



**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Química**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE FTALOCIANINAS  
DE RUTENIO Y TUNGSTENO**

**T E S I S**

**Que para obtener el grado de  
MAESTRO EN QUIMICA  
(Química Inorgánica)**

**p r e s e n t a**

**Quím. JUAN PADILLA NORIEGA**

**MIEMBROS DEL JURADO:**

**Dr. Antonio Campero  
Dr. Pablo Rivera**

**Dra. Norah Barba  
Dr. Federico Delgado**

**México, D. F.**

**1984**

Esta Tesis se desarrolló en el Area de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Marta I. Litter y co-dirección de los Drs. Antonio Campero Celis y Federico H. Delgado-Peña.

Esta tesis se escribió con el sistema de procesador de palabras Word Star, en una microcomputadora Apple II acoplada a una máquina electrónica Olympia ES 100.

Abril de 1984

## CONTENIDO

	Página
Contenido .....	i
Lista de Abreviaturas .....	iii
Resumen .....	1
Introducción .....	2
1. ANTECEDENTES .....	4
1.1. Generalidades .....	4
1.2. La Estructura de la Ftalocianina .....	8
1.2.1. Formas polimórficas .....	10
1.3. Métodos de Preparación .....	13
1.4. Síntesis de Ftalocianinas de Rutenio .....	14
1.5. Síntesis de Ftalocianinas de Tungsteno .....	16
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	17
2.1. Generalidades .....	17
2.2. Instrumentación .....	18
2.3. Síntesis .....	19
2.3.1. $(ClPc)Ru(OH)_2$ .....	19
2.3.2. $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$ .....	20
2.3.3. $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ .....	20
2.3.4. $(ClPc)Ru(An)$ .....	21
2.3.5. $[(ClPc)Ru(3-pic.)_2] \cdot 2(3-pic.)$ .....	22
2.3.6. $[(SO_3Na)_4(C_{32}H_{12}N_8)Ru(OH)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ .....	23

	Página
2.3.7. (ClPc)WO <sub>2</sub> .....	25
2.3.8. (ClPc)W .....	25
2.3.9. Aducto con 3-picolina .....	26
2.3.10. [(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub> (C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> )W(O)(OH)] · xH <sub>2</sub> O .....	27
3. RESULTADOS Y DISCUSION .....	29
3.1. Las Ftalocianinas de Rutenio .....	29
3.1.1. (ClPc)Ru(OH) <sub>2</sub> .....	35
3.1.2. [(ClPc)Ru(An) <sub>2</sub> ] · 7An .....	47
3.1.3. [(ClPc)Ru(An) <sub>2</sub> ] · 3An .....	51
3.1.4. (ClPc)Ru(An) .....	55
3.1.5. [(ClPc)Ru(3-pic.) <sub>2</sub> ] · 2(3-pic.) .....	56
3.2. Las Ftalocianinas de Tungsteno .....	63
3.2.1. (ClPc)WO <sub>2</sub> .....	63
3.2.2. (ClPc)W .....	70
3.2.3. Aducto con 3-picolina .....	72
3.3. Las Ftalocianinas Sulfonadas .....	72
3.3.1. [(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub> (C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> )Ru(OH)(H <sub>2</sub> O)] · 4H <sub>2</sub> O .....	72
3.3.2. [(SO <sub>3</sub> Na) <sub>4</sub> (C <sub>32</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> )W(O)(OH)] · xH <sub>2</sub> O .....	78
4. CONCLUSIONES .....	83
LITERATURA CITADA .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS

(Pc) = (C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>) = Dianión ftalocianinato.

(ClPc) = (ClC<sub>32</sub>H<sub>15</sub>N<sub>8</sub>) = Dianión monocloroftalocianinato.

PTS = (SO<sub>3</sub>Na)<sub>4</sub>(C<sub>32</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>) = Dianión tetrasulfoftalocianinato.

An = Anilina.

3-pic. = 3-picolina = 3-metilpiridina = beta picolina.

4-pic. = 4-picolina = 4-metilpiridina = gamma picolina.

4-<sup>t</sup>Bupi = 4-terbutil piridina.

DMSO = Dimetilsulfóxido.

THF = Tetrahidrofurano.

DMF = Dimetilformamida.

Im = Imidazol.

MeIm = Metilimidazol.

PBu<sub>3</sub> = Tributilfosfina.

P(OBu)<sub>3</sub> = Trioxibutilfosfina.

P(Ph)<sub>3</sub> = Trifenilfosfina.

X = Halógeno.

IR = Infrarrojo.

RPE = Resonancia Parmagnética Electrónica.

UV-VIS = Ultravioleta-visible.

mf: muy fuerte, f: fuerte, m:mediana, d:débil, a:ancha, h:hombro.

## RESUMEN

Se sintetizaron nuevos compuestos con ftalocianina:  
 $(ClPc)Ru(OH)_2$  ,  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$ ,  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ ,  
 $(ClPc)Ru(An)$ ,  $[(ClPc)Ru(3-pic.)_2] \cdot 2(3-pic.)$ ,  $[(SO_3Na)_4(C_{32}H_{12}N_8)Ru$   
 $(OH)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ ,  $(ClPc)WO_2$  ,  $(ClPc)W$ , y  $[(SO_3Na)_4(C_{32}H_{12}N_8)W(O)(OH)]$   
 $\cdot xH_2O$ .

Se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía electrónica, susceptibilidad magnética y, en algunos casos, por análisis termogravimétrico y resonancia paramagnética electrónica.

Se hizo un estudio comparativo entre la química de coordinación de las ftalocianinas de rutenio y tungsteno, encontrándose diferencias notables.

## INTRODUCCION

Desde que se descubrió accidentalmente la primera ftalocianina metálica en 1927 (1), se ha venido desarrollando notablemente el estudio de esta clase de compuestos, como resultado de su estructura única y por su gran estabilidad térmica y química.

Su importancia ha aumentado recientemente debido a que son compuestos isoelectrónicos con las porfirinas, las cuales tienen un papel muy importante en los procesos biológicos, tales como el transporte y almacenamiento de oxígeno, la fijación de nitrógeno y la captación de energía solar por las plantas. Esta propiedad ha permitido que se utilicen como compuestos modelo para las porfirinas biológicamente importantes (2).

Cabe mencionar la aplicación potencial de las ftalocianinas en estudios electroquímicos, dado que algunas de ellas se pueden depositar en películas finas sobre un electrodo para actuar como electrodos semiconductores, y otras se han empleado como electrocatalizadores para la reducción del oxígeno molecular (3).

Se ha encontrado, asimismo, la utilidad de las ftalocianinas metálicas como catalizadores redox en una amplia variedad de reacciones químicas (4).

En la industria de tintes y pigmentos son altamente



apreciados debido a que son complejos metálicos intensamente coloridos (5).

También se han descrito en la literatura (6) ftalocianinas tetrasulfonadas cuya aplicabilidad es mayor que las no-sulfonadas, porque las primeras se disuelven fácilmente en agua, mientras que las segundas sólo lo son en ciertos solventes orgánicos de alto punto de ebullición.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de algunas ftalocianinas, tanto sulfonadas como no-sulfonadas, de rutenio y tungsteno, dado que en la literatura se encuentran pocos ejemplos de este tipo de complejos y su caracterización no ha sido completa.

Hasta ahora se han hecho estudios con porfirinas que contienen oxígeno, pero es poco lo que se conoce acerca de las ftalocianinas oxidadas. La interacción del dioxígeno molecular ( $O_2$ ) con especies macrocíclicas ha intrigado a científicos de todas las disciplinas desde que tales especies se reconocieron como los centros importantes en sistemas que transportan y almacenan oxígeno.

Se sintetizaron ftalocianinas de rutenio y tungsteno oxidadas, encontrándose que el oxígeno se une al tungsteno como superóxido.

## ANTECEDENTES

### 1.1 Generalidades

Las ftalocianinas, consideradas como una clase de compuestos orgánicos, son los únicos cromógenos nuevos descubiertos en el siglo XX (7). Se ha encontrado que poseen propiedades singulares como colorantes, debido a que reflejan la luz en la región azul-verde del espectro visible. Se han utilizado varios miles de colorantes de ftalocianinas unidas a diversos grupos: sulfonados, azo, leuco y de triazina; así como grupos que contienen azufre, cromo y sales ternarias y cuaternarias que se encuentran enlazados a los átomos de carbono periféricos de la molécula de ftalocianina.

Antes del advenimiento de los compuestos de ftalocianina, el azul de ultramar y el azul de hierro fueron los pigmentos azules más importantes. La ftalocianina de cobre, por ejemplo, tiene 40 veces mayor fuerza tintórea que el azul de ultramar y 4 veces mayor fuerza tintórea que el azul de hierro. Como resultado de estas propiedades de color sobresalientes, hoy en día se producen anualmente miles de toneladas de tintes y pigmentos de ftalocianinas, las cuales se produjeron comercialmente a partir de 1935.

Los compuestos de ftalocianina presentan en general una

estabilidad extraordinaria hacia la temperatura. Algunas ftalocianinas llegan a ser estables a temperaturas cercanas a los 500°C, temperatura a la cual rápidamente subliman. Esta propiedad física las hace particularmente importantes en la industria de los catalizadores donde se requieren compuestos estables a altas temperaturas. Generalmente estos compuestos no funden y se descomponen a temperaturas elevadas. La notable estabilidad de las ftalocianinas incluye la resistencia de algunas de ellas a la oxidación atmosférica a temperaturas de 100°C o más. Muchas subliman sin descomponerse a 400°C y  $10^{-6}$  mmHg.

Las ftalocianinas son generalmente insolubles en los disolventes comunes, pero se disuelven ligeramente en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición tales como la quinolina, clorobenceno y cloronaftaleno. Todos los complejos son intensamente coloridos, púrpura, azules o verdes con reflejo rojo.

Aunque las ftalocianinas más comunes son aquellas en las cuales el ion metálico central tiene un estado de oxidación de 2+, (PcM), donde (Pc) representa al ligante ftalocianinato y M al ion metálico central, se conocen también complejos en estados de oxidación que van desde 3+ hasta 6+. De acuerdo al estado de oxidación del metal existen átomos o grupos de átomos (X) unidos iónicamente conformando una estructura (PcM) $X_n$ , por otra parte, se pueden coordinar directamente al metal, (PcM)L $_n$ , donde L es

una base de Lewis; si  $n$  es mayor que 2, dos grupos están unidos axialmente, y el resto como agentes de solvatación. Algunas veces, cuando se usa un halogenuro metálico como materia prima para la síntesis de la ftalocianina, el halógeno se une covalentemente al anillo aromático, originándose estructuras del tipo  $(X_nPc)M$ , donde  $X$  representa a un halógeno.

Las ftalocianinas presentan estabilidad variable en soluciones de ácido sulfúrico concentrado, virtualmente todos los complejos son completamente solubles en este ácido. Algunos reprecipitan sin cambio después de diluir la disolución, como las ftalocianinas de cobre y níquel; mientras que otras se desmetalizan, como las ftalocianinas de los metales alcalinos y alcalino-térreos. El producto, la ftalocianina libre de metal, se descompone lentamente en ácido sulfúrico concentrado. La unidad de ftalocianina es moderadamente estable hacia la oxidación, pero puede degradarse a ftalimida o ácido ftálico por una oxidación con iones cérico o dicromato. El cambio involucra la donación de 2 electrones a la especie oxidante. Elvidge, (8), desarrolló un método para la determinación cuantitativa del estado de oxidación del ion metálico central mediante la oxidación con dicromato. Bajo ciertas circunstancias, se puede detectar un producto de oxidación de 1 electrón, que conserva el macrociclo intacto, siendo paramagnético y con un espectro de RPE típico de un radical libre (5).

Los compuestos de ftalocianina se han usado extensamente como catalizadores homogéneos y heterogéneos en una amplia variedad de reacciones químicas. Aunque no en forma exclusiva, funcionan como catalizadores redox, es decir, el complejo cambia su estado de oxidación durante el proceso catalítico. Además, se supone que al menos uno de los reaccionantes interactúa con el catalizador a través de una coordinación axial al metal o por un enlace periférico al ligante (Pc). En muchos casos la actividad catalítica de las ftalocianinas es totalmente dependiente del metal particular y del estado de oxidación total del complejo. En menor grado, la sustitución en el macrociclo también modula la reactividad del catalizador. Ligantes adicionales, como las bases de Lewis, también pueden aumentar o retardar la actividad del catalizador. Finalmente, el estado físico del catalizador, como un sólido o en solución homogénea, puede ser de alguna importancia. Por lo tanto se pueden combinar muchas variables para lograr la máxima actividad en una reacción dada.

Una característica adicional es su gran estabilidad térmica, lo cual permite llevar a cabo reacciones heterogéneas en fase gaseosa a alta temperatura, donde tanto los reaccionantes como los productos son volátiles. En general, los complejos más activos en la catálisis poseen una configuración electrónica del metal  $d^8$  y el ligante (Pc) está reducido con uno o más electrones en el nivel  $e_g(\pi^*)$  (5). La actividad generalmente es máxima para  $M(Pc)^{n-}$  cuando  $n = 4$  y disminuye conforme  $n$  decrece. Es obvio que

la variedad de la actividad catalítica notada para los derivados de  $M(Pc)$  esta relacionada con el hecho de que los catalizadores pueden actuar como aceptores o donadores de densidad electrónica y que las moléculas reaccionantes pueden interaccionar con al menos dos sitios del catalizador, es decir, con el metal coordinado axialmente y con el ligante (Pc) por el nitrógeno aza. El gran número de estados de oxidación fácilmente disponible para el catalizador también es un factor importante en la química catalítica de las ftalocianinas metálicas.

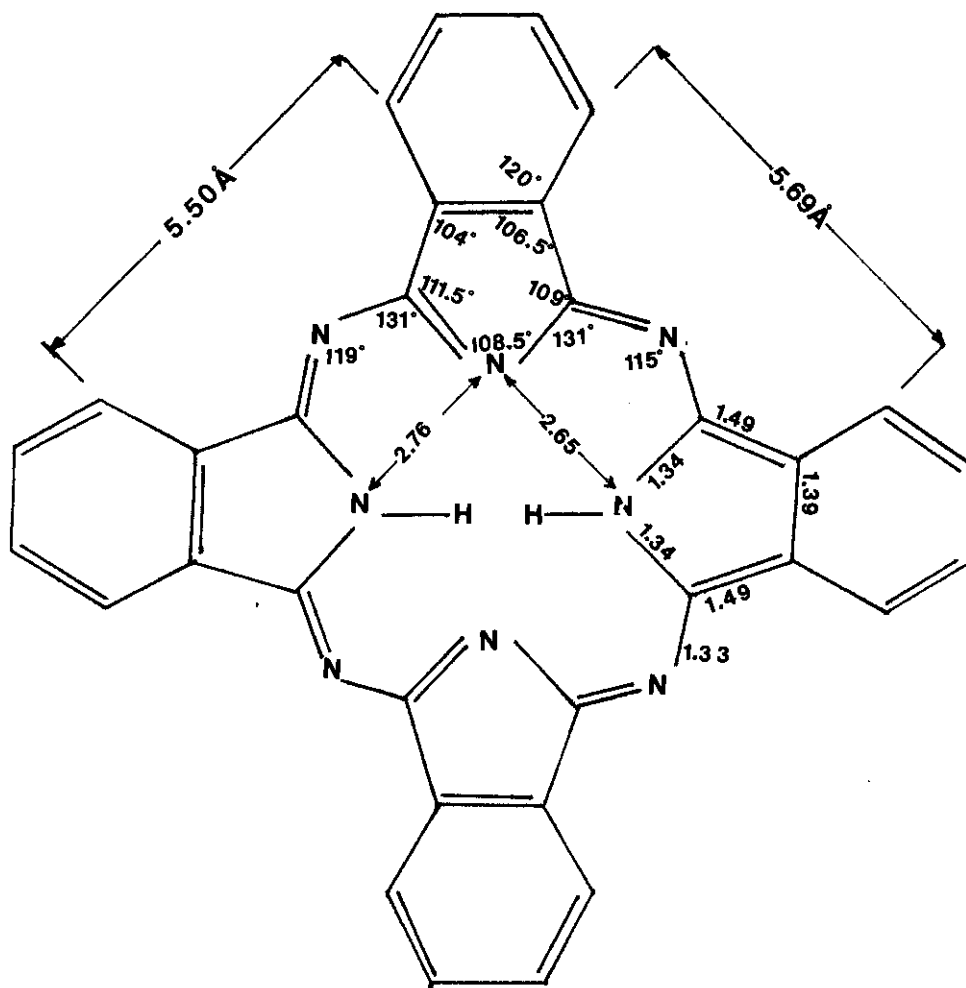
Se han encontrado propiedades físicas interesantes en las ftalocianinas (7): Algunas se comportan como semiconductores, en otras se puede inducir la conductividad eléctrica por aplicación de un campo eléctrico y se ha mostrado que exhiben sensibilidad fotoeléctrica y algunas muestran el efecto fotovoltaico. También participan en reacciones fotoquímicas, actúan como fotosensibilizadores y pueden luminiscer, fluorescer o fosforecer.

## 1.2. La Estructura de la Ftalocianina

A principios de la década de 1930, Linstead et al (5) mostraron que estructuralmente una ftalocianina (figura No. 1.1) consiste en un anillo que contiene cuatro unidades isoindólicas enlazadas por átomos de nitrógeno aza. Los dos átomos de hidrógeno centrales de la estructura son reemplazables por una

Figura No. 1.1

Estructura Molecular de una Ftalocianina.



amplia variedad de metales y metaloides.

En 1935 Robertson (9) mostró que el entorno del átomo metálico central era cuadrado plano y además que -a diferencia de la situación que prevalece en las porfirinas- toda la molécula de ftalocianina era cuadrada dentro de los límites de exactitud del estudio.

Se ha propuesto que hay una débil, pero significativa, interacción intermolecular entre el metal de una molécula y un nitrógeno aza, tanto con la molécula de arriba como con la de abajo, a una distancia de 3.38 y 3.28 Å, respectivamente. Las moléculas en sí mismas son planas dentro de un rango de 0.03 Å.

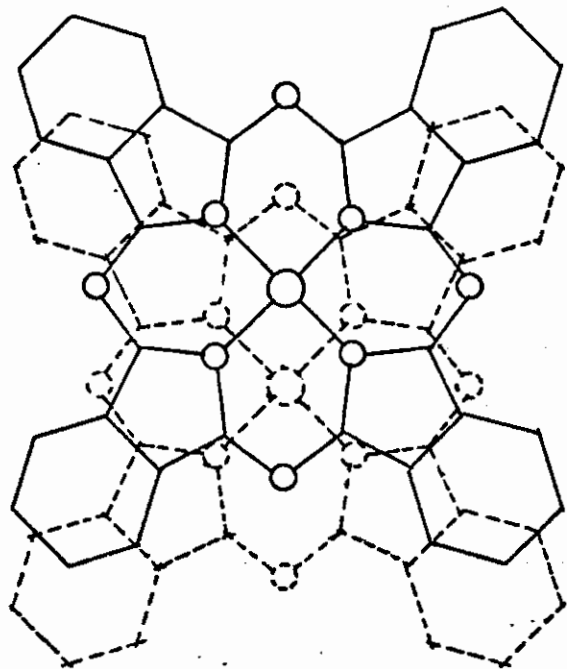
#### 1.2.1. Formas Polimórficas.

Las ftalocianinas frecuentemente existen en dos o más modificaciones polimórficas (figura No.1.2). La ftalocianina libre de metal existe en tres formas polimórficas (alfa, beta y gamma), mientras que la mayoría de las otras existen en dos (alfa y beta). Las formas polimórficas se pueden distinguir por su espectro infrarrojo y de reflectancia, por su conductividad y resistividad y por su patrón de difracción de rayos-X.

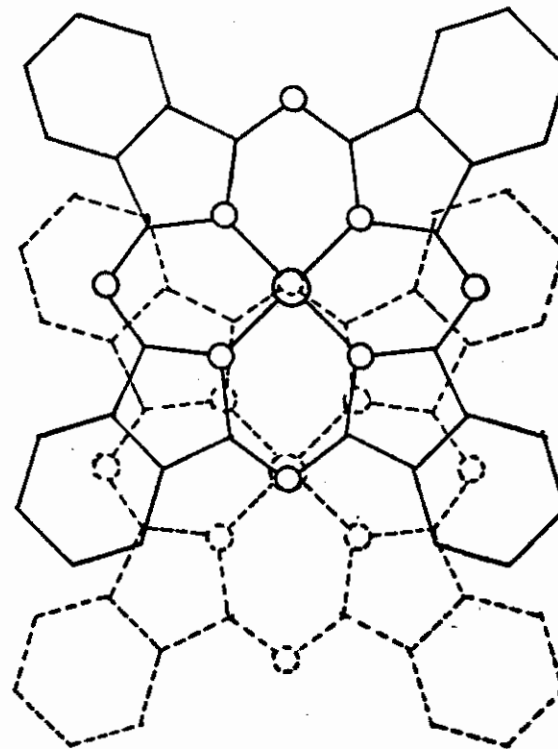
Las mediciones de rayos-X de Robertson et al fueron llevadas a cabo en todos los casos sobre la modificación beta, que es la más estable, y que también es la modificación más cristalina. La



# MODIFICACIONES CRISTALINAS DE LA FTALOCIANINA



FORMA  $\alpha$



FORMA  $\beta$

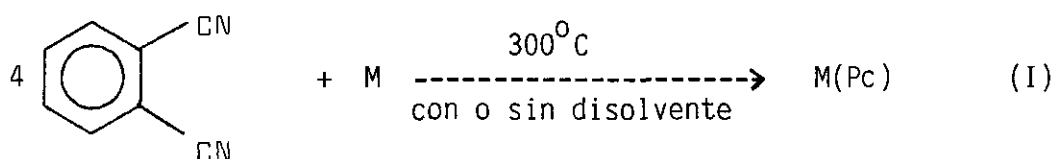
○... N  
○... METAL

Figura No. 1.2. Formas Polimórficas de las Ftalocianinas Metálicas.

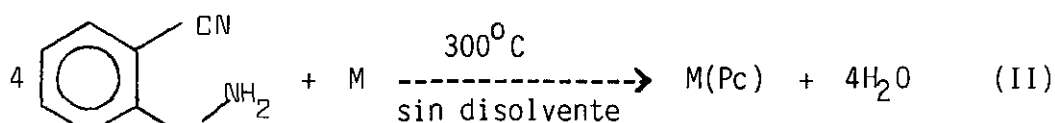
modificación alfa es inestable durante la transición a la forma beta en solventes aromáticos. En las soluciones de ftalocianina libre de metal en ácido sulfúrico concentrado precipita la modificación alfa después de diluirlas con agua. Esta se puede sublimar debajo de 200° C en vacío, pero se convierte a la modificación beta arriba de esta temperatura. La ftalocianina beta se puede reconvertir a la forma alfa moliéndola con cloruro o sulfato de sodio. La ftalocianina libre en su modificación gamma se ha preparado desmetalizando la ftalocianina de calcio con ácido clorhídrico diluido.

### 1.3 Métodos de Preparación

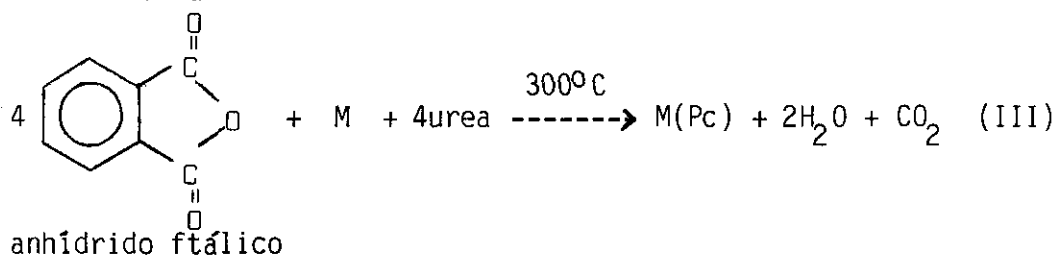
Las ftalocianinas metálicas se pueden preparar por varios métodos; los más usuales son los siguientes (1,5):



1, 2-dicianobenceno



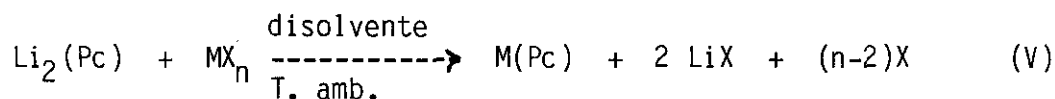
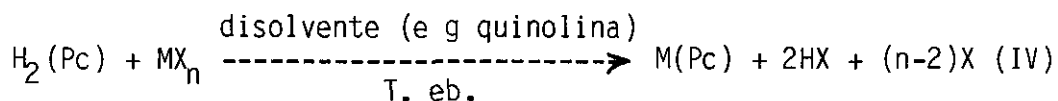
o-cianobenzamida



anhídrido ftálico

donde M puede ser el metal en polvo finamente dividido o una sal u óxido metálicos.

También se han descrito preparaciones a partir de ftalocianina libre o ftalocianina de litio:



Las reacciones (I) a (V) ilustran los métodos básicos, pero se conocen muchas variantes, particularmente en la industria, donde se busca un rendimiento económico. En lugar de 1,2-dicianobenceno se suelen emplear ácido ftálico, ftalamida y ftalimida junto con urea. Se pueden usar catalizadores tales como el molibdato de amonio y el tetracloruro de zirconio. Cuando se hacen reaccionar directamente los halogenuros metálicos con 1, 2-dicianobenceno u o-cianobenzamida ocurre frecuentemente la halogenación nuclear; esto se puede minimizar agregando urea, solventes básicos o llevando a cabo la reacción a temperaturas más bajas.

#### 1.4 Síntesis de Ftalocianinas de Rutenio

Todas las ftalocianinas de rutenio no-sulfonadas que se han descrito en la literatura se han preparado a partir de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  y empleando 1,2-dicianobenceno u o-cianobenzamida como reactivo en exceso.

Prácticamente todas las ftalocianinas de rutenio que se han sintetizado han sido con el metal (en la ftalocianina) en estado de oxidación 2+ (PcRu). La estabilidad relativa del Ru (II) -cuya configuración electrónica es  $d^6$  - puede asociarse con las características especiales del ligante ftalocianinato, (Pc), el cual es tetradentado, aromático y plano. En los aductos con bases de Lewis está coordinado preferentemente en forma octaédrica, con

dos bases ocupando las posiciones axiales.

Se conocen ftalocianinas de rutenio del tipo  $(Pc)RuL_n$ , donde  $n$  va desde 2 hasta 6. En los casos en que  $n$  es mayor que 2, las bases se dividen en dos tipos: dos que están coordinadas axialmente al metal y el resto como agentes de solvatación.  $L$  suele ser una base de Lewis, v.gr.: anilina (10, 11), o-toluidina (10), piridina (10, 11, 12, 13), 4-picolina (13), 4-<sup>t</sup>Bupi (13), DMSO (14), THF (15), DMF (16), Im (16), MeIm (17),  $CH_3CN$  (16),  $PBu_3$  (17),  $P(OBu)_3$  (17) o  $P(Ph)_3$  (12).

En muchos casos se han descrito derivados con 2 o más bases de Lewis diferentes; por ejemplo, CO con 4-picolina (13), piridina (13, 15), 4-<sup>t</sup>Bupi (13), THF (15), DMF (16) o DMSO (16).

En todos los casos, la geometría de la molécula es octaédrica -para  $(Pc)RuL_2$ -, o pseudooctaédrica -para  $(Pc)RuLL'$ -, donde  $L \neq L'$ .

Se han propuesto estructuras en donde uno de los ligantes axiales es cloro y por ende el rutenio está en estado de oxidación 3+ (paramagnético); sin embargo, el momento magnético medido de 1.5 M.B. (11) es bajo para un compuesto de Ru(III). En todos los demás casos se han descrito especies con el rutenio en estado de oxidación 2+. También se han propuesto compuestos con el cloro unido covalentemente a un carbono de la porción bencénica; en este caso el rutenio permanece en un estado de oxidación 2+.

### 1.5 Síntesis de Ftalocianinas de Tungsteno.

Se conoce muy poco acerca de las ftalocianinas de tungsteno. Hasta 1965 no se había descrito ninguna preparación con éxito (5). Desde entonces, ha habido varios informes sobre la preparación de ftalocianinas de tungsteno, pero la descripción sobre la síntesis y caracterización es insuficiente o la información no es asequible en las fuentes normales de recopilación.

Se ha descrito la preparación de la ftalocianina de bis(hidroxitrinitrofenil) tungsteno por la reacción de la ftalocianina de tetracloro tungsteno con picrato de sodio en un solvente orgánico inerte, por ejemplo, en benceno a reflujo (18). Sin embargo, no especifican como prepararon la ftalocianina de tetraclorotungsteno. Además, la patente tiene errores evidentes, por ejemplo, no concuerda el análisis elemental calculado (N, 12.9%; W, 14.9%) con la fórmula condensada que proponen,  $C_{44}H_{22}O_8N_4W$  (N, 15.1%; W, 18.1%).

También se ha descrito la obtención de una poli(ftalocianina de tungsteno) por calentamiento de la ftalocianina de tetraclorotungsteno en presencia de Zn al vacío a 440-450°C (19).

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Generalidades

El cloruro de rutenio,  $\text{RuCl}_3$ ; el cloruro de rutenio trihidratado,  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; el cloruro de tungsteno,  $\text{WCl}_6$  y el 1,2-dicianobenceno,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ , se obtuvieron de Aldrich. El carbonilo de tungsteno,  $\text{W}(\text{CO})_6$ , se obtuvo de Pfaltz & Bauer. Todos los reactivos se emplearon sin purificación posterior.

La sal monoamónica del ácido 4-sulfoftálico se preparó haciendo reaccionar mol a mol una solución acuosa al 50% del ácido 4-sulfoftálico (Eastman) con hidróxido de amonio al 29% (Baker) y recristalizando posteriormente con agua 2 ó 3 veces.

La 3-metilpiridina (MCB) y la anilina (Baker) se destilaron dos o tres veces al vacío y se almacenaron en frascos ámbar con NaOH o KOH, hasta su uso.

El benceno (Baker), cloroformo (Merck), éter etílico (Merck), acetona (Baker) y metanol (Baker/Merck) se secaron antes de usarse, de acuerdo a procedimientos citados en la literatura (20).

## 2.2 Instrumentación

Los análisis elementales se hicieron en los Laboratorios de Microanálisis Galbraith (EE.UU) o en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (I. I. E.), México.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro Nicolet MX-1, en pastillas de KBr, en la región de 4,000 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros electrónicos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Varian Cary 17D, en soluciones de benceno grado UV, en agua destilada o en ácido sulfúrico concentrado, en la región de 800 a 290 nm.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se determinaron a la temperatura ambiente por el método de Faraday en estado sólido, empleando una balanza Cahn. Se emplearon el  $\text{Hg} \cdot [\text{Co}(\text{SCN})_4]$  y el  $[\text{Ni}(\text{en})_3] \cdot \text{S}_2\text{O}_3$  como estándares.

Los termogramas se midieron con una termobalanza Dupont 990 en atmósfera de nitrógeno.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) se midieron con un espectrómetro Varian E-104A, en la banda-X.



## 2.3 Síntesis

Todas las preparaciones y extracciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte (nitrógeno o argón), a menos que se indique lo contrario.

### 2.3.1 (ClPc)Ru(OH)<sub>2</sub>

Se mezclaron 2.0 g (7.6 mmoles) de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con 10.0 g (78 mmoles) de 1,2-dicianobenceno. La mezcla se calentó a  $280^\circ\text{C}$  durante 4 horas. El sólido negro resultante se molió y se extrajo, en un extractor Soxhlet, con benceno (8 días), acetona (7 días), cloroformo (10 días), éter (10 horas) y metanol (8 días). Después de las extracciones, el residuo obtenido, de color azul-negro, se secó al vacío sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Se obtuvieron 4.2 g de "(ClPc)Ru" (85% de rendimiento). Se calentaron 500 mg de "(ClPc)Ru" hasta  $180^\circ\text{C}$  durante 4 horas al vacío.

Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{N}_8\text{O}_2\text{ClRu}$  (P.M.= 682):  
 C, 56.35; H, 2.51; N, 16.43; O, 4.69; Cl, 5.20. Encontrado:  
 C, 57.24; H, 2.26; N, 15.87; O, 5.69; Cl, 6.24.

Bandas de IR, en  $\text{cm}^{-1}$ : 3440 (mf, a), 2225 (d), 1970 (m, a), 1726 (m), 1606 (f), 1528 (d), 1469 y 1463 (f), 1400 (d), 1326 (f), 1295 (f), 1168 (m), 1122 (m), 1104 (f), 1066 (f), 950 (d), 900 (d), 875 (d), 777 (m), 755 (m), 735 (m) y 725 (f).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 730 (h) 688

(3.2), 652 (3.2), 620 (h), 600 (h) y 357 (3.3).

### 2.3.2 $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$ .

Se extrajo 1.0 g de "(ClPc)Ru" preparado como se describe en la sección 2.3.1., en un Soxhlet con anilina (125 ml) durante 130 horas. El extracto se redujo a un volúmen pequeño en un evaporador rotatorio y se precipitó con éter en exceso; se filtró y se lavó con éter frío. El aducto obtenido se secó al vacío sobre  $P_2O_5$ . Se obtuvieron 1.34 g; 58% de rendimiento.

Análisis elemental calculado para  $C_{86}H_{78}N_{17}ClRu$  (P.M.=1486):  
C, 69.50; H, 5.29; N, 16.02; Cl, 2.39; Ru, 6.80. Encontrado:  
C, 70.10; H, 4.99; N, 14.23; Cl, 3.39; Ru, 5.80.

Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ : 3445 y 3350 (d), 3055 (d), 2964 (d), 1944 (d), 1732 y 1716 (d), 1620 (d), 1602 (f), 1515 (d), 1498 (f),, 1415 (d), 1385 (m), 1318 (m), 1290 (m), 1170 (m), 1125 (f), 1070 (d), 1025 (d), 883 (d), 830 (m), 755 (f), 680 (d), 574 (m), 505 (m).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 637 (4.0), 590 (h), 370 (h) y 296 (4.4).

### 2.3.3 $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ .

Se molieron en un mortero 1.0 g (3.8 mmoles) de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  y 7.0 g (54.6 mmoles) de 1,2-dicianobenceno. La mezcla se calentó

entre 280 y 290<sup>0</sup>C durante 3 horas. El producto impuro, de color azul-negro, se molió y se extrajo en un Soxlet con benceno (16 horas), acetona (18 horas) y cloroformo (6 hrs.). Después de las extracciones se obtuvieron 3.2 g de un compuesto azul oscuro

Un gramo del residuo de las extracciones anteriores, a su vez se extrajo en un Soxhlet con anilina (125 ml) durante 30 horas. El extracto se condensó en un evaporador rotatorio hasta un volúmen pequeño y se precipitó con éter en exceso. Se obtuvieron 1.2 g de un complejo de color azul-verde (70% de rendimiento relativo).

Análisis elemental calculado para  $C_{62}H_{50}N_{13}ClRu$  (P.M.=1114):  
C, 66.87; H, 4.53; N, 16.43; Cl, 3.18. Encontrado:  
C, 66.87; H, 3.64; N, 14.80; Cl, 2.64.

Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ : 3440 (d), 3050 (d), 2950 (m), 1740 (d), 1650 (m), 1590 (f), 1490 (f), 1412 (d), 1380 (m), 1320 (m), 1290 (m), 1170 (m), 1120 (f), 1065 (d), 1032 (d), 913 (d), 830 (d), 740 (f), 686 (f), 575 (d), 547 (d) y 507 (d).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 624 (3.9), 570 (h), 370 (h) y 300 (4.2).

#### 2.3.4 (ClPc)Ru(An).

Se recrystalizaron 2 veces 250 mg de (ClPc)Ru·5An, preparado como se indica en la sección 2.3.3., disolviendo con anilina y

precipitando con un exceso de éter. El aducto se secó al vacío sobre  $P_2O_5$ .

Análisis elemental calculado para  $C_{38}H_{22}N_9ClRu$  (P.M. = 741):  
 C, 61.58; H, 3.01; N, 16.99; Cl, 4.78. Encontrado:  
 C, 60.74; H, 3.91; N, 14.87; Cl, 5.81.

Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ : 3440 (m, a), 3050 (m), 2925 (d), 2225 (d), 1725 (m), 1605 (m), 1560 (m), 1490 (f), 1415 (m), 1340 (f), 1290 (f), 1170 (m), 1122 (mf), 1065 (d), 920 (d), 775 (d), 760 (f), 750 (f), 692 (f) y 630 (m).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 700 (h), 637 (4.2), 585 (h), 370 (h) y 327 (4.5).

### 2.3.5 $[(ClPc)Ru(3-pic.)_2] \cdot 2(3-pic.)$ .

Se extrajo 1.0 g del compuesto azul oscuro, preparado como se indica en la sección 2.3.3., en un Soxhlet con 3-picolina durante 54 horas. El extracto se condensó en un evaporador rotatorio hasta un volumen pequeño y se precipitó con éter, obteniéndose 1.0 g de un compuesto azul oscuro. Se recrystalizaron 250 mg del compuesto anterior 2 veces por disolución en 3-picolina y agregando éter hasta precipitación. El aducto se secó al vacío sobre  $P_2O_5$ . Se obtuvieron 100 mg.

Análisis elemental calculado para  $C_{56}H_{43}N_{12}ClRu$ , (P.M.=1021):  
 C, 65.91; H, 4.25; N, 16.47; Cl, 3.47. Encontrado:

C, 65.89; H, 4.25; N, 14.93; Cl, 3.70.

Bandas de IR, en  $\text{cm}^{-1}$ : 3432 (f, a), 3060 (m), 2925 (d), 1600 (m), 1588 (d), 1512 (d), 1492 (f), 1468 (d), 1412 (d), 1323 (m), 1290 (m), 1172 (m), 1126 (f), 1068 (d), 1027 (d), 772 (h), 755 (f), y 693 (f).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 698 (h), 650 (4.0), 330 (h) y 305 (4.3).

### 2.3.6 $[(\text{SO}_3 \text{Na})_4 (\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{N}_8)\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La preparación de este compuesto se hizo sin atmósfera inerte. Se mezclaron 0.3 g (1.5 mmoles) de  $\text{RuCl}_3$ , 5.8 g (22.0 mmoles) de la sal monoamónica del ácido 4-sulfoftálico y 16.0 g (26.8 mmoles) de urea. La mezcla anterior se calentó alrededor de  $220^\circ\text{C}$  durante 7:30 horas. El producto obtenido, de color verde azulado, se molió y se extrajo en un Soxhlet con agua durante 55 horas. El extracto se condensó en un evaporador rotatorio hasta un volumen reducido, se precipitó con 4 ml de una solución saturada de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $6^\circ\text{C}$  y se filtró, quedando un residuo y el filtrado.

Por una parte el residuo se disolvió en un poco de agua (50 ml), se le añadieron 2.5 g de resina Dowex 50W-X8 (forma  $\text{H}^+$ ) y se agitó durante 5 horas, calentando hasta  $65^\circ\text{C}$ . Se filtró la resina y el filtrado se tituló con  $\text{NaOH}$  0.1N hasta  $\text{pH}=7.0$ . La disolución se condensó en un rotavapor y se precipitó con un exceso de

metanol. Se obtuvieron 270 mg de microcristales de color verde oscuro, los cuales se extrajeron con etanol y se recrystalizaron añadiendo un poco de éter. Se secaron al vacío sobre  $P_2O_5$ (1). Se obtuvo un rendimiento del 17%.

Por otra parte, al filtrado se le añadieron 3 ml de la solución saturada de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  y luego se condensó hasta un volumen pequeño calentando a ebullición, se enfrió en hielo y luego se filtró. Al residuo de la filtración se le añadieron 50 ml de agua y 2.5 g de resina Dowex 50W-X8. Se agitó durante 2 horas, se filtró la resina y la forma ácida de la ftalocianina se tituló con NaOH hasta pH=7.0. La disolución se condensó hasta un volumen pequeño y se precipitó con alcohol metílico. Se secó al vacío sobre  $P_2O_5$ . Los microcristales de color verde pesaron 430 mg (2).

Análisis elemental de (1) calculado para  $C_{32}H_{23}N_8 O_{18}S_4Na_4 Ru$  (P.M.=1129): H, 2.05; O, 25.51. Encontrado: H, 2.01; O, 25.54.

Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ (1): 3440 (f), 3220 (m), 3080 (d), 2830 (m), 2225 (d), 1720 (f), 1600 y 1580 (f), 1480 (m), 1385 (f), 1195 (f), 1130 (d), 1092 y 1078 (d), 1040 (f), 890 (d), 835 (m), 788 y 776 (m), 758 (d), 700 (m), 635 (f), 614 (d), 560 (m), 538 (m) y 455 (m).

Bandas de absorción electrónica, en nm : En  $H_2O$ : 680 (h), 630 y 580 (h). En  $H_2SO_4$  concentrado: 748, 700 (h) y 450 (h).

### 2.3.7 (ClPc)W<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Se molieron 3.0 g (7.6 mmoles) de WCl<sub>6</sub> junto con 9.7 g (76.0 mmoles) de 1,2-dicianobenceno. La mezcla se calentó aproximadamente a 285<sup>0</sup>C durante 4 horas. El producto, de color azul oscuro con ligero reflejo rojo, se molió y se extrajo en un Soxhlet con benceno (128 horas), cloroformo (78 horas), éter etílico (26 horas), acetona (33 horas) y metanol (99 horas). El residuo, de color azul intenso, se secó al vacío sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se obtuvieron 5.4 g (93% de rendimiento).

Análisis elemental calculado para C<sub>32</sub>H<sub>15</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>ClW, (P.M.=763): C, 50.39; H, 1.98; N, 14.69; O, 4.19; Cl, 4.65. Encontrado: C, 50.38; H, 2.07; N, 15.02; O, 4.16; Cl, 5.44.

Bandas de IR, en cm<sup>-1</sup>: 3440 (d, a), 3056 (d), 1730 (m), 1610 (m), 1577 (d), 1528 (d), 1472 (f), 1445 (d), 1408 (d), 1340 (mf), 1163 (d), 1118 (f), 1070 (f), 953 (m), 893 (f), 812 (d), 788 (m), 755 (f), 737 (f) y 688 (d).

Bandas de absorción electrónica, en nm (log ε): 730 (3.2), 692 (3.5), 657 (3.4) y 357 (3.5).

### 2.3.8 (ClPc)W.

Se extrajo 1.0 g de (ClPc)W(O<sub>2</sub>), preparado de acuerdo con la sección 2.3.7., en un Soxhlet con anilina durante 80 horas. El extracto, de color verde oscuro, se condensó hasta un volumen

pequeño y se precipitó con un exceso de éter; luego de secarlo al vacío se obtuvieron 150 mg de un sólido café negruzco. El compuesto corresponde a lo que quedó en el cartucho (residuo). Se obtuvieron 770 mg (80% de rendimiento).

Análisis elemental calculado para  $C_{32}H_{15}N_8 ClW$  (P.M.=731):  
C, 52.59; H, 2.07; N, 15.33; Cl, 4.85; W, 25.16. Encontrado:  
C, 52.32; H, 2.82; N, 15.42 Cl, 4.74.

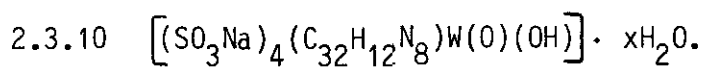
Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ : 3440 (d, a), 3050 (d, a), 1760 (d), 1602 (f), 1568 (d), 1520 (d), 1498 (m), 1469 (f), 1448 (d), 1403 (f), 1332 (mf), 1284 (d), 1160 (d), 1115 (f), 1070 (f), 980 (m), 893 (f), 815 (f), 773 (f), 749 (f), 725 (f), 680 (f), 665 (m), 503 (m) y 444 (m).

Bandas de absorción electrónica, en nm ( $\log \epsilon$ ): 688 (2.9), 657 (2.9), 600 (h) y 332 (3.3).

### 2.3.9 Aducto con 3-picolina.

Se extrajo 1.0 g de  $(ClPc)W(O_2)$ , sintetizado como se indica en la sección 2.3.7., en un Soxhlet con 3-picolina durante 82 horas. El extracto, de color verde oscuro, se condensó casi a sequedad y se precipitó con un exceso de éter; luego de secarlo se obtuvieron 380 mg de un compuesto oscuro difícil de moler en polvo.





La preparación de este compuesto se hizo sin emplear atmósfera inerte. Se mezclaron 1.0 g (2.5 mmoles) de  $WCl_6$ , 10.0 g (38 mmoles) de la sal monoamónica del ácido 4-sulfoftálico y 27 g (450 mmoles) de urea. La mezcla se calentó alrededor de  $220^{\circ}C$  durante 6:30 horas. Después se mezcló la urea que no reaccionó con el compuesto formado y se siguió calentando durante 2 horas más. El crudo se molió y se extrajo en un Soxhlet con agua destilada durante 42 horas. La solución acuosa se evaporó hasta un volumen pequeño (aproximadamente 50 ml) y se precipitó con una solución saturada de  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ . El precipitado se filtró y lavó con agua fría.

El compuesto resultante se suspendió en 100 ml de  $H_2O$  y se agitó con 15 g de resina Dowex 50W-X8 (forma  $H^+$ ) durante la noche. Se filtró la resina y la forma ácida de la ftalocianina de tungsteno se tituló con NaOH hasta  $pH=7.0$ . La solución se condensó en el rotavapor hasta 50 ml, se le añadieron 50 ml de metanol y se dejó cristalizar en hielo. Se filtró y se lavó con metanol frío. Se obtuvieron 2.4 g de microcristales de color verde.

Bandas de IR, en  $cm^{-1}$ : 3400 (f, a), 3182 (f), 3068 (f), 2846 (m), 2780 (d), 1740 (f), 1664 (f), 1604 (f), 1490 (d), 1457 (d), 1440 (d), 1364 (f), 1265 (d), 1182 (f), 1130 (m), 1096 (f), 1043 (d), 994 (f), 830 (m), 785 (f), 698 (d), 635 (f), 566 (f), 536

(d) y 448 (f).

Bandas de absorción electrónica, en nm: En H<sub>2</sub>O: 680, 640 (h)  
y 480 (h).

Tabla No. 2.1. Análisis elemental de los compuestos preparados.

COMPUESTOS PREPARADOS Y SU ANALISIS ELEMENTAL.										
COMPUESTO	C		H		N		Cl		O	
	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.
(ClPc)Ru(OH) <sub>2</sub>	56.35	57.24	2.51	2.26	16.43	15.87	5.20	6.24	4.69	5.69
(ClPc)Ru(An) <sub>2</sub> 7An	69.50	70.10	5.29	4.99	16.02	14.23	2.39	3.39		
(ClPc)Ru(An) <sub>2</sub> 3An	66.87	66.87	4.53	3.64	16.34	14.80	3.18	2.64		
(ClPc)Ru An	61.58	60.74	3.01	3.91	16.99	14.87	4.78	5.81		
(ClPc)Ru-4(3-pic)	65.91	65.89	4.25	4.25	16.47	14.93	3.47	3.70		
PTSRu(OH)(H <sub>2</sub> O)·4H <sub>2</sub> O			2.05	2.01					25.51	25.54
(ClPc)WO <sub>2</sub>	50.39	50.38	1.98	2.07	14.69	15.02	4.65	5.44	4.19	4.16
(ClPc)W	52.59	52.32	2.07	2.82	15.33	15.42	4.85	4.74		

## RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Ftalocianinas de Rutenio.

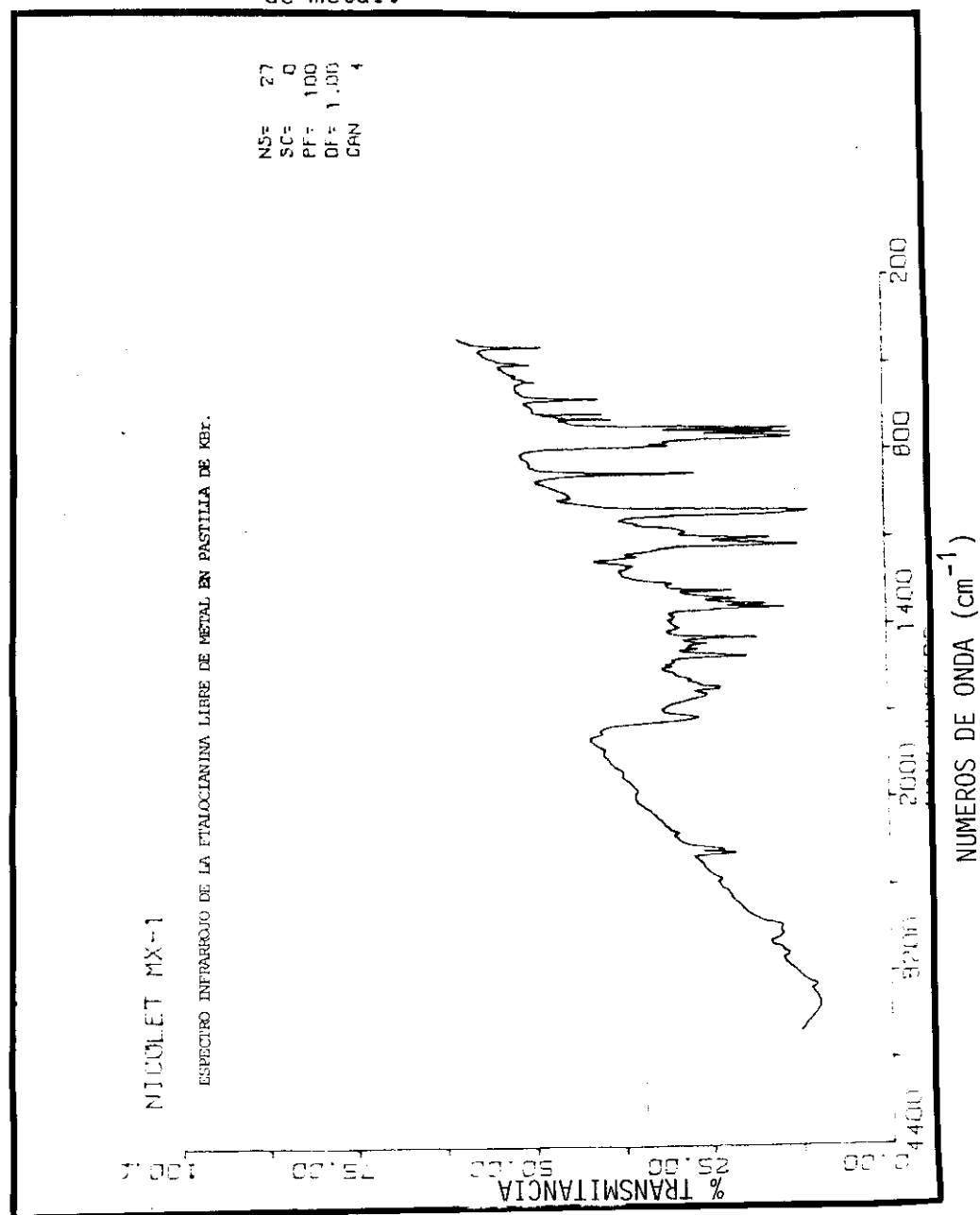
Las ftalocianinas de rutenio se sintetizaron por medio de la reacción de condensación entre el  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 1,2-dicianobenceno en exceso. Este método es muy común y ha demostrado ser uno de los mejores para preparar esta clase de compuestos.

Desgraciadamente, el hecho de emplear un exceso de 1,2-dicianobenceno conlleva a la formación de o-cianobenzamida, ftalamida, anhídrido ftálico, ácido ftálico y un trímero del propio 1,2-dicianobenceno como impurezas que se pueden formar durante la condensación.

Entre las técnicas que se conocen para eliminar estos productos no deseados de la ftalocianina metálica se encuentra la recristalización. Desafortunadamente, esta técnica se encuentra severamente limitada debido a la escasa solubilidad de las ftalocianinas metálicas que no contienen bases de Lewis.

Otra técnica empleada es la sublimación al alto vacío. Se intentó la purificación de los complejos de rutenio calentando hasta  $550^\circ\text{C}$  y a una presión menor a  $10^{-3}$  mmHg, durante aproximadamente 8 horas; sin embargo, en lugar de obtener la ftalocianina de rutenio pura, se obtuvo la ftalocianina libre de metal. Esto se demostró por el espectro de infrarrojo, el cual es prácticamente idéntico al de la ftalocianina libre (figura 3.1).

Figura No. 3.1. Espectro infrarrojo de la ftalocianina libre de metal.



En general, se ha encontrado que las ftalocianinas de los metales menos pesados (primera serie de transición), subliman sin descomponerse y más fácilmente que las de los metales más pesados (segunda y tercera serie de transición, así como lantánidos y actínidos), aunque hay excepciones. Esta estabilidad está estrechamente relacionada con el tamaño del átomo metálico central.

A partir de los radios de enlace covalente se puede calcular que un enlace existente entre un átomo de nitrógeno y un átomo de la primera serie de transición debe tener una longitud de aproximadamente 200 pm. El tamaño del "hueco" en el centro del anillo de la ftalocianina es adecuado para situar metales de la primera serie de transición (figura No. 1.1).

El sistema de la ftalocianina es bastante rígido y la distancia de enlace metal-nitrógeno no varía de manera considerable, de 183 pm en la ftalocianina de níquel a 192 pm en las ftalocianinas de hierro (II) (4). La rigidez del anillo proviene de la deslocalización de los electrones pi en los anillos pirrólicos.

Sin embargo, si el átomo metálico es demasiado pequeño, el anillo se encoge para permitir un mayor acercamiento con los átomos de nitrógeno al metal. En el otro extremo, si el átomo metálico es demasiado grande, no se puede ajustar dentro del "hueco" y se sitúa por encima del anillo, esto trae como

consecuencia un debilitamiento del enlace metal-nitrógeno, por lo que durante la sublimación el metal se desprende de la molécula con facilidad.

Esto no ocurre con las ftalocianinas que forman dímeros como  $\text{Sn}(\text{Pc})_2$  o  $\text{U}(\text{Pc})_2$ , porque en estos casos el metal se halla enlazado tanto a los nitrógenos de la molécula que se encuentra arriba como con los de la molécula de abajo, formando un emparedado.

En general, la estabilidad de las ftalocianinas metálicas depende tanto de la carga como del tamaño del ion metálico. Los metales con una relación carga/tamaño grande suelen resistir la descomposición térmica y el ataque con ácidos, mientras que aquellos con una relación carga/tamaño chica, no.

Desde el punto de vista de la teoría de grupos si suponemos, como una aproximación, que el átomo de cloro no altera la simetría de la molécula, los complejos del tipo  $(\text{ClPc})\text{RuL}_2$  (donde L se considera como un átomo) perteneceran al grupo puntual  $D_{4h}$ . Considerando los 59 átomos que conforman a la molécula, los modos normales de vibración son:  $15 A_{1g} + 13 A_{2g} + 14 B_{1g} + 14 B_{2g} + 14 E_g + 6 A_{1u} + 9 A_{2u} + 7 B_{1u} + 7 B_{2u} + 29 E_u$ . De todos los modos normales de vibración, sólo los que tienen una simetría  $A_{2u}$  o  $E_u$  son activos en el infrarrojo, por lo que teóricamente debería haber 38 vibraciones permitidas.

Todos los espectros de infrarrojo se obtuvieron dispersando la muestra en KBr (medio de inmersión), lo que resulta en la

aparición de las líneas espectrales características del compuesto pero también pueden resultar complicaciones adicionales debido a la interacción de las moléculas de ftalocianina con este medio.

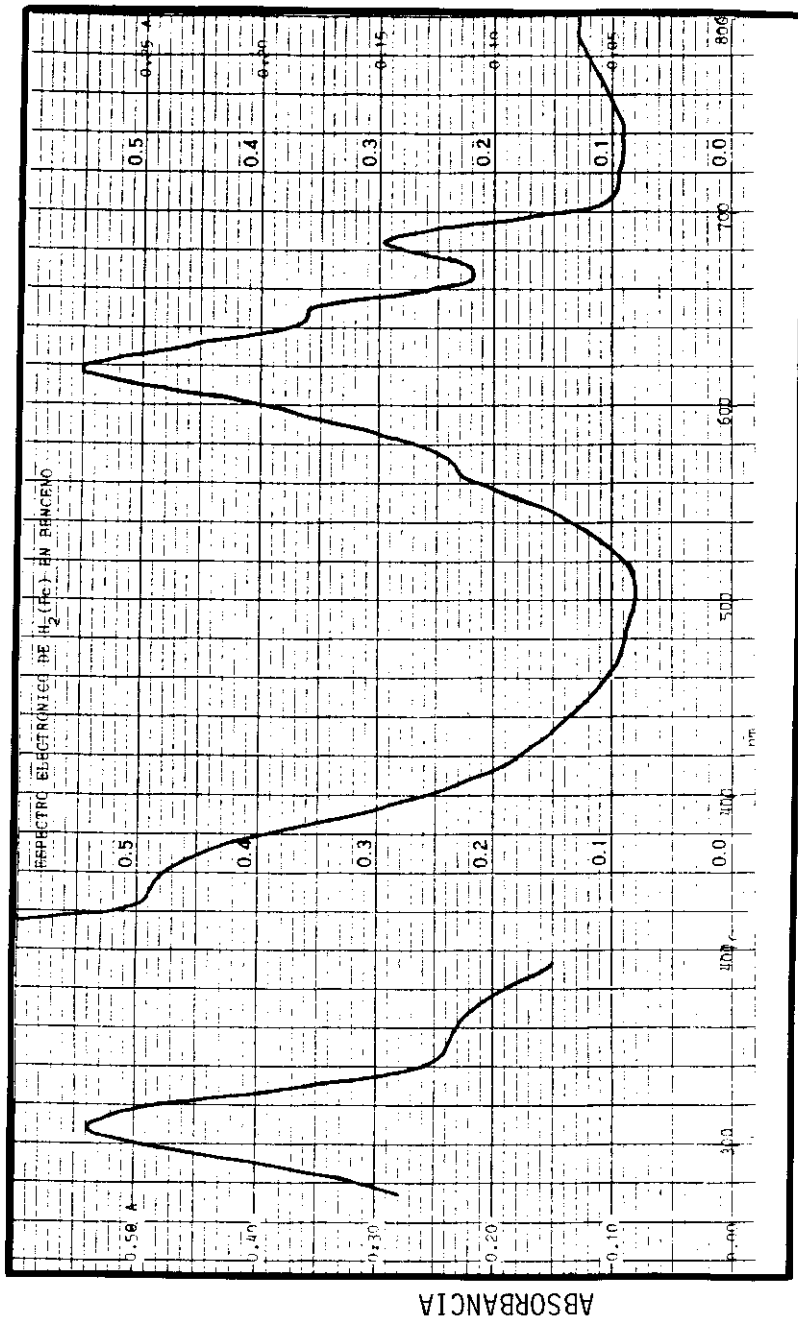
Todos nuestros espectros presentan valores de transmitancia muy bajos a frecuencias mayores a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y creemos que este hecho está asociado al empleo de KBr como medio de inmersión ya que los espectros descritos en la literatura, condensando la muestra por sublimación sobre placas de KBr, no presentan esta forma (21).

Los espectros electrónicos de las ftalocianinas también son característicos. Todas las ftalocianinas, incluida la  $(\text{Pc})\text{H}_2$ , (figura No. 3.2) presentan una banda de absorción fuerte entre 290 y 360 nm ( $34,483\text{--}27,778\text{ cm}^{-1}$ ) aproximadamente (Banda B) y que corresponde a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del macrociclo. A esta se le conoce como banda de Soret.

Las ftalocianinas presentan cuando menos otra banda comprendida entre los 600 y 750 nm ( $16,500\text{--}13,300\text{ cm}^{-1}$ ) (Banda Q) que corresponde también a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Además, las ftalocianinas metálicas exhiben una o dos bandas más débiles cerca de los 606 nm ( $16,500\text{ cm}^{-1}$ ), atribuibles a sobretonos vibracionales de la banda Q (22).

El sistema de anillo conjugado de la ftalocianina comprende 40 átomos. La molécula pertenece al grupo puntual  $D_4h$ . Los orbitales moleculares  $\pi$  son, por definición, todos

Figura No. 3.2. Espectro electrónico de la ftalocianina libre de metal, en benceno.





antisimétricos con respecto al plano molecular y por lo tanto pertenecen a las especies  $A_{1u}$ ,  $B_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{2u}$  y  $E_g$ . La teoría de grupos muestra que hay los siguientes orbitales pi:  $10 e_g$ ,  $4a_{1u}$ ,  $6a_{2u}$ ,  $5b_{1u}$  y  $5b_{2u}$ .

Se calcularon los niveles de energía usando un método de Hückel sencillo (tabla No. 3.1). Asignando la simetría a cada nivel de energía (23), la configuración electrónica de la molécula en su estado fundamental es:  $(b_{2u})^2(e_g)^4(a_{2u})^2(a_{2u})^2(b_{1u})^2(e_g)^4(a_{1u})^2(e_g)^4(e_g)^4(b_{1u})^2(a_{2u})^2(b_{2u})^2(e_g)^4$ . Por lo tanto, el estado fundamental es  $A_{1g}$ .

En la figura No. 3.3 se muestran los 4 niveles de energía más altos ocupados y los 4 más bajos vacíos. De acuerdo con los resultados obtenidos, el orbital HOMO tiene simetría  $e_g(\pi)$  y el LUMO  $e_g(\pi^*)$ .

Las transiciones del orbital  $e_g$  al orbital  $a_{1u}$  y al orbital  $b_{2u}$  son las responsables de las dos transiciones  $E_u \leftarrow A_{1g}(\pi \rightarrow \pi^*)$ , denominadas banda Q (fuerte) y banda de Soret (muy fuerte), respectivamente. Estas transiciones son características de todas las ftalocianinas con el metal en estado de oxidación 2+.

### 3.1.1 (ClPc)Ru(OH)<sub>2</sub>

En virtud de la dificultad para emplear la recristalización o la sublimación en la purificación de este compuesto, se empleó la

Tabla No. 3.1. Niveles de energía para una ftalocianina, empleando el método de Hückel sencillo (en unidades de beta).

1.	-2.08721	21.	0.38684
2.	-1.73360	22.	0.44429
3.	-1.69472	23.	0.59903
4.	-1.64854	24.	0.73461
5.	-1.48642	25.	0.81128
6.	-1.46750	26.	0.86406
7.	-1.44480	27.	1.01795
8.	-1.42973	28.	1.17784
9.	-1.40221	29.	1.23891
10.	-1.37180	30.	1.32590
11.	-1.21170	31.	1.32765
12.	-1.19698	32.	1.34576
13.	-1.14083	33.	1.37198
14.	-1.03828	34.	1.43352
15.	-0.95219	35.	1.51729
16.	-0.94204	36.	1.54922
17.	-0.82954	37.	1.56521
18.	-0.81959	38.	1.61274
19.	-0.56340	39.	1.82174
20.	0.06647	40.	2.24879

Figura No. 3.3 Esquema de los niveles de energía para una ftalocianina, según un cálculo de Hückel.

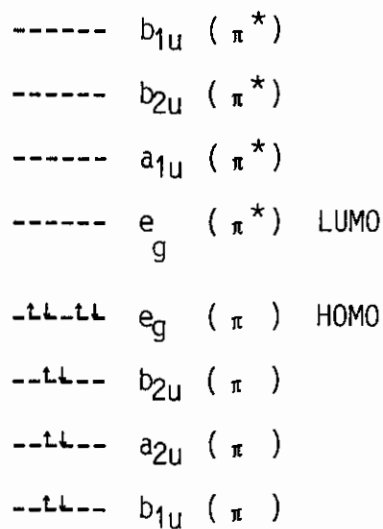
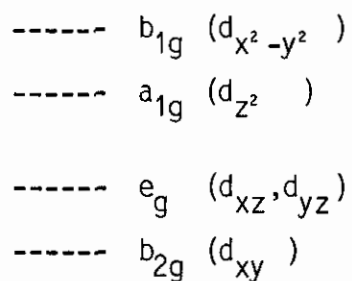


Figura No. 3.4. Diagramas de niveles de energía para una ftalocianina metálica, con simetría  $D_4$  h.



extracción exhaustiva con solventes orgánicos de bajo punto de ebullición (benceno, acetona, cloroformo, éter y metanol).

Después, para eliminar las impurezas residuales y obtener la ftalocianina de rutenio sin ligantes axiales, se procedió a calentar el compuesto a  $180^{\circ}\text{C}$  y al vacío. Sin embargo, obtuvimos la ftalocianina de rutenio oxidada, como lo demuestra el resultado del análisis elemental.

Si el cloro estuviera unido directamente al rutenio, sería de esperar que se eliminara durante el calentamiento. Esto no se observó y el porcentaje de cloro en la molécula se conservó para una especie monoclorada. Este hecho sugiere que el cloro está unido en forma covalente al macrociclo.

La primera indicación confiable de que el compuesto preparado es una ftalocianina se encuentra en su espectro de infrarrojo (figura No. 3.5), el cual se parece al de otras ftalocianinas metálicas (tabla No. 3.2).

Se ha sugerido que la banda a  $1005\text{ cm}^{-1}$  (mf) corresponde a la vibración N-H en la  $(\text{Pc})\text{H}_2$ , por lo que su ausencia en el espectro de  $(\text{ClPc})\text{Ru}(\text{OH})_2$  indica que el complejo no se encuentra contaminado con este compuesto. Existen otras bandas a  $3280$  (d) y  $720$  (mf)  $\text{cm}^{-1}$  que también corresponden a vibraciones N-H, pero estas no son tan concluyentes debido a que caen en la misma región que otro tipo de vibraciones comunes a las ftalocianinas metálicas.

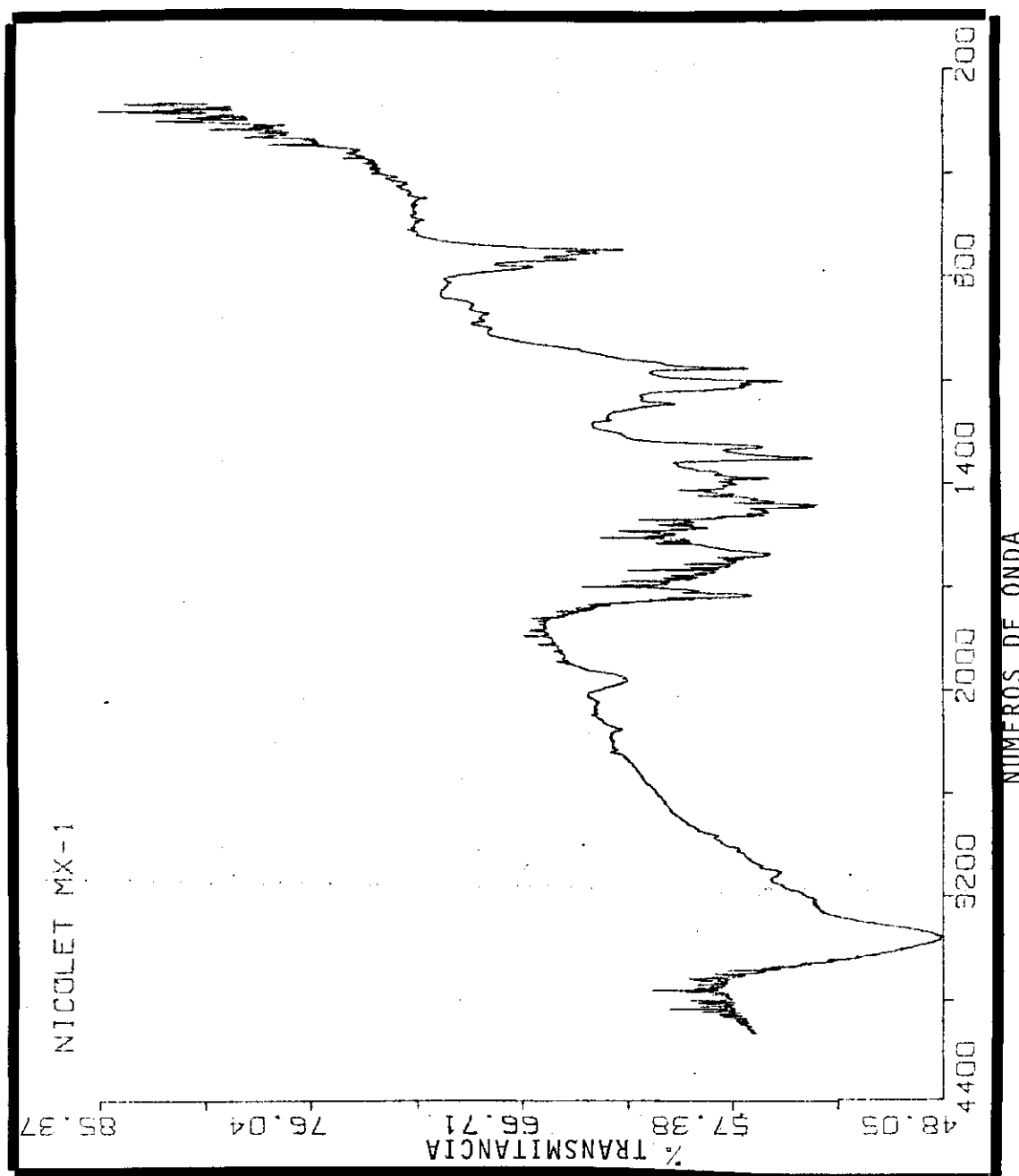
Figura No. 3.5. Espectro infrarrojo de  $(\text{ClPc})\text{Ru}(\text{OH})_2$ .

Tabla No. 3.2

Espectros de infrarrojo de algunas ftalocianinas de rutenio, así como la asignación de algunas de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ).

(Pc)Ru	(Pc)Ru6o-tol	(Pc)RuClS	(ClPc)Ru(OH) <sub>2</sub>	Asignación probable
Ref.(10)	Ref.(10)	Ref.(11)	Este trabajo	Ref.(24)
	718		725(f)	$\gamma$ C-H
733	741	735	735(m)	$\gamma$ C-H
757	757	752	755(m)	(*)
778	779	775	777(m)	
871		870	875(d)	$\gamma$ C-H
912	915	909	900(d)	
943		952	950(d)	
1006	1006	1010		
1064	1067	1064	1066(f)	$\beta$ C-H
	1094		1104(f)	
1122	1123	1120	1122(m)	$\beta$ C-H
		1167	1168(m)	
		1289	1295(f)	$\nu$ C-C
		1326	1326(f)	
		1412	1400(d)	$\nu$ C-C
		1443	1463(f)	
			1469(f)	
		1486		$\nu$ C-C
			1528(d)	
		1608	1606(f)	$\nu$ C-C
		1639		
		1709		
			1726(m)	
			1970(m, a)	
		2230	2225(d)	$\text{C}\equiv\text{N}$
		3063	3065(d)	$\nu$ C-H
			3440(mf, a)	$\nu$ O-H

S = 1,2-dicianobenceno.

$\beta$  = vibración C-H de deformación en el plano.

$\gamma$  = vibración C-H de deformación fuera del plano.

$\nu$  = vibración de valencia.

(\*): Esta banda aparece solamente en la modificación beta de las ftalocianinas y se debe a una frecuencia de deformación de los grupos imino (24).

La presencia de una banda a  $1726\text{ cm}^{-1}$  probablemente se deba a una impureza de ftalamida. Una prueba de que el compuesto no se encuentra contaminado con o-cianobenzamida o un compuesto análogo está soportado por la ausencia de bandas a  $1400$ ,  $1750$  (f) y  $3200$  (a)  $\text{cm}^{-1}$ , todas las cuales son características de un compuesto que contiene grupos amida.

De acuerdo con el espectro de infrarrojo obtenido (figura No. 3.5 y tabla No. 3.2), se puede observar claramente que el complejo corresponde a la modificación polimórfica beta, ya que presenta todas las bandas características ( $777$ ,  $875$ ,  $950$  y  $1168\text{ cm}^{-1}$ ) que se han asignado a esta forma cristalina (21).

La banda  $\text{Ru}=\text{O}$  suele aparecer en el espectro infrarrojo entre  $800$  y  $1,050\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto preparado presenta tres bandas débiles en esa región (tabla No. 3.2), pero todas son asignables a vibraciones propias de las ftalocianinas no-oxidadas.

El espectro de absorción electrónica del complejo  $(\text{ClPc})\text{Ru}(\text{OH})_2$  (figura No. 3.6), que contiene al Ru en estado de oxidación  $4+$ , presenta una banda extra a los  $688\text{ nm}$  ( $14,535\text{ cm}^{-1}$ ) y un hombro a los  $730\text{ nm}$  ( $13,700\text{ cm}^{-1}$ ) que no tienen las ftalocianinas de rutenio  $2+$  descritas en la literatura (tabla No. 3.3). Esto sugiere que los espectros electrónicos de las ftalocianinas oxidadas son característicos, así como se ha encontrado para los complejos de diftalocianinas (1).

Las mediciones de susceptibilidad magnética (tabla No. 3.4)

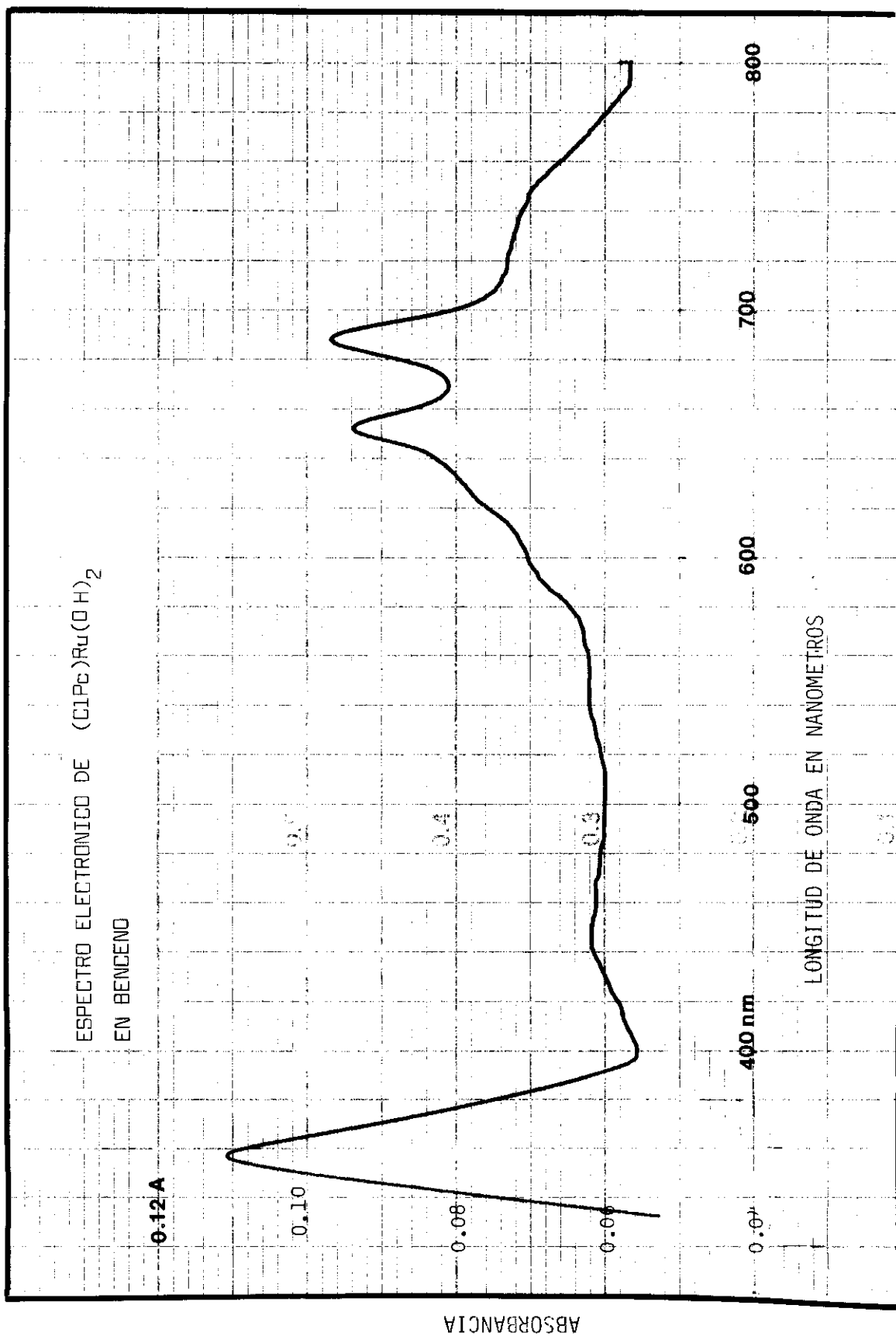
Figura No. 3.6. Espectro electrónico de  $(ClPc)Ru(OH)_2$ , en benceno.



Tabla No. 3.3. Espectros electrónicos de algunas ftalocianinas de rutenio en benceno, en nm ( $\log \epsilon$ ).

(Pc)Ru	(Pc)Ru·6An	(Pc)Ru·6o-tol	(Pc)Ru·2An	(Pc)Ru·6An	(ClPc)Ru(OH) <sub>2</sub>	(ClPc)Ru·9An	(ClPc)Ru·5An	(ClPc)Ru·An
Ref.(10)	Ref. (10)	Ref. (10)	Ref. (11)	Ref. (11)	( E s t e T r a b a j o )			
								700 (h)
					688 (3.2)			
645					652 (3.2)			
	632	632	631-2	631-2	620 (h)	637 (4.0)	624 (3.9)	637 (4.2)
584	580	582			600 (h)	590 (h)	570 (h)	585 (h)
	378	379				370 (h)	370 (h)	370 (h)
					357 (3.3)	296 (4.4)	300 (4.2)	327 (4.5)

h:hombro.

Tabla No. 3.4. Momentos magnéticos al estado sólido, por el método de Faraday a la temperatura ambiente.

COMPUESTO	$\chi_g \times 10^{-6}$ u.c.g.s.	P.M. $\times M \times 10^{-6}$ $g \cdot mol^{-1}$ u.c.g.s.	Corrección diamagnética $\times 10^{-6}$ (Ref.)	corr. $\times 10^{-6}$	Magnetismo	Edo. ox.
(ClPc)Ru(OH) <sub>2</sub>	- 0.29	682	324 (25) 460 (26)	+ 127 + 263	Para	4+
(ClPc)Ru · 9An	- 1.62	1,486	880 (25) 1010 (26)	-1,530 -1,400	Dia	2+
(ClPc)Ru · 5An	- 0.78	1,114	630 (25) 760 (26)	- 239 - 104	Dia	2+
(ClPc)Ru · An	- 1.95	741	370 (25) 500 (26)	-1,080 - 950	Dia	2+
(ClPc)Ru · 4(3-pic)	- 0.17	1,021	560 (25) 690 (26)	+ 335 + 465	Dia	2+
PTSRu(OH)(H <sub>2</sub> O)4H <sub>2</sub> O	- 0.11	1,129	627 (27)	+ 503	Para	3+
(ClPc)W <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 0.12	763	320 (25) 450 (26)	+ 226 + 356	Para	3+
(ClPc)W	- 0.21	731	300 (25) 430 (26)	+ 149 + 279	Dia	2+
PTSW(O)(OH) · xH <sub>2</sub> O	+ 0.52	-	-	-	Para	5+

(\*) Se indican las correcciones diamagnéticas más comunmente aceptadas en la literatura (25, 26 y 27).

indican que el compuesto es paramagnético. De acuerdo al diagrama de niveles de energía para una ftalocianina metálica con simetría  $D_4h$  en un sistema hexacoordinado (25) (figura No. 3.4), dos electrones se encuentran en el nivel  $b_2g$  y 2 electrones desapareados en el nivel  $e_g$ , para el caso de espín bajo.

Por otra parte, el espectro de RPE (figura No. 3.7) presenta una señal ancha (envolvente) y otra muy delgada, que corresponde a un caso típico de "doble salto cuántico". Esto quiere decir que el estado excitado,  $^3E$ , está cercano al estado fundamental,  $^3A_2$ , y de aquí resulta un desdoblamiento de campo cero grande, que se manifiesta observándose una sola señal, con un valor del tensor  $g$  altamente anisotrópico. Como el compuesto presenta simetría axial, solo se observan la componente  $g_{||}$  (envolvente) y  $g_{\perp}$  (señal delgada).

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto, podemos concluir que la estructura que se ajusta a los resultados experimentales corresponde a una especie monoclorada con dos grupos OH ocupando las posiciones axiales.

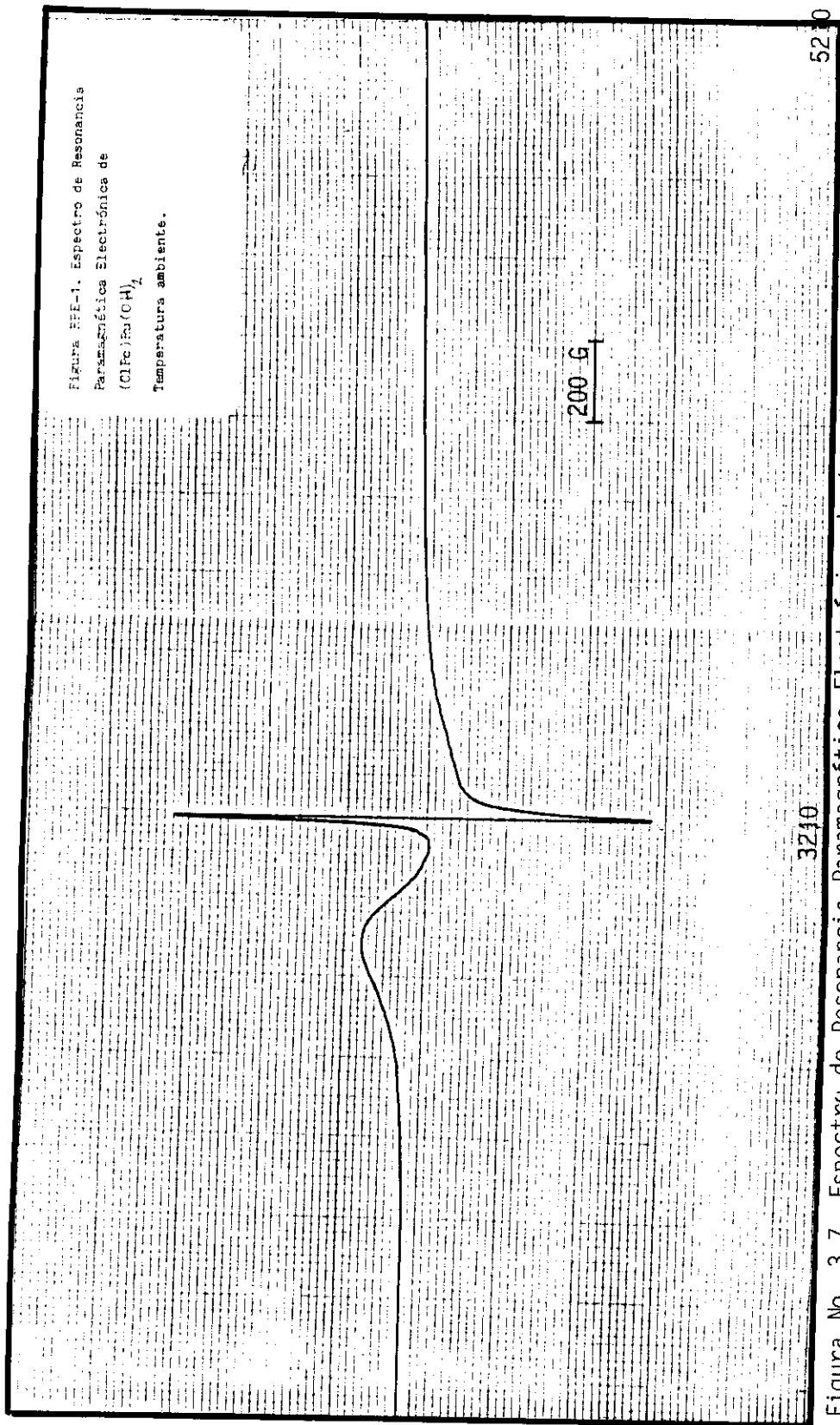


Figura No. 3.7. Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica de (ClPc)Ru(OH)<sub>2</sub>.

### 3.1.2 $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$ .

Este compuesto se obtuvo a partir de "(ClPc)Ru" extrayendo con anilina. No se pudo recrystalizar el compuesto a partir de anilina solamente, por lo que se tuvo que añadir éter en exceso.

El espectro infrarrojo (figura No. 3.8) es notablemente parecido al de otras ftalocianinas que forman aductos con anilina (tabla No. 3.5). Las diferencias se encuentran en las bandas débiles, pero estas pueden estar ocultas si la resolución del espectrómetro empleado no es buena o la pastilla no está bien hecha. No obstante, es interesante hacer notar que los compuestos (PcRu)2An y (PcRu) · 6An descritos en la literatura (10, 11) presentan una banda, si bien débil, a 1008 y 1006  $cm^{-1}$  respectivamente, que no presenta nuestro compuesto. Esta banda probablemente se deba a una impureza de (Pc)H<sub>2</sub>, ya que este compuesto presenta una banda muy fuerte a esa frecuencia, mientras que está ausente en otras ftalocianinas metálicas descritas en la literatura.

El espectro de absorción electrónica del complejo (figura No. 3.9) presenta las dos absorciones normales para las ftalocianinas (tabla No. 3.3), como ya se discutió en la sección anterior.

El análisis termogravimétrico muestra que, en una corriente de N<sub>2</sub> (60 ml/min.) y calentando (20°C/min.) desde la temperatura ambiente hasta 800°C, se produce una pérdida de peso que corresponde a la siguiente reacción:

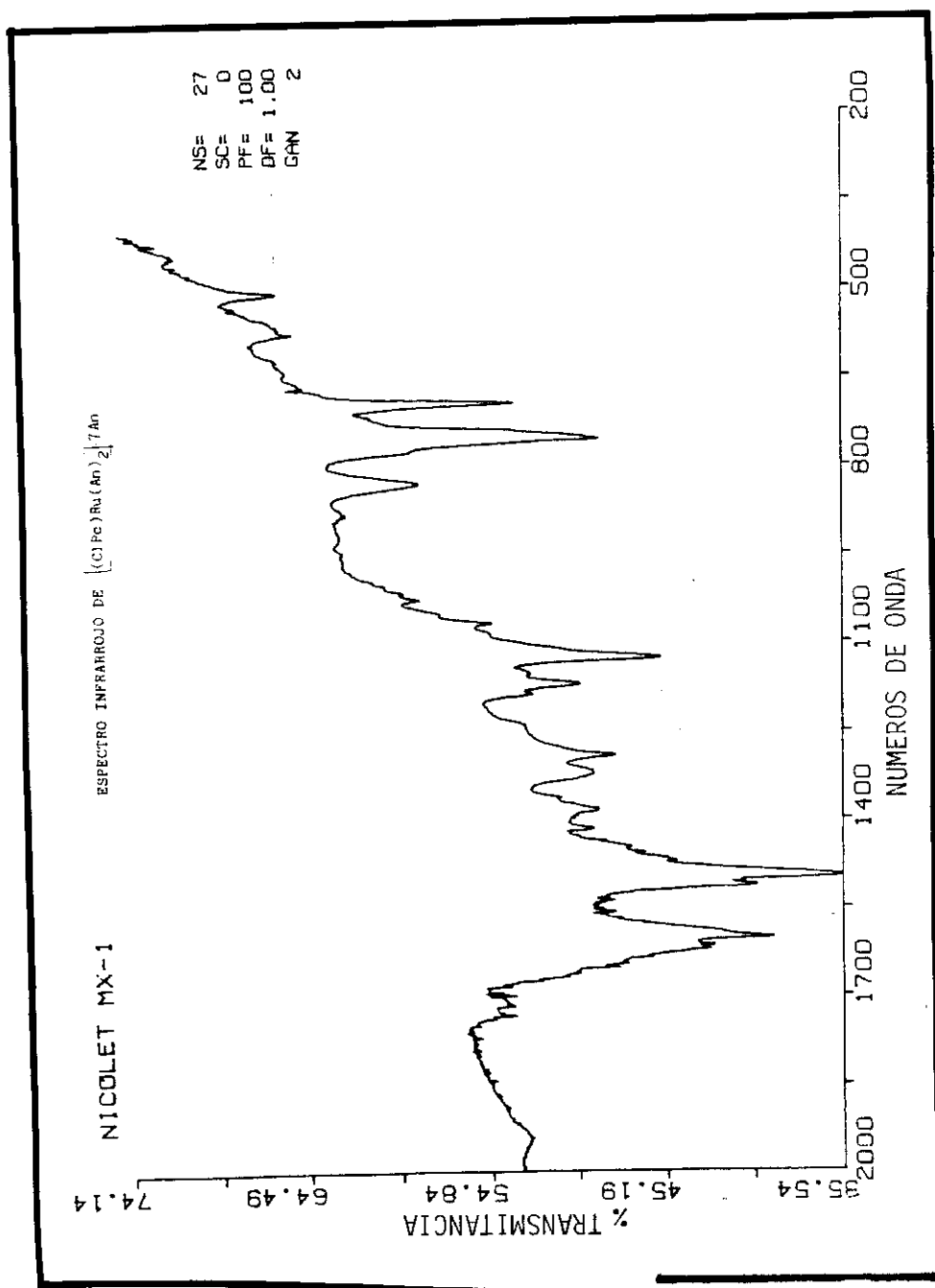
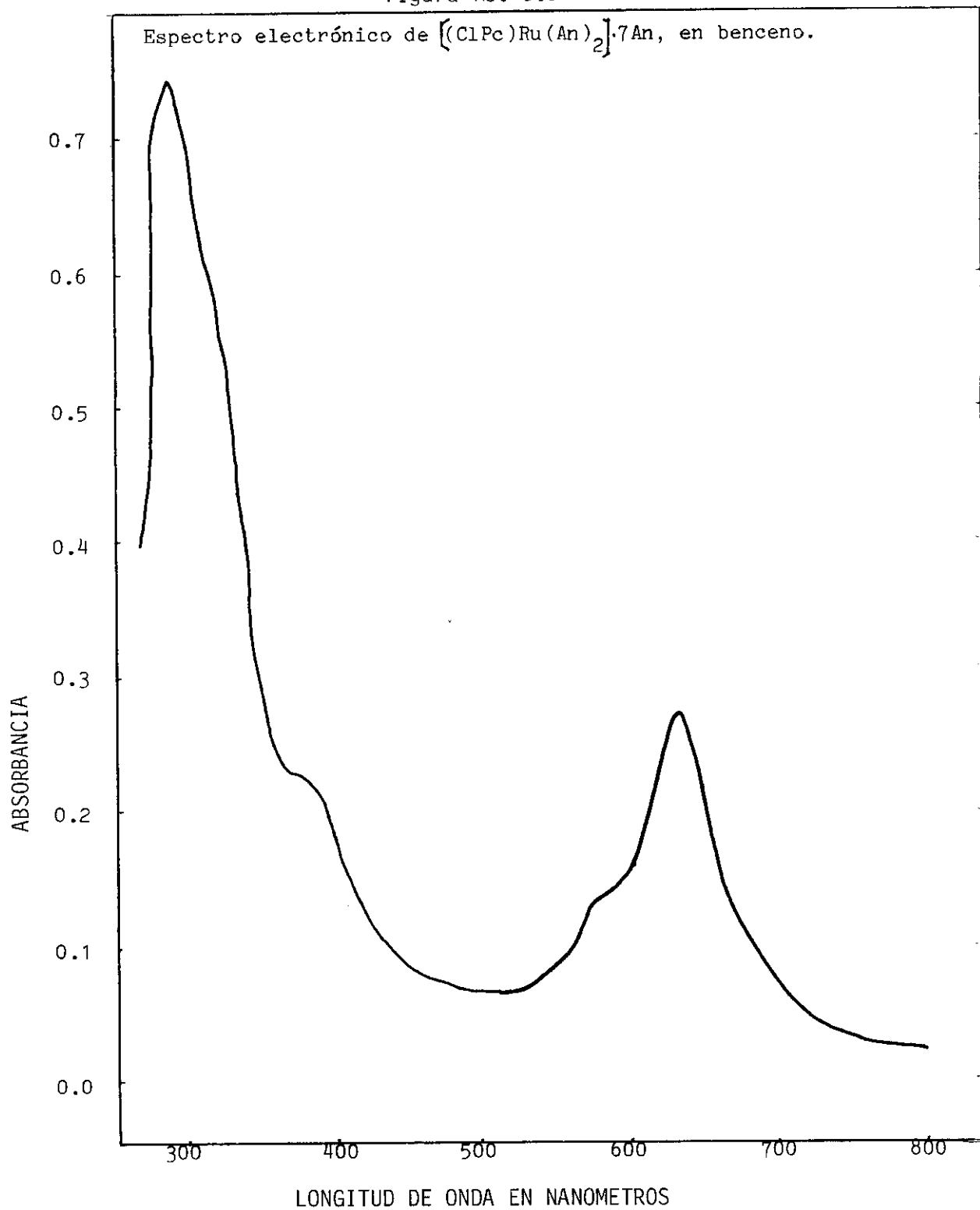
Figura No. 3.8. Espectro infrarrojo de  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$ .

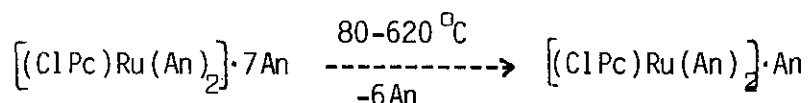
Tabla No. 3.5. Espectros infrarrojo de algunas ftalocianinas de rutenio con anilina y 3-picolina.

(Pc)Ru2An	(Pc)Ru6An	(ClPc)RuAn	(ClPc)Ru5An	(ClPc)Ru9An	(ClPc)Ru4(3-pic)
Ref.(10)	Ref.(11)	( E s t e t r a b a j o ).			
			507 (d)	505 (m)	
			547 (d)		
			575 (d)	574 (m)	
		630 (m)			
690 (m-f)	695	692 (f)	686 (f)	680 (d)	693 (f)
735 (f)	740	750 (f)	740 (f)		
754 (f)	757	760 (f)		755 (f)	755 (f)
778 (m-f)	777	775 (d)			772 (h)
			830 (d)	830 (m)	
877 (d)	887			883 (d)	
915 (m)	914	920 (d)	913 (d)		
950 (d)					
1008(d)	1006				
	1027		1032 (d)	1025 (d)	1027 (d)
1068(m-f)	1067	1065	1065 (d)	1070 (d)	1068 (d)
	1098				
1131 (f)	1126	1122(mf)	1120 (f)	1125 (f)	1126 (f)
1174 (f)		1170 (m)	1170 (m)	1170 (m)	1172 (m)
1289 (f)		1290 (f)	1290 (m)	1290 (m)	1290 (m)
1326 (f)		1340 (f)	1320 (m)	1318 (m)	1323 (m)
			1380 (m)	1385 (m)	
1415 (f)		1415 (m)	1412 (d)	1415 (d)	1412 (d)
1493 (f)		1490 (f)	1490 (f)	1498 (f)	1468 (d)
				1515 (d)	1492 (f)
		1560 (m)			1512 (d)
1582 (d)					
1605 (m-f)		1605 (m)	1590 (d)	1602 (f)	1588 (d)
				1620 (d)	1600 (m)
			1650 (m)		
				1716 (d)	
		1725 (m)	1740 (d)	1732 (d)	
				1944 (d)	
		2225 (d)			
2585 (d)					
2940 (d-m)		2925 (d)	2950 (m)	2964 (d)	2925 (d)
3063 (d-m)		3430 (m,a)	3440 (d)	3445 (d)	3432 (f,a)

Figura No. 3.9







La pérdida de peso se lleva a cabo de manera continua y en una sola etapa. El compuesto no presenta una buena estabilidad térmica, ya que desde 80<sup>o</sup>C el complejo empieza a perder peso. A temperaturas mayores de 620<sup>o</sup>C el compuesto comienza a descomponerse.

La diferencia tan grande entre el porcentaje de cloro calculado (2.39) y el encontrado (3.39) puede deberse a que algunas de las moléculas contienen dos cloros unidos a la porción bencénica en vez de uno, como se propone en la fórmula condensada. Esto es muy probable que suceda durante la reacción de condensación entre el RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O y el 1,2- dicianobenceno. De hecho, se conocen ftalocianinas metálicas que contienen más de un átomo de cloro unidos a la porción bencénica (24).

Si un cierto porcentaje de las moléculas tiene dos cloros, entonces el peso molecular global aumenta y esto abate el porcentaje de rutenio, como se observa del resultado de análisis elemental para Ru.

Las mediciones de susceptibilidad magnética indican que el compuesto es diamagnético (tabla No. 3.3), apoyando la hipótesis de que el cloro se encuentra unido a la porción bencénica del macrociclo y no al metal.

### 3.1.3 [(ClPc)Ru(An)<sub>2</sub>]·3An

Este compuesto se preparó por un procedimiento completamente análogo al seguido con el aducto de 9 anilinas, por lo que se esperaba que se formara el complejo con el mismo número de moléculas de anilina; sin embargo, se obtuvo un aducto con cinco anilinas, como lo demuestra el resultado del análisis elemental.

La diferencia más notable entre ambas preparaciones es el tiempo de extracción con anilina. Mientras que el aducto con 9 anilinas se extrajo durante 130 horas, el aducto con 5 anilinas se extrajo durante 30 horas solamente. De aquí resulta obvio que, para obtener resultados reproducibles, es indispensable mantener constante el tiempo de extracción con la base de Lewis correspondiente.

El espectro de infrarrojo (figura No. 3.10) se parece mucho al espectro del aducto con 9 anilinas. No obstante, podemos observar que hay una serie de bandas en las que disminuye la intensidad (tabla No. 3.5). Por ejemplo, las vibraciones de intensidad media que aparecen a 505, 574 y 830  $\text{cm}^{-1}$  en el aducto con 9 anilinas pasan a ser de intensidad débil en el compuesto con 5 anilinas. Asimismo, la vibración a 1515  $\text{cm}^{-1}$  (débil) desaparece para el complejo con 5 anilinas. Es probable que algunas de estas bandas correspondan a vibraciones causadas por las moléculas de anilina. De hecho, la anilina pura presenta una señal fuerte a 1510  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro de absorción electrónica (figura No. 3.11) presenta las mismas bandas que el aducto con 9 anilinas (tabla

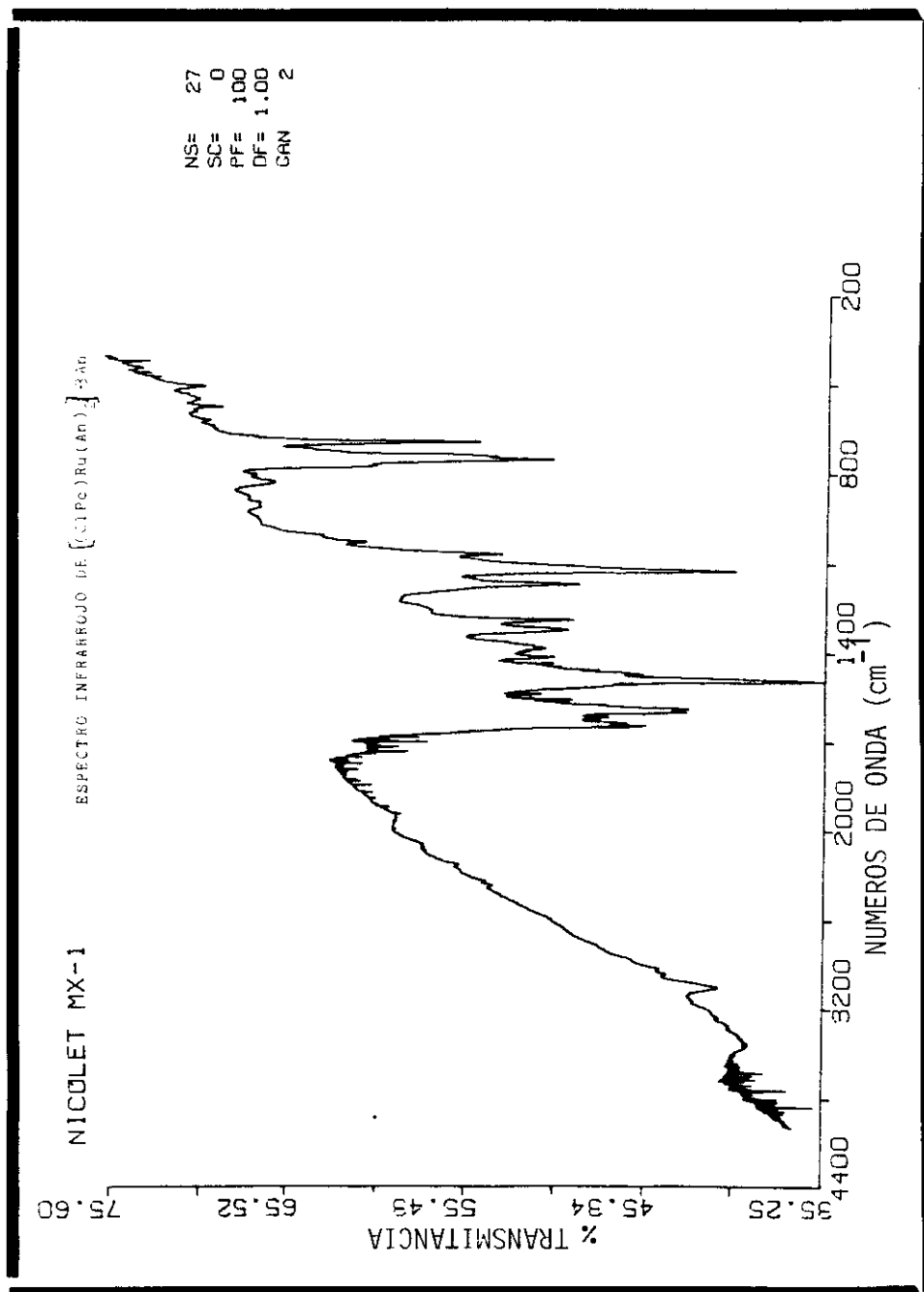
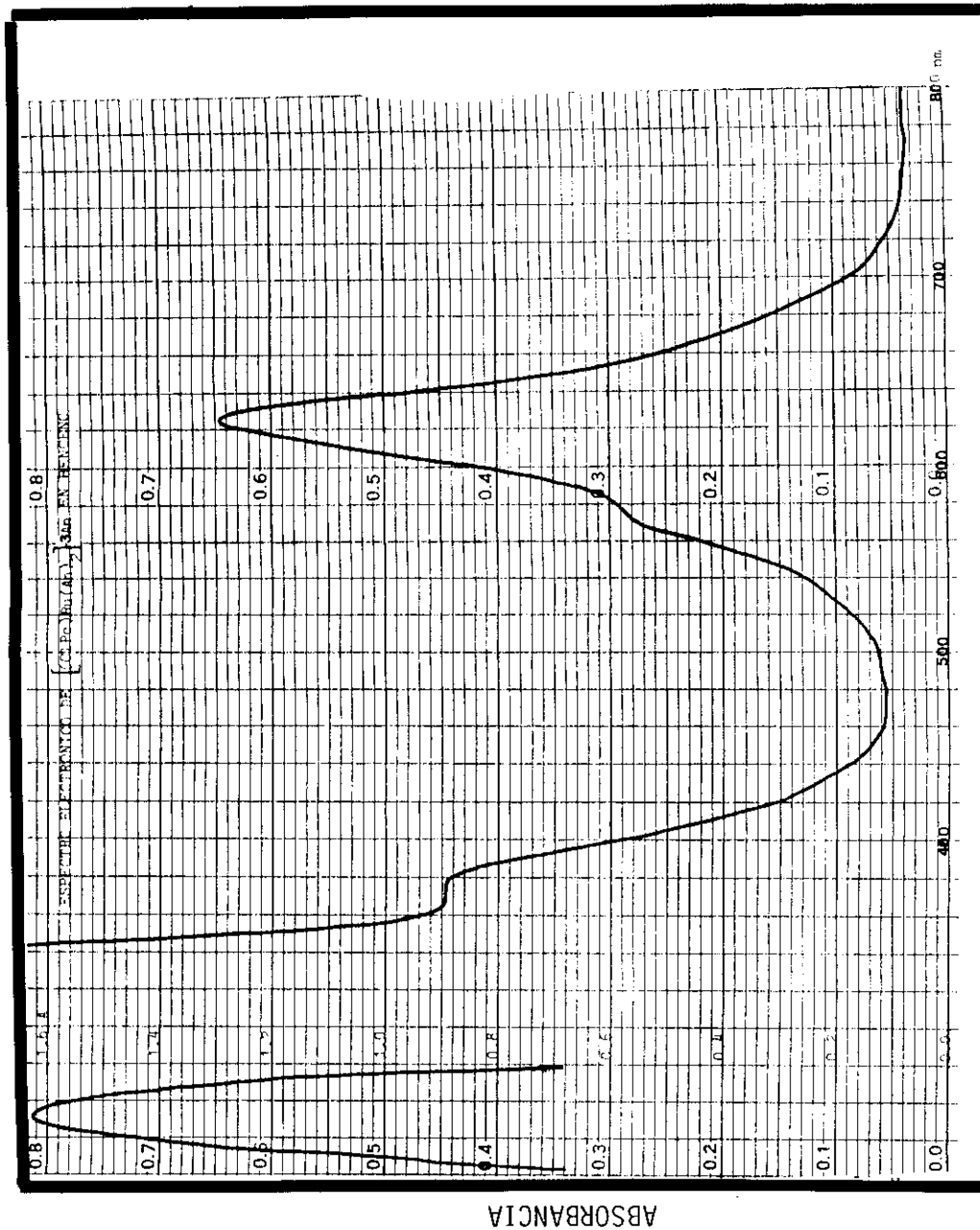
Figura No. 3.10. Espectro electrónico de  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ .

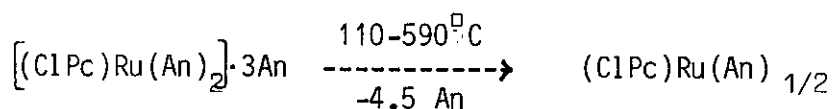
Figura No. 3.11. Espectro electrónico de  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ ,  
en benceno.



LONGITUD DE ONDA EN NANOMETROS

No. 3.3), lo cual era de esperarse.

El termograma para este compuesto se corrió en atmósfera de  $N_2$  (60 ml/min.) desde la temperatura ambiente hasta  $800^\circ C$ . La pérdida de las moléculas de anilina se produce en una sola etapa de manera uniforme de acuerdo a la siguiente reacción:



Este resultado sugiere que, probablemente, el compuesto no tenga exactamente 5 moléculas de anilina, sino una mezcla de 4 y 5 anilinas.

Este compuesto resultó ser ligeramente más estable que el aducto con 9 anilinas. Después de los  $590^\circ C$ , el compuesto empieza rápidamente a descomponerse.

Las mediciones de susceptibilidad magnética (tabla No. 3.3) para este compuesto dan un valor de  $\chi_g = -0.8 \times 10^{-6}$  c.g.s. Con una corrección diamagnética de  $-625 \times 10^{-6}$  c.g.s. resulta una especie diamagnética. Esto está de acuerdo con la estructura propuesta para una especie de Ru(II) de espín bajo con configuración  $d^6$  con todos los electrones apareados (figura No. 3.4). De hecho, la mayoría de los complejos de Ru(II) son de espín bajo y hexacoordinados.

#### 3.1.4 (ClPc)Ru(An).

Este compuesto se preparó a partir del anterior,

recristalizando dos veces con la mezcla de disolventes anilina/éter en exceso. Sin embargo, en lugar de obtener el compuesto  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$  más puro, se eliminaron 4 moléculas de anilina.

En comparación con los complejos de  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 7An$  y  $[(ClPc)Ru(An)_2] \cdot 3An$ , en el espectro infrarrojo de  $(ClPc)Ru(An)$  (figura No. 3.12) desaparecen las bandas a 506, 574, 830, 1028 y 1382  $cm^{-1}$ , lo que probablemente se deba a la pérdida de las 4 moléculas de anilina. Por otra parte, la aparición de nuevas bandas en  $(ClPc)Ru(An)$  a 775(d), 1560(m) y 2225(d)  $cm^{-1}$ , así como la intensificación de otras a 1415(m), 1725(m) y 3430(m, a)  $cm^{-1}$  (tabla No. 3.5), sugiere que el compuesto sufrió una descomposición parcial.

Es probable que se haya formado o-cianobenzamida o un compuesto similar, como lo sugieren las bandas a 1415, 1725 y 3430  $cm^{-1}$ , todas las cuales son típicas de un compuesto con grupos amida. La banda a 2225  $cm^{-1}$  se debe a la presencia del grupo nitrilo.

El espectro de absorción electrónica (figura No. 3.13) es similar al de los otros aductos con anilina (tabla No. 3.3).

### 3.1.5 $[(ClPc)Ru(3-pic.)_2] \cdot 2(3-pic.)$

Este complejo se preparó a partir de " $(ClPc)Ru$ ", sintetizado como se indica en la sección 2.3.3., extrayendo con 3-picolina en

Figura No. 3.12. Espectro infrarrojo de (ClPc)Ru(An).

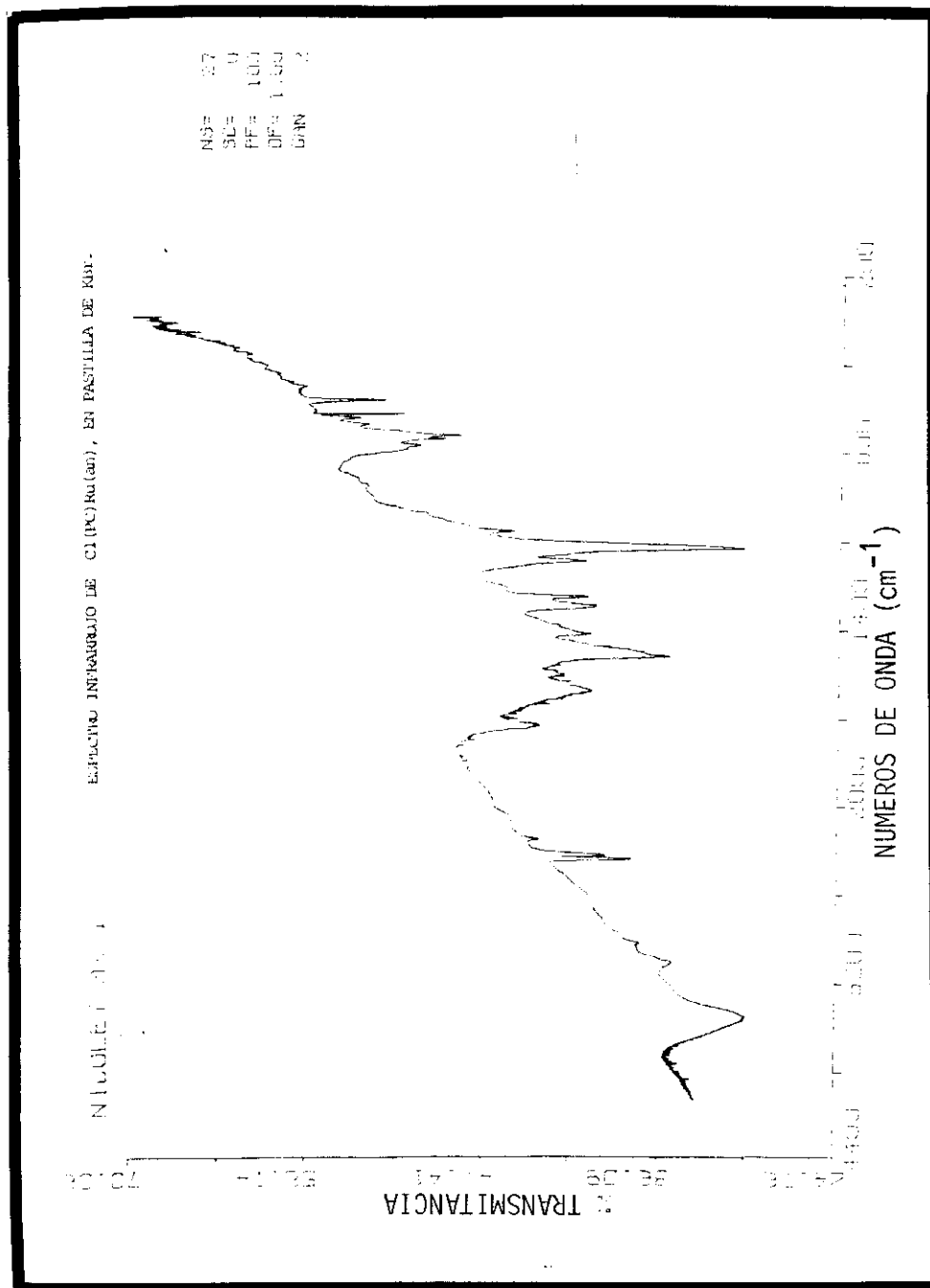
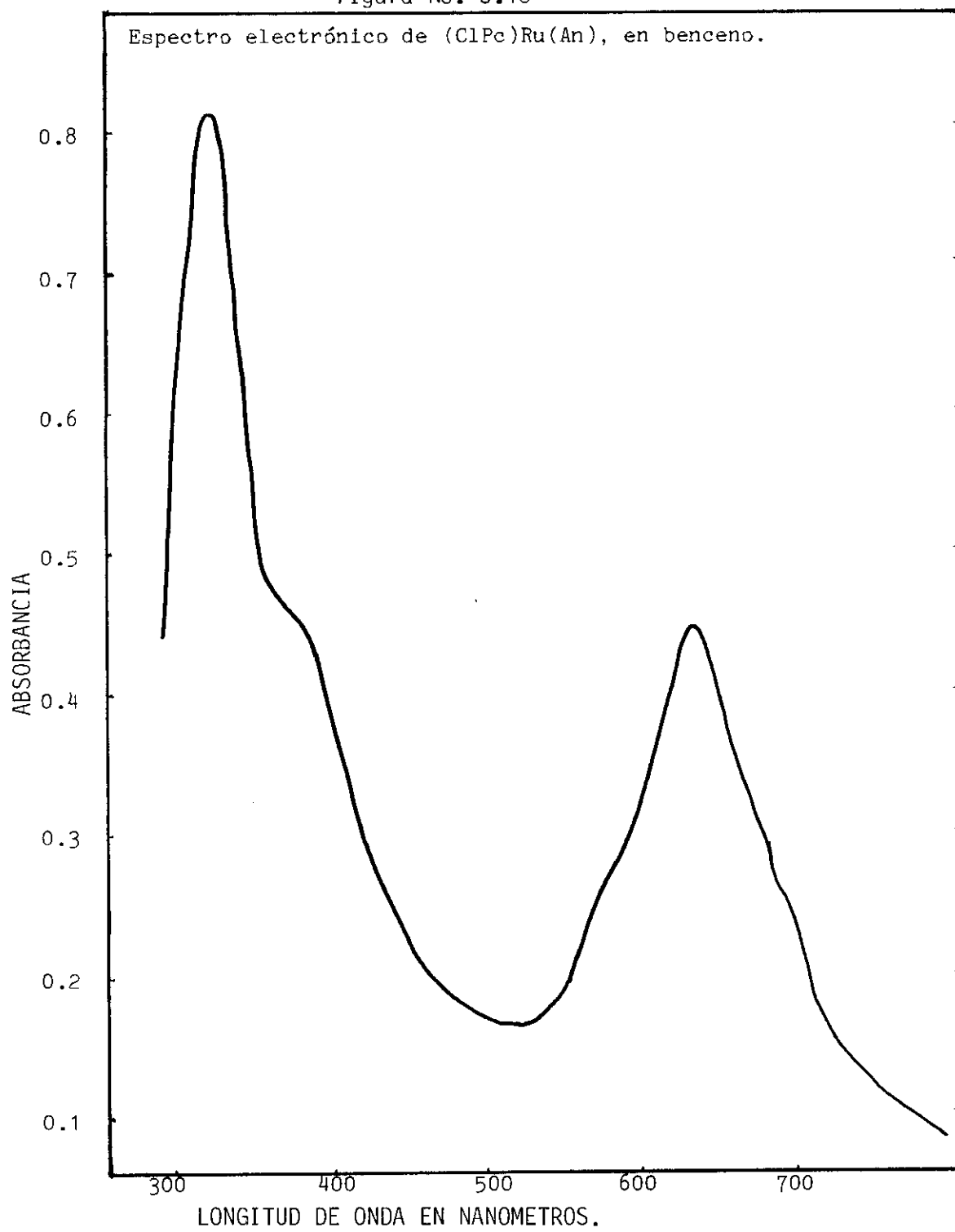


Figura No. 3.13





un Soxhlet durante 54 horas y recristalizando dos veces con la mezcla de disolventes 3-picolina/éter en exceso. El complejo no se pudo recristalizar con 3-picolina solamente y tampoco añadiendo benceno o acetona.

La ausencia de vibraciones en el espectro infrarrojo (figura No. 3.14) alrededor de  $1720$  y a  $2225\text{ cm}^{-1}$ , muestra que el complejo no está contaminado con amidas o nitrilos, respectivamente. Por otra parte, la banda ancha que aparece a  $3432\text{ cm}^{-1}$  la presentan todas las picolinas y probablemente corresponda a una vibración de estiramiento C-H.

A diferencia de los aductos con anilina, este compuesto no presenta absorciones a  $506$ ,  $574$  y  $830\text{ cm}^{-1}$  (tabla No. 3.5) apoyando la hipótesis de que esas bandas corresponden a vibraciones propias de la anilina.

La banda que se observa en la región visible del espectro electrónico (figura No. 3.15), sufrió un corrimiento batocrómico de aproximadamente  $20\text{ nm}$ , en relación a los aductos con anilina.

Las mediciones de susceptibilidad magnética (tabla No. 3.4) indican que el compuesto es diamagnético, concordando con una especie de Ru(II) hexacoordinado con configuración electrónica  $d^6$  de bajo espín (figura No. 3.4).

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $50\text{ ml/min.}$ ), desde la temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ . El

Figura No. 3.14. Espectro infrarrojo de (ClPc)Ru·4(3-pic.).

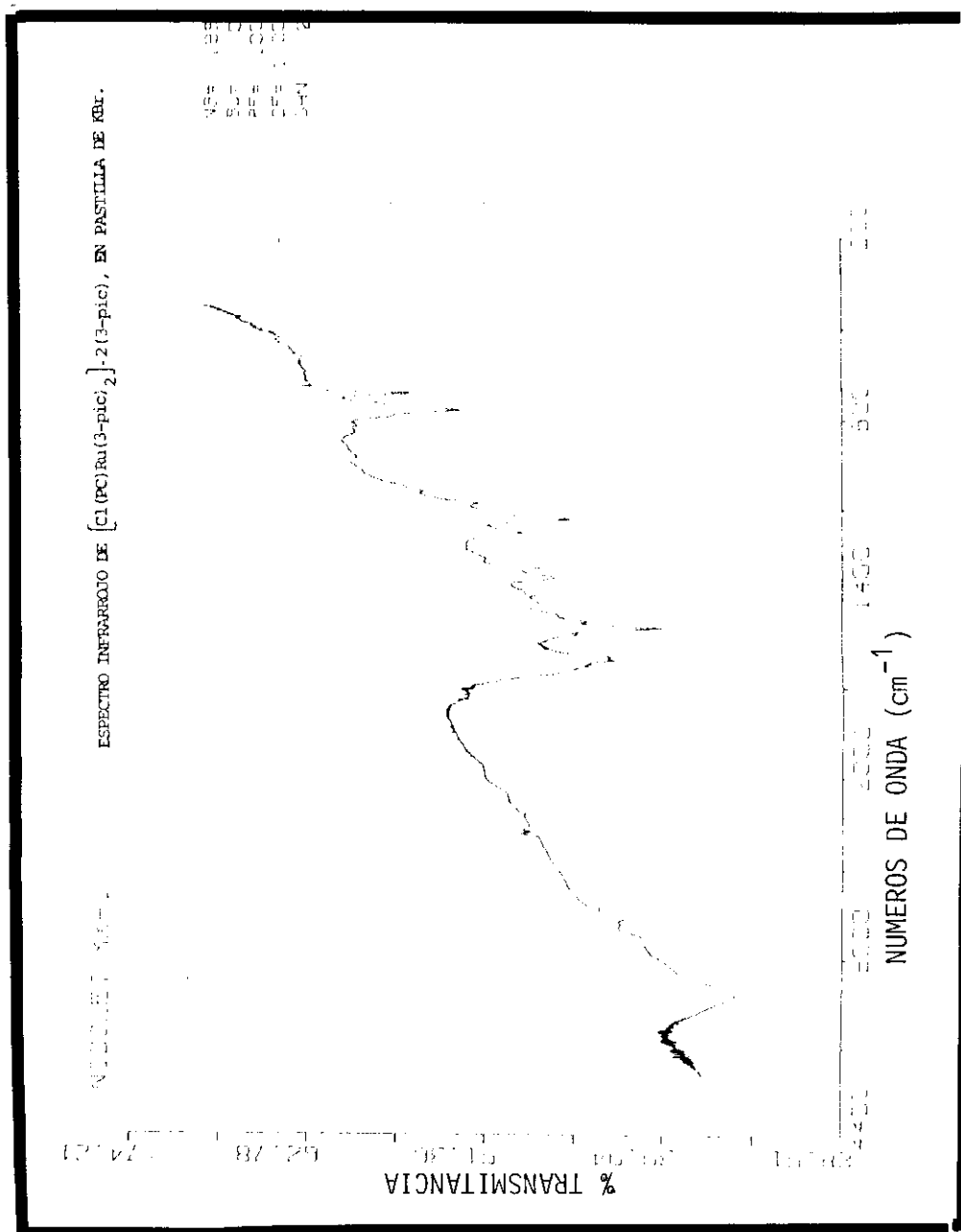
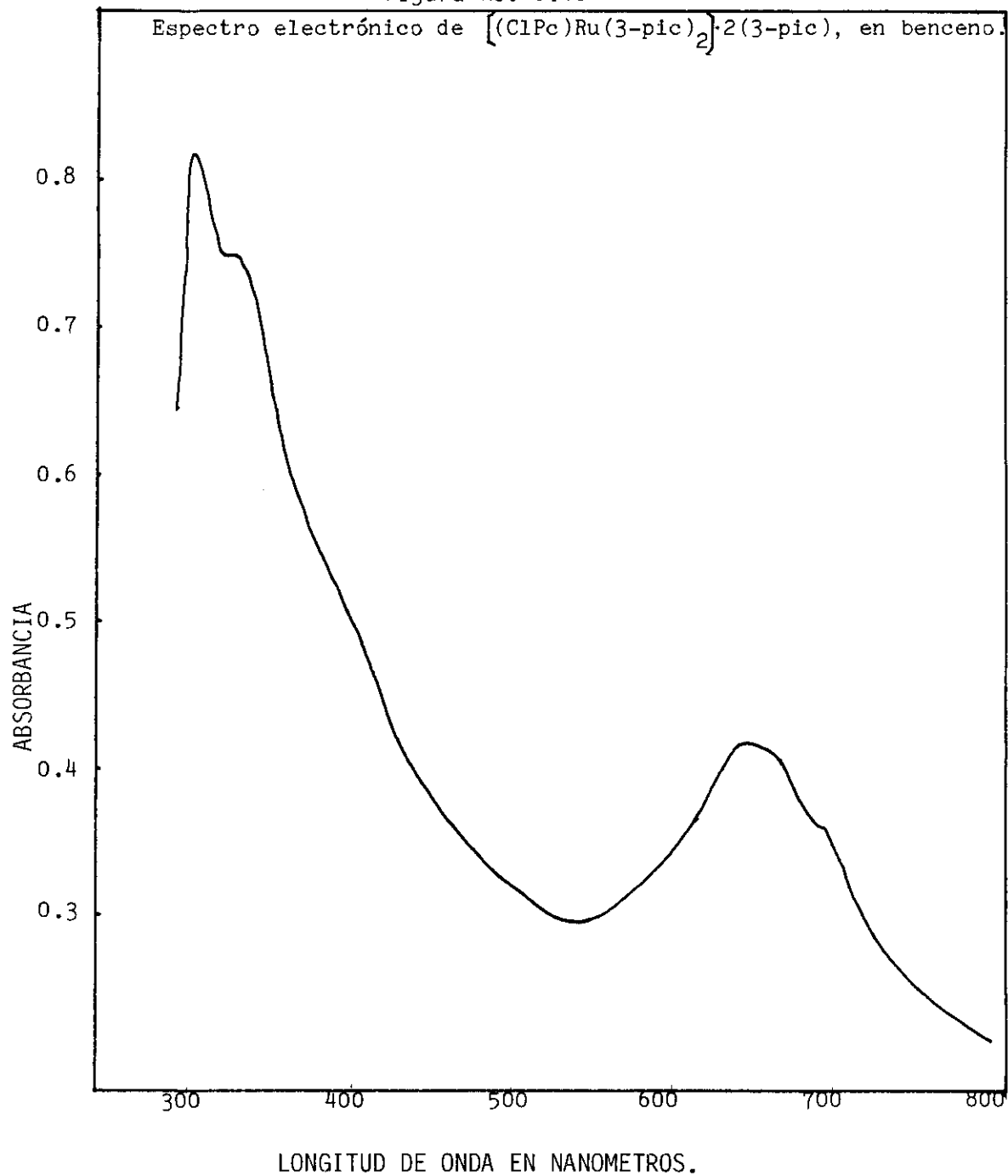


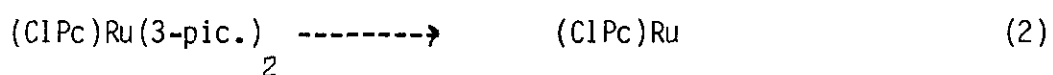
Figura No. 3.15



complejo empieza a perder peso a 90 °C y esta pérdida continúa hasta aproximadamente 365 °C. La pérdida de peso (18%) corresponde a la reacción (1).



La siguiente pérdida de peso (19%) transcurre desde 365 °C hasta 695 °C y corresponde a la reacción (2).



El termograma se corrió tanto a 20 °C/min como a 10 °C/min, observándose en ambos casos que la eliminación de las moléculas de 3-picolina ocurre en dos etapas. Este hecho sugiere que las dos moléculas de 3-picolina solvatadas están más débilmente unidas que las otras dos moléculas unidas directamente al metal, lo que, en general, es cierto para otros tipos de compuestos.

### 3.2 Ftalocianinas de Tungsteno.

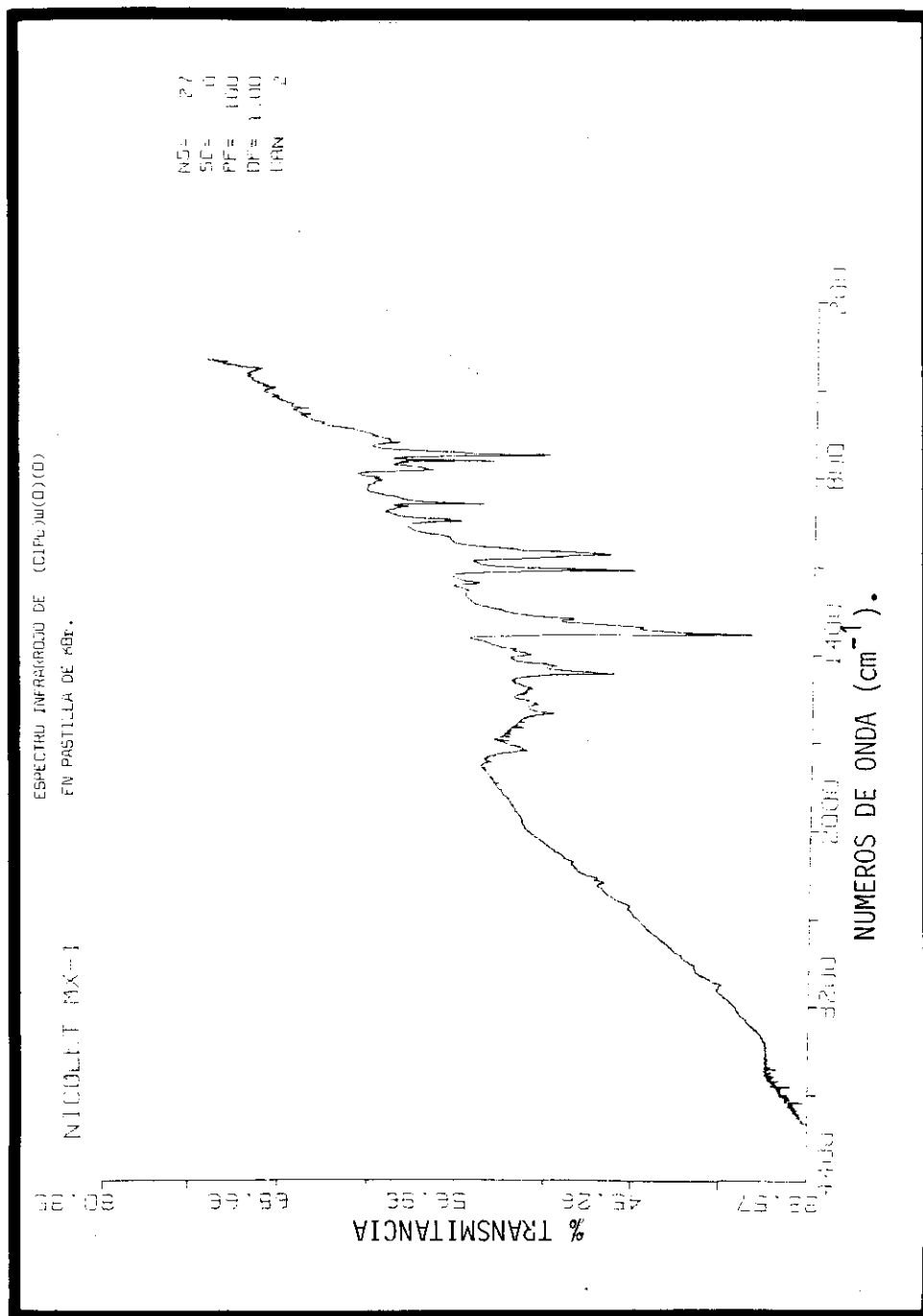
En un primer intento, se trató de sintetizar una ftalocianina de tungsteno, partiendo de  $W(CO)_6$  y un exceso de 1,2-dicianobenceno. Aparentemente sí se formó una ftalocianina de tungsteno, porque el producto de la reacción de condensación presentaba la apariencia típica de una ftalocianina (reflejo rojo pronunciado). Desafortunadamente, la extracción con solventes orgánicos (benceno, cloroformo, éter, acetona y metanol) degradó al macrociclo, formándose  $WO_3$  o un compuesto similar, principalmente, como se demostró por el análisis elemental (%W = 56) y el espectro infrarrojo (banda muy fuerte y ancha centrada en  $778\text{ cm}^{-1}$ ).

En otro intento, se trató de purificar el producto inicial de la reacción por sublimación a presión reducida (menor a  $10^{-6}$  torr) y alta temperatura (hasta  $450^\circ\text{C}$ ) durante varias horas. Desafortunadamente, el complejo se desmetalizó, como lo muestra el espectro infrarrojo, que es casi idéntico al de la ftalocianina libre.

#### 3.2.1 $(ClPc)WO_2$

Este compuesto se preparó a partir de  $WCl_6$  y 1,2-dicianobenceno y se purificó por extracción con disolventes.

El espectro de infrarrojo (figura No. 3.16), se parece al de

Figura No. 3.16. Espectro infrarrojo de  $(ClPc)W(O_2)$ .

otras ftalocianinas metálicas (tabla No. 3.6). Hasta donde sabemos, no hay descritos en la literatura espectros infrarrojos de ftalocianinas de tungsteno; no obstante, casi todas las bandas se pueden comparar con las de otras ftalocianinas metálicas. Las diferencias más notables se encuentran en las bandas a 953 (m), 893 (f) y 788 (m)  $\text{cm}^{-1}$  que no aparecen en la mayoría de las demás ftalocianinas, por lo que probablemente algunas de ellas correspondan a vibraciones W-N (953 y 893  $\text{cm}^{-1}$ ).

Al igual que la ftalocianina de rutenio oxidada, el compuesto presenta bandas de absorción adicionales en el espectro visible a 692 nm (14,451  $\text{cm}^{-1}$ ) y 730 nm (13,700  $\text{cm}^{-1}$ ) (figura No. 3.17). El oxígeno presente hace que esta última sea permitida.

Las mediciones de susceptibilidad magnética indican que el compuesto es paramagnético (tabla No. 3.4). Por otra parte, el compuesto presenta dos señales en el espectro de RPE (figura No. 3.18): una señal con un ancho de banda de 88 Gauss, centrada a  $g = 1.8915$  y una señal simétrica más débil con un ancho de banda de 7 Gauss, centrada en  $g = 2.0077$ . A baja temperatura (77 °K) no se observa la estructura hiperfina. La anchura de la banda es independiente de la temperatura, por lo que el acoplamiento espín-orbita debe ser muy pequeño y debe haber una gran separación entre el estado fundamental y el siguiente nivel orbital.

Tabla No. 3.6. Espectros de infrarrojo de algunas ftalocianinas de tungsteno y rutenio, en pastilla de KBr, en  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{ClPc})\text{Ru}(\text{OH})_2$	$(\text{ClPc})\text{WO}_2$	$(\text{ClPc})\text{W}$
3,440 (mf, a)	3,440 (d, a)	3,440 (d, a)
3,065 (d)	3,056 (d)	3,050 (d)
1,726 (m)	1,730 (m)	1,760 (d)
1,606 (f)	1,610 (m)	1,602 (f)
	1,577 (d)	1,568 (d)
1,528 (d)	1,528 (d)	1,520 (d)
		1,498 (m)
1,469 (f)	1,472 (f)	1,469 (f)
1,463 (f)	1,445 (d)	1,448 (d)
1,400 (d)	1,408 (d)	1,403 (f)
1,326 (f)	1,340 (mf)	1,332 (mf)
1,295 (f)		1,284 (d)
1,168 (m)	1,163 (d)	1,160 (d)
1,122 (m)	1,118 (f)	1,115 (f)
1,104 (f)		
1,066 (f)	1,070 (f)	1,070 (f)
950 (d)	953 (m)	980 (m)
900 (d)	893 (f)	893 (f)
875 (d)		
	812 (d)	815 (f)
777 (m)	788 (m)	773 (f)
755 (m)	755 (f)	750 (f)
735 (m)	737 (f)	
725 (f)		725 (f)
	688 (d)	680 (f)
		665 (m)
		503 (m)
		444 (m)



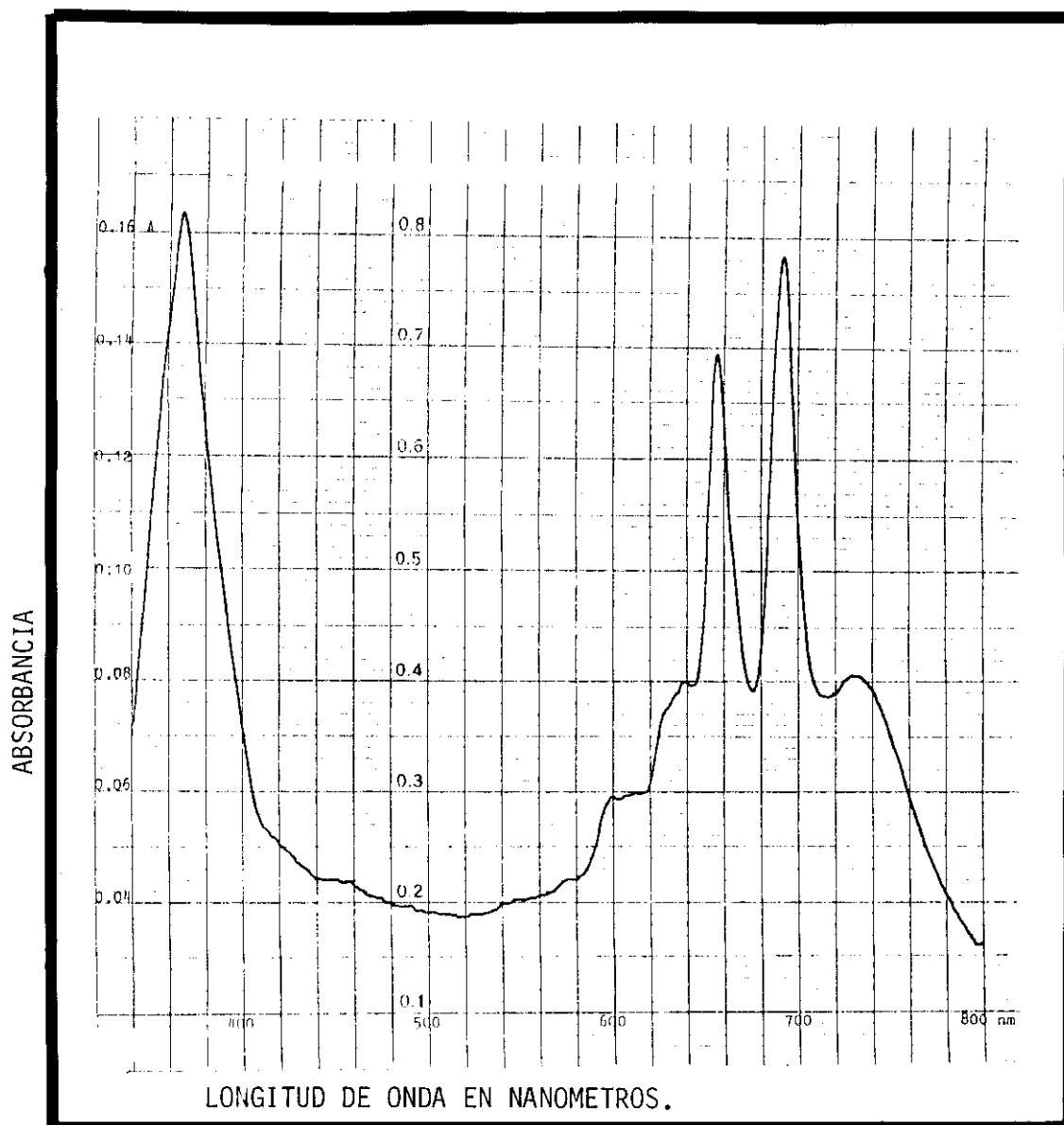
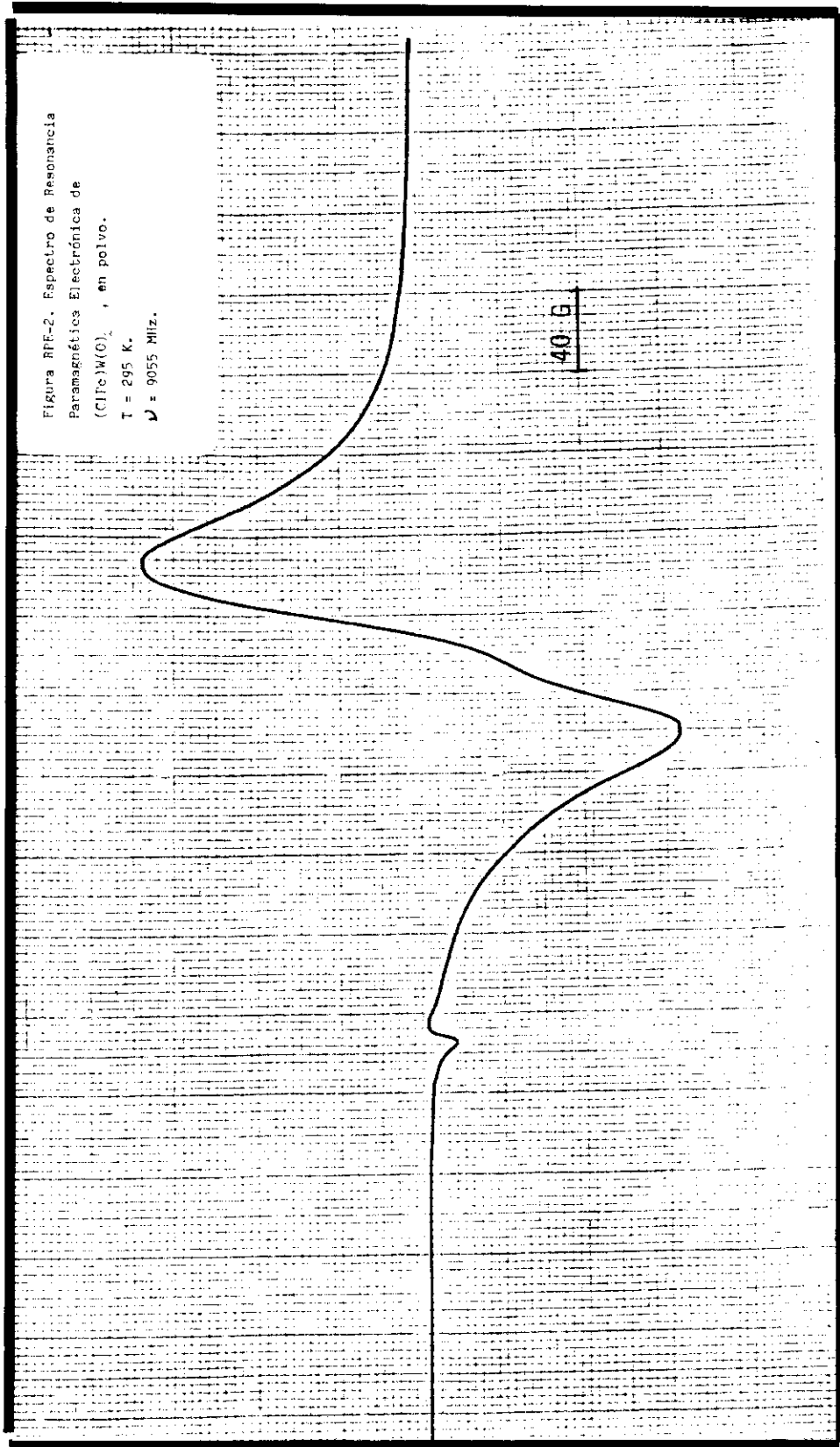
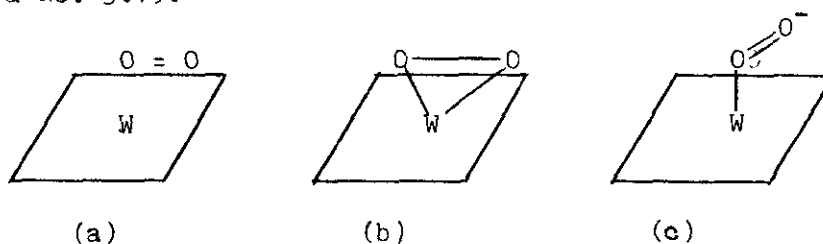
Figura No. 3.17. Espectro electrónico de  $(ClPc)W_2$ , en benceno.

Figura No. 3.18. Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica de  $(\text{ClPc})\text{W}\text{O}_2$ .



Este resultado inesperado indica que el oxígeno interacciona de alguna manera con el tungsteno. Existen varias formas en las cuales se puede unir el oxígeno al tungsteno (figura No. 3.19).

Figura No. 3.19.



La estructura (a) corresponde a la formación de un enlace tipo olefina, donde el oxígeno presenta una señal en el infrarrojo a  $1,580\text{ cm}^{-1}$ , el compuesto preparado presenta una señal débil a  $1,577\text{ cm}^{-1}$ , que podría corresponder a la presencia del oxígeno.

La estructura (b) se ha propuesto en compuestos de porfirinas (28), pero no se ha observado. La estructura (c) corresponde a la formación de un anión superóxido que presenta una banda entre  $1,100$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  en la región del infrarrojo; el compuesto preparado presenta una señal fuerte a  $1,118\text{ cm}^{-1}$ , pero no es concluyente porque la ftalocianina de tungsteno sin oxígeno también presenta una señal fuerte a  $1,115\text{ cm}^{-1}$  (tabla No. 3.6).

Por otra parte, las estructuras (a) y (b) se presentan con metales susceptibles a una oxidación de 2 electrones (configuraciones  $d^8$  y  $d^{10}$ ), que favorecen la coordinación pi con el oxígeno, formando peróxidos,  $O_2^{2-}$  (28), mientras que los

metales capaces de sufrir una oxidación de un solo electrón prefieren el enlace terminal, formando un anión superóxido,  $O_2^-$ . Esta última geometría es consistente con la presencia del tungsteno en estado de oxidación 3+, con un electrón desapareado en el nivel  $e_g$  (figura No. 3.4), que es el responsable de la señal de RPE a  $g = 1.8915$  y el anión superóxido -que también contiene un electrón desapareado- es el responsable de la señal a  $g = 2.0077$ .

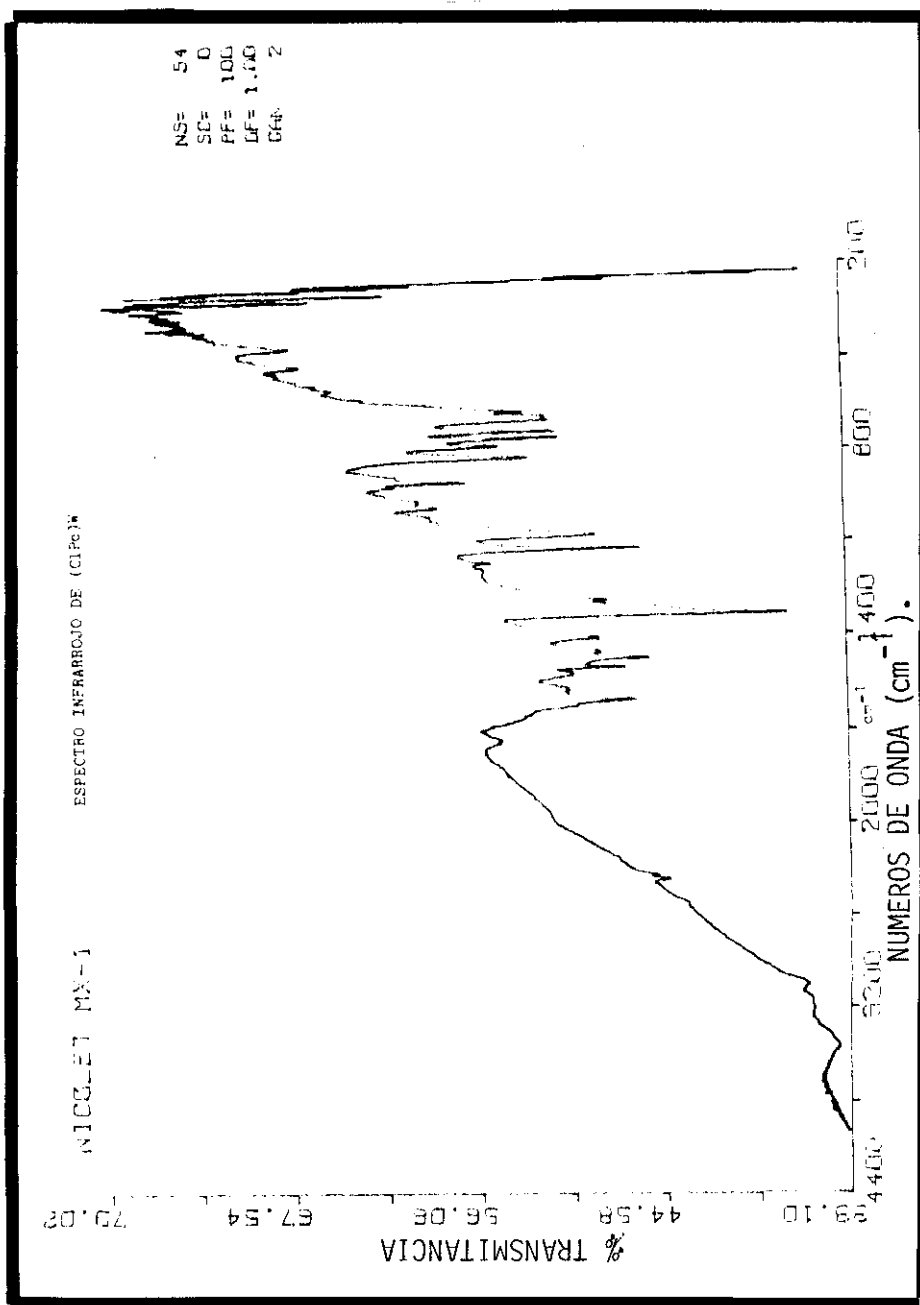
La posición de la señal de RPE para el oxígeno así como el ancho de la banda, concuerda muy bien con las señales que presentan otras ftalocianinas con oxígeno reportadas en la literatura (29, 30).

### 3.2.3 (ClPc)W.

Este compuesto se preparó a partir de  $(ClPc)WO_2$ , extrayendo con anilina en un Soxhlet. Se esperaba obtener el aducto con anilina, de la misma forma que se preparó con la ftalocianina de rutenio; sin embargo, la anilina reaccionó con el oxígeno del complejo formando un óxido de anilina de color café negruzco, quedando en el cartucho la ftalocianina de tungsteno reducida, como lo indica el resultado del análisis elemental (Tabla No. 2.1)

El espectro infrarrojo (figura No. 3.20) es muy parecido al de  $(ClPc)WO_2$ , lo que indica que sus estructuras deben ser muy

Figura No. 3.20. Espectro infrarrojo de (ClPc)W.



parecidas.

El espectro electrónico (figura No. 3.21) se asemeja mucho al de  $(ClPc)WO_2$ , salvo que no presenta la banda a 730 nm ( $13,700\text{ cm}^{-1}$ ), que se ha asignado como una transición debida a la presencia del oxígeno en el complejo.

La diferencia más notable entre  $(ClPc)WO_2$  y  $(ClPc)W$  es que el primero dá señal en el espectro RPE, debido a la presencia del  $O_2$ . Esto indica que el tungsteno ( $d^6$ ) no tiene electrones desapareados y sugiere que el W se encuentra en un estado de oxidación 2+.

### 3.2.3 Aducto con 3-picolina.

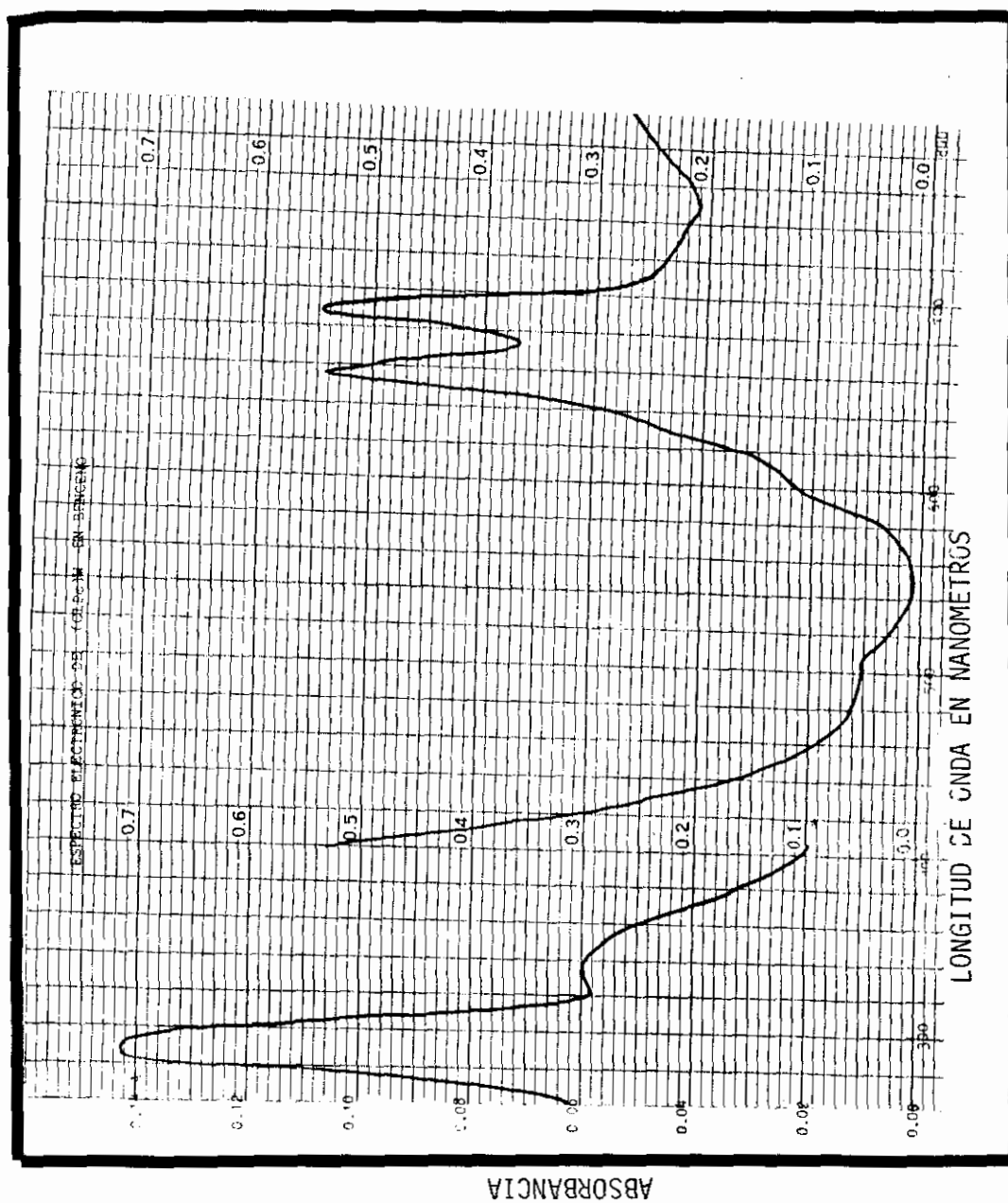
De la misma manera que en el caso anterior, se extrajo  $(ClPc)WO_2$  con 3-picolina. Desafortunadamente no se formó el aducto con 3-picolina; en su lugar se formó un compuesto de consistencia gomosa que no se puede moler en polvo e insoluble en los solventes orgánicos comunes. Probablemente el compuesto formado sea un polímero. No se hicieron estudios adicionales sobre este compuesto.

## 3.3 Las Ftalocianinas Sulfonadas.

### 3.3.1 $[(SO_3Na)_4(C_{32}H_{12}N_8)Ru(OH)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

Este compuesto se preparó por un procedimiento adaptado del

Figura No. 3.21. Espectro electrónico de (ClPc)W, en benceno.



método empleado por Boniecka (6d). El complejo se obtuvo fundiendo la sal monoamónica del ácido 4-sulfoftálico con  $\text{RuCl}_3$ , en presencia de un exceso de urea. Después de purificar y recrystalizar el producto de la reacción con agua y metanol, se obtuvieron microcristales de color verde oscuro, los cuales son completamente solubles en agua, solubles en etanol y ligeramente solubles en metanol.

Las soluciones acuosas y alcohólicas son verde azuladas. El compuesto también es soluble en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, formando soluciones verdes que no se descomponen con el paso del tiempo, ya que no hay cambios en el espectro electrónico después de mucho tiempo de haber hecho las soluciones. Tampoco se detectó desprendimiento de cloro o ácido clorhídrico lo que sugiere que el compuesto no tiene cloro.

Las mediciones de susceptibilidad magnética en estado sólido (tabla No. 3.4) dieron un valor de  $\mu_{\text{eff}} = 1.0$  M.B. lo cual sugiere que hay interacción antiferromagnética (27). El compuesto es difícil de purificar, así que existe la posibilidad de la presencia de impurezas ferromagnéticas.

El espectro infrarrojo (figura 3.22) presenta una banda fuerte y ancha a  $3440 \text{ cm}^{-1}$  que cae en la región característica para grupos O-H (tabla No. 3.7).

El espectro de absorción electrónica en  $\text{H}_2\text{O}$  (figura No. 3.23) presenta una banda a  $630 \text{ nm}$  ( $15,873 \text{ cm}^{-1}$ ) y dos hombros, uno a



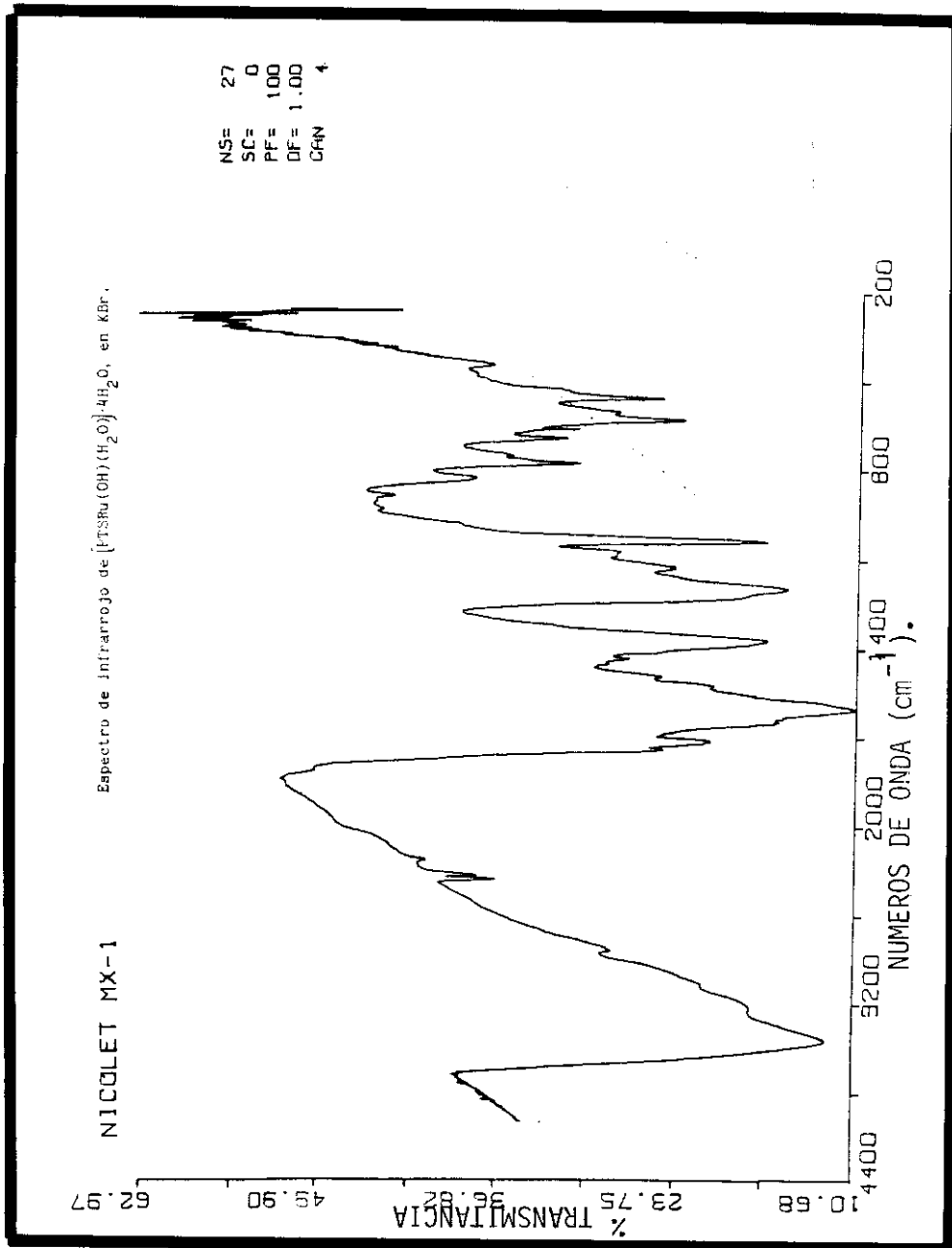
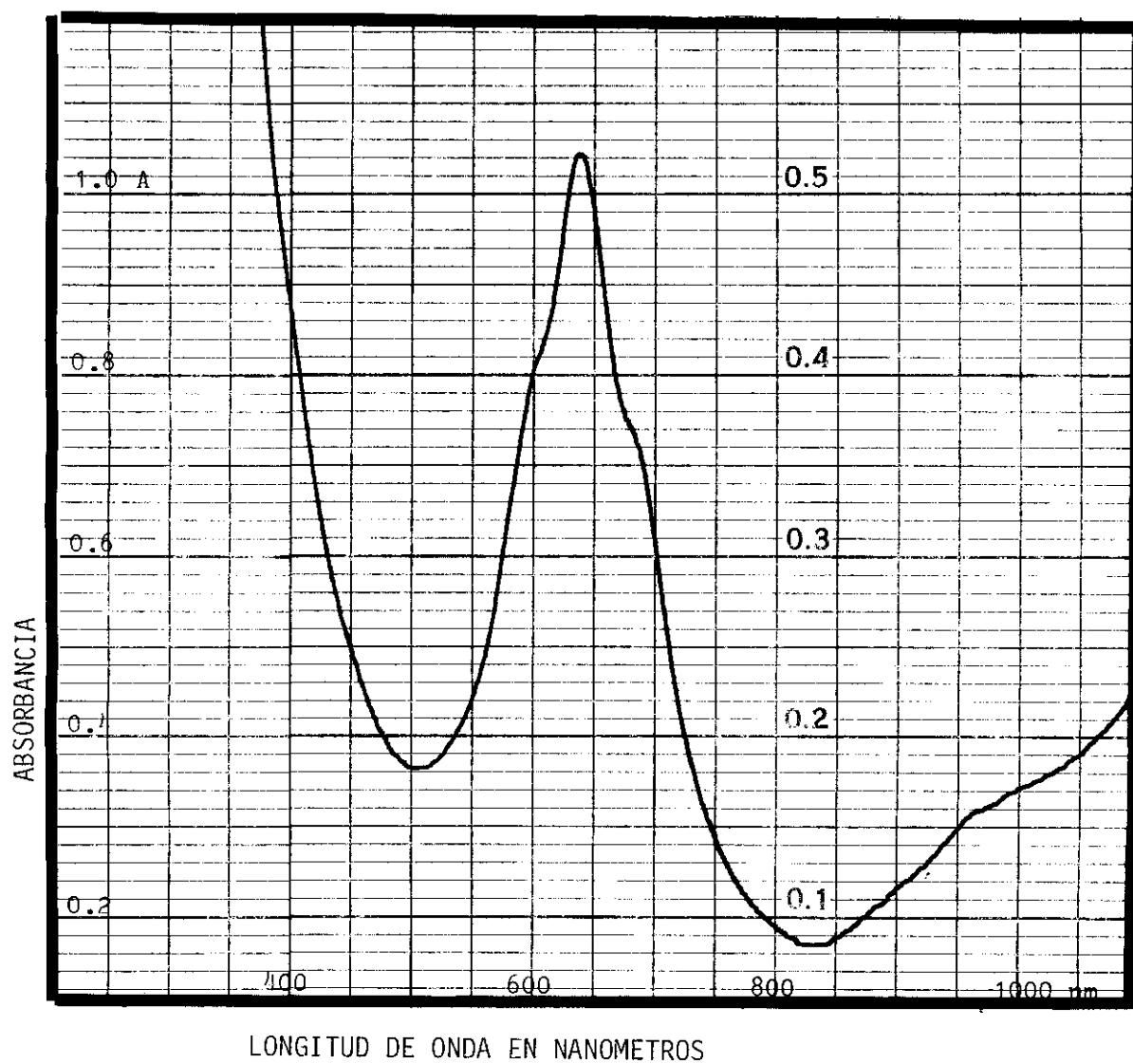
Figura No. 3.22. Espectro infrarrojo de  $[\text{PTSRu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla No. 3.7. Espectros de infrarrojo para algunas ftalocianinas tetrasulfonadas, en pastilla de KBr, en  $\text{cm}^{-1}$ .

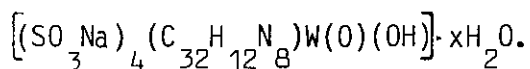
$\text{PTSRu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ref. (6e)	$\text{PTRe}(\text{OH})(\text{Cl})$ Ref. (6d)	$\text{PTSRu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Este trabajo	$\text{PTSW}(\text{O})(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Este trabajo
3,430 (f, a)	3,450 (f)	3,440 (f)	3,400 (f)
		3,220 (d-m)	3,182 (f)
		3,080 (d)	3,068 (f)
		2,830 (m-d)	2,846 (m)
	2,370 (d)	2,225 (d)	
1,730	1,740 (m)	1,720 (f)	1,740 (f)
	1,675 (m)		1,664 (f)
1,615	1,620 (m)	1,600	1,604 (f)
	1,580 (f)	1,580 (f)	
1,500	1,500 (m)	1,480 (m)	1,490 (d)
1,400	1,420 (f)		1,400 (d)
1,370	1,380 (f)	1,385 (f)	1,364 (f)
1,330			
1,200	1,200 (f)	1,195 (f)	1,182 (f)
1,160			
	1,135 (m)	1,130 (d)	1,130 (m)
1,115			
		1,092 (d)	1,096 (f)
1,075	1,080 (m)	1,078 (d)	
1,060			
1,035	1,040 (f)	1,040 (f)	1,043 (d)
1,010			994 (f)
920	890 (d)	890 (d)	
840 (m)	840 (d)	835 (m)	830 (m)
	820 (d)		
780	795 (m)	788 (m)	785 (f)
775		776 (m)	
750	760 (m)	758 (d)	
	700 (d)	700 (m)	698 (d)
655	675 (m)		
640	640 (m)	635 (f)	635 (f)
600	605 (m)	614 (d)	
	565 (d)	560 (m)	566 (f)
		538 (m)	536 (d)
		455 (m)	448 (f)

Figura No. 3.23. Espectro electrónico de  $[\text{PTSRu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en  $\text{H}_2\text{O}$ .



680 nm y otro a 580 nm. Según Boniecka (6e), la banda a 630 nm corresponde al monómero y las otras dos bandas al dímero (PTSRu-0-RuPTS) por lo que en nuestro compuesto prevalece la forma monomérica.

### 3.3.2 La ftalocianina tetrasulfonada de tungsteno.



Este compuesto se preparó por un procedimiento análogo al empleado en la síntesis de la ftalocianina de rutenio tetrasulfonada. El complejo se obtuvo calentando  $\text{WCl}_6$  con la sal monoamónica del ácido 4-sulfoftálico y un exceso de urea. Después de purificar y recrystalizar el producto de la reacción, se obtuvieron 2.4 g de microcristales de color verde.

El espectro infrarrojo (figura No. 3.24) es notablemente parecido al de la tetrasulfoftalocianina de rutenio (tabla No. 3.7) de donde puede concluirse que el complejo debe tener una estructura semejante. Presenta una banda fuerte y ancha a  $3440 \text{ cm}^{-1}$  que se ha asignado como una vibración O-H.

En el espectro de absorción electrónica (figura No. 3.25), aparece desplazada la banda a 680 nm ( $14,706 \text{ cm}^{-1}$ ), en relación a la ftalocianina de rutenio (tabla No. 3.8). Por otra parte, el espectro se parece al de las ftalocianinas no-sulfonadas. La sulfonación, la cual induce la solubilidad en el agua, tiene un efecto pequeño sobre el sistema electrónico que produce las

Figura No. 3.24. Espectro infrarrojo de  $[\text{PTSW}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

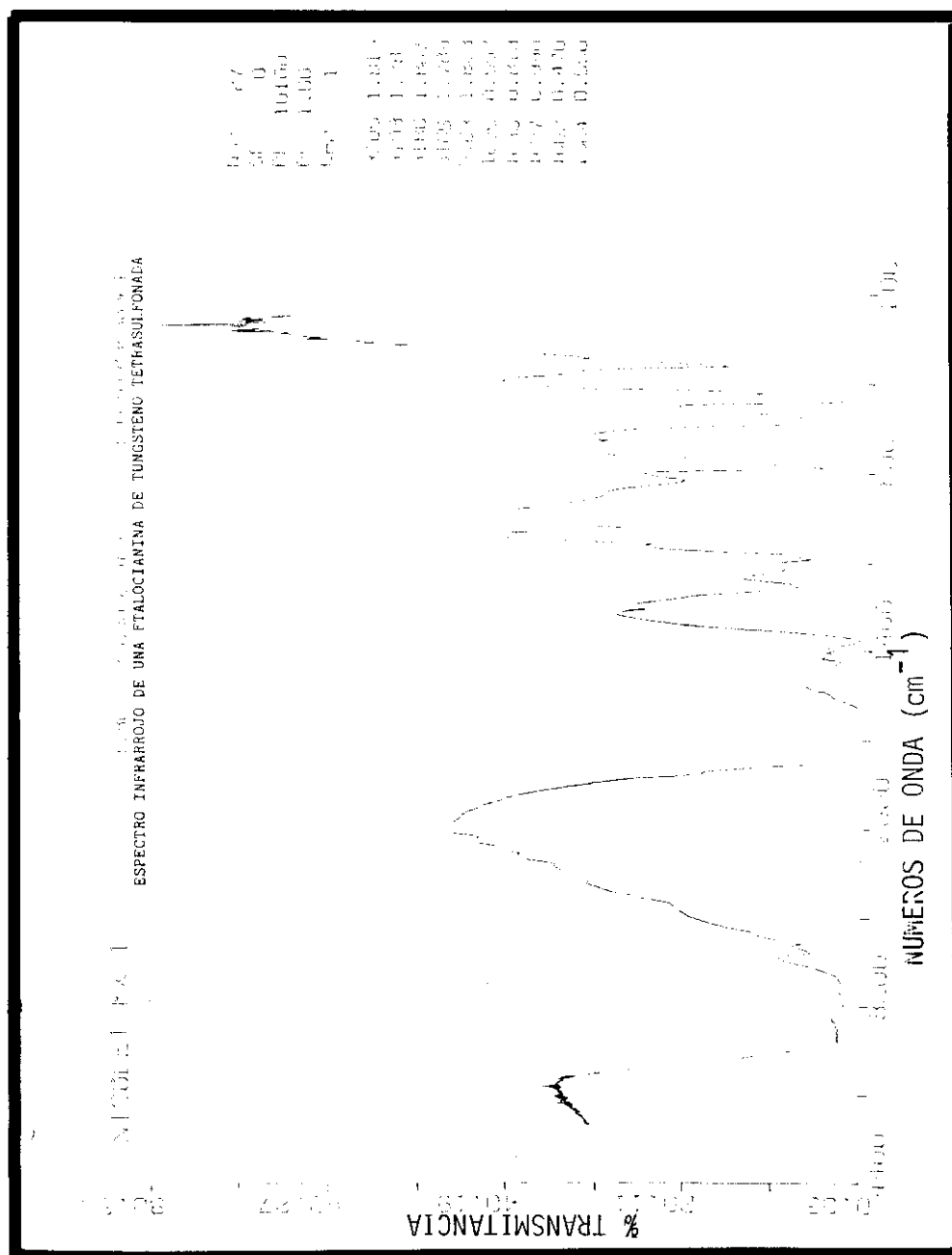


Figura No. 3.25

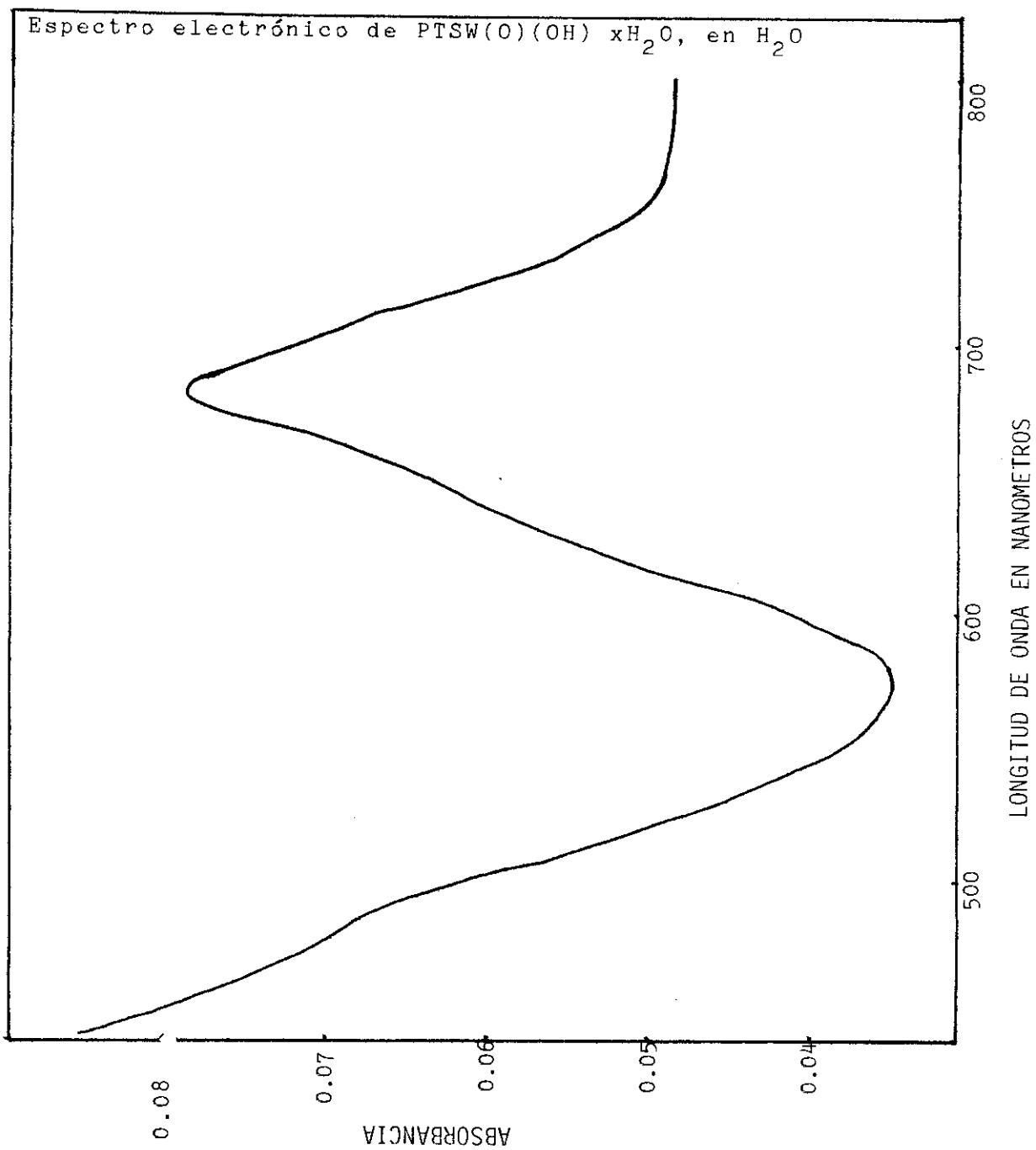
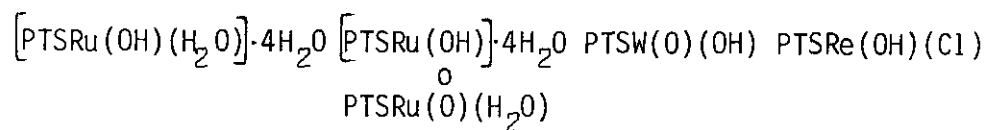


Tabla No. 3.8. Espectros electrónicos de algunas ftalocianinas tetrasulfonadas, en H<sub>2</sub>O y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., en nm.



Este trabajo		Ref. (6e)	Este trabajo Ref. (6d)	
En H <sub>2</sub> O	En H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		En H <sub>2</sub> O	
	748			
680(h)	700(h)	682	680	675
630		630	640(h)	
580(h)		575(h)		
	450(h)		480(h)	
				320

h:hombro

absorciones.

El compuesto es soluble en  $H_2O$ , formando soluciones verdes. También es soluble en  $H_2SO_4$  concentrado frío y forma soluciones amarillas. No se detectó desprendimiento de cloro o ácido clorhídrico, lo que hace pensar que el compuesto no tiene cloro.

La susceptibilidad magnética específica  $\chi_g = +0.52 \times 10^{-6}$  u.c.g.s. indica que el compuesto es paramagnético, probablemente con un electrón desapareado y con el tungsteno presente en estado pentavalente.



## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha desarrollado la síntesis de nuevas ftalocianinas de rutenio y tungsteno, tanto sulfonadas como no-sulfonadas. Se encontró que todas las ftalocianinas no-sulfonadas se obtuvieron monocloradas, con el cloro unido al macrociclo. Hasta donde se sabe, es la primera vez que se sintetizan ftalocianinas de tungsteno monocloradas.

No fue posible aislar en forma pura la ftalocianina de rutenio sin ligantes axiales, (Pc)Ru. Esto pone de manifiesto la preferencia del rutenio por formar estructuras octaédricas o pseudooctaédricas sobre las cuadrado planas, que son menos estables.

Se encontró que las ftalocianinas de tungsteno no-sulfonadas no formaron aductos con las bases de Lewis, esto es, tienden a formar estructuras cuadrado-planas, contrastando con la preferencia de las ftalocianinas de rutenio a la coordinación octaédrica.

De las ftalocianinas no-sulfonadas, se encontró que el rutenio tiende a formar compuestos con el metal en estado de oxidación II, no obstante haber partido de sales de rutenio III.

Se pudo observar que los espectros electrónicos y de infrarrojo proveen de una herramienta poderosa en la

caracterización de esta clase de compuestos. Por una parte, los espectros de infrarrojo se pueden emplear como criterio de pureza, ya que la mayoría de las impurezas que se forman (amidas, nitrilos y la ftalocianina libre) se pueden identificar fácilmente con ayuda del espectro infrarrojo. Por otra parte, a partir de los espectros electrónicos, se puede discernir si una ftalocianina se encuentra oxidada, o no.

Se hizo un cálculo por el método de Huckel simple, no porque fuera adecuado para nuestros propósitos, sino porque es lo suficientemente sencillo como para ser aplicado a una estructura tan compleja como la ftalocianina, sin necesidad de conocer la estructura por difracción de Rayos-X. Se pretende hacer un cálculo de Huckel extendido para los compuestos preparados.

Los momentos magnéticos son muy útiles para discernir entre los posibles estados de oxidación del ion metálico central. Se propone ampliar el estudio por RPE para confirmar estructuras de todas las ftalocianinas sintetizadas.

En base al espectro de RPE, se encontró que en la ftalocianina de tungsteno oxidada, el oxígeno se haya enlazado al tungsteno como superóxido.

Cabe mencionar la dificultad para purificar las ftalocianinas metálicas debido a la baja solubilidad de los compuestos en los disolventes orgánicos comunes, así como la imposibilidad de

purificar nuestros compuestos por sublimación, lo cual confirma la tendencia general de las ftalocianinas a descomponerse cuando la relación carga/tamaño del ion metálico central es chica.

Se propone, para trabajos posteriores, el estudio de las propiedades catalíticas de estos complejos en reacciones de oxidación-reducción de compuestos orgánicos.

## LITERATURA CITADA

- (1) Kasuga, K. y M. Tsutsui, "Coord. Chem. Rev.", 32, 67 (1980).
- (2) Huheey, J. E., "Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad", 2a. ed., Ed. Harla, p. 785 (1981).
- (3) Fan, F. y R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., 101, 4779 (1979).
- (4) Boucher, L.J., "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds"; Melson, G.A., Ed.; Plenum Press, New York, 1979, capítulo 7.
- (5) Lever, A.B.P., "Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.", 7, 27 (1965).
- (6) a) Weber, J.H. y D.H. Busch, Inorg. Chem., 4(4), 469 (1965).  
b) Weber, J.H. y D.H. Busch, Inorg. Chem., 4(4), 472 (1965).  
c) Przywarska-Boniecka, H., Roczniki Chem., 40, 1627 (1966).  
d) Przywarska-Boniecka, H., Roczniki Chem., 41, 1703 (1967).  
e) Przywarska-Boniecka, H., Roczniki Chem., 42, 1577 (1968).  
f) Przywarska-Boniecka, H. y W. Wojciechowski, Materials Science 1(2), 35 (1975).
- (7) Moser, F.H. y A.L. Thomas, J. Chem. Ed., 41(5), 245 (1964).
- (8) Elvidge, J.A., J. Chem. Soc., p. 869 (1961).
- (9) Robertson, J.M., et al., Nature, 135, 506 (1935).
- (10) Krueger, P.C. y M.E. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 303 (1963).
- (11) Keen, I.M. y B.W. Malerbi, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).
- (12) Boucher, L.J. y P. Rivera, Inorg. Chem., 19(6), 1816 (1980).

- (13) Farrell, N.P., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 28(2), L144 (1978)
- (14) Choy, C.K., et al., *J. Magn. Reson.*, 35(1), 1 (1979).
- (15) Omiya, S. et al., *Inorg. Chem.*, 19(1), 134 (1980).
- (16) Dolphin, D. et al., *Can. J. Chem.*, 58(11), 1125 (1980).
- (17) Doeff, M.M. y D.A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, 20(6), 1683 (1981).
- (18) Borodkin et al., Patente rusa 478016 (1975).
- (19) Borodkin et al., Patente rusa 455981 (1975).
- (20) Gordon, A.J., "The Chemist's Companion: a handbook of practical data, techniques, and references". Wiley (1972).
- (21) Sidorov, A.N. et al., *Optics and Spectroscopy*, 11, 92 (1961).
- (22) Lever, A.B.P., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6800 (1981).
- (23) Basu, S., *Indian J. of Physics*, 78, 511 (1954).
- (24) Shurvell, H.F., et al., *Can. J. Chem.*, 44, 125 (1966).
- (25) Lever, A.B.P., *J. Chem. Soc.*, 1821 (1965).
- (26) Earnshaw, Alan; "Introduction to Magnetochemistry", Academic Press (1968).
- (27) Weber, J.H. y D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 4, 469 (1965).
- (28) David Dolphin, Ed., "The Porphyrins", Vol. 5, Parte C, Academic Press (1978).
- (29) Raynor, J.B., et al., *J. Chem. Soc. Dalton*, 2360 (1977).
- (30) J. M. Assour y S. E. Harrison, *J. Phys. Chem.*, 68(4), 872 (1964).