	1.2094	0.3072	25.40
Cu* - 15	1.0474	1.1772	0.1118	9.50
Cu* - 16	1.0867	1.2214	0.4397	36.00
Cu* - 17	1.0051	1.1296	0.0000	0.00
Cu* - 18	1.0606	1.1920	0.0000	0.00
Cu* - 19	1.0005	1.1245	0.0000	0.00
Cu* - 20	1.0296	1.1572	0.0000	0.00
Cu* - 21	1.0044	1.1289	0.0000	0.00
Cu* - 22	1.0046	1.1291	0.0000	0.00
Cu* - 23	1.0334	1.1614	0.0000	0.00
Cu* - 24	1.0066	1.1313	0.0000	0.00

$$d = \text{Peso de ftalocianina teórica} = \frac{(a) * (c)}{(b) * (4)} \quad (3)$$

a = peso en gramos de ftalonitrilo.

b = peso molecular del ftalonitrilo: 128.14 g/ mol.

c = peso molecular de la ftalocianina de cobre: 576.07 g/mol.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Peso de ftalocianina Real}}{\text{Peso de ftalocianina Teórica}} \times 100 \quad (6)$$

Resumen de resultados en el sistema Cu* de Rieke.

Sistema	Metóxido de Sodio (mL)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Cu de <i>Rieke</i> - metanol	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - metanol	0.5	12.5	0.0	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - etanol	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - etanol	0.5	27.6	25.4	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - 1-propanol	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - 1-propanol	0.5	18	9.5	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - 1-butanol	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu de <i>Rieke</i> - 1-butanol	0.5	44	36	0.0

En los experimentos elaborados con cobre de Rieke se obtuvieron mayores rendimientos, con respecto a las pruebas elaboradas con cobre elemental demostrando la gran reactividad de los metales activados de *Rieke*.

En la pruebas donde se utilizó metanol como solvente se formaron ftalocianinas de cobre únicamente a 50 °C agregando 0.5 mL de metóxido de sodio, obteniéndose el 12% de rendimiento.

En la pruebas donde se utilizó etanol como solvente se formaron ftalocianinas de cobre únicamente en las pruebas donde se agrego 0.5 mL de metóxido de sodio a 35 y 50 °C, obteniéndose el 25% de rendimiento.

En la pruebas donde se utilizó 1-Propanol como solvente se formaron ftalocianinas de cobre únicamente en las pruebas donde se agrego 0.5 mL de metóxido de sodio, obteniéndose el 15% de rendimiento.

En los sistemas donde se utilizó 1-butanol como disolvente se presentaron buenos resultados formándose ftalocianinas de cobre en presencia del agente activador (metóxido de sodio) y presentan mejores rendimientos superando el 40% de rendimiento a 50°C.

Por lo tanto en base a los resultados obtenidos se puede concluir que los sistemas presentaron el mismo comportamiento, reaccionando positivamente a elevadas temperaturas (50 °C), mientras que a bajas temperaturas (20 °C) no generaron ftalocianinas.

Se debe de caracterizar perfectamente el metal activado de cobre de Rieke para conocer sus propiedades físicas y químicas, ya que es recomendable seguir estudiando diferentes sistemas para la elaboración de ftalocianinas de cobre utilizando estos metales activados.

7.8 Resultados del análisis de orgánico elemental.

En esta sección se muestran los resultados del análisis cuantitativo de las ftalocianinas de cobre, magnesio y Zinc, obtenidos del equipo de análisis orgánico elemental. El principal objetivo de estos estudios es obtener los contenidos de C, N, H (carbono, nitrógeno, hidrógeno) medido en porcentaje respecto al peso de los productos, y compararlos con los porcentajes en peso teórico de las ftalocianinas estudiadas. Esto con el fin de demostrar la calidad de los productos obtenidos en los experimentos.

En la siguiente tabla se muestran los porcentajes teórico de los componentes de las ftalocianinas metálicas:

Ftalocianina de		% C	% H	% N	% Metal
Cobre	$C_{32}H_{16}N_8Cu$	66.66	2.78	19.44	11.12
Magnesio	$C_{32}H_{16}N_8Mg$	71.53	2.98	20.86	4.63
Zinc	$C_{32}H_{16}N_8Zn$	66.45	2.77	19.38	11.40

En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de los componentes de las ftalocianinas metálicas compradas en "SIGMA-ALDRICH QUÍMICA, S.A. DE C.V" estas fueron analizadas en el equipo de orgánico elemental, con el objetivo de obtener los porcentajes de ftalocianinas 100% puras y manejarlas como estándares.

Nota: % Metal = 100 - %C - %H - %N

Ftalocianina de	% C	% H	% N	% Metal
Cobre	66.31	2.51	19.5	11.68
Magnesio	66.01	3.25	19.13	11.61
Zinc	66.36	2.62	19.29	11.73

Podemos observar que hay similitud entre los porcentajes de las muestras estándar a los porcentajes teóricos excepto en las ftalocianina de magnesio. Por lo tanto el método es confiable.

En base a los resultados anteriores se analizaron las pruebas elaboradas:

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – Metanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.0 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.55	2.9	19.78	10.77
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1- Propanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.0 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.46	3.03	19.75	10.76
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – Metanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	64.98	3.11	19.12	12.79
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – Etanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	72.15	2.73	19.97	5.15
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1- Propanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.98	2.96	20.04	10.02
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1- Butanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	71.05	2.76	24.71	1.48
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1- Propanol)**

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.0 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	73.71	3.39	21.77	1.13
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – Etanol)**

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	64.09	3.00	18.68	14.23
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1-Propanol)**

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	68.64	3.27	20.07	8.02
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Magnesio de Rieke – 1-Butanol)**

Temperatura: 20 °C.

Metóxido de Sodio: 0.0 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	65.12	3.17	19.02	12.69
Teórica	71.53	2.98	20.86	4.63
Estándar	66.01	3.25	19.13	11.61

*** Sistema: (Cobre de Rieke – Metanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	65.94	2.00	20.82	11.24
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

*** Sistema: (Cobre de Rieke – Etanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.21	2.15	22.42	9.22
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

*** Sistema: (Cobre de Rieke – 1-Propanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.48	2.08	21.1	10.34
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

*** Sistema: (Cobre de Rieke – 1-Butanol)**

Temperatura: 50 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	65.19	2.143	22.35	10.32
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

Sistema: (Cobre de Rieke – Etanol)

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	66.48	2.28	20.73	10.51
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

Sistema: (Cobre de Rieke –1-Propanol)

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	65.51	2.25	21.36	10.88
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

Sistema: (Cobre de Rieke –1-Butanol)

Temperatura: 35 °C.

Metóxido de Sodio: 0.5 mL

Ftalocianina	% C	% H	% N	% Metal
Muestra	62.56	2.16	20.54	14.74
Teórica	66.66	2.78	19.44	11.12
Estándar	66.31	2.51	19.5	11.68

7.9 Resultados del estudio por espectroscopia de Infrarrojo.

En esta sección se muestran los resultados del análisis de los espectros infrarrojos de las ftalocianinas de cobre, magnesio y zinc, obtenidos del equipo de espectroscopia infrarroja. El principal objetivo es demostrar cualitativamente los enlaces moleculares presentes en las ftalocianinas.

Las ftalocianinas presentan los siguientes enlaces mostrados en la tabla 13, estos absorben en los siguientes valores de número de honda.

Tabla 13. Resumen de las frecuencias y enlaces en el espectro infrarrojo de las moléculas de ftalocianinas.

	ENLACE	INTERVALO DE FRECUENCIAS cm^{-1}	INTENSIDAD
1	-C-H- (ANILLOS AROMÁTICOS)	3010-3100	MEDIA
1	-C-H- (ANILLOS AROMÁTICOS)	690-900	FUERTE
2	-C-C-	1200	FUERTE
3	-C-N-	1180-1360	FUERTE
4	-C=C- (ANILLOS AROMÁTICOS)	1500 -1600	VARIABLE
5	-C=N-	1690-1480	FUERTE
6	-N-H-	3300 - 3500	MEDIA

Ftalocianina de Cobre (Estándar):

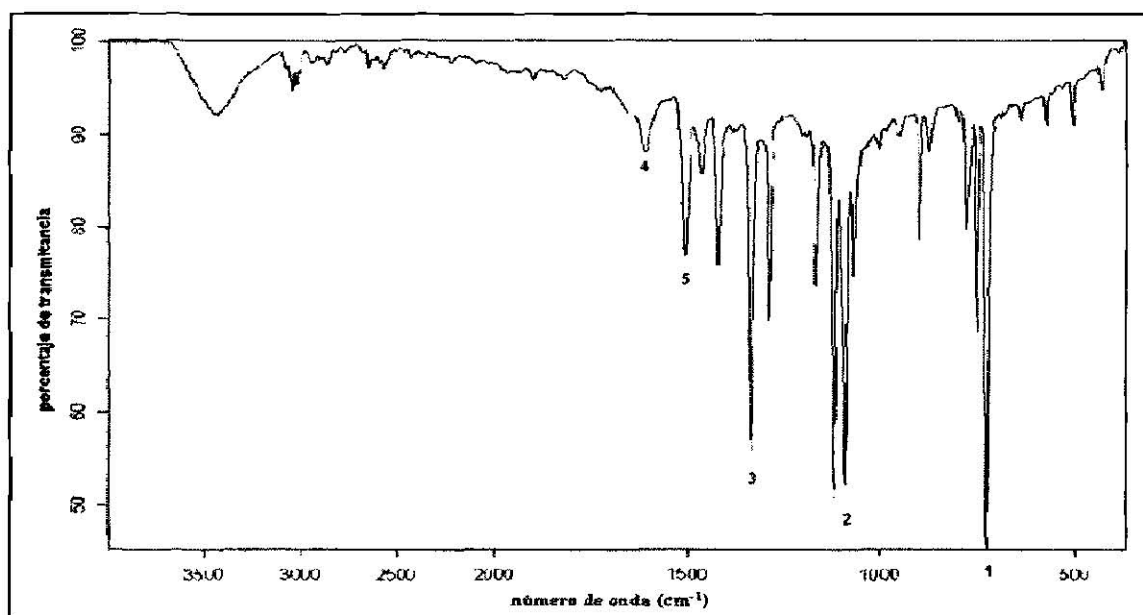


Figura 30. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de cobre (estándar) en el rango de 4000 – 500 cm⁻¹.

Ftalocianina de Magnesio (estándar):

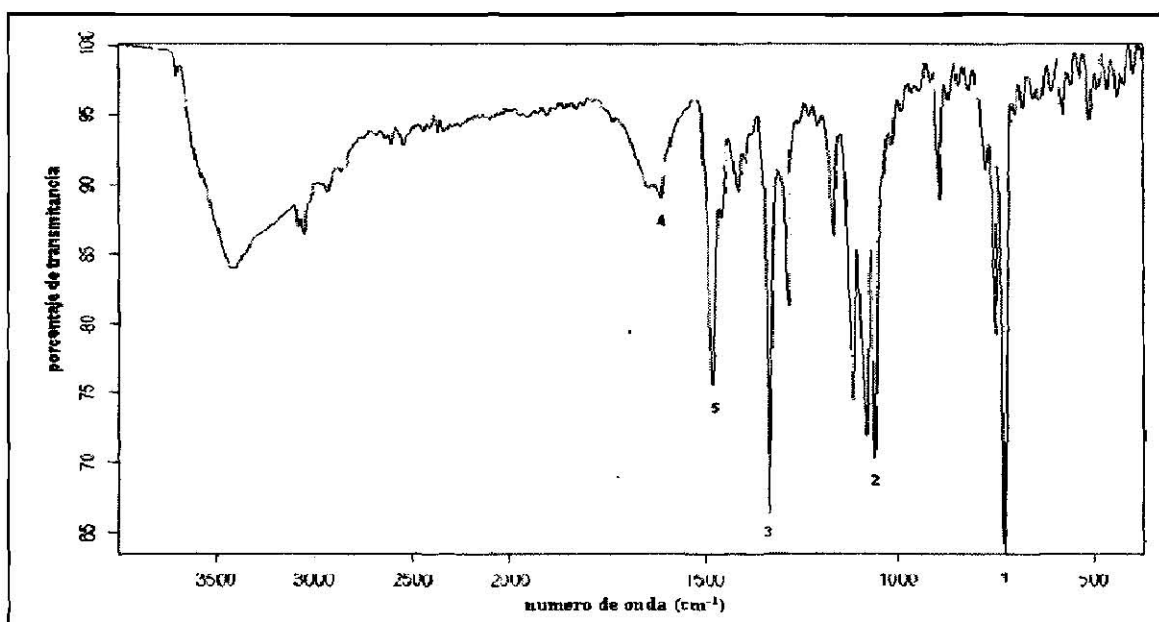


Figura 31. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de magnesio (estándar) en el rango de 4000 – 500 cm⁻¹.

Ftalocianina de Zinc (Estándar)

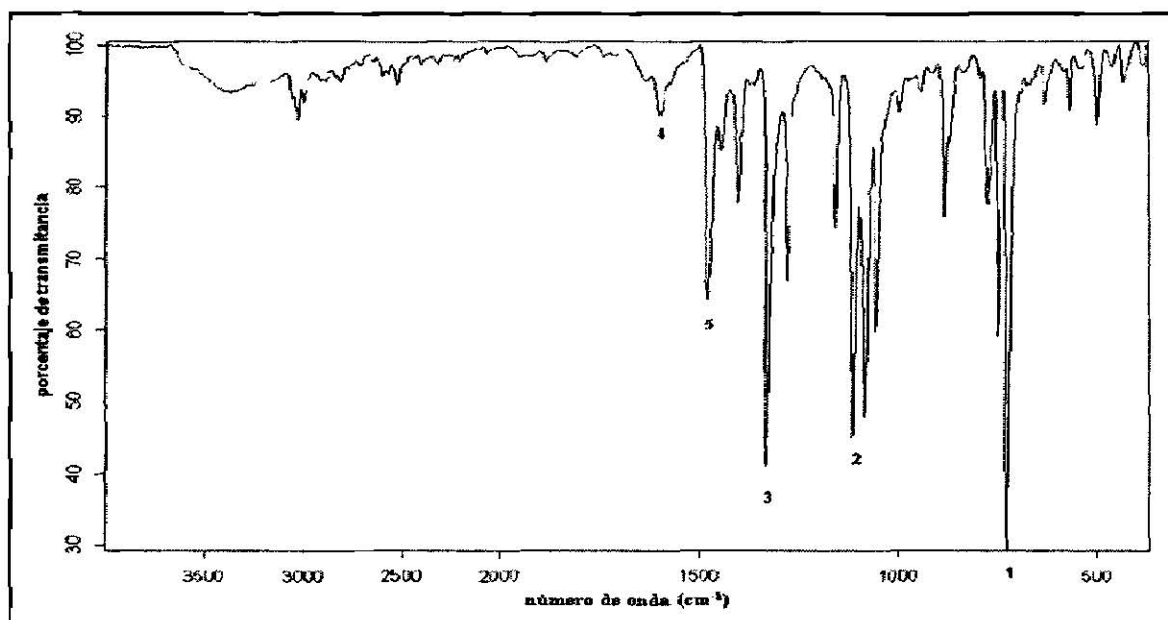


Figura 32. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de zinc (estándar) en el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

En los espectros infrarrojos de la ftalocianina metálicas anteriores (estándares) hay cinco bandas principales de absorción. La banda intensa entre 700 y 650 cm^{-1} es originada por la vibraciones de tensión de C-H que representa al enlace en un anillo aromático, la banda en 1200 cm^{-1} es ocasionada por una vibración de el enlace C-C, las absorciones entre 1360 y 1340 cm^{-1} son ocasionadas por la vibración de los enlaces C-N, en las absorciones entre 1600 y 1500 cm^{-1} muestran los enlaces de C=C que representa al enlace en un anillo aromático y por ultimo la vibración del enlace C=N que se encuentra en las absorciones entre 1500 y 1480 cm^{-1} .

Una característica adicional al que se debe notar en el espectro son las absorciones entre 3010-3100 cm^{-1} que también son originadas por la vibraciones de tensión de C-H que representa al enlace en un anillo aromático.

A continuación se presenta los espectros de las ftalocianinas de cobre, magnesio y zinc elaboradas en esta investigación:

SISTEMA (Cobre de Rieke – 1-butanol)

Temperatura: 50 AC

Metóxido de sodio: 0.5 ml

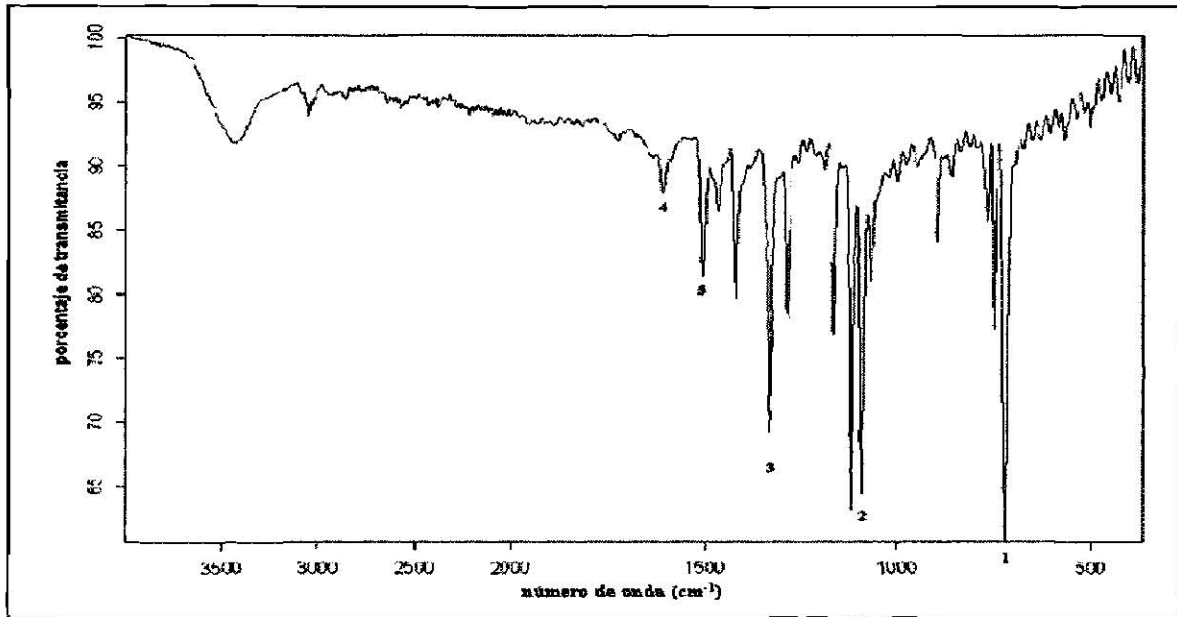


Figura 33. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de cobre en el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

Ftalocianina de Cobre.

SISTEMA (Cobre de Rieke – 1- butanol)

Temperatura: 35 AC

Metóxido de sodio: 0.5 ml

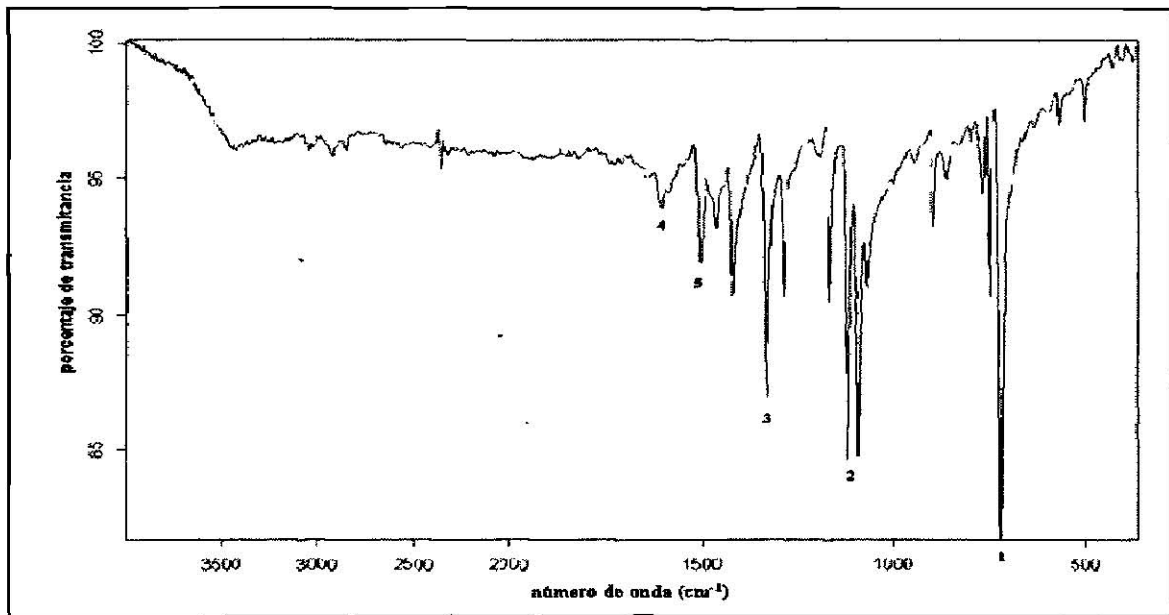


Figura 34. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de cobre en el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

SISTEMA Magnesio-metanol - 3
Temperatura: 50 AC

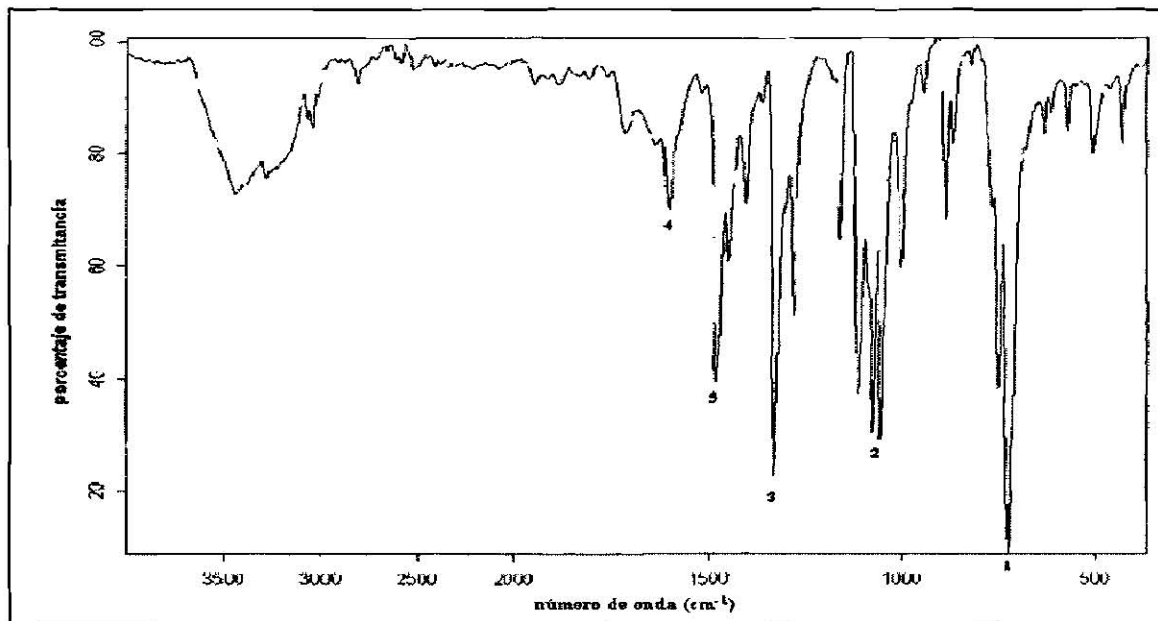


Figura 35. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de magnesio
En el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

SISTEMA (Magnesio de Rieke – 1-Butanol)
Temperatura: 50 AC
Metóxido de sodio: 0.5 ml

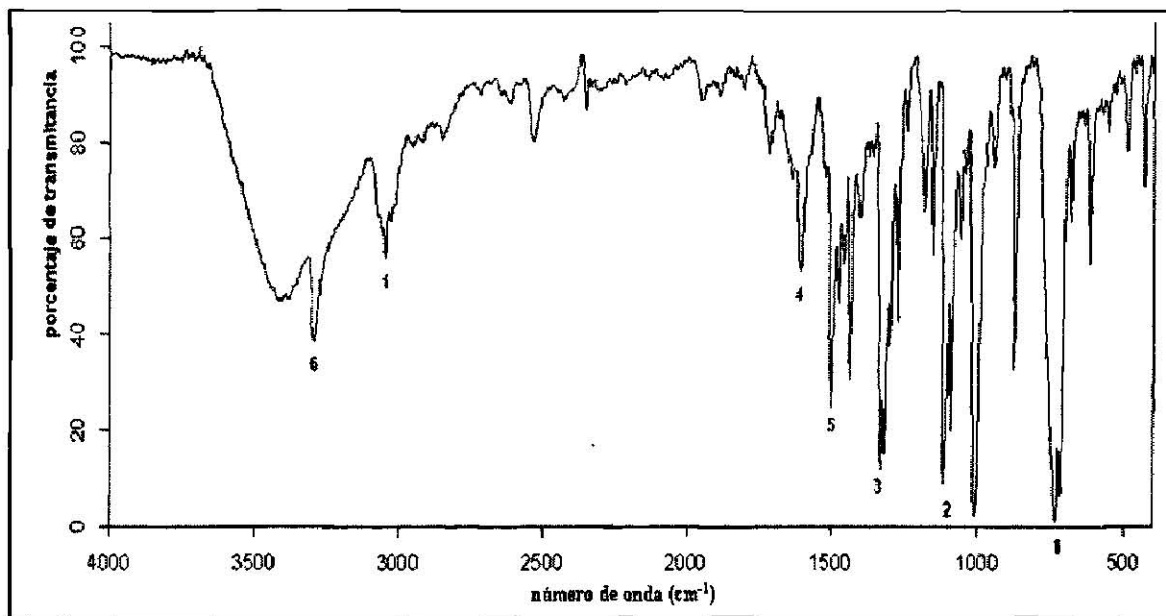


Figura 36. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de magnesio
En el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

Ftalocianina de Zinc.

SISTEMA: Zinc (polvo) - 1-butanol

Temperatura: 50 AC

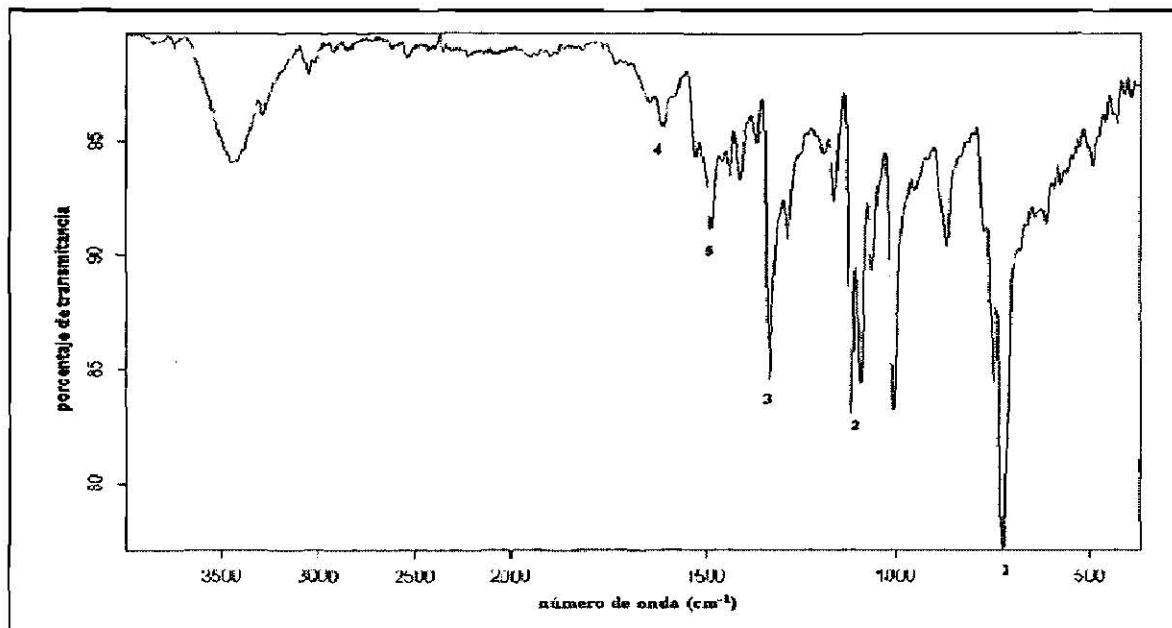


Figura 37. Espectro infrarrojo de una ftalocianina de zinc en el rango de 4000 – 500 cm^{-1} .

En los espectros infrarrojos de la ftalocianina metálicas anteriores hay cinco bandas principales de absorción. La banda intensa entre 700 y 650 cm^{-1} es originada por la vibraciones de tensión de C-H que representa al enlace en un anillo aromático, la banda en 1200 cm^{-1} es ocasionada por una vibración de el enlace C-C, las absorciones entre 1360 y 1340 cm^{-1} son ocasionadas por la vibración de los enlaces C-N, en las absorciones entre 1600 y 1500 cm^{-1} muestran los enlaces de CDC que representa al enlace en un anillo aromático y por ultimo la vibración del enlace CAN que se encuentra en las absorciones entre 1500 y 1480 cm^{-1} .

Una característica adicional al que se debe notar en el espectro son las absorciones entre 3010-3100 cm^{-1} que también es originada por la vibraciones de tensión de C-H que representa al enlace en un anillo aromático.

9.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En esta tesis se realizó el estudio de la obtención de ftalocianinas metálicas de cobre, magnesio y zinc utilizando metales activados de Rieke y metales no activados, para tal fin se evaluaron estos dos sistemas para comparar los rendimientos entre si, y alcanzar los objetivos propuestos para este trabajo de investigación.

En la producción de ftalocianinas metálicas mediante el uso de metales no- activados a una relación molar de 4:1 (M:Pn) en alcoholes de alto peso molecular, solamente 9 de los 12 sistemas manejados propiciaron la formación del producto.

SISTEMAS		
Cobre – 1- Pentanol	Cobre – 1- Octanol	Magnesio - 1- Heptanol
Cobre – 1- Hexanol	Magnesio - 1- Pentanol	Magnesio - 1- Octanol
Cobre – 1- Heptanol	Magnesio - 1- Hexanol	Zinc (granalla) - 1-Pentanol

Mientras que 11 de los 20 sistemas a una relación molar de 1:4 (M:Pn) formaron producto en los siguientes sistemas.

SISTEMAS		
Cobre – 1- Pentanol	Zinc (granalla) - 1-Hexanol	Zinc (polvo) - 1- Hexanol
Cobre – 1- Hexanol	Zinc (polvo) - 1-Propanol	Zinc (polvo) - 1- Etanol
Cobre – 1- Octanol	Zinc (polvo) - 1-Butanol	Zinc (polvo) - 1- Octanol
Magnesio - 1- Pentanol	Zinc (polvo) - 1- Pentanol	

Logrando como principal objetivo producir ftalocianinas metálicas de cobre, magnesio y zinc, elaboradas a bajas temperaturas reduciendo el peligro a la salud y a la contaminación ambiental.

Conforme a la literatura consultada, y tomando como base el trabajo realizado por Garza Rodríguez^[8], debido a que se realizó la misma técnica de elaboración de ftalocianinas metálicas descrita en este trabajo, se presenta la siguiente comparación.

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de cobre a una relación molar 4:1 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Cobre - Metanol	12	1.00	1.00	1.00
Garza	Cobre - Etanol	12	24.00	1.00	0.00
Garza	Cobre - 1- Propanol	12	0.00	0.00	0.00
Garza	Cobre - 1- Butanol	12	1.00	1.00	1.00
Leija	Cobre - 1- Pentanol	12	16.36	13.61	12.07
Leija	Cobre - 1- Hexanol	12	19.47	15.50	14.43
Leija	Cobre - 1- Heptanol	12	0.00	0.00	14.53
Leija	Cobre - 1- Octanol	12	27.61	0.00	12.44

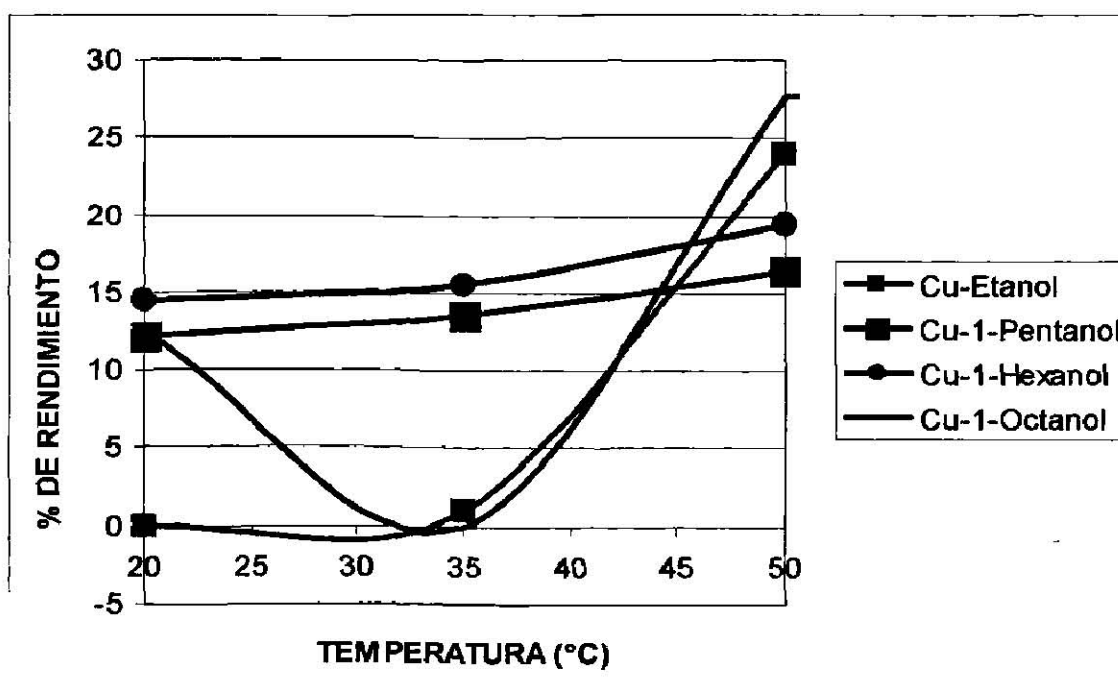


Figura 38. Grafico de % Rendimiento vs temperatura (°C) en los sistemas obtenidos de las ftalocianinas de cobre a una relación molar 4:1 (M:Pn).

En este trabajo se logró aumentar el rendimiento de las ftalocianinas de cobre a una relación 4:1 (M:Pn) utilizando como solventes 1-Pentanol, 1-Hexanol (y 1-Octanol, destacando las pruebas elaboradas a 50 °C, con respecto a los rendimientos obtenidos por Garza Rodríguez. ⁽⁸⁾

no le corresponde!

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de cobre a una relación molar 1:4 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Cobre - Metanol	12	1.00	1.00	1.00
Garza	Cobre - Etanol	12	0.00	0.00	0.00
Garza	Cobre - 1- Propanol	12	3.20	0.00	1.00
Garza	Cobre - 1- Butanol	12	7.00	2.00	1.00
Leija	Cobre - 1- Pentanol	12	10.26	1.22	0.00
Leija	Cobre - 1- Hexanol	12	10.86	10.76	0.00
Leija	Cobre - 1- Heptanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Cobre - 1- Octanol	12	5.10	0.00	0.00

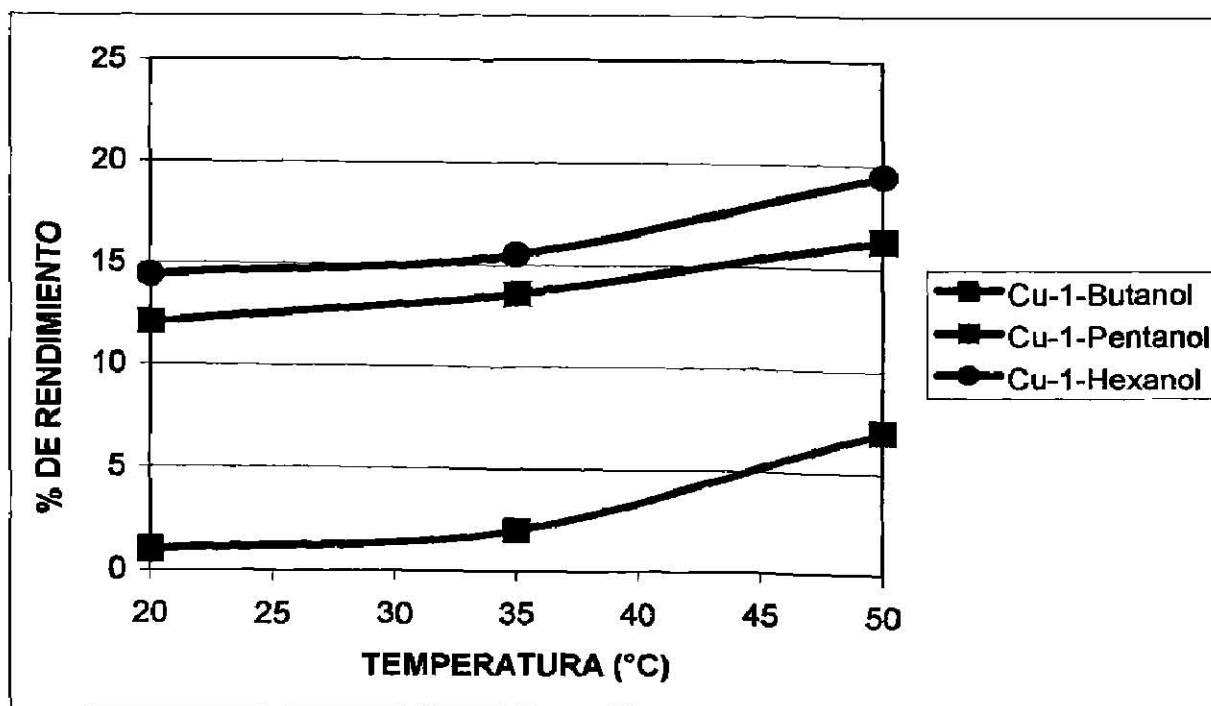


Figura 39. Grafico de % Rendimiento vs temperatura (°C) en los sistemas obtenidos de las ftalocianinas de cobre a una relación molar 1:4 (M:Pn).

En este trabajo también se logró aumentar el rendimiento de las ftalocianinas de cobre a una relación molar 1:4 (M:Pn) utilizando como solventes 1-Pentanol, 1-Hexanol con respecto a los rendimientos obtenidos por Garza Rodríguez.⁽¹⁸⁾

Ordo Referencia e invocada?

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de magnesio a una relación molar 4:1 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Magnesio – Metanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Magnesio – Etanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Magnesio - 1- Propanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Magnesio - 1- Butanol	12	0.0	0.0	0.0
Leija	Magnesio - 1- Pentanol	12	60.73	0.00	3.02
Leija	Magnesio - 1- Hexanol	12	81.01	6.33	3.32
Leija	Magnesio - 1- Heptanol	12	0.00	0.00	4.38
Leija	Magnesio - 1- Octanol	12	51.63	4.09	3.34

Se logro aumentar el rendimiento de las ftalocianinas de magnesio a una relación 4:1 (M:Pn) utilizando como solventes 1-Pentanol, 1-Hexanol y 1-Octanol con respecto a los rendimientos obtenidos por Garza Rodríguez^[81]. Estos sistemas permitieron estudiar satisfactoriamente el efecto que tiene la temperatura y la composición sobre estos solventes.

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de magnesio a una relación molar 1:4 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Magnesio – Metanol	12	44.62	36.0	18.0
Garza	Magnesio – Etanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Magnesio - 1- Propanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Magnesio - 1- Butanol	12	0.0	0.0	0.0
Leija	Magnesio - 1- Pentanol	12	14.12	0.00	0.00
Leija	Magnesio - 1- Hexanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Magnesio - 1- Heptanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Magnesio - 1- Octanol	12	0.00	0.00	0.00

Los resultados muestran que el único sistema donde se puede obtener mejores rendimientos de ftalocianinas de magnesio es el sistema magnesio-metanol elaborado por Garza Rodríguez^[81] a una relación 1:4 (M:Pn).

El trabajo experimental realizado en este proyecto permitió determinar las siguientes condiciones óptimas para mejorar el rendimiento del proceso:

- Altos rendimientos obtenidos en cualquiera de las temperaturas empleadas sobre todo a 50 °C.
- Se logró incrementar el rendimiento de producción agregando 10 mL de solvente ahorrando la mitad de la cantidad estándar y adiciones de solamente 0.5 mL del metóxido de sodio.
- Se logró aumentar el rendimiento utilizando una relación molar de 1:2 (Metal:ftalonitrilo)
- Se logró encontrar el tiempo óptimo de 7 hr en agitación en el ultrasonido

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de zinc a una relación molar 4:1 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Zinc (granalla) – Metanol	12	44.62	36.0	18.0
Garza	Zinc (granalla) – Etanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Zinc (granalla) - 1-Propanol	12	0.0	0.0	0.0
Garza	Zinc (granalla) - 1-Butanol	12	0.0	0.0	0.0
Leija	Zinc (granalla) - 1-Pentanol	12	14.12	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Hexanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Heptanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Octanol	12	0.00	0.00	0.00

Los resultados muestran que el único sistema donde se puede obtener producto de ftalocianinas de zinc es el sistema zinc-metanol elaborado por Garza Rodríguez^[8] a una relación 4:1 (M:Pn).

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de zinc a una relación molar 1:4 (M:Pn).

AUTOR	Sistema	Tiempo de Reacción (hr)	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Garza	Zinc (granalla) – Metanol	12	<1	<1	0
Garza	Zinc (granalla) – Etanol	12	0.00	0.00	0.00
Garza	Zinc (granalla) - 1-Propanol	12	0.00	0.00	0.00
Garza	Zinc (granalla) - 1-Butanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Pentanol	12	0.45	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Hexanol	12	5.58	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Heptanol	12	0.00	0.00	0.00
Leija	Zinc (granalla) - 1-Octanol	12	0.00	0.00	0.00

Los resultados muestran que bajo estas condiciones de reacción no se obtiene producto en ninguno de los sistemas anteriores por lo tanto se deben de buscar otros factores que permitan mejorar el rendimiento de ftalocianinas de zinc.

Rendimientos obtenidos de ftalocianinas de zinc a una relación molar 1:4 (M:Pn).

Sistema	% Rendimiento a 50 °C	% Rendimiento a 35 °C	% Rendimiento a 20 °C
Zinc (polvo) - metanol	0.00	0.00	0.00
Zinc (polvo) - etanol	0.00	0.00	0.00
Zinc (polvo) - 1-propanol	44.98	14.90	16.13
Zinc (polvo) - 1-butanol	42.74	8.83	16.02
Zinc (polvo) - 1- Pentanol	25.74	14.78	9.35
Zinc (polvo) - 1- Hexanol	38.89	8.31	13.98
Zinc (polvo) - 1- Heptanol	30.61	6.77	13.26
Zinc (polvo) - 1- Octanol	22.13	10.62	11.60

Se logró, en esta investigación, aumentar el rendimiento de ftalocianinas de zinc a una relación de 1:4 (M:Pn), utilizando zinc en forma de polvo, a diferencia de los sistemas anteriores, en donde se utilizó zinc en forma de granalla.

Los metales de Rieke sintetizados exhibieron un bajo tamaño de partícula, fácilmente detectable debido a la lenta sedimentación (horas) en los recipientes donde fueron preparados, propiedad que les confirió una alta reactividad, misma que propició la elaboración de ftalocianinas de magnesio y cobre.

En la producción de ftalocianinas metálicas mediante el uso de metales activados de Rieke, en alcoholes de bajo peso molecular, solamente 12 de los 16 sistemas manejados propiciaron la formación del producto.

SISTEMAS		
Mg de Rieke - metanol (con metóxido de sodio)	Mg de Rieke - 1-Propanol (con metóxido de sodio)	Cu de Rieke - metanol (con metóxido de sodio)
Mg de Rieke - metanol (sin metóxido de sodio)	Mg de Rieke - 1-Propanol (sin metóxido de sodio)	Mg de Rieke - etanol (con metóxido de sodio)
Mg de Rieke - etanol (con metóxido de sodio)	Mg de Rieke - 1 - butanol (con metóxido de sodio)	Cu de Rieke - 1-Propanol (con metóxido de sodio)
Mg de Rieke - etanol (sin metóxido de sodio)	Mg de Rieke - 1 - butanol (sin metóxido de sodio)	Cu de Rieke - 1 -butanol (con metóxido de sodio)

Comparación entre rendimientos obtenidos mediante metales activados y no-activados.

Producción de ftalocianinas de cobre.

Sistema	Peso Teórico	Temperatura °C	Tiempo de reacción (hr)	Peso Real (g)	% Rendimiento
Cu-Metanol 4:1 (M:Pn)	0.4249	50	12	0.1360	32.0
Cu -1- Octanol 4:1 (M:Pn)	0.4451	50	12	0.1229	27.61
Cu-1-Butanol 1:4 (M:Pn)	2.2665	50	12	0.1587	7.0
Cu -1- Hexanol 1:4 (M:Pn)	2.3387	50	12	0.4551	19.46
Cu de Rieke - Etanol (Cu*-6)	1.2273	50	12	0.3387	27.6
Cu de Rieke - 1-butanol (Cu*-8)	1.1504	50	12	0.5062	44.0

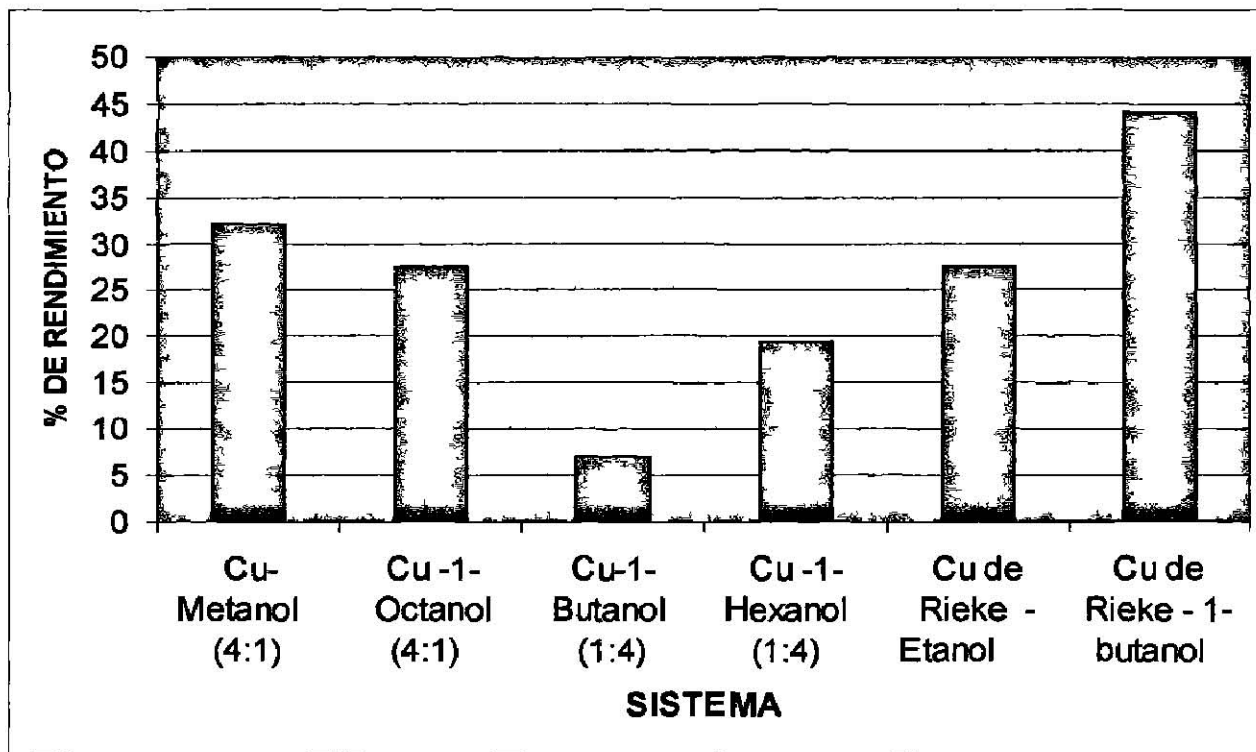


Figura 39. % Rendimiento en los sistemas obtenidos de las ftalocianinas de cobre utilizando metales activados y no-activados.

Claramente se observa que los sistemas donde se empleó el cobre de *Rieke* demostraron obtener mejores rendimientos, siendo una opción viable para la producción de ftalocianinas de cobre debido a la gran reactividad del metal activado.

Producción de ftalocianinas de Magnesio.

Sistema	Peso Teórico	Temperatura °C	Tiempo de reacción (hr)	Peso Real (gr)	% Rendimiento
Mg - 1- Pentanol 1:4 (M:Pn)	5.5402	50	12	0.7821	14.11
Mg-Metanol-1 1:4 (M:Pn)	5.5236	50	12	2.771	50.17
Mg-Metanol-9 2:4 (M:Pn)	5.5195	50	12	3.5234	63.84
Mg-Metanol-20 1:4 (M:Pn)	5.5199	50	7	2.6535	48.07
Mg de Rieke - 1-propanol (Mg*-3)	2.1509	50	12	1.3121	61.00
Mg de Rieke - 1-propanol (Mg*-7)	2.1604	50	12	1.2314	57.00
Mg de Rieke - 1-butanol (Mg*-8)	2.1137	50	12	1.7966	85.00

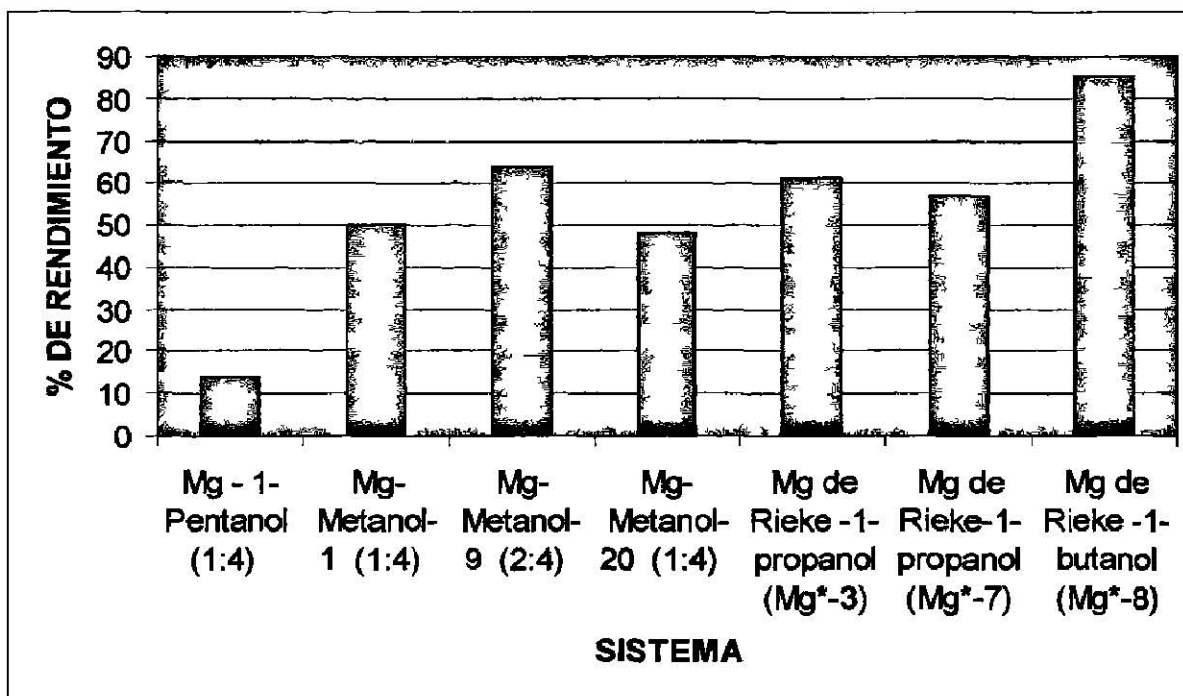


Figura 40. % Rendimiento en los sistemas obtenidos de las ftalocianinas de magnesio utilizando metales activados y no activados.

En base a los resultados anteriores se logra demostrar la reactividad del Magnesio de Rieke es superior al magnesio elemental. Ya que arrojó los mejores resultados, siendo el único metal que reacciona en todo el rango de temperaturas manejadas y solventes propuestos, con o sin metilato de sodio como activador.

Ventajas de los sistemas elaborados con los metales activados de Rieke con respecto a los sistemas donde se utilizó los metales en su forma elemental:

- Proporciona mayor rendimiento, obteniendo grandes resultados.
- Obtención de resultados en la mayoría de los solventes y temperaturas estudiadas.
- Optimización de materias primas, ahorrándonos gran cantidad de reactivos.

Las ftalocianinas metálicas se analizaron a través de métodos cuantitativos y cualitativos, a través del equipo de análisis orgánico elemental y espectroscopia infrarroja. Los resultados obtenidos resultaron ser prácticamente iguales a los valores reportados a la bibliografía y muestras estándar.

RECOMENDACIONES:

7 Si bien los ^{cumplir} objetivos y metas que se plantearon al inicio de este trabajo se lograron ~~satisfacer~~, los resultados obtenidos han generado una serie de cuestiones cuyo análisis habría que considerar por lo tanto:

Se recomienda hacer un análisis a los mejores resultados obtenidos, semejante al estudio del sistema "magnesio-metanol", donde se estudio la cantidad empleada de solvente, metal y metóxido de sodio, esto con el fin de optimizar materias primas y sobre todo elaborar un estudio de el tiempo de reacción empleado. ^{o vale!}

También se recomienda, y es necesario continuar con la investigación de la preparación de los metales activados de Rieke, así como sus propiedades físicas y químicas, buscando nuevos procesos de preparación y sobre todo diseñar un reactor con las condiciones y características necesarias para producir metales activados, buscando obtener el máximo producto posible.

Por ultimo se recomienda el perfeccionamiento de la técnica de agitación por ultrasonido y la de purificación de muestras para la preparación de ftalocianinas metálicas, y sobre todo la elaboración de otros metales de Rieke, como por ejemplo, In*, Cd*, Tl*, Ca*, Sr*, Ba*, Fe*, etc. Para preparar sus respectivas ftalocianinas con el objetivo de realizar nuevos estudios de rendimientos, velocidades de formación, influencia a la temperatura, etc.

10. REFERENCIAS

1. Garnovskii, A.D., B. I. Kharisov. *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*, 2003 by Marcel Dekker. Pag 23
2. Kharisov, B.I. Las ftalocianinas y la industria de los pigmentos, *Ingenierías*, Julio-septiembre, 2003, vol VI, No. 20
3. Smith, F.M., J.D. Easton. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 49, 614 (1966).
4. Borsenger, P.M., D.S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging System*. Marcel Dekker, Inc. New York, (1993)
5. Gregory, P. , *High-Technology Applications of Organic Colorants*, p 759. Plenum Press, New York (1991)
6. Emmelius, M. , G. Pawlowski y H. Vollman. *Chem., Int. Ed. Engl.*28,1445 (1989)
7. Lever, A.B.P. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(6-7), 448-449 (1999)
8. Calvin, M, E.G. Cockbain, M. Polanyi, *Trans. Far. Soc.*32, 1436 (1936)
- 9- *Phthalocyanines: properties and applications*, Leznoff C.C., Lever, A.B.P., Eds.; VCH, Publ. Inc. New York. Vol. 1,1990; Vol 2, 1992, Vol 3 1993; Vol. 4, 1996.
10. Schouten, P.G., J.F. Van der Pol, J.W. Zwikker, W. Drenth, S.J. Piquen. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991, 195, 291-305
11. Rosanthal, I., *Photochem. Photobiol.*, 1991, 53, 859.
12. Thomas, A.L., *Phthalocyanines. Research and Application*; CRC Press. Boca Ratón. 1990.
13. Kharisov B. I., L. Á. Garza-Rodríguez, L. M. Blanco. *Técnicas para la preparación de ftalocianinas*, *Ingenierías*, Enero-marzo, 2004, vol VII, No. 22
14. Kharisov, B. I.; Blanco, L. M.; Torres-Martínez, L. M.; García-Luna, A. *Ind. & Engin. Chem. Res.* 38(8), 2880-2887 (1999).
15. Griffiths, L., B. P. Straughan, D. J. Gardiner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (6), 1193 (1983).
16. Distler, H., W. Habermann, M. Kranz, R. Widder, *Ger. Offen. Patent* (1980), 17 pp. CODEN:GWXXBX DE 2849065 19800522

17. Kharisov, B. I., L. M. Blanco, A. García-Luna, Rev. Soc. Quím. Méx. 43(2), 50-53 (1999).
18. Leznoff, C. C., A. M. D'Ascanio, Yildiz, S. Zeki. J. Porphyrins and Phthalocyanines. 4(1), 103-111(2000).
19. Khanukaev, B. B., N. S.Khanukaeva, Zhurn. Fiz. Khim. 72(9), 1607-1611 (1998).
20. Exsted, B. J., M. W.Urban, Adv. Chem. Series.236 (Structure-Property Relations in Polymers), 791-809 (1993).
21. Burns, T.P., R.D. Rieke, Highly Reactive Magnesium and its Application to Organic Synthesis, J. Org. Chem., 52,3674-3680 (1987).
22. Tomoda, H., E. Hibiya, T. Nakamura, S. Saito, Chem. Lett. (9), 1003-1006 (1976).
23. Uosaki, K., J. Ueda, Chem. Funct. Dyes, Proc.Int. Symp., 2nd (1993), Meeting date 1992, 270-275. Mita Press, Japan.
24. Nyokong, T., Z. Gasyna, M.J. Stillman, Inorg. Chem. 26(4), 548-553 (1987).
25. Horiguchi, S., Y. Abe , T. Hosada. Jpn. Tokio Koho, 4pp (1970).
26. Leznoff, C.C., A.M. D'Ascanio , J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 103 – 111 (2000).
27. Kharissov, B.I., L.A. Garza Rodríguez, M.A. Méndez Rojas, L.M. Blanco, U. Ortiz Méndez. Trabajo presentado Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA. Diciembre (2002).
28. Kharisov B. I., J.L. Almaraz Garza, J.R. Almaguer Rodríguez, U.Ortiz Méndez y M.A. Méndez Rojas.Submitted to J. Porph. Phthaloc. (2004).
29. Garza, Rodríguez, L.A., Síntesis de ftalocianinas metálicas a temperaturas entre 293, 323 K mediante usos de metales no activados y metales de Rieke. 2005. Quées?
30. McKeown, N. B., Phthalocyanine Materials : Synthesis, Structure and Function , 1998, 1.0, pag 1-3
31. Phillips, M.L., Sumners, A. L. Thomas, Phthalocyanine Research and Applications, 1990, 1.0, pag 1,5
32. Bernstein, J., Polymorphism in Molecular Crystals, 2002, 1.0, pag 265
33. Krueger, P.C., M. E. Kennedy. J. Org. Chem. 28, 3379 (1963)
34. Ledson, D.L., M. V. Twigg. Chem. Ind. 3, 129 (1975)

35. Ledson, D.L., M. V. Twigg. *Inorg. Chim. Acta.* 13, No. 1, 43 (1975)
36. Dent, C.E., R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1027 (1934)
37. Hauser, P., M. Herrmann, B. Honigmann, *Farbe & Lack* 76, 545 (1970), 1097 (1971)
38. Rieke, R.D., *Critical Reviews in Surface Chemistry*, 1, 131-166, (1991).
39. Kharissov, B.I., L.A. Garza-Rodríguez y U. Ortiz-Méndez. *Metales Activados de Rieke*. *Ingenierías*, enero-marzo, 2005, vol III, N0. 26
40. Rieke, R.D. *Top. Curr. Chem.*, 59, 1-31 (1975)
41. Rieke, R.D. *Acc. Chem. Res.*, 10, 301-306 (1977).
42. Cintas, P. *Activated Metals in Organic Synthesis*. CRC PRESS, 1993, 45 - 70
43. Mason, T.J. y J.P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and uses of ultrasound in Chemistry*. Ellis Horwood Limited. John Wiley & Sons. 1998, 251 pp.
44. Kharisov, B.I., U. Ortiz Méndez. *Uso del ultrasonido en procesos químicos*, *Ingenierías*, septiembre-diciembre, 1992, vol II, N0. 5
45. Weinheim, V.C. *Ultrasound: its chemical, physical and biological Effects*, (Edit Suslick, K. S.). (1998)
46. Mason, T.J. *Advances in Sonochemistry*. JAI Press LTD. London. Vol.1, (1990)
47. Luche, J. L. Y P. Cintas, *Ultrasound Induced Activation of Metals: Principles and Applications in organic Synthesis*. In: *Act. Met.* (Edit. Fuerstner A.). VCH: Weinheim, Germany. 133-190, (1996)
48. Wade L.G., *Química Orgánica*, Person Education, segunda edición, 1993, pag 479-509.
49. Nemykin, V.N., Kobayashi, N.; Mytsyk, V.M.; Volkov, S.V. The solid, room-temperature synthesis of metal-free and metallophthalocyanines, particularly of 2,3,10,16,17,23,24-octacyanophthalocyanines. // *Chem. Lett.* 2000. P.546-547.

