

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA
QUÍMICA

TÍTULO:

FTALOCIANINAS: SÍNTESIS Y APLICACIONES

Autor: Juan José Rivero Herrera

Tutora: María Pérez Cadenas

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA

Curso: 2021 / 2022

ÍNDICE

1 -	Introducción	1
2 -	Abstract	1
3 -	Objetivo	2
4 -	Porfirinas y Ftalocianinas	2
4.1	Porfirinas	3
4.2	Ftalocianinas	5
5 -	Estructura química y propiedades	6
6 -	Síntesis de Ftalocianinas	8
6.1	Sustitución directa sobre una ftalocianina preexistente	8
6.2	Condensación de precursores sustituidos	9
6.3	Precursores de Ftalocianinas.....	10
7 -	Complejos metálicos	11
7.1	Geometría del complejo metal-ftalocianina	12
7.2	Coordinación de ligandos axiales.....	13
7.3	Unión del complejo a una superficie	16
7.4	Síntesis del complejo metal-ftalocianina sobre una superficie por metalación directa	18
7.5	Estructuras Orgánicas Covalentes (COFs) bidimensionales	21
8 -	Propiedades físico-químicas de las Ftalocianinas	22
8.1	Espectro de absorción electrónica	22
8.2	Espectro de dicroísmo circular magnético (MCD).....	23
8.3	Espectros de fluorescencia y fosforescencia	24
8.4	Propiedades eléctricas	24
8.5	Fotoconductividad	25
8.6	Propiedades ópticas no lineales.....	26
9 -	Aplicaciones de las Ftalocianinas	28
9.1	Pigmentos.....	28
9.2	Catalizadores.....	30
9.2.1	Complejos metálicos de ftalocianina de di-hierro.....	32
9.2.2	Aplicaciones catalíticas en reacciones de Oxidación.....	33
9.2.3	Aplicaciones catalíticas en procesos de Reducción	37
9.2.4	Formación de enlace C-C.	37
9.2.5	Formación de compuestos con Nitrógeno.....	39
9.3	Degradación fotocatalítica de contaminantes	39
9.4	Semiconductores.....	42
9.4.1	Materiales Fotovoltaicos.....	43
9.4.2	Fotosensibilizadores en celdas solares de pigmentos fotosensibles.....	45
9.4.3	Diodos orgánicos emisores de luz	47

9.5	Contraste de imagen en aplicaciones terapéuticas	47
9.6	Terapia del cáncer	48
9.7	Otros empleos en Medicina.....	52
9.8	Sensores químicos	53
9.9	Dispositivos de almacenamiento de energía	53
9.10	Filtros de radiación	54
9.11	Filtros de color en pantallas de cristal líquido	55
9.12	Elementos fotoactivos en impresoras láser y fotocopiadoras	55
9.13	Dispositivos de almacenamiento de datos	56
10	- Conclusiones	57
11	- Bibliografía.....	58

FIGURAS

Figura 1.	Elementos que forman complejos con porfirinas y ftalocianinas.	2
Figura 2.	Porfina (2HP), macrociclo padre de las porfirinas.....	4
Figura 3.	Porfirina meso-sustituída (izq.)	4
Figura 4.	Síntesis de porfirinas meso-sustituídas (según Rosemund)	4
Figura 5.	Metalación y desmetalación de una porfirina en solución.	5
Figura 6.	Ftalocianina y sus compuestos de procedencia	6
Figura 7.	Representación de la división en el nivel d en un campo de un ligando plano-cuadrado D_{4h}.....	6
Figura 8.	Los 4 isómeros constituciones posibles para una ftalocianina tetrasustituída	10
Figura 9.	Precursores de la ftalocianina	10
Figura 10.	Estructura molecular de complejos PcM_mX_n.....	12
Figura 11.	Complejo de metaloporfina con ligandos ligados en posición cis y trans	14
Figura 12.	Modos de enlace del NO en complejos de Porfirina y Ftalocianina	15
Figura 13.	Reacción de ciclotetramerización para la formación de $MnPc(CN)_8$	20
Figura 14.	Izq.: Estado excitado de la Ftalocianina y orbitales moleculares a_{1u}, e_{gx} y e_{gy}.....	23
Figura 15.	Diseño molecular de Ftalocianinas absorbiendo en el IR cercano	23
Figura 16.	Posibles rutas para la formación de especies Oxo de alta valencia con puente de O en estructuras monoméricas y diméricas de ftalocianina	32
Figura 17.	Posibles rutas para la formación de especies activas Oxo de alta valencia con puente de N en estructuras monoméricas y diméricas de fatalocianina.	33
Figura 18.	Mecanismo de oxidación de fenoles catalizado por el complejo $FePcS-SiO_2$.....	36
Figura 19.	Estructura del complejo $(Pc^tBu_4Fe)_2N$ (izq.). Mecanismo de hidroacilación de olefinas catalizado por $(Pc^tBu_4Fe)_2N$ empleando $tBuOOH$ como oxidante (der.)	38
Figura 20.	Complejo oxo de Hierro oxidando triclorofenol	40
Figura 21.	Mecanismos de foto-oxidación.....	41
Figura 22.	Diagrama de bandas de una hetero-unión bicapa.....	43
Figura 23.	Niveles energéticos existentes en la $PcZn$.....	44
Figura 24.	Estructura de una célula solar p-i-n y diagrama de energía de una hetero-unión en la región fotoactiva	45
Figura 25.	Células solares sensibilizadas con pigmentos tipo-n y tipo-p.....	46
Figura 26.	Mecanismo de generación de oxígeno singlete y la mejora en el cruce entre sistemas (ISC) sin átomos pesados.....	49
Figura 27.	Fotosensibilizadores basados en ftalocianinas	50
Figura 28.	Espectro de los pigmentos empleados en pantallas LCD.....	55

FTALOCIANINAS: SÍNTESIS Y APLICACIONES

1 - Introducción

Conocidas son desde hace años las propiedades de las porfirinas y su importancia en procesos esenciales para la vida como son la fotosíntesis, el transporte de O₂ en la sangre, o la realización de procesos redox a través de los citocromos en la cadena transportadora de electrones en las mitocondrias. Desde hace años se ha intentado aprovechar estas propiedades químicas con el propósito de poder desarrollar de forma artificial los procesos que permiten su empleo que se den en los sistemas biológicos.

Con el propósito de mejorar el comportamiento químico de las porfirinas y el desarrollo de materiales con nuevas y mejoradas propiedades, estos compuestos se han modificado químicamente de multitud de formas, obteniendo diversos derivados químicos entre los cuales los más prometedores son las ftalocianinas.

Las ftalocianinas son un grupo de compuestos muy prometedor por su particulares cualidades y propiedades químicas que permiten su aplicación en multitud de sectores de la tecnología, desde su empleo como pigmentos, sensores, catalizadores, células fotovoltaicas, hasta como dispositivos semiconductores y fotoconductores. El desarrollo de estos compuestos en la actualidad constituye, por lo tanto, un campo de investigación emergente en la química de los materiales, con un presente y un futuro muy prometedor.

2 - Abstract

The properties of porphyrins and their importance in essential processes for life have been known for years. Examples of their useful in biological process are the photosynthesis, the transport of O₂/CO₂ in the blood, or the participation in redox chemical processes of cytochromes in the electronic transporter chain in the mitochondria. For years, several attempts have been made to take advantage of these chemical properties in order to be able to artificially develop the processes that allow their applicability in biological systems.

In order to improve the chemical behavior of porphyrins and the development of materials with new and improved properties, these compounds have been chemically modified in a multitude of ways, obtaining several chemical derivatives, being one of the most promising the phthalocyanines.

Phthalocyanines are a very promising group of compounds due to their particular qualities and chemical properties that allow their application in many areas of technology, being used as pigments, sensors, catalysts, photovoltaic cells, semiconductors and photoconductive

devices, for example. Currently, the development of these compounds constitutes an emerging research field in materials chemistry with a very promising future.

3 - Objetivo

En el presente trabajo trataremos sobre las **ftalocianinas**, un emergente grupo de compuestos químicos derivados de las porfirinas que presentan una serie de propiedades químicas particulares. Se mostrará cómo la estructura de estos compuestos permite el desarrollo de estas propiedades singulares tanto a nivel electrónico como óptico, como son su fotoconductividad, luminiscencia, conversión fototérmica, magnetismo de espín, efectos magneto-ópticos y fotoquímica de generación de oxígeno singlete, por ejemplo, que la hacen destacar para su estudio en diversos campos de la química de los materiales. Asimismo, se mostrarán también algunas de las aplicaciones más prometedoras encontradas hasta el momento de este grupo de compuestos químicos.

4 - Porfirinas y Ftalocianinas

Las porfirinas y las ftalocianinas son compuestos macrociclos planares muy rígidos y estables, altamente conjugados con electrones tipo π . Tienen capacidad de formar complejos con casi todos los elementos de la tabla periódica uniéndose de diversas formas (Figura 1). Son compuestos con una intensa absorción en el visible y una extraordinaria estabilidad térmica y química. Poseen una gran diversidad tanto en sus propiedades fotofísicas y redox como en su reactividad, así como en sus propiedades electrónicas y magnéticas, pudiendo ajustarse fácilmente en función de:

- El centro metálico que posean (del elemento metálico y cómo se una en el complejo).
- Cambios estructurales existentes en el macrociclo o en sus sustituyentes periféricos.

La planaridad de la molécula permite que su centro metálico se encuentre accesible en su eje axial desde ambos lados del plano para adsorberse y/o coordinarse a otros compuestos, ya sean substratos u otros ligandos. Esta adsorción es muy fuerte, permitiendo que el centro metálico cambie su estado químico, electrónico y magnético y con ello su reactividad.

Li														B	C	
Na	Mg													Al	Si	P
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
		An														

Figura 1. Elementos que forman complejos con porfirinas y ftalocianinas. (Ln y An se refieren a Lantánidos y Actínidos, respectivamente) [1]

La relativamente fácil accesibilidad de su centro metálico hace que su reactividad sea muy dependiente de su entorno, puesto que su capacidad de coordinarse es diferente en función de la presencia o ausencia de solventes en los que se encuentre [2]:

- En solución, el complejo se estabiliza por solvatación, favoreciendo ello su reactividad con compuestos iónicos (tanto reactivos, como productos o intermediarios). Esta situación se favorece especialmente con solventes polares.
- En ausencia de solvatación se favorece, en cambio, la reacción con compuestos neutros. Este es el caso de reacciones en fase gas, en el que en el mecanismo de reacción dominan átomos y radicales. Un ejemplo es la formación de metaloporfirinas mediante el reemplazamiento de dos protones por un ión metálico seguido de una reacción redox que oxida al átomo metálico para reducir los protones a H₂ [3].

Los complejos formados, al adsorberse sobre una superficie, por regla general se disponen con una orientación paralela a la superficie, lo que permite que el centro metálico interactúe directamente con la superficie formando un enlace coordinativo que modifica su estado electrónico y magnético [3].

La **quiralidad** tiene un importante papel en la actividad biológica de las porfirinas en los sistemas biológicos, pero tanto las ftalocianinas como las porfirinas son moléculas aquirales debido a su estructura planar. La quiralidad es una propiedad que la adquieren al modificar su estructura por incorporación de un sustituyente periférico quiral (con un carbono quiral o con sustituyentes aromáticos ópticamente activos), bien porque su geometría molecular ha sido modificada perdiendo su simetría planar, o bien porque forman sistemas oligoméricos por la unión de varias moléculas [4].

4.1 Porfirinas

Las porfirinas se encuentran muy presentes como centros activos en muchas biomoléculas en la naturaleza gracias al amplio espectro de propiedades y reactividad que poseen y que le permiten tener una gran diversidad en su funcionalidad biológica actuando como antenas recolectoras de luz, aceptores/donantes de electrones/energía, en catalizadores, en procesos de coordinación selectiva y reconocimiento de especies químicas [4]. Como ejemplos de su importancia biológica son:

- Grupo Hemo en la Hemoglobina, permitiendo al enlace de O₂ o CO₂ y con ello su transporte en los glóbulos rojos por el organismo.
- La clorofila, que permite la ruptura del H₂O tras incidir en ella fotones de luz, liberándose con ello O₂, electrones y H⁺. Esta reacción constituye la base de la fotosíntesis.
- Los citocromos, que actúan como catalizadores redox en multitud de procesos biológicos.

Las porfirinas son sintetizadas a partir de la **porfina**, la cual está formada por 4 pirroles unidos entre sí en sus posiciones α por grupos metino (=CH-). Estas uniones permiten formar un hetero-macrocielo plano con simetría D_{2h} , con un sistema de enlaces π conjugado en su ruta cíclica más corta. Se construye de esta forma un anillo poliénico cíclico aromático con 18 electrones π en el que existe una tautomería entre 2 formas α y β gracias a la transferencia intramolecular de 2 protones unidos a sendos átomos de nitrógeno (ver Figura 2). Este sistema conjugado de 18 electrones π le proporciona una absorción muy intensa de la luz visible, más concretamente en la región 400-450 nm (banda de Soret – transición π - π^*) y en la región 500-700 nm (bandas Q) [5].

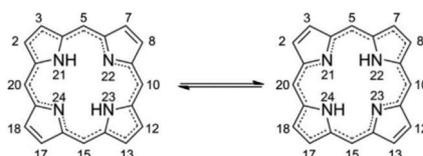


Figura 2. Porfina (2HP), macrocielo padre de las porfirinas. [1]

Posiciones α \rightarrow 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 y 18.

Posiciones β \rightarrow 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 y 19.

Posiciones meso \rightarrow 5, 10, 15 y 20.

Las Porfirinas son porfinas con sustituyentes periféricos. Si los sustituyentes se encuentran en los puentes metino (posiciones 5, 10, 15 y 20) se denominan porfirinas meso-sustituidas (Figura 3). Son macrociclos con una geometría cuadrado-planar que le confiere una gran

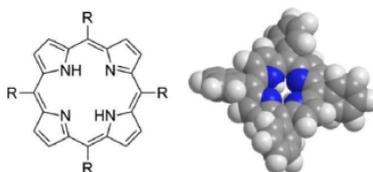


Figura 3. Porfirina meso-sustituida (izq.)

Modelo de bolas (der.) de la meso-tetrafenilporfirina (2HTPP). [1]

rigidez estructural, lo cual le confiere una gran estabilidad térmica. Muchos derivados y complejos se pueden sublimar como moléculas intactas, lo que permite preparar láminas delgadas de estos compuestos. Su estructura les permite formar redes de coordinación 2-D sobre superficies e interfaces sólido/líquido. También se emplean en la construcción de estructuras 3-D metal-metalporfirina (MMPFs), aunque en la mayoría de los casos estas estructuras están formadas por redes laminares de porfirina 2-D conectados a través de compuestos enlazadores [6].

La síntesis de porfirinas meso-sustituidas está basada en la reacción entre pirrol y un aldehído bajo condiciones anaeróbicas ácidas a 200°C de temperatura (ver Figura 4).

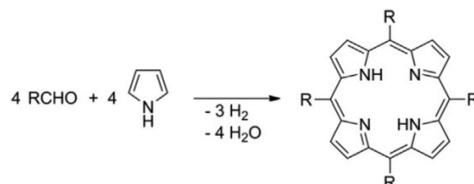


Figura 4. Síntesis de porfirinas meso-sustituidas (según Rosemund). [1]

Las porfirinas forman complejos metálicos (las denominadas **metaloporfirinas**) con iones metálicos solvatados en solución mediante un proceso llamado metalación (ver Figura 5). Su biosíntesis en la naturaleza está mediada por enzimas específicos denominados **quelatasas**. Su mecanismo de reacción todavía no está probado, pero existe evidencia de la existencia de un intermediario “complejo SAT” (“sitting atop complex”) en el que tanto el ión metálico como los átomos de hidrógeno pirrólicos se enlazan al centro de la porfirina.

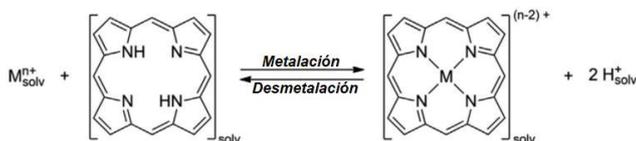


Figura 5. Metalación y desmetalación de una porfirina en solución. [1]

Los complejos metálicos de porfirinas pueden darse con prácticamente todos los elementos de la tabla periódica, excepto para el nitrógeno, los halógenos y los gases nobles (ver Figura 1). Siempre que al complejo metálico no se enlacen otros ligandos aniónicos en posición axial, los iones metálicos se encuentran con un estado de oxidación +II al actuar las porfirinas como ácidos dibásicos [1]. El entorno de coordinación plano-cuadrado de la porfirina permite la existencia de vacantes axiales para el enlace de otros ligandos, bien situados al mismo lado del plano (posición *cis*) o en lados opuestos (*trans*) -Figura 11- [7]:

- En caso de sobresalir el ion metálico sobre el plano de la porfirina, se favorece la existencia de ligandos en posición *cis*. Ello tiene lugar si el ión metálico tiene un radio iónico mayor al espacio disponible entre los átomos de nitrógeno con los que se coordina, tal y como es el caso de los iones Sn(II), Pb(II), Ce(II) e iones metálicos 4d y 5d (p.ej. Mo, Nb y Zr).
- Si la unión del metal a la porfirina tiene lugar en el plano de su estructura al ajustarse su radio iónico al espacio disponible (caso de los iones metálicos 3d), se favorece el enlace de otros ligandos en posición *trans*.

En los complejos metálicos de porfirinas existen dos ligandos en posición *trans* que compiten por unirse al enlace más fuerte al centro metálico. Si se emplean grandes iones metálicos que sobresalgan del plano, la estructura resultante posibilita a una segunda porfirina unirse como ligando generando un complejo tipo sándwich en el que el centro metálico queda entre las dos porfirinas [1].

4.2 Ftalocianinas

Las Ftalocianinas son compuestos que no se encuentran en la naturaleza a diferencia de las porfirinas, pero son muy fáciles de obtener a partir de ftalonitrilos en presencia de metales. Su estructura difiere de las porfirinas en la sustitución de sus carbonos *meso* por uniones aza de nitrógeno, lo cual se logra mediante la sustitución de los 4 puentes metino

presentes en la porfina por átomos de nitrógeno (=N-) obteniendo con ello la mesotetraazaporfina, también llamada **porfirazina**. Las **ftalocianinas** se obtienen a partir de él, al formar anillos de benceno o naftaleno sobre los grupos pirroles (ver Figura 6).

Las ftalocianinas están completamente conjugadas, mostrando una estructura planar aromática de 18 electrones π , con una tautomería -NH- similar al de las porfirinas en su forma libre de bases. Esta estructura le permite tener una fuerte absorción en el rango de luz visible y del infrarrojo cercano (NIR), así como una gran estabilidad frente a la luz y la temperatura. Estas características las hacen candidato como sistema recolector de luz mejor que el obtenido con porfirinas.

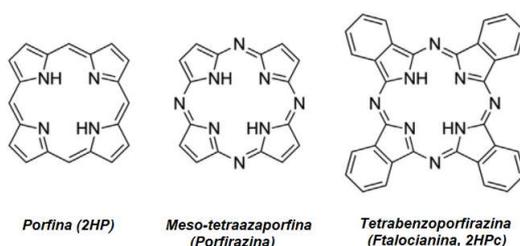


Figura 6. Ftalocianina y sus compuestos de procedencia. [1]

Asimismo, al igual que las porfirinas, pueden conjugarse con la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Una propiedad muy interesante también es que experimentan sublimación entre los 500 y 800 K, lo que permite crear capas muy delgadas mediante aplicación de un haz de moléculas sobre una superficie al vacío [8].

5 - Estructura química y propiedades

Las ftalocianinas son moléculas con una estructura plana, adsorbiéndose por ello a una superficie con el plano molecular paralelo. Ello permite que el centro metálico pueda enlazarse a dicha superficie mediante un enlace coordinativo o bien un enlace covalente, actuando como un ligando adicional del metal, dejando vacantes **dos** puntos de coordinación axiales adicionales [9]. Esta unión conlleva la transferencia de electrones, modificando las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas del complejo.

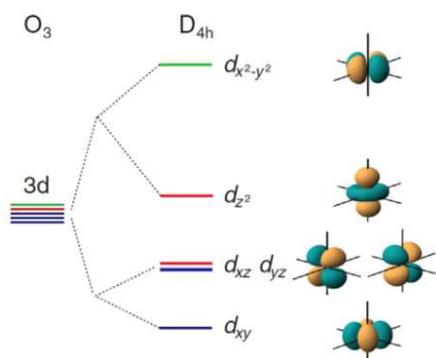


Figura 7. Representación de la división en el nivel d en un campo de un ligando plano-cuadrado D_{4h} . [1]

En el caso de complejos libres la coordinación entre el centro metálico y los ligandos adopta una simetría D_{4h} (Figura 7). Al reducirse el ión metálico, sus orbitales d se dividen en un nivel de energía degenerado y tres niveles no degenerados [1]. Los niveles con menor energía (d_{xy}) y mayor energía ($d_{x^2-y^2}$) se encuentran en el plano de la molécula, mientras que los otros tres orbitales (d_{xz} , d_{yz} y d_{z^2}) se encuentran orientados fuera del plano y parcialmente

desocupados, tendiendo por ello a formar enlaces covalentes más fuertes con distintos sustratos y modificando por ello la química superficial de complejo. Los enlaces covalentes formados dan lugar a cambios en las propiedades electrónicas y magnéticas del complejo (debido al intercambio electrónico que tiene lugar) y por ende a su reactividad. Esta situación tiene lugar con los iones Mn (II) (d^5), Fe(II) (d^6) y Co(II) (d^7), pero no en el caso de Ni(II) (d^8), Cu(II) (d^9) y Zn(II) (d^{10}) por tener los orbitales completamente ocupados.

Si no existe un centro metálico coordinado a la ftalocianina, sus átomos de N centrales tienden a estar coordinados con átomos del sustrato en el que se apoyan, formándose también otro tipo de interacciones tipo π deslocalizadas. Si se genera una transferencia de electrones como consecuencia de ello, puede tener lugar interacciones repulsivas al sustrato al formarse dipolos perpendiculares al sustrato.

Los complejos de ftalocianina pueden mostrar propiedades magnéticas, puesto que muchos metales de transición que se unen a esta molécula poseen electrones desapareados que le proporcionan al complejo un momento magnético no nulo. La interacción del centro metálico con el sustrato, especialmente si éste es ferromagnético, puede influir en el momento magnético del complejo, lo cual puede tener lugar por dos mecanismos distintos:

- a) Acoplamiento de intercambio directo entre los orbitales moleculares con los electrones desapareados y los estados electrónicos del sustrato ferromagnético.
- b) Acoplamiento de superintercambio indirecto, mediado por átomos adyacentes (p.ej. oxígeno) que se unen a los orbitales moleculares con electrones desapareados a los orbitales del sustrato.

Un ligando adicional tiene también la capacidad de cambiar las propiedades magnéticas del complejo de metal-ftalocianina, pudiéndolo hacer de diferentes maneras:

- a) Variaciones en la fuerza del campo del ligando tienen la capacidad de inducir transiciones desde estados de alto spin a bajo spin o viceversa.
- b) El ligando axial puede inducir desacoplamientos electrónicos desde el sustrato a causa del “efecto superficial trans” [9], cambiando el estado de spin del centro metálico o la extensión del acoplamiento magnético al sustrato magnético.
- c) El spin del centro metálico puede ser completamente o parcialmente compensado por ligandos axiales (p.ej. NO o O₂) con un momento de spin no nulo.

En el caso de sustratos no ferromagnéticos, las propiedades magnéticas del centro metálico dependen de su interacción con el sustrato:

- En iones metálicos (II) de transición de las primeras columnas y la parte media de la tabla periódica (p.ej. Mn, Fe y Co) se proyectan orbitales d vacantes fuera del plano

de la molécula que hibridan con el sustrato, causando la supresión total o parcial de los espines en el metal.

- En iones metálicos (II) de transición de las últimas columnas de la tabla periódica (p.ej. Ni y Cu), éstos tienen un orbital $d_{x^2-y^2}$ libre o semi-ocupado confinado en el plano molecular por lo que no puede hibridar tan eficientemente con los orbitales del sustrato, permitiendo conservar el spin en el centro metálico o incluso mejorarlo si el sustrato induce la formación de estados spin acoplados metal-ligando con un momento magnético deslocalizado (sobre todo el ligando como es el caso del CuPc y NiPc sobre Ag(100)).

6 - Síntesis de Ftalocianinas

La gran diversidad de aplicaciones que poseen las ftalocianinas requieren de métodos de síntesis que den lugar a compuestos con propiedades físicas, químicas y electrónicas muy bien definidas para el uso destinado. Para poder tener un control fino de las propiedades que posea la ftalocianina en la aplicación que se emplee, estos métodos han de poder manejar una amplia variedad de sustituyentes o grupos funcionales, así como de disponer de un gran control de la regioselectividad con la que situarlos en el lugar adecuado en la periferia del anillo de ftalocianina.

Una gran desventaja que encontramos en la síntesis de ftalocianinas es la enorme insolubilidad e hidrofobicidad que posee el anillo del macrociclo por su gran aromaticidad y su planaridad. Ello conduce a que se apilen y formen estructuras cristalinas altamente estables con una alta energía reticular molecular. Las ftalocianinas no sustituidas son poco solubles también en solventes orgánicos como el sulfolano, el dimetil sulfoxido (DMSO), el tetrahidrofurano (THF), la N,N-dimetil-formamida (DMF) e incluso en disolventes altamente aromáticos como la quinolina y el 1-cloro-naftaleno. El único solvente efectivo es ácido sulfúrico en una concentración mayor a 8 M. [10]

La mayoría de las aplicaciones de las ftalocianinas requiere su solubilidad en agua o en un disolvente orgánico común, por lo que se le han añadido una serie de grupos funcionales en su periferia para aumentar su solubilidad. Existen básicamente 2 métodos para realizar la sustitución en ftalocianinas: sustitución directa sobre una ftalocianina preexistente y condensación de precursores sustituidos, de los que trataremos ahora a continuación.

6.1 Sustitución directa sobre una ftalocianina preexistente

Es el método preferente en la industria de los colorantes a pesar de las extremas condiciones en que se debe realizar, puesto que las ftalocianinas son químicamente inertes

bajo un amplio rango de condiciones y no es posible realizar muchos tipos de reacciones por la gran estabilidad que le da la gran aromaticidad que le aportan sus 18 electrones conjugados. Ejemplo de ello es la sulfonación de ftalocianinas, para lo cual se calienta en óleum (ácido sulfúrico concentrado con 20-30% SO₃ libre).

Entre las reacciones que se realizan directamente sobre las ftalocianinas, están [11]:

- ❖ Reacciones que no alteren la aromaticidad de la ftalocianina, tales como reacciones ácido base o transformaciones del átomo metálico central. Son las más comunes.
- ❖ Reacciones de sustitución o redox en las que se intercambian respectivamente electrones o hidrógenos por agentes oxidantes/reductores o reactivos electrofílicos/nucleofílicos.
- ❖ Adiciones o ruptura del anillo. Son más raras y difíciles de producir por las extremas condiciones requeridas al tener que romper o alterar la estructura de la ftalocianina.

Desventajas: La principal desventaja es que las duras condiciones que requiere da lugar a una mezcla de isómeros compleja y diversos grados de sustitución desde una sola posición hasta todas las 16 posibles posiciones disponibles (α y β) en la ftalocianina. La mezcla resultante no tiene una estructura distintiva para emplearlo en una aplicación específica, como p. ej. en campos de alta tecnología en las que se requiere de compuestos muy específicos, siendo el aislamiento y purificación del producto deseado francamente difícil.

6.2 Condensación de precursores sustituidos

Es el método de preferencia en multitud de aplicaciones, pues para disponer en las ftalocianinas los sustituyentes apropiados que aporten las propiedades que buscamos es mucho más fácil situarlos en el material de partida que añadirlos a un macrociclo preexistente. El mecanismo de condensación empleado implica un paso de polimerización de los precursores de ftalocianina o los reactivos intermediarios, seguido de la coordinación del ión metálico central y el cierre del anillo del macrociclo. El cierre del anillo se da gracias a varios factores, entre los que se encuentran el efecto plantilla del ión metálico (pues su coordinación con él estabiliza el cierre), la estabilización termodinámica y la aromaticidad creada al cerrar el anillo del macrociclo de ftalocianina. [10]

Ventajas: La principal ventaja de este método es que dan lugar a reacciones mucho más específicas para obtener los sustituyentes deseados. Otra ventaja es que se puede conocer el número y la posición de estos sustituyentes. Se puede indicar como ejemplo el empleo de precursores monosustituidos que da lugar a ftalocianinas tetrasustituidas, así como su empleo en condensaciones mixtas con grupos funcionales diferentes.

Desventajas: este método aún adolece, por la simetría implicada en la reacción de condensación, de generar isómeros constitucionales si se emplean precursores sustituidos en el macrociclo asimétricamente (ver Figura 8). Estas mezclas son útiles en múltiples aplicaciones, pero en determinados casos (como son las aplicaciones en ópticas no lineales) se requieren el empleo de isómeros muy específicos. En teoría es posible separar por HPLC los distintos isómeros obtenidos por su diferente geometría, pero se ha logrado en casos muy determinados y solo se han obtenidos fracciones isoméricas enriquecidas.

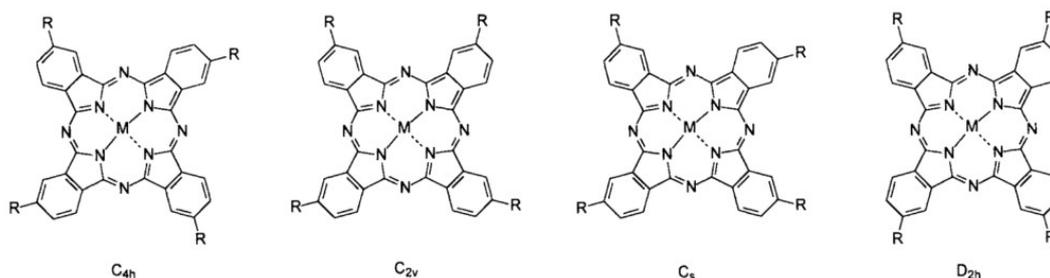


Figura 8. Los 4 Isómeros constituciones posibles para una ftalocianina tetrasustituida. [10]

6.3 Precursores de Ftalocianinas

La síntesis de complejos metálicos de ftalocianinas tiene lugar a partir de precursores mediante una reacción de ciclotetramerización asistida por una plantilla formada por el metal al que se une. Se pueden emplear diversos compuestos como precursores, entre ellos derivados aromáticos de ácidos dicarboxílicos pues cumplen una serie de restrictivos prerequisites necesarios para su empleo [10]:

- Deben ser orto-sustituidos. Es el caso de los compuestos indicados en la Figura 9., entre los que encontramos derivados del ácido ftálico y la ftalimida.

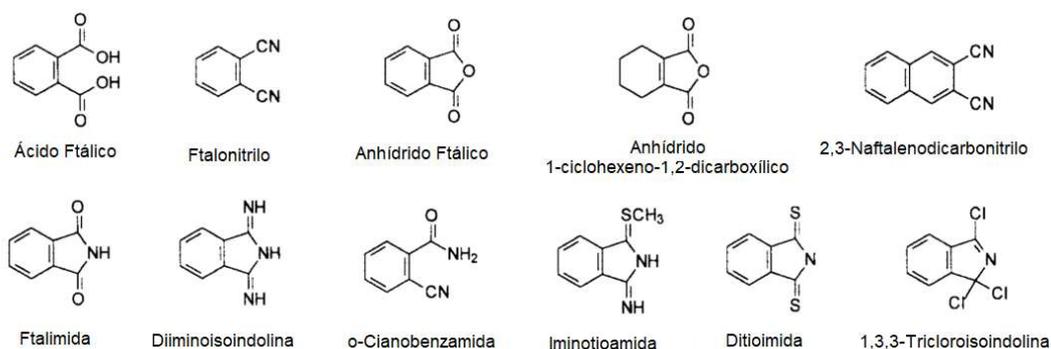


Figura 9. Precursores de la ftalocianina. [10]

- El grupo carboxílico (o un grupo relacionado) no puede estar separado del sistema aromático de la ftalocianina por un átomo saturado o por una insaturación extendida. Debe haber un doble enlace entre los átomos portadores de estos grupos funcionales, o bien tener la opción de reordenarlos para formar este doble enlace durante la reacción de condensación (caso del o-bencenonitrilo, o-dihalobencenos y el anhídrido 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico).

De todos los precursores empleados, los **ftalonitrilos** son los más útiles, pues se pueden sintetizar a partir de ellos complejos de ftalocianinas con un buen rendimiento y alta pureza para casi todos los metales (salvo Ag y Hg), implicando la reacción solo un calentamiento a alta temperatura de una mezcla de ftalonitrilos con la fuente de ion metálico, solos o en un disolvente de alto punto de ebullición (p.ej. clorobenceno, quiniolina, nitrobenceno o 1-cloro-naftaleno), en el que la condensación se da de manera más suave que con otros derivados del ácido o-ftálico.

Por estas razones, los ftalonitrilos, a pesar de su alto precio, son el precursor de elección en aplicaciones de alta tecnología y en síntesis de ftalocianinas a baja escala. En cambio, si se quieren producir ftalamidas a gran escala, el empleo de precursores más baratos es más atractivos para la industria como es el caso de los anhídridos ftálicos en la industria de los tintes, aunque el empleo de estos otros precursores presente hándicaps tales como:

- Requieren un proceso más complicado. P.ej., los anhídridos ftálicos y las ftalimidias, requieren para su síntesis una fuente de nitrógeno (urea) y un catalizador (molibdato amónico o ácido bórico). En precursores como los ftalonitrilos, en cambio, su empleo no es estrictamente necesario, aunque mejora la velocidad y las condiciones de reacción.
- Las reacciones no son tan eficientes, obteniéndose productos de reacción con resultados más erráticos y de menor pureza, como p.ej. en las ftalimidias y otros derivados del ácido ftálico.
- Comparándolos con los ftalonitrilos, tienen un número de grupos funcionales más limitado que por su naturaleza puedan estar presentes en la reacción de condensación.

A pesar de las restricciones que deben tener los precursores para su empleo en la síntesis de ftalocianinas, hay una gran facilidad en introducir sustituciones en sus cuatro anillos de benceno y existen muchas posibilidades de poder añadir sustituyentes en los precursores (sobre todo en los ftalonitrilos), lo cual permite desarrollar una gran variedad de estructuras de ftalocianinas con multitud de grupos funcionales y propiedades químicas interesantes.

7 - Complejos metálicos

Las ftalocianinas pueden coordinarse con casi todos los elementos de la tabla periódica gracias a la gran cavidad central que posee, pues permite que se coordinen elementos con un radio iónico entre 50 y 150 pm aproximadamente, pudiendo coordinarse con cationes metálicos con valencias que van desde +1 a +5.

Una restricción para poder desarrollar complejos neutros viene dada por el estado de oxidación -2 de la ftalocianina, lo cual impone que el ion metálico M con el que se coordine sea bivalente (+2), o bien, en caso de que la valencia de M no lo sea, éste se coordine

como un agregado MX_n con estado de oxidación +2 empleando ligandos X unidos al catión que compensen la diferencia de valencia. La unión de ligandos adicionales al complejo metálico puede tener lugar desde diversas posiciones, teniendo una gran influencia en sus propiedades las localizadas en posición axial.

7.1 Geometría del complejo metal-ftalocianina

La gran diversidad de tamaños y valencias de los iones metálicos que se unen al complejo junto con los ligandos unidos a él da lugar a que el complejo pueda presentar una enorme diversidad de estructuras y diversas geometrías (ver Figura 10), como por ejemplo [11]:

- ❖ Átomos centrales monovalentes (fórmula PcM_2): estos complejos pueden tener coordinados los dos átomos metálicos bien en el plano del macróligo de ftalocianina (caso del PcH_2 y $PcLi_2$), o bien localizados a diferentes lados de dicho plano (p.ej. $PcTi_2$).
- ❖ Átomos centrales divalentes (fórmula PcM): Según el tamaño del átomo central metálico M^{2+} , el catión se sitúa en el plano del macróligo (p.ej. Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) o, si es mayor su tamaño, sobresale con geometría cuasi-piramidal (p.ej. Pb y Pt).
- ❖ Átomos centrales trivalentes: los cationes se coordinan normalmente con un ligando monovalente X dando una geometría piramidal (p.ej. $PcAlF$, $PcGaCl$ y $PcInCl$), pero en caso de que el tamaño del catión sea grande y en ausencia de ligando X se llegan a formar estructuras tipo sándwich (p.ej. Pc_3Bi_2).

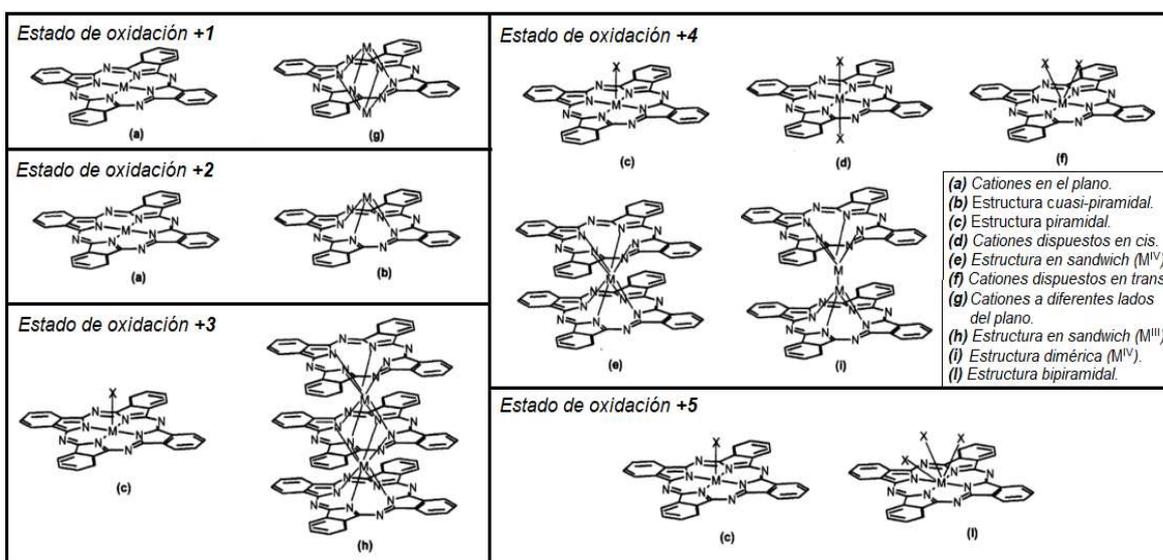


Figura 10. Estructura molecular de complejos PcM_mX_n con posibles estados de oxidación para M. [11]

- ❖ Átomos centrales tetravalentes: estos complejos pueden presentar diversos tipos de estructura en función de la presencia o ausencia de ligandos X:
 - Complejos de fórmula $PcM^{IV}X$ y ligandos X divalentes, tienen estructura piramidal (p.ej. $PcTiO$ y $PcVO$).

- Complejos disustituídos de fórmula $PcM^{IV}X_2$, pueden tener el catión en disposición cis (p.ej. $PcTiCl_2$ y $PcSiCl_2$) o en disposición trans (p.ej. $PcSnCl_2$) con respecto al plano del macrólido.
- Complejos sin ligando X de fórmula PcM^{IV} , se disponen en una estructura tipo sándwich dando lugar a un complejo bis-metalofalocianinato con fórmula Pc_2M (p.ej. Pc_2Sn , Pc_2Th y Pc_2U), o bien da lugar a una estructura dimérica con fórmula $[PcM]_2$ (p.ej. $[PcRu]_2$ y $[PcOs]_2$, en los que el estado de oxidación de ambos metales es +2 y no +4 por la presencia de un enlace puente doble homonuclear).

❖ Átomos centrales pentavalentes: dan lugar a complejos de ftalocianato con diferente fórmula y estructura en función de:

- Fórmula PcM^VX , en la que el ligando X es trivalente. Su geometría es piramidal (p.ej. complejos metal-nitrído tales como $PcMoN$, $PcWN$ y $PcReN$).
- Fórmula PcM^VX_3 , en la que el ligando X es monovalente. Su geometría es bipiramidal, siendo el catión M^V el vértice común de dos pirámides que comparten aristas y cuyas bases están compuestas respectivamente por el anillo de ftalocianina y los 3 ligandos X monovalentes (p.ej. $PcTaCl_3$).

En resumen, podemos constatar que existe una gran variedad de formas y tamaños en las ftalocianinas, siendo determinadas por la combinación de 3 factores: la forma en disco del macrociclo, el tamaño del átomo central que tiene coordinado y las propiedades asociadas a la valencia que posee. La presencia de ligandos X permite incrementar aún más la complejidad de la forma molecular de la ftalocianina.

Su forma y tamaño determina la geometría con que se agrupan y orienten entre sí las distintas moléculas gracias a las interacciones intermoleculares existentes entre ellas, permitiendo que adopten una serie de simetrías cristalinas, predominando la formación de cristales monoclinicos, triclinicos y orto-rómbicos [11]. También se han reportado la presencia de cristales tetragonales, trigonales, rómbicos y cúbicos, pero más debido a factores extrínsecos que a la propia naturaleza intrínseca de la ftalocianina. Estas estructuras cristalinas aportan una marcada influencia en propiedades tales como la densidad, la conducción electrónica y la fotoconducción.

7.2 Coordinación de ligandos axiales

La gran mayoría de los complejos de porfirinas y ftalocianinas tienen la capacidad de coordinarse con ligandos en posición axial tanto en posición cis como en posición trans (ver Figura 11), lo cual le permite tener a estos compuestos una serie de propiedades muy interesantes y claves en su actividad en multitud de procesos biológicos imprescindibles

para la vida tal y como la conocemos como son el almacenaje y transporte de O₂ por la hemoglobina y la mioglobina (así como su envenenamiento por CO) y la reducción del NO y del nitrito en el ciclo del nitrógeno.

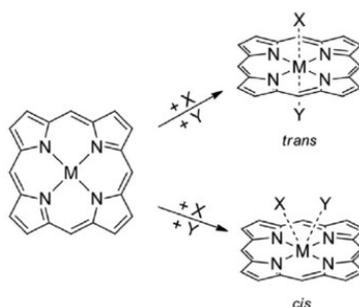


Figura 11. Complejo de metaloporfina con ligandos ligados en posición cis y trans. [1]

Tanto el NO, como el CO y el O₂ son aceptores π muy fuertes, lo cual les permite al unirse al centro metálico asumir su estado de bajo spin. Asimismo, el NO tiene la particularidad de unirse tanto al centro metálico de un grupo hemo Fe(II) como al de Fe(III).

La coordinación de ligandos axiales afecta a la estructura geométrica y electrónica del complejo, y por lo tanto a sus propiedades magnéticas superficiales. El ligando axial influye en el momento magnético del complejo, pudiéndolo hacer de 3 formas [9]:

- ✓ Por su propio espín (si lo presenta), mediante la interacción directa entre los espines de electrones desapareados en el ligando y el centro metálico.
- ✓ A través de cambios en el campo del ligando (*ligand field splitting* - desdoblamiento del campo ligando). Según la teoría del campo cristalino, debido a interacciones electrostáticas de los ligandos alrededor del metal, se genera un campo eléctrico que da lugar a una pérdida en la degeneración de los orbitales d de un complejo metálico, estabilizando unos orbitales d y desestabilizando otros.
- ✓ Vía “efecto trans superficial”, al modificar la interacción electrónica y magnética con la superficie del sustrato. Se explica este efecto a continuación.

La coordinación de ligandos axiales en los complejos metálicos de porfirinas y ftalocianinas tienen una gran influencia en su estructura electrónica y en los enlaces químicos superficiales que pueden generar. La unión de otros ligandos está muy influenciada por la coordinación de ligandos axiales al centro metálico, especialmente los ligandos en posición trans, pues al intentar enlazarse en un mismo punto de unión de un centro metálico modifican la fuerza de su enlace de coordinación causando el llamado “**efecto trans**”.

Debido a este efecto, se incrementa la longitud de enlace del ligando más débil (“*efecto trans estructural*”), incrementando con ello la cinética de sustitución de este ligando al hacer su enlace más débil y lábil (“*efecto trans cinético*”). Ejemplos de ligandos axiales con fuerte enlace de coordinación que generan un potente efecto trans son NO⁻, N³⁻, O²⁻ y S²⁻. Otros

ligandos más débiles son (en orden de efecto trans decreciente): $H^- > R^- > RCO^- > RN_2^- > CO > CN^- > NO_2^- > PR_3$.

No suele encontrarse favorecido el enlace de dos ligandos en posición trans con el mismo orbital del ion metálico del complejo por las siguientes dos razones:

- ❖ **Efecto trans σ :** Dos ligandos en posición trans tienen ambos la capacidad de donar densidad electrónica al centro metálico a través de enlaces σ , pero al final prevalece el enlace del ligando más fuerte, que debilita el enlace σ del más débil. Es el caso de ligandos alquil R^- y H^- , que son ligandos donantes σ puros.
- ❖ **Efecto trans π :** Se da en ligandos con orbitales π desocupados (normalmente orbitales no enlazantes o antienlazantes), en el que el metal del centro metálico dona densidad electrónica a estos orbitales desde sus orbitales d ocupados a través de una interacción tipo π . Esta retro-donación incrementa la fuerza del enlace del metal con el ligando aceptor más fuerte, debilitando al otro ligando. Este es el caso del ion nitrosil NO, que puede unirse al complejo bien linealmente o bien con una geometría doblada, induciendo esta última ambos tipos de efecto trans.

Entre los posibles ligandos que se pueden coordinar en posición axial, destacan [1]:

- **Óxido Nítrico (NO):** es un radical estable con un fuerte “efecto trans”. Es una molécula paramagnética en su estado basal con un spin $S=1/2$, fácilmente oxidable al catión nitrosonio NO^+ , diamagnético e isoelectrónico con el N_2 y el CO_2 . Al reducirse da lugar al anión nitrosido NO^- isoelectrónico con el O_2 . Tiene 4 modos de enlace al centro metálico de un complejo de porfirina o ftalocianina (Figura 12), siendo los más comunes el lineal y el doblado.

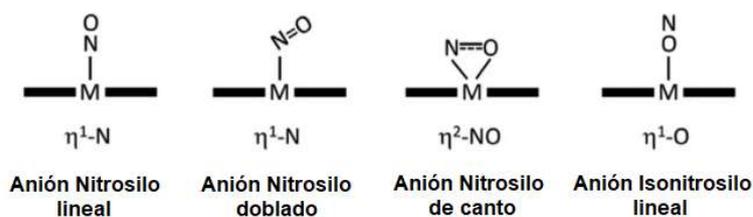


Figura 12. Modos de enlace del NO en complejos de Porfirina y Ftalocianina [1].

El NO es neutro, siendo el número de ligandos unidos en el complejo metálico función del número de electrones del orbital d del metal.

- **Monóxido de Carbono (CO):** los complejos de Fe(II)-porfirina tienen alta selectividad para unirse al CO mediante un enlace de coordinación, muy superior a la del O_2 (10^3 - 10^4) gracias al orbital vacante π^* en el CO, a diferencia del O_2 y el NO en el que se encuentran parcialmente ocupados. El monóxido de carbono tiene una menor influencia sobre el centro metálico que el NO, modificando en menor medida la estructura

electrónica y geométrica de las porfirinas y ftalocianinas (Pc). Por ejemplo, en complejos de FePc/Au(111) se encontró que el monóxido de carbono cambia el estado metálico de triplete en singlete amortiguando completamente el spin del centro metálico de hierro Fe, mientras que el óxido nítrico NO no lo hace al poseer un spin desapareado en el orbital $Fe(d_{z^2})NO(2\pi^*)$, reduciendo el spin sólo a $S=1/2$ por su electrón desapareado.

- **Amoniaco y aminas:** la coordinación de amoniaco en complejos formados por monocapas de FePc sobre Au(111) forma un enlace dativo que suprime el spin y desacopla el centro metálico de Fe. El amoniaco actúa como un interruptor que suprime ($S=0$) o activa el espín ($S=1$), transfiriendo mucha menor densidad de carga electrónica al átomo metálico que en el caso de la coordinación de NO a FePc.
- **Cloruros:** los cloruros son ligandos (con estado de oxidación -1) que se coordinan muy a menudo con complejos de porfirina y ftalocianinas con un átomo metálico (III).
- **Hidrógeno:** la unión del hidrógeno al centro metálico del complejo cambia sus propiedades electrónicas y magnéticas. En complejos de MnPc, la coordinación axial de H atómico (lograda con un filamento caliente de W) cambia el estado de espín del ión metálico de Mn dando lugar a que se adsorba preferentemente sobre posiciones hcp de Au(111). Su desorción térmica a 500 K restaura el estado de espín original del Mn, permitiendo que se una preferentemente sobre posiciones fcc de Au(111).
- **Oxígeno:** se ha logrado intercalar oxígeno en complejos de FePc sobre Ag(110) entre la molécula y la superficie de Ag, de forma que el centro metálico de Fe se sitúa sobresaliendo sobre una superficie de átomos de Ag, enlazando adicionalmente a dos átomos de oxígeno de las proximidades mediante puentes cortos.

Gran parte de los estudios de coordinación de ligandos axiales se da en superficies sólido/vacío, pero también se puede dar en superficies sólido/líquido. Ejemplo de ello es la coordinación del O_2 en complejos de CoTPP y Co(II)porfirina sobre Au(111) y Au(100), donde se pretendía catalizar su reducción electroquímica, para lo cual se emplearon soluciones de benceno saturadas en oxígeno con complejos de Co-Porfirinas. Otro ejemplo se ha encontrado en complejos de Zn con porfirinas y ftalocianinas adsorbidas en una superficie sólido/líquido que permiten el enlace de bases nitrogenadas aromáticas.

7.3 Unión del complejo a una superficie

La adsorción de las porfirinas y las ftalocianinas sobre una superficie se da principalmente por interacciones tipo van der Waals gracias a la estructura planar del complejo que permite que todos los átomos estén en mayor o menor medida en estrecho contacto con el substrato. También se dan otras interacciones más localizadas debidas sobre todo al centro metálico y a los átomos base libres de N imínicos interiores del macrociclo (-N=).

El enlace entre el sustrato y el centro metálico es un tipo de enlace coordinativo ligando-metal, en el que la superficie metálica hace el papel de ligando. Algunos centros metálicos (como Fe y Co) tienen capacidad de unirse mediante fuertes interacciones electrónicas con una gran diversidad de sustratos metálicos causando una transferencia de densidad electrónica desde el sustrato al centro metálico, aunque en ciertas ocasiones se puede dar un retro-enlace a través de un ligando. También es posible la interacción con el sustrato, aunque mucho más débil, en metales tipo d tardíos tales como el Cu y el Zn.

Normalmente se da una transferencia de densidad electrónica entre el sustrato y el sustrato adsorbido, generando de esta manera un momento dipolar perpendicular a la superficie que modifica las propiedades magnéticas de los complejos adsorbidos. Si se adsorben sobre sustratos ferromagnéticos, se pueden producir acoplamientos ferromagnéticos o antiferromagnéticos entre los momentos magnéticos en el centro metálico y en el sustrato.

La transferencia de densidad electrónica entre complejo y sustrato también causa una repulsión lateral. Si esta repulsión es mayor a las fuerzas de atracción de van der Waals (muy común en metalo-ftalocianinas y porfirinas no sustituidas), solo es posible la formación de monocapas (en algunos casos, a bajas temperaturas) si la superficie tiene la capacidad de interactuar fuertemente con ellas, mientras que en caso contrario se pueden formar pequeñas islas que, en función de la simetría molecular, puede dar lugar a unidades celulares con esqueleto estructural cuasi-cuadrado.

La movilidad rotacional y traslacional de las moléculas en la red formada sobre la superficie depende de diversos factores, sobre todo de la metalación. La interacción del complejo con el sustrato puede causar cambios conformacionales importantes, especialmente en el caso de porfirinas con grandes sustituyentes. Las porfirinas, con los sustituyentes apropiados en su periferia, pueden formar redes 2D con puentes de hidrógeno intermoleculares, enlaces covalentes o enlaces de coordinación. Las ftalocianinas pueden formar redes covalentes por reacción superficial entre las moléculas de tetracianobenceno.

Tanto en metalo-porfirinas como en metalo-ftalocianinas, el “efecto trans” también tiene lugar en la unión del ion central de estos complejos con la superficie de un sustrato, dando lugar al llamado “**efecto trans superficial (STE)**”. Para su estudio [9], se considera a la superficie como un ligando con un ángulo de unión al centro metálico del complejo de 180°.

También existe una extensión del “efecto trans” denominada “**efecto espín-trans superficial (STE)**”, al influenciar el ligando axial el espín del centro metálico, pues este centro y el sustrato (posiblemente también el ligando axial) poseen un espín desapareado, modificando el signo y fuerza de la interacción de intercambio magnético entre el centro

metálico y el sustrato puesto que la coordinación de un ligando axial incrementa la distancia entre el complejo y el sustrato debido a la existencia de un “efecto trans superficial”. Es el caso de complejos metal-ftalocianina (Pc) en el que el metal es Mn, Fe, Co o Ni adsorbidos sobre superficies metálicas magnéticas de Co o Ni, en el que se han observado incrementos del momento magnético del centro metálico. El empleo de ligandos de H y CO ha permitido modificar el spin de complejos de MnPc sobre una superficie de Bi(110) al reducir el spin del centro metálico de Mn de $S=1$ a $S=1/2$, mientras que si se encuentra sobre una superficie de Au(111) lo incrementa a $S=3/2$.

7.4 Síntesis del complejo metal-ftalocianina sobre una superficie por metalación directa

El mecanismo de reacción tiene 2 pasos, superando una barrera de activación que varía en función del centro metálico:

1. Coordinación de un átomo metálico neutro con la base libre de la ftalocianina / porfirina.
2. Transferencia de 2 H^+ para liberar H_2 desde el centro metálico oxidado.

En la metalación de porfirinas en solución, un ion metálico reemplaza a 2 H^+ unidos a los átomos N de los pirroles presentes en la porfirina. La metalación directa, en cambio, es una reacción redox similar a la disolución de un metal en un ácido, en la que un átomo metálico M es oxidado a su dicación M^{2+} y los protones unidos a los pirroles se reducen siendo liberados como H_2 .

La reacción comienza con la coordinación exotérmica del átomo metálico neutro con la molécula de porfirina, causando su deformación de forma que los átomos de hidrógeno de los pirroles se sitúan expuestos fuera del plano de la molécula de porfirina formando un complejo SAT (sitting-atop). El siguiente paso conlleva que los átomos de hidrógeno del pirrol se transfieran al átomo metálico, del cual se desorben oxidándolo a su dicación M^{2+} mientras que la porfirina adquiere dos cargas negativas. La transferencia intramolecular de los hidrógenos, especialmente el primero, supone el paso limitante de esta reacción al tener que superar una barrera potencial de aproximadamente $\Delta E^\ddagger=136$ kJ/mol ($\Delta G^\ddagger=137$ kJ/mol), siendo la variación de entropía ΔS^\ddagger muy pequeña como es de esperar en estas reacciones de transferencia, a diferencia de las reacciones de disociación en las que libera finalmente H_2 . El valor de esta barrera potencial depende del centro metálico, incrementándose con el peso atómico desde el Fe al Zn, lo cual es coherente con los resultados experimentales en el que la metalación con Fe, Co y Ni tiene lugar a temperatura ambiente mientras que para el Cu y Zn se requieren elevadas temperaturas [1].

La co-adsorción de otros compuestos en el complejo formado influyen en la reacción. Un ejemplo de ello es la metalación de porfirinas sobre Cu(001) cubierto de oxígeno, en el que la reacción mejora por la presencia del oxígeno adsorbido bajando su temperatura de síntesis de 450 K a 285 K, muy probablemente debido a la formación de H₂O en lugar de H₂ reduciendo así la barrera de activación [12]. Hay que tener en cuenta que el proceso de metalación induce cambios estructurales moleculares en las moléculas ligando presentes que condicionan la geometría de la adsorción y con ello la cinética de la reacción de metalación. Ejemplo de ello se da en la adsorción de átomos metálicos de Cu sobre Cu(100) en 2HTPP, donde se produce una inclinación de los anillos de pirrol fuera del plano molecular y una rotación de los sustituyentes fenilos periféricos. La fuerte interacción del nitrógeno imínico (-N=) con la superficie induce una inclinación de 60° de los anillos de pirrol con los nitrógenos, así como también un enlace más próximo de este nitrógeno con el átomo metálico central del complejo metálico (1,980 Å) en comparación al que existe con el N pirrólico (2,209 Å).

Las porfirinas y las ftalocianinas son capaces de reaccionar con átomos metálicos co-adsorbidos tales como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Ce, entre otros. Tal y como se ha indicado, estos átomos metálicos pueden proceder de diversas fuentes, tales como:

- El sustrato.
- Repartidos en forma de carbonilos.
- Deposición por vapor antes o después de depositarse los macrólidos en el sustrato.

La síntesis de complejos metálicos ftalocianinas sobre una superficie por metalación directa es muy similar a la reacción experimentada por las porfirinas, depositándose el metal en forma de vapor en monocapas del ligando sobre una superficie metálica inerte, o bien sobre superficies de óxidos, como p.ej. sobre TiO₂. En la Figura 1 se indican los compuestos con los que se forman estos complejos, ya sea a temperatura ambiente o a temperaturas más elevadas. Por ejemplo, se ha realizado la metalación de 2 monocapas de Ftalocianinas con Fe sobre una superficie de Ag(111), obteniendo un rendimiento muy similar al conseguido con las porfirinas [13], y también sobre una superficie de Si(111) con una película delgada de Pb, en cuyo caso la reacción dependió del grosor de dicha película.

Otras vías alternativas de síntesis son [1]:

- Empleando carbonilos metálicos (p.ej. Ru₃(CO)₁₂), o bien compuestos organometálicos (p.ej. dietilzinc). En este procedimiento, en lugar de emplear átomos metálicos depositados en forma de vapor, la metalación tiene lugar empleando calor.
- Por tetramerización de ftalonitrilos. Para ello se empleó 1,2,4,5-tetracianobenceno (TCNB) a los que se adsorbieron átomos metálicos tales como Cu, Mn u Fe, adsorbidos

en una superficie inerte como Au(1,1,1), obteniendo por cicloteramerización un complejo metálico de octacianoftalocianina, p.ej. $MnPc(CN)_8$ (ver Figura 13).

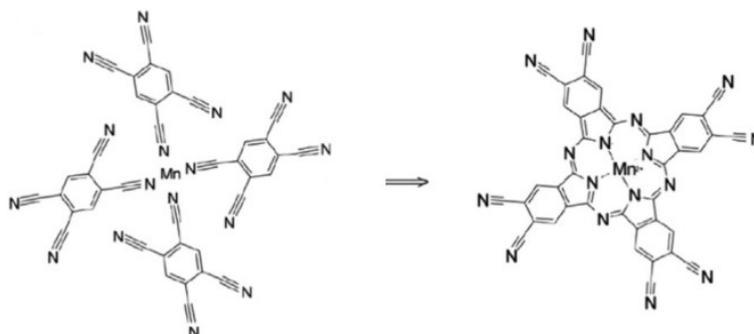


Figura 13. Reacción de cicloteramerización para la formación de $MnPc(CN)_8$. [1]

Se pueden crear complejos en doble capa en forma de sandwich entre dos ftalocianinas conteniendo entre ellas un ión metálico de gran radio (ej. metales de tierras raras) y un alto estado de oxidación (IV). Para ello se expuso un haz de átomos de Ce en multicapas de 2 Porfirinas sobre Ag(111), calentando a 500K para inducir la reacción. El gran tamaño del átomo de Ce permitió que sobresaliera sobre el plano de la porfirina.

También las ftalocianinas pueden generar redes 2D o 3D con enlaces covalentes por polimerización, enlaces organometálicos o enlaces de coordinación, en función de las condiciones de reacción siempre y cuando existan en la periferia de los ligandos moléculas que posean grupos funcionales que permitan su unión con otros átomos metálicos y moléculas vecinas [14]. Ejemplo de redes son:

- Por polimerización de $MnPc(CN)_8$ se obtuvo una red covalente 2D al reaccionar a 615K los grupos CN periféricos.
- Por deposición de Cu a temperatura ambiente sobre la porfirina 2HTPyP se obtuvo una red metal-orgánica por coordinación 2D en la que se formaron puentes N-Cu-N.
- Por deshidrogenación, bien por disociación de enlaces N-H pirrólicos o bien de enlaces C-H, se forman redes órgano-metálicas con enlaces C-M-C y redes covalentes con enlaces C-C. P.ej. tras el calentamiento a 423-473K de 2HTMP sobre Cu(110) para obtener la metalación, también se formaron enlaces C-C entre grupos mesitilos periféricos que dio lugar a una red 3D.

La reacción de metalación directa tiene lugar por regla general por deposición de vapores de átomos en vacío sobre un sustrato metálico, aunque también se puede realizar sobre superficies oxidadas. Esta reacción que tiene lugar sobre una superficie sólido/vacío puede tener lugar de diversas maneras [1]:

- Monocapas de porfirinas o ftalocianinas que reaccionan con el sustrato metálico sobre el que se depositan. Tiene lugar en la mayoría de los casos. Es el caso de las reacciones descritas hasta ahora.

- Multicapas de porfirinas o ftalocianinas que reaccionan con el sustrato metálico sobre el que se depositan (p.ej. multicapas de 2HTPP, 2HP y ftalocianinas sobre Cu(111)).
- Átomos metálicos depositados sobre multicapas de porfirinas o ftalocianinas.
- Moléculas ligando co-depositadas con átomos metálicos.

No sólo son posibles crear monocapas, sino también multicapas de estos macrólidos. Hay diversas maneras para poder hacerlo, siendo metaladas por deposición de metales en una fase orgánica o bien por reacción con átomos desde un sustrato metálico.

También es posible realizar la reacción de metalación empleando superficies sólido/líquido sobre las que adsorber las porfirinas, siendo su mecanismo de reacción un intercambio iónico mediado por una reacción electroquímica que emplea un ánodo metálico con una porfirina adsorbida en una solución con HCl y porfirina. Por ejemplo, al emplear un ánodo de Cu(100), éste se absorbe a una porfirina reemplazando a dos protones pirrólicos mientras se oxida a Cu^{2+} (a diferencia de la reacción de metalación en superficies sólido/vacío).

7.5 Estructuras Orgánicas Covalentes (COFs) bidimensionales.

Las ftalocianinas pueden formar estructuras covalentes bidimensionales dando lugar a polímeros cristalinos porosos que se caracterizan por su periodicidad estructural y una gran estabilidad térmica. Su síntesis es a través de enlaces éster boronato empleando como puente entre ftalocianinas el ácido 1,4-benceno-diborónico. Estas estructuras planas laminares se pueden enrollar apilándose formando tubos, permitiendo que su estructura aromática formada por enlaces π se alinee adecuadamente para permitir un transporte eficiente de portadores de carga [15].

Este tipo de estructuras porosas posee un gran interés por sus aplicaciones ópticas, electrónicas y eléctricas, empleándose en [15]:

- Almacenaje y separación de gases tales como hidrógeno y dióxido de carbono.
- Catálisis, tales como reacciones de adición de Michael asimétricas con retención de estereoselectividad, reacciones de actividad electro-catalítica (reducción de CO_2 a CO en agua) o de actividad foto-catalítica (activación de O_2 en oxígeno singlete).
- Semiconducción y fotoconducción: Su estructura porosa con columnas periódicas π facilita el transporte de portadores de carga y la separación de cargas por fotoexcitación a través de una ruta pre-establecida.
- Dispositivos óptico-electrónicos.
- Almacenaje de energía.
- Sensores.

8 - Propiedades físico-químicas de las Ftalocianinas.

8.1 Espectro de absorción electrónica.

En las ftalocianinas, el espectro de absorción electrónico tiene una gran dependencia del átomo central o de los sustituyentes. En estado de vapor o en solución, podemos destacar las siguientes bandas en su espectro UV-Vis (ver Figura 15) procedentes de transiciones entre orbitas moleculares π más bajas y orbitas moleculares π^* más altas [11]:

- **Banda Q:** se origina en la transferencia de carga electrónica desde el esqueleto de pirrol a los anillos de benceno condensados. Se da una transición electrónica entre $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ a S_1 , uno de los singletes excitados más bajos (LUMO). Las variaciones de densidad electrónica debido a esta transición no inducen un exceso de carga local, pero se distribuye por toda el área molecular.
- **Banda B o Soret:** la transición electrónica se da entre $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ a S_2 , el singlete excitado más bajo (LUMO). Produce una redistribución de la densidad electrónica causando un incremento de la densidad electrónica en correspondencia con los átomos puente del grupo azametino.
- **Banda N:** la transición electrónica se da entre $b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. Es debida a las variaciones de la densidad electrónica en los átomos de nitrógeno de los pirroles. Estos átomos son los responsables de la coordinación con el átomo central metálico en la formación del complejo metálico. La naturaleza de este ión metálico determina las características de la banda N.
- **Banda L:** se debe a una combinación de diversas transiciones electrónicas, entre $a_{2u}(\pi)/b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$.

En la Figura 15 se muestra el espectro de absorción del SiPc(OH)₂ con 2 intensas bandas de absorción: **Banda Q** (a 700 nm) y **Banda B o Soret** (a 350 nm), gracias a las cuales las ftalocianinas tienen una intensa absorción en el visible (rojo) y en el IR cercano [16].

La mayoría de las aplicaciones de las ftalocianinas se aprovechan de sus particulares propiedades ópticas, sobre todo de la presencia de la banda Q, pues esta se puede sintonizar con gran sensibilidad empleando las sustituciones periféricas apropiadas para conseguirlo. Existen diversas estrategias para ajustar la absorción en el IR cercano [17]:

- Oligomerización de las ftalocianinas: Permite la extensión de la conjugación electrónica por la interacción entre los orbitales de las moléculas de ftalocianina monoméricas.
- Extendiendo la conjugación π por benzoanulación y/o expansión del macrociclo. Con ello se consigue una disminución en la separación entre las energías HOMO y LUMO,

con lo que el espectro deriva al rojo. El principal problema de esta estrategia es que la benzoanulación favorece la oxidación de las ftalocianinas y las hacen sensible al aire.

- Disminuyendo la simetría molecular. Con ello se produce la ruptura de la *banda Q*, pero las ftalocianinas de baja simetría son difíciles de separar y su producción es baja.
- Empleando como sustituyentes a elementos del grupo 15 (P, As y Sb) en posición central y a elementos de grupos 16 (S, Se y Te) en posiciones α periféricas que actúan como donantes de electrones, actuando ambos sustituyentes de forma sinérgica [17].



Figura 14. Diseño molecular de Ftalocianinas absorbiendo en el IR cercano.

Estos elementos cambian el espectro de las ftalocianinas por la capacidad que tienen sus orbitales de interaccionar, su diversidad de coordinación y su gran electronegatividad, causando la deriva de la banda Q al rojo más allá de los 1000 nm al disminuir y estabilizar el intervalo entre HOMO-LUMO, especialmente al LUMO (Figura 14). Estos sustituyentes permiten estabilizar la molécula en condiciones aerobias.

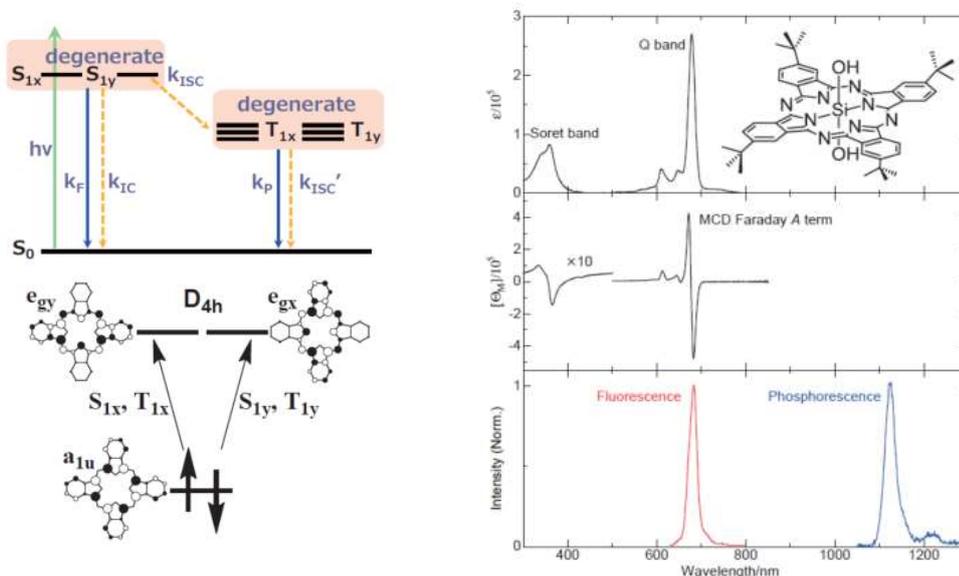


Figura 15. *Izq.*: Estado excitado de la Ftalocianina y orbitales moleculares a_{1u} , e_{gx} y e_{gy} . [16]
Der.: Espectros de absorción electrónica (arriba), dicroísmo circular magnético (en medio) y de luminiscencia (abajo) del $SiPc(OH)_2$. [16]

k_F y k_P : Índices de decaimiento radiativo de fluorescencia y fosforescencia, respectivamente.

k_{IC} : Constante de velocidad de la conversión interna (IC) de $S_1 \rightarrow S_0$.

k_{ISC} : Constante de velocidad del cruce entre sistemas (ISC) de $S_1 \rightarrow T_1$ y de $T_1 \rightarrow S_0$.

8.2 Espectro de dicroísmo circular magnético (MCD)

El espectro posee un término de Faraday A tipo dispersivo que corresponde con la **banda Q** (ver Figura 15), indicando que los estados S_{1x} y S_{1y} son degenerados. El estado S_1 se

origina de las configuraciones ($a_{1u}e_{gy}$) y ($a_{1u}e_{gx}$) debido a la gran diferencia de energía entre los orbitales a_{1u} y a_{2u} (el segundo HOMO) que da lugar a pequeñas interacciones entre las configuraciones ($a_{2u}e_{gy}$) y ($a_{1u}e_{gx}$), o entre las configuraciones ($a_{2u}e_{gx}$) y ($a_{1u}e_{gy}$). Ello origina que el coeficiente de absorción de la banda Q tenga un gran valor ($\approx 3 \times 10^5$). [16]

8.3 Espectros de fluorescencia y fosforescencia.

Se observa un pico de fluorescencia a aproximadamente 700 nm, siendo el desplazamiento de Stokes pequeño por el pequeño grado de reordenación de los coordinados atómicos causado por la fotoexcitación (ver Figura 15). También es posible observar fosforescencia, que en el caso del SiPc(OH)₂ se observa a 1100 nm a 77 K con valores de ϕ_T y ϕ_F a 0'34 y 0'57 respectivamente debido a que el estado T_1 deriva principalmente de la configuración ($a_{1u}e_g$). Gracias a estos valores, la principal ruta de decaimiento no-radiativo [18] es el cruce entre sistemas (ISC) $S_1 \rightarrow T_1$, y la ruta menos probable la conversión interna (IC) $S_1 \rightarrow S_0$.

8.4 Propiedades eléctricas.

Los cristales moleculares de ftalocianinas con una red de orbitales electrónicos conjugados tienen cualitativamente el mismo comportamiento que los semiconductores covalentes inorgánicos [11]. Existe un comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad de las ftalocianinas con la temperatura:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/2kT}$$

σ : Conductividad eléctrica - σ_0 : Factor pre-exponencial (conductividad cuando $1/T$ tiende a 0)

k : Constante de Boltzmann ($1'38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) - E_a : Energía de activación

La energía de activación corresponde al intervalo de banda E_g entre la banda de valencia y la banda de conducción en un cristal de ftalocianina [11] teniendo un valor entre 0'2-2 eV.

Los valores de la conductividad eléctrica σ en las ftalocianinas pueden tener un valor de 10^{-15} - 10^2 S/cm a temperatura ambiente variando en 20 órdenes de magnitud, desde valores tan bajos como el que se da en las ftalocianinas no dopadas ($< 10^{-6}$ S/cm, con las excepciones de PcLi y PcTi₂) que se pueden considerar un aislante, hasta valores mucho mayores en función cómo se dopen estos compuestos o bien cómo se polimericen.

Al emplear ftalocianinas con una estructura de películas delgadas dispuestas como un sándwich entre dos electrodos metálicos, su comportamiento eléctrico observado en una curva corriente-voltaje muestra dos regímenes distintos [11]:

- **Región óhmica:** al aplicar valores bajos de voltaje, hay una proporcionalidad directa entre el voltaje aplicado y la corriente medida, siendo función de la conductividad efectiva de la película delgada de ftalocianina semiconductor. La conductividad

depende de las propiedades del material, no de las características geométricas de la película, pues el número de portadores introducidos en la interfaz de la película metal/Pc no supera la concentración de portadores de carga térmicos dentro de dicha película.

- **Región de corriente limitada de carga espacial (SCLC):** a valores relativamente altos de voltaje, la densidad de corriente varía con el cuadrado del campo eléctrico y depende de las características geométricas de la ftalocianina, presencia de trampas de carga por defectos intrínsecos (dislocaciones, límites de grano, defectos de crecimiento) o impurezas que crean estados a energías próximas a niveles límites de banda. El número de portadores introducidos en la interfaz de la película metal/Pc supera la concentración de portadores de carga térmicos dentro de la película de ftalocianina semiconductor.

Al superarse un valor umbral de voltaje que permite este comportamiento, tiene lugar un fenómeno de liberación de portadores de carga llamado **efecto Poole-Frenkel**, en el que, proporcionalmente al voltaje aplicado, se supera la barrera potencial para liberar los portadores de carga de los lugares donde se encuentran atrapados, incrementando con ello el número de portadores de carga móviles y su velocidad.

En ftalocianinas en estado amorfo se ha observado un mecanismo de conducción eléctrica basado en un transporte a saltos por excitación térmica de los portadores de carga (electrones y huecos), siendo conducidos por el campo de potencial del voltaje aplicado al existir una dependencia de la conductividad eléctrica con el voltaje aplicado $\sigma = kv^{0.75}$. Este comportamiento presupone la existencia de bandas de energía y la existencia de un mecanismo tipo túnel intermolecular en el transporte electrónico de los electrones π -aromáticos permitiendo que los portadores de carga se desplacen a mayores distancias. Esta situación se da cuando el voltaje tiene una alta frecuencia mayor de 10^5 Hz [11].

8.5 Fotoconductividad

En diversos materiales se ha encontrado la existencia del efecto fotovoltaico, en el que la energía de la radiación lumínica se puede convertir en una corriente eléctrica o en un potencial eléctrico. La fotoconductividad no sólo se limita a este efecto, pues todos los materiales (salvo materiales aislantes) tienen una mayor conductividad cuando son irradiados con luz con una longitud de onda que se ajusta a su espectro de absorción. La fotoconductividad se define pues como la diferencia de conductividad de un material bajo irradiación y sin ella (la llamada “corriente oscura”) [11].

El comportamiento eléctrico observado en un material bajo irradiación tiene un comportamiento similar que cuando no la tiene, presentando también una curva corriente-voltaje con dos regímenes distintos [11]: una región óhmica y otra región SCLC (Space-

Charge-Limited-Current). La única diferencia en el comportamiento de ambas regiones radica en que la concentración de los portadores de carga y el ratio de cargas libres respecto a carga atrapadas es dependiente de la longitud de onda de la irradiación.

Esta propiedad es muy importante en ciertas aplicaciones de las ftalocianinas, especialmente las relacionadas con máquinas xerográficas para la realización de capas generadoras de carga (p.ej. PcTiO). Las ftalocianinas presentan una peculiaridad muy destacable pues, a diferencia de otros materiales, su eficiencia cuántica presenta una dependencia muy pequeña de la longitud de onda de la luz excitadora y del campo aplicado [11]. Esto ha sido comprobado en β -PCH₂ aplicando una longitud de onda entre 360-750 nm y un campo eléctrico inferior a 10^7 V/m, observándose:

- La generación de pares de cargas. En ftalocianinas tiene lugar en la masa del material y no en su superficie como tiene lugar en otros fotoconductores orgánicos.
- El transporte de los portadores de carga fotogenerados es pequeño y limitado, siendo insensible a la variación de la profundidad de penetración de la radiación a distintas longitudes de onda.

En ftalocianinas, la fotogeneración de portadores de carga (electrones y huecos) es activada por la luz y completada por el campo eléctrico aplicado (o bien por efectos térmicos, aunque menos efectivo), teniendo lugar una rápida (10^{-12} sg) conversión interna desde un estado excitado S^* por el exceso de energía del fotón absorbido a un estado más relajado S_1 desde el que se generan los portadores de carga, o bien, en ciertos casos, dar lugar a fluorescencia.

8.6 Propiedades ópticas no lineales

Estas propiedades son aquella en las que las propiedades ópticas del material cambian cuando son expuestos a la luz. Diversos dispositivos ópticos tales como rectificadores ópticos, interruptores ópticos, o tecnologías están basados en ellos como la holografía dinámica y la grabación de datos óptica están basadas en estas propiedades.

El empleo de materiales orgánicos moleculares con electrones conjugados presenta una serie de ventajas con respecto al empleo de cristales inorgánicos, tales como una rápida respuesta (inferior a psg.), menores pérdidas, pequeñas constantes dieléctricas, ser fáciles de procesar y fabricar en componentes ópticos, así como ser económicamente asequibles.

Las ftalocianinas son candidatos muy atractivos para este tipo de aplicaciones pues poseen una destacable flexibilidad para modificar su estructura y poseen una gran estabilidad química y térmica. Poseen una alta deslocalización de su nube electrónica entre el macrociclo y el átomo metálico con el que se coordina, permitiéndole ello tener grandes

coeficientes ópticos no lineales, cuyo valor puede modularse en función de su estructura electrónica, empleando para ello diversas estrategias como son:

- El empleo de diversos sustituyentes en posición β (ver Figura 14).
- Cambiar el átomo metálico central
- Introducir diversos ligandos axiales X enlazados al metal central.

Entre las propiedades ópticas no lineales destaca la **limitación óptica** [11]. Esta propiedad se emplea en dispositivos tales como limitadores ópticos y filtros al permitir imponer un umbral límite a partir del cual tiene lugar un efecto de “*absorción residual*”, en el que la intensidad de un haz de luz incidente es fuertemente atenuada al disminuir radicalmente la transmitancia del material. Esta propiedad permite proteger diversos elementos sensibles a la luz (equipos ópticos, sensores de luz, etc.) frente a fuentes intensas de radiación como láseres y radiación estelar, pero hay que tener en cuenta que la transmitancia varía con la frecuencia de la luz incidente, siendo específica del material empleado. La capacidad de modular la estructura electrónica en las ftalocianinas permite modificar tanto la frecuencia de luz como la intensidad en la que aparece el efecto de absorción residual. Ejemplos de cómo se puede modular son:

- *Modificando el átomo metálico central M*: aumentando el número atómico del metal M con orbitales de valencia tipo “d” desde d^7 del Co(II) hasta d^{10} del Zn(II) se ha obtenido una disminución de esta propiedad de hasta dos órdenes [11]. Dicha variación es menor si se emplean átomos metálicos con orbitales de valencia tipo “f”. Este comportamiento se consigue empleando longitudes de onda excitadoras lejos de las longitudes de onda de absorción características del complejo metálico de ftalocianina MPc (p.ej. banda Q).
- *Adicionando ligandos axiales X al átomo metálico central M*: ello permite modular a un nivel fino estas propiedades por diversos efectos que generan, entre los que se encuentran el introducir un momento dipolar orientado perpendicularmente al plano de la ftalocianina, alterando con ello su estructura electrónica e introduciendo efectos estéricos que modifican el empaquetamiento del complejo [11]. Al aumentar este momento dipolar se consiguen mejorar este tipo de propiedades. Ejemplos de ello son:
 - ✓ Ligandos VO e InCl, cuya presencia mejora estas propiedades ópticas.
 - ✓ Ligandos de catecol en complejos PcTiX, que en función de los sustituyentes del catecol permite una deriva al rojo (sustituyentes donantes de electrones como grupos tiol y tert-butil) o al azul (sustituyentes aceptores de electrones como aldehídos, carboxilos, ciano y bromo) de las bandas Q y B de la ftalocianina. También dan lugar a la ruptura de la banda Q si los sustituyentes de los catecoles son fuertemente aceptores de electrones (ej.: tetrabromos y diciano), y a su ensanchamiento si tienen un menor momento dipolar. Los cambios de los límites de transmisión son debidos

principalmente a los efectos electrónicos asociados al momento dipolar del ligando axial [11], disminuyéndolo al aumentar el carácter aceptor de electrones.

9 - Aplicaciones de las Ftalocianinas

Sus propiedades especiales les permiten tener una serie de aplicaciones muy interesantes para la industria, entre las que se encuentran su empleo como:

- Pigmentos (especialmente sus complejos con cobre), destacando su uso como tintas de impresión, pinturas, colorantes de plásticos, filtros de color para displays LCD y TFT.
- Catalizadores en reacciones de oxidación.
- Semiconductores orgánicos en film transistores delgados.
- Diodos orgánicos emisores de luz.
- Materiales fotovoltaicos orgánicos moleculares. Los materiales fotovoltaicos son semiconductores convertidores de radiación electromagnética en electricidad.
- Materiales cristalinos líquidos.
- Elementos fotoactivos en impresoras láser y fotocopiadoras.
- Fotosensibilizadores en celdas solares de pigmentos fotosensibles.
- Terapia del cáncer fotodinámica.
- Absorbentes de calor.

9.1 Pigmentos

Su empleo como pigmentos es muy apreciado puesto que su estructura cíclica complejamente conjugada le permite también tener al igual que las porfirinas una fuerte absorción de la luz en el rango visible, siendo muy fotoestables y fáciles de obtener. Son muy empleadas como pigmentos y colorantes en pinturas y recubrimientos, plásticos, tintes de impresión (impresión huecograbado, offset y flexográfica), tinción de fibras, teñidos textiles, papel, cuero, pastas de tinta para polígrafos, etc. Entre sus propiedades destacan:

- ❖ Son insolubles en la mayoría de los disolventes.
- ❖ Un intenso color verde-azul intenso.
- ❖ Un alto poder de teñido.
- ❖ Son fotoestables.
- ❖ Son químicamente inertes.

Su insolubilidad es una propiedad muy apreciada en su empleo como pigmentos pues asegura que el tinte se fije al material y su durabilidad sea mayor frente a luz, calor y otros compuestos químicos. Sus colores van desde el azul brillante, al turquesa y el verde.

La ftalocianina de cobre es el colorante sintético simple con mayor producción en la industria actual, habiendo sido adoptado por la escala estándar europea para la impresión de letras de prensa como el azul estándar (azul-verde, cian) [19]. Los pigmentos azules de

ftalocianina de cobre varían en tonos desde el azul verdoso al azul rojizo. Los tonos verdes de la ftalocianina de cobre cubren el espectro que va de azul a verde amarillento. En la industria se emplean derivados de cloro y bromo como pigmentos orgánicos de color verde.

En las ftalocianinas de cobre, el grado y tipo de halogenación (proporción de átomos de cloro a bromo) en una molécula define no solo su tono de color sino también propiedades de estabilidad e inalterabilidad. En general, todas las ftalocianinas de cobre exhiben excelentes propiedades en este aspecto, especialmente frente a la luz y la intemperie, usándose preferentemente la **forma β** de este compuesto por ser termodinámicamente más estables. Para mejorar su solubilidad en medios acuosos, se añaden sustituyentes cargados como grupos sulfonilo o grupos amónicos ternarios y cuaternarios, siendo muy usado este último en la coloración en masa del papel. Muchos tintes para la impresión en chorro de tinta se pueden fijar por ser tintes anfotéricos que se fijan al papel en su forma zwitteriónica por un cambio de pH entre la tinta y el substrato de papel.

Las ftalocianinas forman complejo con prácticamente todos los metales de la tabla periódica aunque, salvo la ftalocianina de cobalto (C.I. Pigment Blue 75), prácticamente ninguno tiene interés comercial por diversas razones tales como su carencia de estabilidad o la resistividad química del complejo (p.ej. Na, K, Ca, Mg, Ba y Cd), por razones económicas o ecológicas, o bien simplemente por las propiedades de color que muestran. Muchos de estos complejos metálicos son muy estables (Fe, Zn, Co, Pt), no apreciándose diferencias en el tono de color obtenido entre ellos. Los complejos de ftalocianinas tienen dos máximos agudos de absorción en el espectro visible a 698 nm y 665 nm, salvo en las ftalocianinas de cobre que sólo presentan un máximo a 678 nm con dos hombros a 648 nm y 611 nm mostrando por ello tonos de color más claros [19].

Su síntesis tiene lugar en una reacción de un solo paso partiendo de materiales de partida muy simples, no requiriendo la formación de sus derivados el aislamiento de los productos intermediarios. Entre todos los procesos de síntesis, a nivel industrial destacan dos tipos de reacciones en presencia de urea empleando sales metálicas con o bien ftalodinitrilo o bien anhídrido ftálico, así como un catalizador de molibdato amónico (también se han empleado ácido bórico, óxido de molibdeno, circonio y tetracloruro de titanio). Esta reacción es llevada a cabo en disolvente (triclorobenceno, nitrobenceno, naftaleno y queroseno) o calentando en seco componentes sólidos [19].

Hay diversos procesos para obtener derivados halogenados de ftalocianinas de cobre [19]:

- Para clorarla se hace por clorinación directa con gas cloro en una fusión eutéctica de aluminio y cloruro sódico a 180°-200°C empleando como catalizador cloruros metálicos

(p.ej. cloruro férrico). Con ello cambia su color de azul a verde en función de la incorporación de los átomos de cloro (de 5-7 a 14-15 cloros).

- Para la obtención de derivados bromados de ftalocianinas de cobre, se añade gas bromo (en lugar de gas cloro) a la mezcla, o bien dicloruro de azufre, ácido clorosulfónico (o trióxido de azufre) y bromuro potásico para introducir átomos de bromo (11-12 Br y 4-5 Cl) en la ftalocianina. Con ello se obtienen pigmentos orgánicos verde-amarillentos.

Para mejorar las propiedades reológicas y reducir la floculación del preparado, se emplean aditivos (p.ej. polietileno, polipropileno, nitrocelulosa, poliamina, etc.), en donde el pigmento es dispersado en un sistema ligante que modifica sus propiedades ajustándolo más específicamente al uso que se va a destinar. P.ej., encapsulándolos en copolímeros éster metacrilato/ácido (meta)acrílico se puede ajustar su tamaño de partícula y su estabilidad en la dispersión para tintes de impresión de chorro de tinta. En algunos casos son necesarios agentes fijantes por no tener afinidad suficiente para emplearlos en substratos tales como papel (p.ej. Al^{3+}), cuero o textiles.

En la industria, la mayoría de los colorantes de ftalocianina son derivados de ftalocianinas de cobre sulfonadas que dan tonos azules o turquesas, cuyo tono es determinado por su capacidad de agregación, lo cual depende del grado de sulfonación pues mejora su solubilidad en agua. Existen colorantes basados en la ftalocianina de níquel que dan tonos verde-azulados. Todos estos compuestos pueden dar un color verde si se le unen covalentemente un cromóforo amarillo (tipo monoazo). El segundo tipo más importante de colorantes de ftalocianinas son derivados con sustituyentes amino-metil que dan tonos azul rojizos. Otro colorante que puede dar tonos azul rojizos son las ftalocianinas de cobalto.

9.2 Catalizadores

Los complejos metálicos de ftalocianina están estructuralmente relacionados con los complejos de porfirina como se ha mencionado en el presente trabajo, los cuales son ampliamente empleados en la naturaleza en sitios activos de enzimas responsables de oxidaciones aeróbicas catalíticas, reducción y transporte de oxígeno molecular y en la destrucción de peróxidos, siendo muy relevante la citocromo P-450 en la activación del oxígeno molecular. Las ftalocianinas, aparte de la analogía estructural con las porfirinas, son muy atractivas como catalizadores por el bajo coste de su preparación, su fácil preparación a escala industrial, así como su gran estabilidad termal y química.

Las ftalocianinas son empleadas como catalizadores para numerosas reacciones químicas. Por ejemplo, derivados de ftalocianinas de cobalto sulfonadas son empleadas como catalizadores industriales en el proceso Merox para la oxidación de compuestos

sulfurados en fracciones de gasolina tales como mercaptanos [10]. La ftalocianinas (Pc) son asimismo también muy útiles en el empleo de fotocatalizadores basados en el oxígeno singlete, pues muchos reactivos no absorben luz en el rojo visible-IR cercano.

En su mecanismo catalítico se dan reacciones tipo redox y es por ello que su capacidad catalítica se encuentra influenciada por diferentes factores [20]:

- La naturaleza del núcleo metálico: juega el papel más importante en la actividad catalítica pues depende del estado de oxidación de estos átomos. Los metales más interesantes en catálisis en las reacciones redox al ser electroactivos son aquellos en los que sus orbitales tipo-d se encuentran en el intervalo de energía HOMO y LUMO del anillo de ftalocianina, pudiendo mencionar como los más interesantes los siguientes: Fe, Co, Cu, Ru, Mn, Cr, Al y Zn.
- La presencia de sustituyentes periféricos: estos sustituyentes modifican no solamente su estabilidad y solubilidad, sino permiten ajustar sus propiedades catalíticas al modificar su capacidad de donar o sustraer electrones. Por ejemplo, la introducción de sustituyentes fluorados (p.ej. grupos perfluoroalquilos) mejora su estabilidad ante ataques nucleofílicos, electrofílicos y de otros radicales.

Para su aplicación en catálisis heterogénea, existen diversas formas de inmovilizar los complejos de ftalocianina en una superficie permitiendo su recuperación [20]:

- ✓ Mediante adsorción física son un soporte.
- ✓ Mediante encapsulación en un material poroso.
- ✓ Mediante interacciones electrostáticas entre cargas opuestas existentes en el complejo y la superficie cargada.
- ✓ Mediante coordinación directa del metal del complejo al soporte.
- ✓ Mediante enlace covalente al soporte gracias a la presencia de determinados grupos funcionales presentes como sustituyentes periféricos.

La adsorción física a un soporte no requiere modificación del soporte y/o el complejo, siendo debida a que la estructura aromática plana del complejo tiene fuerte afinidad por superficies hidrofóbicas. Su principal inconveniente es la formación de multicapas por adsorción que impiden que parte de los sitios catalíticos estén accesibles para la reacción.

Su encapsulación permite crear un entorno con mayor estabilidad, deformando en ocasiones la estructura del complejo metálico de ftalocianina de forma que ésta adquiere nuevas propiedades. Dicha encapsulación puede tener lugar en zeolitas, un material muy poroso, siendo muy empleadas para catalizar reacciones ácido-base y redox, así como también en estructuras orgánicas metálicas porosas (MOFs), un tipo de material con una alta área superficial, estructura cristalina abierta y una funcionalidad y tamaño de poro

ajustable. También se han incorporado ftalocianinas en estructuras orgánicas covalentes de 2 dimensiones de NiPc(OH)₈ conectados por ácido fenileno diborónico formando hojas laminares con gran superficie de área con canales microporosos distribuidos uniformemente, una estructura muy útil en aplicaciones catalíticas [20].

Para la fijación de la ftalocianina mediante coordinación, unión covalente e interacciones electrostáticas, se requiere modificación del soporte y/o el complejo de ftalocianina. La superficie se puede modificar mediante agente silanzantes tales como el 3-amino-propil-trietoxi-silano o el 3-cloropropil-trimetoxi-silano que permiten unir covalentemente grupos periféricos de diamina, tioles, piridinas, imidazoles, cianopropil y epóxidos. También se pueden emplear resinas de intercambio iónico cargadas positivamente (p. ej. resinas de polivinil-piridina), las cuales se unen mediante uniones electrostáticas y por coordinación.

9.2.1 Complejos metálicos de ftalocianina de di-hierro

Los complejos de ftalocianina de hierro son catalizadores capaces de llevar a cabo reacciones de oxidación muy difíciles. Se basan en modelos del citocromo P-450, estando presentes en sitios activos de multitud de enzimas que llevan a cabo oxidaciones biológicas tales como metano mono-oxigenasas (oxidán el metano), tolueno mono-oxigenasas, fenol hidroxilasas, alquenos mono-oxigenasas, butano mono-oxigenasas, así como otros enzimas empleados en la oxidación de alcanos, olefinas y compuestos aromáticos [20]. Destacan dos tipos de dímeros de complejos de ftalocianina de di-hierro:

Complejos de ftalocianina de di-hierro con puentes μ -Oxo: se sintetizan a partir de complejos mononucleares de FePc en presencia de O₂. Su formación permite aumentar el estado de oxidación del hierro en 2 equivalentes redox. Este elevado estado de oxidación se estabiliza gracias a la deslocalización de la carga positiva en los átomos de hierro y en los complejos de ftalocianina, mejorando así la capacidad de generar especies oxidantes activas en presencia de peróxidos (ver *Figura 16*).

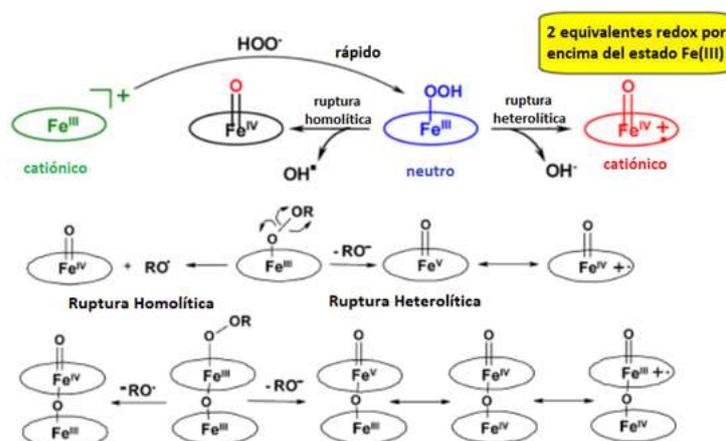


Figura 16. Posibles rutas para la formación de especies Oxo de alta valencia con puente de O en estructuras monoméricas y diméricas de ftalocianina [20].

Complejos de ftalocianina de di-hierro con puentes μ -Nitrido: el empleo del puente de N entre los dos átomos de hierro (Fe-N=Fe) mejora su estabilidad. Dicho dímero tiene una valencia mixta Fe(III)-N=Fe(IV) con un electrón desapareado, poseyendo los átomos de hierro 2 equivalentes redox con un estado de oxidación promedio de +3.5, siendo muy fuertemente oxidantes (ver Figura 17).

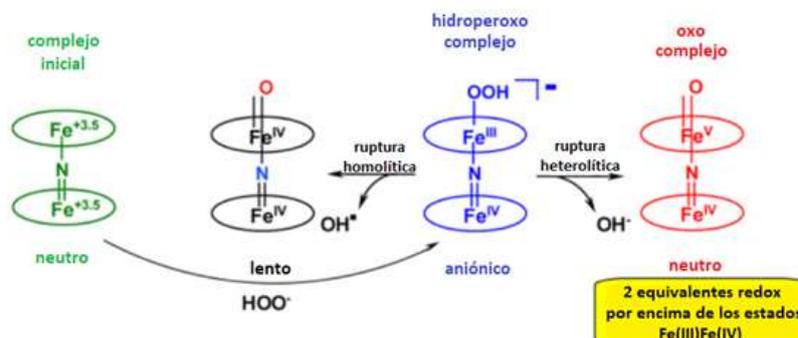


Figura 17. Posibles rutas para la formación de especies activas Oxo de alta valencia con puente de N en estructuras monoméricas y diméricas de ftalocianina [20].

Las propiedades catalíticas del complejo μ -Nitrido permite emplearlos en estas reacciones:

- Empleando como oxidante H_2O_2 : la presencia de este electrón desapareado permite la activación del donante de oxígeno H_2O_2 y hace accesible el estado oxo di-hierro de alta valencia, permitiendo la ruptura heterolítica del enlace O-O en el H_2O_2 . Ello permite reacciones tales como la oxidación de metano en agua a temperatura ambiente, la oxidación de benceno y otros compuestos alquil-aromáticos, así como la deshalogenación oxidativa.
- Empleando como oxidante el tBuOOH : permite la formación de enlaces C-C en, por ejemplo, la hidroacilación de olefinas con CH_3CHO formando metil cetonas mediante una adición anti-Markovnikov al enlace doble de la olefina (ver Figura 17). Para ello forma un complejo peroxo $[Fe^{IV}(\mu N)Fe^{III}-OO{}^tBu]^-$ que sufre una ruptura homolítica del enlace O-O dando radicales ${}^tBuO\cdot$ y $[Fe^{IV}NFe^{IV}=O]^-$ que reaccionan con aldehído para producir radicales acilo.

9.2.2 Aplicaciones catalíticas en reacciones de Oxidación

Los complejos metálicos de ftalocianinas han sido empleados como catalizadores en diversas reacciones de oxidación [20]:

Oxidación de enlaces alifáticos C-H en alcanos: los productos primarios de la oxidación de alcanos por complejos metálicos de ftalocianina empleando como oxidante BuOOH suelen ser hidropéroxidos. También se emplean para ello otros oxidantes tales como oxígeno, peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos. Ejemplos de estas reacciones son:

- a) La oxidación del ciclohexano. el ciclohexano es un importante precursor para la producción de ácido adípico y caprolactama, usado para la manufacturación de nylon-

6,6 y nylon-6 respectivamente. Se ha encontrado actividad catalítica para su oxidación aeróbica empleando **FePcCl₁₆**, mientras que empleando como oxidante H₂O₂ y BuOOH se ha obtenido actividad catalítica con **FePcS**. Ejemplo de catálisis heterogénea son:

- Catalizadores de **FePcF₁₆** y **RuPcCl₁₆** inmovilizados en zeolitas en la catálisis de la oxidación del ciclohexano y propano empleando como oxidante BuOOH. También mostró una alta selectividad oxidando tetralina a 1-tetralona, un aditivo del diesel e intermediario en la síntesis de productos químicos para la agricultura.
- Catalizadores de **CuPcCl₁₆** o por **CoPcCl₁₆**, ambos inmovilizados en MCM-41 (un MOFs) por enlace covalente, empleando como oxidantes BuOOH, O₂/isobutiraldehído o O₂/benzaldehído.

b) Catalizadores de ftalocianinas en combinación con líquidos iónicos pueden ser empleadas en la oxidación aeróbica de compuestos alquil aromáticos, p. ej. **CoPc** en [bmim]Br (1 atm O₂, 100°C, 6–11h) en la oxidación aeróbica de alquilarenos.

c) El catalizador **μ-Nitrído Dihierro-Ftalocianina** se emplea en la oxidación de Tolueno y p-Xileno por tBuOOH, dando principalmente ácidos bencílicos. Muestra una fuerte preferencia por la oxidación de enlaces C-H bencílicos sobre la oxidación aromática.

Oxidación de metano: su oxidación es difícil en comparación con otros alcanos por la muy alta energía de disociación de su enlace C-H, requiriendo altas temperaturas. En la naturaleza el citocromo P-450 y la metano mono-oxigenasa son capaces de catalizar esta reacción en condiciones ambientales empleando complejos de oxo-hierro con alta valencia. Con un mecanismo de reacción muy similar empleando H₂O₂ como oxidante, el complejo **(FePc^tBu₄)₂N¹** (una ftalocianina con un núcleo metálico μ-nitrído di-hierro), cataliza la oxidación del metano con un 92% de producción. El gran reto es desarrollar un catalizador con alta selectividad a metanol evitando la formación de productos de sobre-oxidación.

Oxidación de olefinas: esta reacción permite obtener numerosos productos importantes a nivel industrial, en el que la oxidación selectiva de dobles enlaces da lugar a epóxidos y dioles, mientras que la oxidación en posiciones alílicas dan alcoholes alílicos y cetonas.

Por regla general, los complejos oxo-metálicos de ftalocianinas con metales con valencia elevada permiten catalizar reacciones de epoxidación, siendo normal en este tipo de reacciones (caso de que existan procesos con un solo electrón y se formen intermediarios radicales) la formación de alcoholes alílicos y cetonas. Ejemplos de catalizadores son:

A. Los complejos μ-oxo dimérico **(FePc^tBu₄)₂O²** y **(MnPc^tBu₄)₂O** permiten catalizar la oxidación aeróbica de olefinas como α-Pineno, 1-hexeno, ciclohexeno y ciclohepteno.

¹ μ-nitrído tetra-tert-butilftalocianina de hi-hierro.

² tetra-tert-butilftalocianina de hierro.

- B. El complejo **Ru(CO)Pc(C₆H₁₃)₈**, que cataliza la epoxidación de estilbenos con N-óxido 2,3-dicloropiridina.
- C. El sistema formado por el complejo **FePc** y NaBH₄ que cataliza la oxidación de olefinas inactivadas a alcoholes.
- D. El complejo **CuPcCl₁₆** encapsulado y anclado covalentemente por puentes amino en canales de MCM-41, que cataliza la oxidación heterogénea de olefinas.

Oxidación de enlaces aromáticos C-H: la transformación de compuestos aromáticos en compuestos hidroxil-aromáticos da lugar a un gran número de productos importantes producidos a gran escala en la industria.

Como ejemplo de reacción catalizada por ftalocianinas podemos mencionar el complejo **μ-nitrído (FePc^tBu₄)₂N** que cataliza la oxidación en condiciones suaves del benceno a fenol empleando como oxidante H₂O₂ siguiendo un mecanismo de reacción muy similar a la que tiene la citocromo P-450 y la tolueno mono-oxigenasa, formando como intermediario benceno epóxido a través de la implicación de especies de oxo-dihierro con alta valencia. Esta reacción es de suma importancia en la industria [21].

La oxidación de compuestos aromáticos a quinonas es muy importante en la industria para la síntesis de vitaminas y drogas. Ejemplos de rutas catalizadas por ftalocianinas son [22]:

- a) Oxidación de naftaleno, 2-metil-naftaleno y 2,3-dimetil-naftaleno empleando ácido peracético como oxidante para producir 1,4-naftoquinonas a 20°C, siendo catalizada por el complejo **MnPc(NO₂)₈** y por el complejo **μ-oxo dimérico [MnPc(NO₂)₈]₂O**.
- b) Oxidación de indano, etilbenceno, tolueno, benceno y PAHs como el antraceno, 2-terbutilantraceno, 2-metilnaftaleno, 9,10-dihidroantraceno y 1,2,3,4- tetrahidronaftaleno a sus correspondientes p-quinonas empleando como oxidante yodosilbenceno sulfato, catalizada por el complejo **(Pc^tBu₄Fe)₂O** en combinación con **(Bu₄N)HSO₅**.

Oxidación de fenoles: la oxidación selectiva de fenoles a quinonas es un paso clave en la síntesis de multitud de vitaminas, drogas y precursores sintéticos de gran valor en la industria. Es de gran interés que su oxidación sea selectiva pues este proceso puede tener acoplado la producción de derivados de bisfenoles, los cuales son poderosos agentes disruptores endocrinos. Podemos mencionar los siguientes catalizadores:

- A. El complejo **FePcS³** anclado a un soporte de sílice (MCM-41 o MIL⁴-101) y empleando BuOOH como oxidante, permite la oxidación del 2,3,6-trimetil-fenol y la 8-Hidroquinona dando sus respectivas quinonas (ver Figura 18). La selectividad de la oxidación del fenol depende de la naturaleza del solvente (ej. Acetonitrilo, acetona y dicloroetano).

³ Complejo metálico de tetrasulftalocianina.

⁴ Tereftalato mesoporoso de cromo.

B. El complejo **FePc** anclado en un soporte lamelar de $ZrPO_4$, empleado en la oxidación de hidroquinonas a quinonas y naftaquinonas.

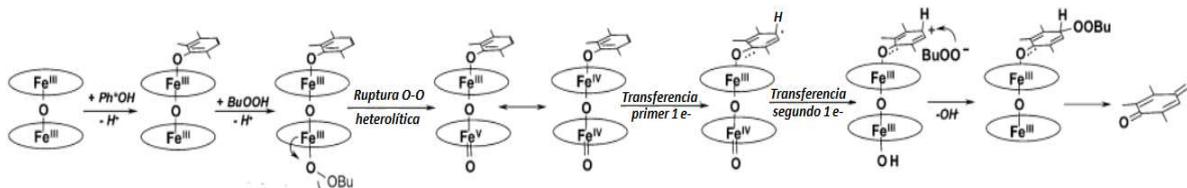


Figura 18. Mecanismo de oxidación de fenoles catalizado por el complejo $FePcS-SiO_2$ empleando $tBuOOH$ como oxidante [20].

Oxidación de alcoholes: los complejos de ftalocianina también pueden catalizar este tipo de reacciones. Podemos mencionar los siguientes ejemplos:

- A. Complejos de **CoPc** en líquido iónico de $[bmim]^5Br$ a $70^\circ C$ catalizan oxidaciones aeróbicas de alcoholes dando aldehídos y cetonas.
- B. Complejos de **$(Pc^tBu_4Fe)_2O$** en combinación con ésteres de ácido yodo-oxibenzoico, catalizan la oxidación de alcoholes primarios y secundarios a compuestos carbonilo. Es muy selectiva sobre todo con alcoholes bencílicos.

Oxidación de polisacáridos y lignino-celulosas: se han empleado complejos de ftalocianina como el complejo peroxo **$PcSFe^{III}-OO^-$** empleando H_2O_2 como oxidante para la modificación de polisacáridos de origen natural tales como hidroxietilcelulosa, carboxietilcelulosa, guar gum e inulina, así como para la designificación de holocelulosa a 4-O-metilglucuronoxilanos. El empleo de este sistema en la ruptura de enlaces C_2-C_3 de unidades de anhidroglucosa es muy limpio y práctico, no generando desperdicios, ni requiriendo pasos de separación ni aditivos de buffer o ácidos en el agua, siendo muy prometedor en aplicaciones en la industria cosmética, textil y papelera.

Oxidación de compuestos azufrados: este tipo de reacciones se emplean especialmente en la desulfuración oxidativa de combustibles. Las ftalocianinas de cobalto y de vanadio se emplean por su mayor eficiencia, como p.ej. el catalizador disulfoftalocianina de cobalto **$CoPcS_2$** y el complejo de sulfonamida **$CoPc(SO_2NH_2)_4$** , así como también catalizadores heterogéneos unidos covalentemente a soportes de sílica de **$CoPc(COOH)_4$** y **$CoPc(NH_2)_4$** modificado respectivamente con 3-aminopropiltrióxido de silano y 3-cloropropiltrimetoxisilano.

Otras reacciones de Oxidación: Podemos mencionar los siguientes catalizadores:

- A. Catalizadores heterogéneos de **$FePcS$** y **$FePcCl_{16}$** unidos a sílice son empleados en la oxidación selectiva de alquinos y alcoholes propargílicos a cetonas α,β -acetilénicas.
- B. Catalizador heterogéneo **Manganeso tetrakis(2-metoxi-4-formilfenoxi)-ftalocianina** unido covalentemente a sílice modificada con grupos amino se emplea en la

⁵ Cation 1-butilo-3-metilimidazolium.

esterificación oxidativa de aldehídos alquilo, arilo y alilo con alcoholes primarios empleando como oxidante H_2O_2 para obtener ésteres.

C. El catalizador heterogéneo **FePcS** unido covalentemente a sílice en presencia de PhCHO se emplea en la oxidación Baeyer-Villiger de la ciclohexanona a caprolactona empleando como oxidante O_2 .

9.2.3 Aplicaciones catalíticas en procesos de Reducción

Los complejos metálicos de ftalocianinas también han sido empleados como catalizadores en diversas reacciones de reducción. Un ejemplo que merece ser destacado es el complejo **CoPcS** que permite catalizar la reducción de nitrito y nitrato por $Na_2S_2O_4$, permitiendo la formación a NH_3 y N_2 respectivamente. Los productos de reacción son distintos en cada caso puesto que el nitrito se coordina al complejo vía nitrógeno mientras que el nitrato lo hace vía oxígeno, implicando el ciclo catalítico la reducción de $Co^{II}PcS$ a Co^IPcS para posteriormente reducir el nitrito o nitrato que tenga coordinado [20].

Una aplicación catalítica muy interesante de los complejos metálicos de ftalocianinas es la reducción de nitro-compuestos en N-heterociclos en un único proceso con pasos de reducción y condensación, así como el poder reducir los grupos nitro sin necesidad de proteger grupos funcionales sensibles a dicha reacción [20]. Un ejemplo es la reducción catalizada por **CoPc** y **CuPc** de compuestos nitro-aromáticos a aminos empleando hidrato de hidracina, la cual no se ve afectada por la presencia de diversos grupos funcionales tales como halógenos, aldehídos, cetonas, carbonilos, amidas, ésteres, lactona o nitrilos. Este complejo cataliza la reacción de una forma altamente quimio- y regioselectiva, permitiendo p.ej. que sólo un grupo NO_2 de dinitrobencenos se reduzca selectivamente para producir o-, m- y p-nitroanilinas con una alta productividad.

También se han desarrollado complejos de **NiPc** que catalizan la reducción de alquil y aril cetonas a alcoholes con $NaBH_4$ empleando como disolvente PEG-400 [20]. Esta reacción se ha empleado en benzaldehídos sustituidos, incluso de aldehídos heterocíclicos con anillos de pirrol y furanos, no viéndose afectada por la presencia de funciones tales como halógenos, nitrilos, carboxilos o grupos nitro, ni alterando la presencia de enlaces dobles simples o conjugados cercanos. Este complejo es muy eficiente por la activación de los grupos carbonilos por el carácter de ácido de Lewis del complejo NiPc y la activación del $NaBH_4$ al coordinarse con el PEG-400 formando una coordinación tipo éter-corona.

9.2.4 Formación de enlace C-C

Actualmente se emplean catalizadores formados por metales nobles (Pd, Rh, Ru, etc.) para la formación de enlaces C-C mediante reacciones de acoplamiento tipo Suzuki o tipo Heck,

pero estos metales nobles son tóxicos y se liberan en la solución de la reacción precipitando posteriormente y disminuyendo por tanto la actividad catalítica, tanto en catalizadores homogéneos como heterogéneos. Como alternativa al empleo de catalizadores caros y tóxicos tipo PdTPP y tipo complejo bimetalico Pd tipo Robson, se emplean complejos más asequibles y no tóxicos de **PdPc** para catalizar estas reacciones [20], por ejemplo, en:

- Formación de biarilos por acoplamiento tipo Suzuki.
- Acoplamiento tipo Heck de estirenos con haluros de arilo.

El reordenamiento de la estructura de epóxidos a compuestos carbonilos es un método muy importante para la modificación de los esqueletos de carbono. Se ha empleado un catalizador tipo ácido de Lewis de **Cr^{III}(Pc^tBu₄)OTf** con una alta eficiencia siendo reciclable, realizando dicha transformación de forma estereo- y regioselectiva ya sea vía migración de hidrógeno o bien vía migración de grupo alquilo gracias a que el carácter de sustraer electrones de la ftalocianina mejora la acidez de Lewis del Cr(III).

También se han empleado catalizadores de complejos metálicos de ftalocianinas en reacciones de ciclopropanación, como por ejemplo [20]:

- El complejo **CoPc** en la ciclopropanación de estireno con etil diazoacetato.
- El complejo **RuPcF₁₆** en la ciclopropanación intramolecular con diazoacetatos alílicos.
- El complejo **CuPc** en la ciclopropanación de olefinas con (CH₃)₃SiCHN₂.

La formación de enlaces C-C selectivamente vía activación de enlaces C-H no es un proceso fácil de realizar actualmente. Esta reacción se puede realizar en una atmósfera inerte de Ar [20], empleando **(Pc^tBu₄Fe)₂N** y como oxidante ^tBuOOH (ver Figura 19) para:

- Realizar la hidro-acilación de olefinas (ej. ciclohexeno) con acetaldehído. Esta reacción es una adición anti-Markovnikov al doble enlace de la olefina. Mediante una oxidación alílica causan la adición del aldehído al enlace doble de la olefina dando metil-cetonas.
- Funcionalizar olefinas lineales y cíclicas sin necesidad de grupos protectores, incluso con grupos funcionales oxidables, p.ej. con posiciones bencílicas y alílicas, o con funciones alcohol o fenol.

Otra reacción interesante es la reacción Diels-Alder asimétrica [20], catalizada con un conjugado de **CuPcS** y **Albúmina sérica bovina** de alta enantioselectividad (>85%).

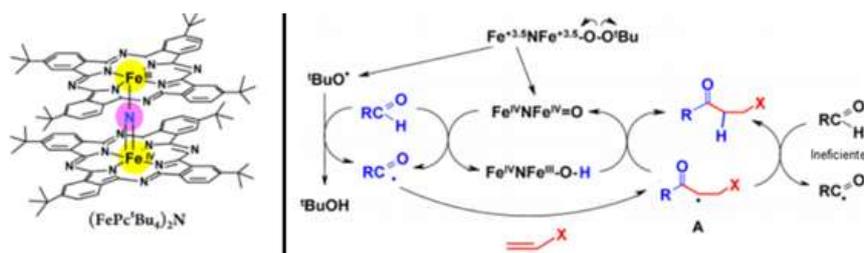


Figura 19. Estructura del complejo $(Pc^tBu_4Fe)_2N$ (izq.). Mecanismo de hidroacilación de olefinas catalizado por $(Pc^tBu_4Fe)_2N$ empleando ^tBuOOH como oxidante (der.) [20].

9.2.5 Formación de compuestos con Nitrógeno

La introducción de grupos funcionales con nitrógeno a través de aminación de enlaces C-H es importante por su prevalencia en molécula activas biológicamente y la dificultad existente en la incorporación de nitrógeno en estructuras moleculares. Existen diversos catalizadores a partir de ftalocianinas en la formación de compuestos de nitrógeno tales como [20]:

- a) El complejo **Fe^{III}Pc(SbF₆)**, que cataliza la aminación C-H alílica intramolecular, permitiendo realizar reacciones altamente selectivas sobre otro tipo de reacciones como la aziridinación y aminación de otros tipos de enlaces C-H. Esta reacción puede ser realizada sobre un amplio rango de enlaces C-H primarios, secundarios, alílicos, bencílicos y éter. Este catalizador destaca gracias al mayor carácter electrofílico del hierro debido a que la ftalocianina tiene tendencia a sustraer electrones del centro atómico.
- b) El complejo **FePc(m-OC₆H₄-CF₃)₄**, que cataliza la aziridinación de olefinas (de alquenos aromáticos y alifáticos) y la amidación de enlaces C-H empleando como donante de nitrógeno PhI=NTs (N-p-toluenosulfoniloimino fenil-iodinano).
- c) Los complejos **CuPc**, **AlPc(Cl)** y **ZnPc**, que catalizan la preparación de cetona β-amido N-sustituidas por condensación de aldehídos aromáticos, cetonas y acrilonitrilo.
- d) El catalizador heterogéneo de **FePcS** soportado en polímero con NaCN como fuente de grupos ciano y H₂O₂ como oxidante se ha empleado en la cianación oxidativa de aminas terciarias para producir con una alta selectividad y productividad nitrilos α-amino. Los *nitrilo α-amino* son intermediarios muy versátiles en química orgánica al poder ser transformados en α-aminoácidos, α-amino-alcoholes, α-amino-carbonilo y 1,2-diaminas. Este catalizador permite realizar esta reacción en un solo paso empleando H₂O₂ (en lugar de oxidantes conteniendo halógenos) de una forma más limpia (sin tener que emplear metales pesados y otros reactivos) y reciclando el catalizador heterogéneo.
- e) Los catalizadores heterogéneos formados por complejos de **CuPc**, **NiPc** o **CoPc** encapsulados en zeolita Y se han empleado en la síntesis de alquil y aril carbamatos a partir de aminas, CO₂ y haluros de alquilo, mostrando una alta productividad empleando condiciones de reacción suaves. Actualmente esta reacción supone una alternativa al empleo de fosgeno/isocianato.

9.3 Degradación fotocatalítica de contaminantes

Existen multitud de compuestos contaminantes en el medio ambiente que se tratan de descontaminar por diversos métodos, tales como p.ej. la degradación fotoquímica. Los complejos metálicos de ftalocianinas son unos compuestos muy versátiles con una gran aplicabilidad en este tipo de degradación de contaminantes, pudiendo emplearse en [23]:

Oxidación foto-asistida en presencia de complejos metálicos de ftalocianina y H₂O₂

Está basado en una serie de procesos fotoasistidos por complejos metálicos de ftalocianina, que en presencia de H₂O₂, dan lugar a la formación de radicales OH[·] muy activos que permiten la degradación oxidativa de contaminantes. Se ha encontrado que complejos de FePcS en presencia de H₂O₂ y bajo luz visible ($\lambda > 450$ nm) aceleran la degradación de contaminantes orgánicos [23], así como una serie de colorantes como p.ej. el ácido salicílico, el ácido p-hidroxibenzoico, la Rodamina B, el cristal violeta y el naranja de Acridina.

Degradación oxidativa mediada por sistemas químicos formados por un catalizador y un oxidante

Los complejos de tetrasulftalocianina de hierro **FePcS** empleando como oxidante H₂O₂ se emplean como catalizadores en la ruptura de compuestos tan persistentes como los triclorofenoles, pentaclorofenoles y otros compuestos aromáticos clorados, muy empleados en los procesos de blanqueamiento de la pulpa de papel [23]. Su empleo permite la completa degradación y decoloración de clorofenoles, dando lugar a:

- ✓ Cloruros inorgánicos sin formación de compuestos clorados tan peligrosos como dibenzodioxinas y dibenzofuranos.
- ✓ Compuestos orgánicos procedentes de la ruptura del anillo aromático (C4 diácidos tales como clorofumático, maleico, fumárico y oxálico).
- ✓ Compuestos orgánicos hidrofóbicos diméricos procedentes de reacciones oxidativas acopladas.
- ✓ CO y CO₂.

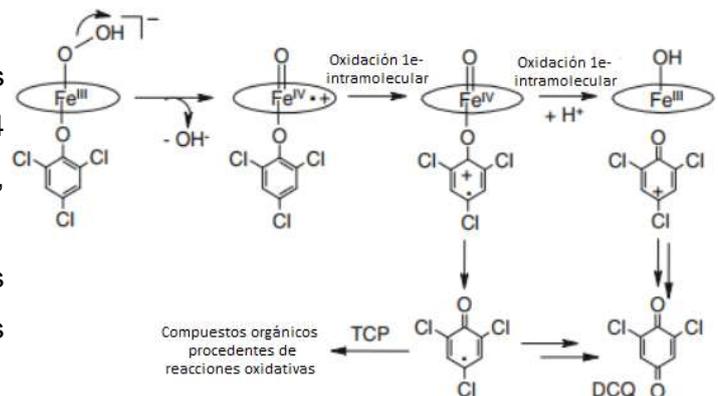


Figura 20. Complejo oxo de Hierro oxidando triclorofenol [23].

El catalizador FePcS en solución acuosa existe en forma dimérica μ -oxo, que se rompe a monómero al coordinarse con un ligando fuertemente aniónico como el tricloro-fenolato (ver Figura 20). Ello da lugar, en presencia de H₂O₂, a complejos hidroperoxo PcSFe^{III}-OOH muy nucleofílicos que permiten la ruptura del enlace O-O del peróxido formando oxidantes muy fuertes con iones (PcS⁺)Fe^{IV}=O con 2 equivalentes redox. Estos oxidantes permiten la oxidación intramolecular del triclorofenol (TCP) que tienen coordinado a carbocationes aromáticos que reaccionan con agua para dar a 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DCQ) liberando un Cl⁻, o bien dar lugar a productos diméricos.

La ruptura del anillo del triclorofenol tiene lugar al actuar el complejo PcSFe^{III}-OOH como un oxidante nucleofílico por medio de una rápida epoxidación del DCQ, el cual se hidroliza

liberando bien H₂O o bien HCl dando quinonas. Estas quinonas sufren el ataque nucleofílico del complejo descarboxilándola tras romper el anillo, permitiendo la formación de C4-diácidos.

También se ha investigado el empleo de complejos de tetrasulfoftalocianina de hierro **FePcS** empleando como oxidante H₂O₂ en la degradación de dicloroanilinas y otras anilinas, en la oxidación de catecoles, así como en la oxidación catalítica de diversos agentes quelantes tales como EDTA, DTPA, etc., muy empleados en procesos de blanqueamiento de la pulpa de papel libres de compuestos clorados, ablandamiento del agua, revestimiento de metales y en el empleo de detergentes. Las ftalocianinas de dihierro con puentes de Nitrógeno son asimismo capaces de oxidar metano, benceno y compuestos alquilaromáticos en condiciones muy suaves, pudiendo emplearse en procesos de descontaminación medioambiental.

Sistemas fotoquímicos que emplean ftalocianinas como fotosensibilizadores

En estos sistemas, las ftalocianinas actúan como fotosensibilizadores que absorben Vis-UV generando fuertes oxidantes, principalmente ¹O₂ al operar sobre todo vía ruta tipo II. Los complejos de ftalocianinas absorben luz visible excitándose a un estado singlete (¹MPc*), el cual se transforma en un estado triplete (³MPc*) vía cruce entre sistemas. Este estado foto-excitado permite transferir energía al O₂ generando oxígeno singlete ¹O₂, que oxida a los contaminantes presentes (ver Figura 21).

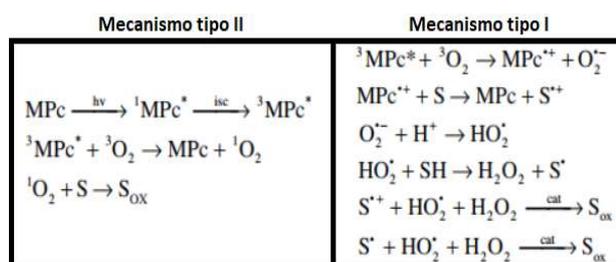


Figura 21. Mecanismos de foto-oxidación.

Los complejos de ftalocianina con metales de configuración-d abierta tienen buenas propiedades catalíticas (caso del Fe^{II}, Fe^{III} y Co^{II}), pero son pobres fotosensibilizadores por la corta vida media de su estado triplete excitado. Es por ello que se prefieren para estos procesos complejos con metales diamagnéticos de configuración-d cerrada (tales como Zn, Al^{III}(OH), Si^{IV}(OH)₂) al tener su triplete excitado una larga vida media y alta productividad cuántica, más útiles para el mecanismo tipo II. Indicar que también tiene lugar la degradación oxidativa de los contaminantes mediante mecanismo tipo I generando especies activas de oxígeno tales como H₂O₂, radicales iónicos, superóxido e hidroperóxido (ver Figura 21. Mecanismos de foto-oxidación. Figura 21). Se han hecho estudios [23] de diversas ftalocianinas sulfonadas de estos metales (AlPcS_n, ZnPcS_n, SiPcS_n) empleadas en la fotodegradación de diversos compuestos orgánicos contaminantes tales como clorofenoles.

Se han empleado también semiconductores de TiO₂ en la degradación de contaminantes empleando como fotosensibilizadores complejos metálicos de ftalocianina como el CuPc [23], mostrando una mayor actividad fotocatalítica al permitir la transferencia de electrones desde la ftalocianina reducida a la banda de conducción del TiO₂ generando radicales superóxidos.

9.4 Semiconductores

Las ftalocianinas son compuestos con un gran potencial en su aplicación como semiconductores orgánicos, encontrándose en aplicaciones tan diversas como son en células fotovoltaicas, en pigmentos en impresoras láser y fotocopiadoras, en diodos emisores de luz (OLEDs – organic light-emitting diodes), en paneles de luz blanca para iluminación de habitaciones, incluso en elementos electrónicos orgánicos en circuitos e incluso láseres [24].

Se consideran como semiconductores tipo-p, debiéndose su comportamiento semiconductor a los electrones π -aromáticos deslocalizados de su sistema conjugado. Su estructura plana permite su apilado y crear una ruta para el desplazamiento de los electrones entre las moléculas. Su mecanismo de conducción se da a saltos entre moléculas a través de transiciones entre bandas.

Son muy reacias a su dopado químico. Sin embargo, poseen una estructura electrónica tan fácilmente ajustable que pueden presentar características tanto de tipo-n como tipo-p. En su comportamiento como semiconductor hay que tener muy en cuenta que el O_2 difunde por su estructura actuando como aceptores de electrones permitiendo incrementar el número de huecos portadores de carga.

Como otros semiconductores orgánicos, se caracterizan por poseer una serie de propiedades:

- ❖ Baja constante dieléctrica: los electrones de valencia de los átomos de C (en la 2ª fila de la tabla periódica) están más fuertemente unidos a su núcleo que los de Si (3ª fila). Esta situación es una dificultad a superar en la fotogeneración de pares electrones-huecos. Se han adoptado estrategias de dopado tipo-n para activar la formación de cargas libres bajando su energía de activación con dopantes muy polarizables. La densidad de defectos cargados en este tipo de materiales cuando son dopados es bastante alta, permitiendo un incremento en la densidad de cargas libres.
- ❖ Generación de Excitones: la generación fotoinducida de excitones formados por pares electrón-hueco en la superficie de un electrodo iluminado dan lugar a la creación de fotocorrientes y fotovoltajes en ausencia de uniones ya sean tipo Schottky o tipo p-n. Su generación es debida a su baja constante dieléctrica y al poseer funciones de onda de los portadores de carga localizada lo suficientemente pequeñas.

La generación de excitones eléctricamente neutros tras absorber luz en semiconductores orgánicos con las ftalocianinas es una de las principales diferencias en los procesos de foto-conversión con respecto a los que tienen lugar en los semiconductores inorgánicos en los que se generan portadores de carga libres.

- ❖ Acoplamiento electrónico y fuerzas estructurales: polímeros π -conjugados como las ftalocianinas permiten mayores efectos de polarización en los portadores de carga electrón-

hueco fotogenerados, pues la estructura se polariza alrededor de las cargas dando lugar a una mayor localización de éstas y una menor velocidad, con un fuerte acoplamiento electrón-fonón por la vibración estructural. Estas propiedades determinan que las bandas de conducción y de valencia sean más anchas y los intervalos de banda menores, mejorando así las propiedades semiconductoras del material.

- ❖ Films cristalinos fotovoltaicos: las propiedades ópticas y eléctricas en los semiconductores son muy anisotrópicas, por lo que las células fotovoltaicas de semiconductores orgánicos emplean cristales semiconductores metálicos orientados hacia el eje más eficiente en sus propiedades fotovoltaicas. Es mucho más fácil depositar películas de semiconductores orgánicos amorfos sin huecos que se adhieren a distintos sustratos y a otros films, que emplear films policristalinos fuertemente adherentes. Para ello se emplean métodos como:
 - Depósitos vía fase de vapor para un crecimiento epitaxial, p.ej. empleando PTCDA y CuPc sobre cristales de KBr
 - Templado térmico empleando para derretir solventes vaporizados de films amorfos, p.ej. permitiendo depositar TiOPc/C₆₀ en células fotovoltaicas.
 - Empleo métodos de deposición en soluciones.

9.4.1 Materiales Fotovoltaicos

Para que un material semiconductor presente propiedades fotovoltaicas, un excitón (p.ej. un fotón) debe llegar con una energía superior a la necesaria para generar portadores de carga, superando así la energía del intervalo de banda existente E_g (intervalo de banda eléctrico o de transporte). Para evitar que el electrón y hueco generados se recombinen, se suelen emplear células fotovoltaicas con un semiconductor aceptor tipo-n y otro semiconductor donante tipo-p, formando así una hetero-unión tipo 2 (ver Figura 22).

Hay que recordar que la densidad de corriente de electrones a través de estos dispositivos depende no sólo de la densidad de electrones sino también de la movilidad de los electrones, lo cual depende del potencial eléctrico y químico existente. Los gradientes potenciales químicos existentes en células formadas por materiales fotovoltaicos orgánicos son

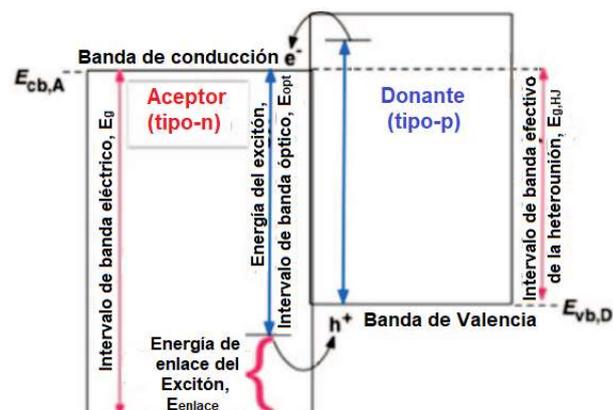


Figura 22. Diagrama de bandas de una hetero-unión bicapa. [24]

mucho más importantes que con cristales inorgánicos al generarse portadores de carga y recombinarse en la superficie de la hetero-unión, no en el interior como en los cristales inorgánicos, generando por tanto unos gradientes de concentración considerables que

permiten elevar el máximo foto-voltaje que se puede originar. En estos materiales orgánicos no existen generalmente electrolitos móviles que puedan neutralizar los campos químicos y gradientes de concentración interfacial foto-generados. Esta cualidad permite su empleo en células solares sensibilizadas por pigmentos tales como las ftalocianinas.

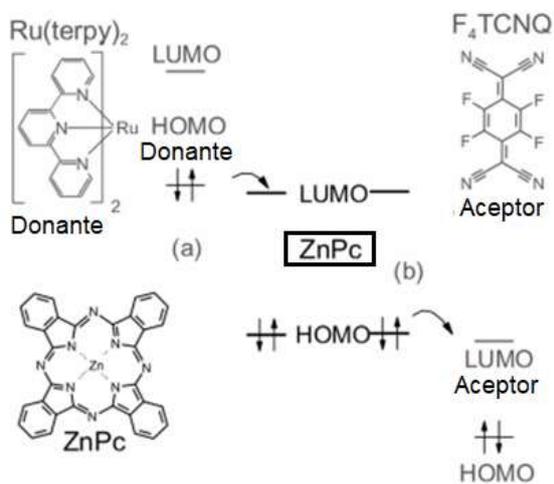


Figura 23. Niveles energéticos existentes en la PcZn. [24]

a - Dopante tipo-n: **Ru(terpy)**

Forma reducida (Ru^0) de la terpiridina de rutenio

b - Dopante tipo-p: **F₄TCNQ**

2,3,4,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracianoquinodimetano

de energía de la banda del aceptor tipo-p están por debajo de la banda de valencia del semiconductor, éste actúa como una trampa y como un centro de recombinación para los huecos foto-generados. En semiconductores moleculares como la Ftalocianina de Zinc (PcZn), aumentando el dopado este mecanismo permite que se incremente su conductividad al disminuir su energía de activación (ver Figura 23).

Las ftalocianinas ofrecen una serie de ventajas como material foto-voltaico orgánico en comparación con las porfirinas, la molécula empleada para captar fotones en fotosíntesis [24]:

- Ofrece propiedades opto-electrónicas fácilmente modulables al reemplazar 2 protones en su cavidad central en función del ión que tenga incorporado en su cavidad central y/o de las modificaciones covalentes en su perímetro al adicionar diversos grupos funcionales. Las ftalocianinas pueden incorporar alrededor de 70 iones metálicos y no metálicos en su centro activo, pero en células solares se emplean mayoritariamente Cu y Zn.
- Son moléculas con un extenso sistema π conjugado de 18 electrones que posee un amplio rango espectral de absorción de luz con un alto coeficiente de absorción molar de luz, absorbiendo más fotones que las porfirinas, permitiendo así un incremento en la generación de foto-corriente.
- Tiene una mayor longitud de difusión de los excitones foto-generados (pares electrón-hueco). Las ftalocianinas se suelen emplear sin sustituyentes para permitir su apilamiento.

Con esta mayor proximidad entre las moléculas se fortalece el acoplamiento electrónico entre ellas mejorando así la difusión de los excitones, especialmente en CuPc y ZnPc.

- Poseen una mayor movilidad de los huecos fotogenerados. Esta cualidad permite que la CuPc pueda ser empleada como material donante de electrones en dispositivos fotovoltaicos orgánicos con hetero-uniones tipo p-i-n. En films de CuPc, este material presenta propiedades de transporte de carga anisotrópicas, pues se estructuran orientándose en perpendicular al sustrato del dispositivo con lo que su potencial químico μ está orientado en esta dirección, permitiendo así el transporte de carga paralelo a la superficie del sustrato por la orientación de los orbitales π - π , en la dirección del transporte de carga que deben tener estos dispositivos (ver Figura 24).

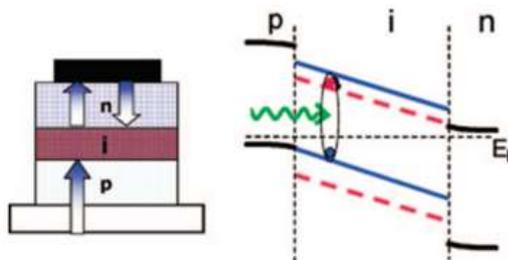


Figura 24. Estructura de una célula solar p-i-n y diagrama de energía de una hetero-uni6n en la regi6n fotoactiva [24]. Las flechas indican la luz incidente y reflejada. Donante tipo-n: CuPc // Aceptor tipo-p: C₆₀ (fullereno).

9.4.2 Fotosensibilizadores en celdas solares de pigmentos fotosensibles

Una célula solar sensibilizada por pigmentos tiene 3 componentes principales: un *pigmento orgánico*, un *semiconductor nanocrystalino* y un *par redox en el electrolito*. Las ftalocianinas, empleadas como *pigmento sensibilizador*, presentan propiedades muy interesantes [25]:

- Fuerte absorci6n en el visible-IR cercano (componente principal del espectro solar).
- F6cil modulabilidad en su espectro de absorci6n.
- Gran estabilidad t6rmica y qu6mica.
- Su amplia versatilidad sint6tica.
- Propiedades semiconductoras.
- Capacidad de generar una gran transferencia de electrones fotoinducida.

Los procesos electr6nicos que tienen lugar en las c6lulas solares poseen niveles de energ6a y propiedades redox muy 6tiles para los procesos de inyecci6n de carga y de regeneraci6n existentes, mostrando una gran eficiencia como fotosensibilizador y recolector de luz. Destaca su empleo asociadas con c6lulas solares formadas por perovskitas (cristales semiconductores de TiO₂), en las que las ftalocianinas actúan como transportador de los huecos fotogenerados.

Existen 2 tipos de mecanismo de funcionamiento de **c6lulas solares**. Las m6s destacadas son las **tipo-n**, cuyo mecanismo tiene 4 pasos (ver Figura 25):

1. Absorci6n de luz por un sensibilizador generando un estado excitado en el pigmento (S^{*}).
2. El pigmento excitado inyecta un electr6n en la banda de conducci6n del semi-conductor (TiO₂) oxid6ndose el pigmento por ello.

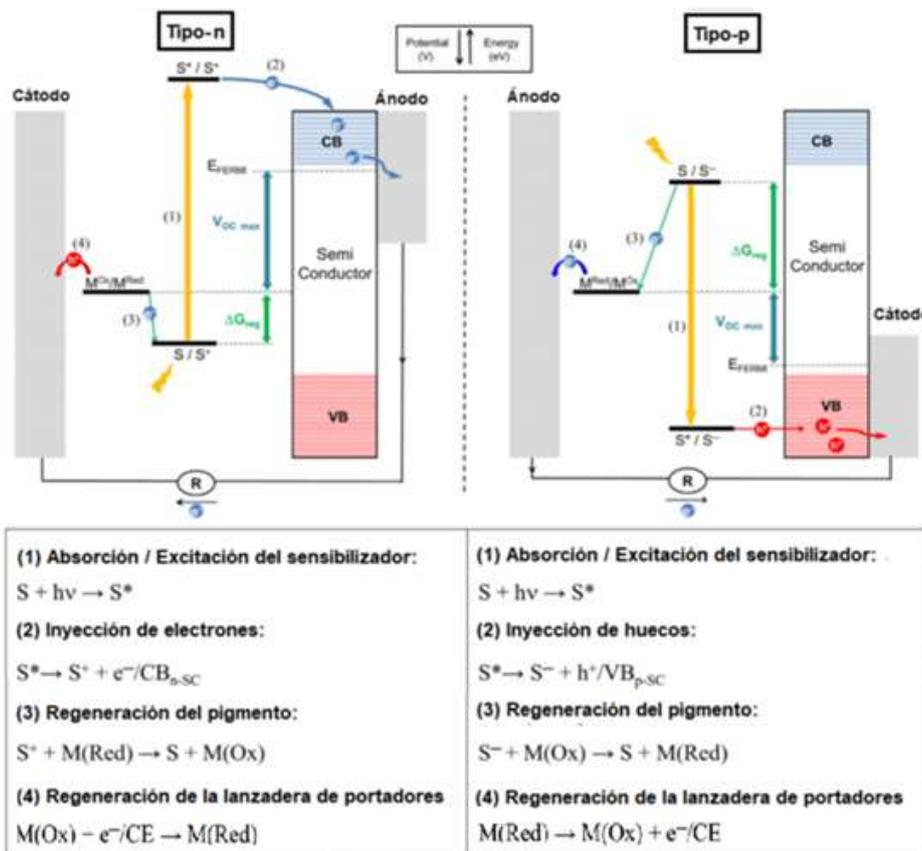


Figura 25. Células solares sensibilizadas con pigmentos tipo-n y tipo-p. [25]

VB=Banda de Valencia, CB=Banda de Conducción, M(Ox/Red)=Lanzadera redox oxidada y reducida
 S^* =Pigmento excitado, S^+ =Pigmento oxidado, S^- =Pigmento reducido.

3. El pigmento oxidado se regenera al estado fundamental gracias a un mediador reducido (M_{red}) presente en el electrolito.
4. Los electrones presentes en el fotoánodo se dirigen gracias a un circuito externo a un electrodo contador donde se regenera el mediador.

En una célula solar *tipo-n*, el nivel de energía LUMO de la ftalocianina debe ser superior al de la banda de conducción del semiconductor TiO_2 para poder ser sensibilizado, mientras que el nivel de energía HOMO debe ser inferior al potencial del par redox del electrolito para que el pigmento pueda regenerarse. En su asociación con perovskitas en células solares *tipo-n* se obtiene una eficiencia alrededor del 14%, gracias a lo cual suponen una seria alternativa frente a los materiales fotovoltaicos silíceos empleados en la actualidad [25].

Las **células solares tipo-p** en cambio, operan en cambio con un mecanismo invertido al indicado (ver Figura 25), mostrando una eficiencia bastante inferior a las encontradas en los tipo-n. Es raro el empleo de ftalocianinas como sensibilizadores en este tipo de célula solar.

El principal inconveniente en el empleo de ftalocianinas es la ausencia de un grupo de anclaje que le permita unirse a la superficie del semiconductor, tendiendo a agregarse y tener una pobre solubilidad, quedando unido por fenómenos de fisiosorción. Actualmente se trata de emplear co-adsorbentes para mejorar su adsorción.

9.4.3 Diodos orgánicos emisores de luz

Las ftalocianinas también se emplean como diodos emisores de luz (OLEDs – Organic Light-Emitting Diodes). Su funcionamiento es inverso al empleado como células foto-voltaicas orgánicas al convertir la corriente eléctrica en luz. Al basarse en el mismo comportamiento físico como material semiconductor excitado por la luz, existen muchos puntos en común en el diseño de este material en ambas aplicaciones, aunque con diferencias fundamentales [24]:

- ❖ Como material foto-voltaico orgánico requiere una eficiente disociación de los excitones creados en portadores de carga libres, mientras como OLEDs requiere una eficiente una eficiente recombinación de los portadores libres de carga para formar excitones.
- ❖ Como material foto-voltaico es beneficioso la dispersión de la luz (y por tanto su cristalinidad), mientras que en su aplicación como OLEDs esta propiedad es perjudicial.

9.5 Contraste de imagen en aplicaciones terapéuticas

Las ftalocianinas tienen una gran aplicabilidad en aplicaciones biológicas como agentes de contraste en técnicas de imagen biomédicas para la detección precoz y diagnóstico de enfermedades. Algunas de dichas aplicaciones que podemos mencionar las siguientes [26]:

- ❖ Potenciadores de contraste de imagen por resonancia magnética (MRI).
- ❖ Tomografía de emisión de positrones (PET).
- ❖ Imagen fotoacústica, por su alto coeficiente de extinción [27].

Se emplean como agentes de contraste en técnicas tales como **Tomografía de emisión de positrones (PET)** y **Resonancia magnética nuclear por imagen (MRI)** gracias a su capacidad de quelar diversos metales tales como Mn, Fe, Cu, Ga, Gd y otros en el centro de su macrociclo. El mecanismo de funcionamiento de la MRI se basa en el espín nuclear y la absorción de radiofrecuencia de resonancia en un campo magnético externo, siendo una técnica capaz de proporcionar diferentes señales específicas de tejido e incluso de actividad metabólica debido a la existencia de distintos índices de relajación longitudinal y transversal.

Las ftalocianinas destacan especialmente como agente de contraste por su capacidad de producir **fluorescencia** empleando una longitud de onda $\geq 650 \text{ nm}$ como luz de excitación, una longitud de onda larga que tiene una gran penetrabilidad en tejidos vivos. Gracias a esta característica, esta molécula ha sido empleada en aplicaciones tales como [26]:

- ❖ Etiquetas biológicas fluorescentes o agentes de bio-imagen.
- ❖ Biosensores. Se han empleado en la detección de tumores y su diagnosis al tender estos compuestos a concentrarse en tejidos cancerosos, aumentando selectivamente la presencia de fluoróforos en tejidos malignos.
- ❖ Sondas de fluorescencia de estructuras de DNA.

- ❖ Sondas de fluorescencia en la detección de protones, cationes metálicos, aniones, ácidos nucleicos y otros compuestos químicos con gran importancia biológica como p.ej. la vitamina C, teniendo una alta sensibilidad y una alta resolución espacial cuando se emplea la microscopía en su detección.

Para incrementar la señal de fluorescencia y mejorar la eficiencia de las imágenes obtenidas por estas técnicas, se tuvo en cuenta una serie de factores [16]:

- No emplear como átomos centrales a metales de transición. No son buenos fluoróforos pues la relajación del estado excitado es demasiado rápida debido a la contribución de transferencia de carga d-d (o metal a ligando) a los estados S_1 y T_1 .
- Emplear átomos centrales de elementos de 4^a, 5^a o 6^a fila del sistema periódico, al permitir suprimir el acoplamiento de órbita de spin, mejorando el cruce entre sistemas $S_1 \rightarrow T_1$.
- Emplear un átomo central diamagnético.
- El estado S_1 debe tener configuración $\pi\pi^*$.
- No emplear átomos pesados en sustituyentes periféricos.
- Reducir los procesos no-radiativos para hacer pequeño la extensión de la reordenación de los coordinados atómicos entre los estados S_1 y S_0 .

Su aplicabilidad está limitada por su baja solubilidad en agua y su tendencia a agregarse, dando lugar a que la luz absorbida en NIR se disipe en forma de calor reduciendo la calidad de imagen obtenida por fluorescencia. Hay varias estrategias para mejorar su solubilidad [27]:

- Modificando químicamente la ftalocianina para hacerla más hidrofílica. Para ello se añaden radicales periféricos al macrociclo tipo sulfonatos, carboxilatos, fosfonatos y grupos amino cuaternarios, o bien añadiendo radicales axiales coordinados al ión metálico central.
- Conjugándola con polímeros o sacáridos (como lactosa, galactosa ciclodextrinas, ...) o péptidos. El péptido arginina-glicina-ácido aspártico es un motivo de reconocimiento de ligandos tales como colágeno, protrombina, fibronectina y vitronectina, mejorando de esta forma su unión a tejidos objetivo de monitorización.
- Empleando liposomas, micelas o bien surfactantes.
- Empleando nanoportadores, p.ej. nanohojas de grafeno para prevenir la agregación.

9.6 *Terapia del cáncer*

Las ftalocianinas tienen la capacidad de ser fácilmente activadas por la luz a una determinada longitud de onda, lo cual les permite ser empleados como fotosensibilizadores en **terapia fotodinámica** (PDT). Este tipo de terapia implica dos fases [28]:

1. Administración tópica o sistémica de un fotosensibilizador sensible a la luz, el cual debería ser selectivamente acumulado en el tejido/células diana hasta una concentración en la lesión suficientemente alta y se disponga en un radio útil en el tejido normal adyacente.

2. Aplicación de luz a una longitud de onda específica en la lesión que permita activar al fotosensibilizador a un estado excitado, el cual transfiere su energía al oxígeno circundante para generar oxígeno reactivo citotóxico (ROS), dando lugar a una cascada de reacciones que conducen a una destrucción de la lesión selectiva que permite matar las células tumorales, bien directamente por apoptosis, o bien indirectamente por necrosis al inducir una oclusión vascular, induciendo también una activación de la respuesta inmune.

El oxígeno singlete es una especie reactiva del oxígeno que corresponde a su estado excitado más bajo $O_2(^1\Delta_g)$ y muestra luminiscencia a 1270 nm . Para generarlo, las ftalocianinas se emplean como intermediarios pues al absorber luz en el rojo visible-IR cercano (con gran poder de penetración en tejidos biológicos) tiene lugar su conversión desde su estado singlete excitado S_1 a un estado triplete excitado T_1 , de menor energía pero mayor vida media, que a su vez transfiere su energía a especies reactivas de oxígeno (ROS) por dos mecanismos [29]:

✓ Ruta Tipo I: Transfiriendo un electrón para dar lugar a la producción de radicales en el sustrato que interactúan con el oxígeno generando especies citotóxicas tales como radical hidroxilo, aniones superóxido y peróxido de hidrógeno.

✓ Ruta Tipo II: Transfiriendo su energía al oxígeno triplete ($^3\Sigma_g$) que genera oxígeno singlete altamente reactivo ($^1\Delta_g$) [16] (ver Figura 26), el cual es el principal responsable de los efectos de la terapia fotodinámica en el organismo.

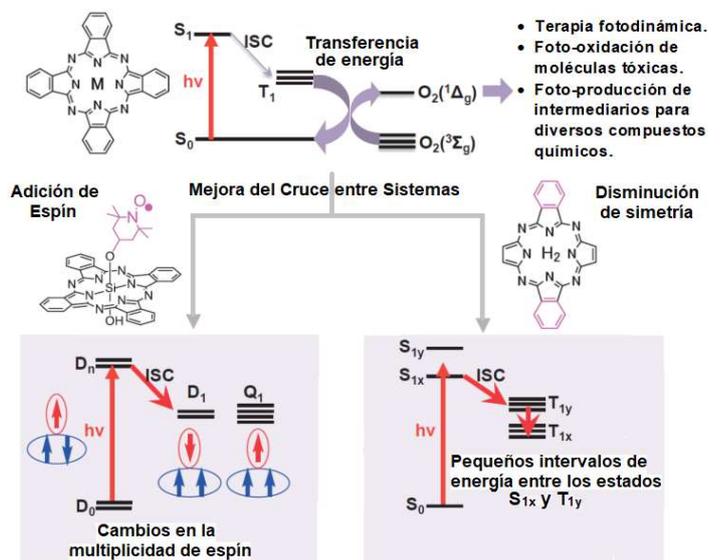


Figura 26. Mecanismo de generación de oxígeno singlete y la mejora en el cruce entre sistemas (ISC) sin átomos pesados. [16]

Esta terapia aporta ventajas al tratamiento del cáncer, principalmente por la posibilidad de acumularse el fotosensibilizador en el tejido maligno selectivamente, focalizando su efecto al sólo activarse en la zona donde se administra la luz en la lesión generando oxígeno singlete. La vida media del oxígeno singlete es muy corta en medio acuoso ($1-3\ \mu\text{s}$) con una distancia de difusión corta (45 nm), por lo que el daño celular se encuentra muy localizado alrededor de estructuras subcelulares (mitocondrias, retículos endoplasmáticos) induciendo apoptosis, incluso necrosis si se localizan en los lisosomas o en la membrana plasmática [29]. Esta terapia permite obtener también [28]:

- Un excelente resultado cosmético sin causar apenas cicatrices.
- Una mayor seguridad en usos repetidos de la terapia sin inducir resistencia.
- Menores efectos colaterales y una menor toxicidad sistémica.

- Una convergencia rápida y un menor coste económico.

Las ftalocianinas se emplean en diversas terapias del cáncer fotodinámica tales como [16]:

- ❖ **Fotoimmunoterapia:** Se han empleado diversas ftalocianinas conjugadas con anticuerpos monoclonales con diversos objetivos específicos de células cancerosas, como p.ej. receptores del factor de crecimiento epidérmico.
- ❖ **Ftalocianinas en liposomas:** Se han estudiado en ensayos clínicos el empleo de liposomas con SiPc Pc4 y liposomas con ZnPc. El empleo de liposomas mejora su administración, absorción y eficacia terapéutica.

La terapia de cáncer fotodinámica ha sido aprobada por las autoridades reguladoras de países como Estados Unidos, Canadá, China, Rusia, Japón, Países Bajos y otros en el mundo, aplicándose en cánceres de vejiga, esófago, piel, cabeza y cuello y pulmón, aunque también en algunas enfermedades no malignas como las manchas en vino de Oporto, las queratosis actínicas, la degeneración macular relacionada con la edad e infecciones localizadas.

El empleo en las ftalocianinas de iones diamagnéticos como Al^{3+} , Zn^{2+} y Si^{4+} como iones metálicos centrales les permite tener una alta producción de tripletes con una larga vida media. Ello permite su empleo como fotosensibilizadores, como p.ej. (ver Figura 27) [27, 2]:

- **Photosens®:** es una mezcla de sales sódicas de ftalocianinas sulfonadas de aluminio, soluble en agua gracias a la introducción de grupos sulfonato en su estructura. Tienen una altísima acumulación en tejidos tumorales y una fácil eliminación del organismo. En Rusia se emplea en multitud de tipos de cáncer tales como cáncer de piel de células escamosas, cáncer de pulmón, cáncer orofaríngeo, así como también en heridas ulcerosas.

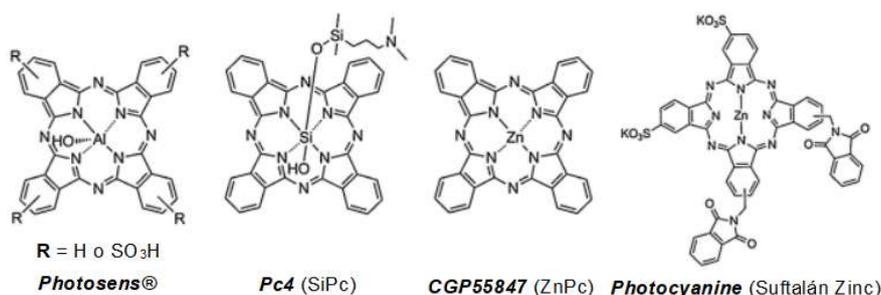


Figura 27. Fotosensibilizadores basados en ftalocianinas. [28]

- **Pc4:** es una ftalocianina de silicón con sustituyentes axiales (SiPc). Empleado en cáncer de piel, queratosis actínica y micosis fungoides.
- **CGP55847:** es una ftalocianina de zinc no sustituida (ZnPc) encapsulada en liposomas hechos de POPC (palmitoil oleoil fofatidilcolina) y DOPS (dioleoil fofatidilserina).
- **Photocyanine:** también llamado *Suftalán Zinc*. Es una ftalocianina con sustituyentes hidrofílicos de sulfonato y grupos imidometil incorporados para darle un carácter anfifílico que mejore su solubilidad en el organismo. Presenta una alta estabilidad, baja toxicidad oscura y un alto efecto terapéutico. Empleado en China en cáncer de piel y esofágico.

Actualmente se trata de mejorar la farmacocinética y biodistribución de las ftalocianinas, siendo su efecto fácilmente modulable modificando el metal central y sus sustituyentes. El desarrollo actual de nuevos fotosensibilizadores está orientado a [28]:

- ❖ Una retención específica en tejidos enfermos. Para ello existen distintas estrategias [29]:
 - Pasiva**: ajustando las propiedades físico-químicas de la ftalocianina tales como talla, composición y carga superficial, para mejorar su permeabilidad y retención en los tejidos tumorales. Empleando pequeñas moléculas (nanopartículas) se mejora su acumulación selectiva en tejidos enfermos y su farmacocinética (eliminación, vida media, etc.).
 - Activa**: añadiendo ligandos que se unan específicamente a receptores sobre-expresados por las células enfermas y no por las sanas. Por ejemplo, el péptido KARLLT tiene una alta afinidad por enlazarse al receptor del factor de crecimiento epidérmico que es sobre-expresado en células cancerosas (en cánceres de esófago, pecho, cabeza y pulmón). Otro ejemplo es el ácido fólico que se une a receptores de folato que se sobre-expresan en una amplia variedad de células tumorales tales como de pecho, ovario, cerebro y riñón.
- ❖ Mejorar su estabilidad y solubilidad en formulaciones farmacéuticas y en el organismo. Las ftalocianinas tienen el inconveniente de su baja solubilidad acuosa y tendencia a agregarse, por lo que para mejorar estas propiedades se le añaden sustituyentes polares tales como sulfonatos, amonios cuaternarios, hidroxilos (polietilenglicol, carbohidratos, etc.) y carboxilatos, permitiendo así una mejor absorción, biodistribución y eliminación del organismo. Otras estrategias en este sentido son su administración en micelas, liposomas o con materiales cerámicos y/o polímeros conjugados como excipientes.
- ❖ Un alto coeficiente de extinción en la ventana fototerapéutica (650-850 nm). Las ftalocianinas tienen un valor $\xi_{max} > 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una longitud de onda de absorción máxima $\lambda_{max} > 670 \text{ nm}$. Su absorción en el infrarrojo cercano se incrementa aumentando la conjugación π mediante la adición de grupos donadores de electrones con azufre o grupos aminos causando una deriva al rojo de la banda Q (sobre todo en sustituciones α) o bien empleando determinados metales que no se ajustan en la cavidad central [29].

Esta propiedad permite optimizar la profundidad de penetración de la luz en los tejidos, pues la dispersión y absorción de la luz en tejidos biológicos se incrementa a medida que disminuye la longitud de onda, absorbiendo la hemoglobina a 620 nm, ácidos nucleicos y aminoácidos a 250-300 nm, la melanina a 250-650 nm y el agua por encima de 850 nm.
- ❖ Tener fluorescencia, permitiendo su detección rápida en el organismo de forma no invasiva sin interferencia de sustancias endógenas con un ensayo fluorométrico en el IR cercano.
- ❖ Fuerte absorción en el infrarrojo cercano y mínima absorbancia en 400-600 nm (donde la intensidad de luz solar es máxima). Las ftalocianinas no tienen absorción en 400-600 nm.

- ❖ Mejorar la pureza en su síntesis.
- ❖ Tener una alta eficiencia en la producción de ROS bajo iluminación.
- ❖ No mostrar toxicidad oscura.
- ❖ Una rápida eliminación del cuerpo después del tratamiento.

9.7 Otros empleos en Medicina

Las ftalocianinas se emplean en terapia fotodinámica contra tejidos tumorales por propiedades tales como su alta capacidad de oxidación al producir especies reactivas de oxígeno (ROS) y por emplearse como fotosensibilizadores en tratamientos activados por la luz al activarse su actividad en su presencia. Ello ha permitido su empleo en otras áreas médicas [28] [29]:

- Fotooxidación de moléculas tóxicas
- Fotoproducción de intermediarios para diversos compuestos químicos.
- El tratamiento de enfermedades cardio-vasculares, dermatológicas y oftálmicas.
- En inducir neovascularización en degeneración macular asociada a la edad, artritis reumatoide, profilaxis de restenosis arterial y placas ateroscleróticas.
- Como nanopartículas antibióticas activadas por luz, siendo empleadas en tratamientos de infecciones bacterianas, víricas y fúngicas, como por ejemplo en queratosis actínicas.

Actualmente se está desarrollando un nuevo tipo de terapia denominada **quimioterapia antimicrobiana fotodinámica (PACT)**. Es un área emergente en el desarrollo de nuevos agentes nanoterapéuticos antibacterianos para bacterias resistentes y no resistentes, empleando la misma estrategia de la *terapia fotodinámica* empleada contra el cáncer [26], en la que el estado nanométrico de estas moléculas permite mejorar la farmacocinética y terapéutica del tratamiento. El empleo de tratamientos activados por la luz es conocido desde hace años en un amplio espectro de enfermedades, especialmente en infecciones cutáneas.

La *quimioterapia antimicrobiana fotodinámica* se ha testado con microorganismos tales como hongos, bacterias Gram+ y Gram-, parásitos, virus envueltos y no envueltos para ver cuál es su sensibilidad ante esta terapia. Se ha encontrado que las bacterias Gram+ son más susceptibles a la **inactivación fotodinámica (PDI)** por tener una pared celular “más débil”, mientras que las Gram- son significativamente más resistentes. A pesar de ello, tienen un gran potencial para el tratamiento y erradicación de bacterias resistentes a antibióticos, pudiendo ser útiles como agentes antibacterianos al activar mecanismos generadores de oxígeno reactivo (ROS) en la gestión medioambiental en la inactivación de microorganismos patógenos en aguas de consumo y en aguas residuales [26]. Se han obtenido resultados muy prometedores con complejos de ftalocianina con Zinc, complejos de ftalocianina con Silicio y complejos de monocisteinil-ftalocianina con nanopartículas de plata.

9.8 Sensores químicos.

Las ftalocianinas tienen un gran potencial como sensores químicos para monitorizar multitud de contaminantes presentes en la naturaleza, pues son capaces de experimentar cambios en sus propiedades físicas al interactuar químicamente con otros compuestos proporcionando una señal electrónica medible que permite detectar e incluso cuantificar su presencia. Las ftalocianinas, debido a estas interacciones, sufren cambios detectables en la densidad de su masa, sus propiedades ópticas y su conductividad, empleándose en diversos dispositivos electrónicos para detectar y registrar dichos cambios, por ejemplo, en sensores sensibles a la masa, sensores capacitivos, transistores de efecto de campo, sensores iónicos de estado sólidos y resonadores de cristal de cuarzo. Ejemplos de estos sensores son [30]:

Sensores de gases: las ftalocianinas pueden experimentar reacciones redox con moléculas gaseosas tales como ácido sulfhídrico (H_2S), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3) y halógenos (Br_2 , Cl_2 , I_2), las cuales se pueden monitorizar midiendo cambios en su conductividad electrónica. Actualmente se estudian sensores con capacidad de detectar ciertos compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como el tolueno, cloroformo, etanol y acetona.

Sensores para el tratamiento de aguas: existen métodos electroquímicos que permiten la detección de diversos metales pesados, contaminantes orgánicos y pesticidas en solución con una excelente sensibilidad y especificidad. Para interactuar selectivamente con los analitos de interés, la superficie de los electrodos se modifica con materiales que tengan al menos un grupo electroactivo y puntos de enlace específicos con el analito a detectar. Actualmente existen líneas de investigación que emplean ftalocianinas portando sustituyentes que aportan estos puntos de enlace para compuestos, tales como por ejemplo:

- *Metales pesados:* derivados de ftalocianinas de cobalto (p-CoPc) y ftalocianinas libres de metal (p-H₂Pc) funcionalizadas con piridona se han empleado en sensores para la detección de iones tales como Cd^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} y Zn^{2+} en muestras de aguas.
- *Contaminantes orgánicos:* se han podido emplear sensores electroquímicos con MnPc para la detección de pesticidas tales como fenitrotión, diazinon y eserina. En la detección de fenoles y sus derivados (bisfenol A, pentaclorofenol, etc.) se han empleado en cambio derivados octasustituídos de CuPc.

9.9 Dispositivos de almacenamiento de energía

Las ftalocianinas poseen una estructura con propiedades electrocatalítica fácilmente modulables que en dispositivos de almacenaje electroquímicos le permite mejorar su capacidad de transferencia de electrones. En dispositivos de carga energética, tales como los capacitores electroquímicos, estos compuestos permiten mejorar sus índices de carga y

descarga, su ciclo de vida, etc. [30]. La principal dificultad al emplearlos se encuentra en que su conductividad eléctrica no lo permite, por lo que se deben de conjugar con materiales mucho más conductores tales como el grafito, cuya red de carbono con hibridación sp^2 permite una transferencia de carga rápida y previene el apilamiento de las ftalocianinas.

Los dispositivos de almacenaje eléctrico en los que se puede emplear las ftalocianinas son:

- **Capacitores tipo ‘doble capa eléctrica’**, almacenando la carga en la superficie existente entre electrodo y electrolito. Este tipo de dopado se ha realizado por ejemplo en compuestos de H_2Pc -grafeno 3D [30], mostrando una buena capacitancia electroquímica y una baja resistencia gracias a una baja resistencia de transferencia de carga interfacial por ser un material con una alta conductividad eléctrica. Para mejorar el funcionamiento en muchos capacitores de ‘doble capa eléctrica’ de grafeno, se ha empleado el dopado de Nitrógeno para ajustar su sistema electrónico. La adición del nitrógeno permite [30]:
 - Mejorar las interacciones con los iones existentes en solución permitiendo reacciones redox favorables y reversibles.
 - El par de electrones solitario del nitrógeno puede contribuir en la transferencia de carga en redes conductoras del grafeno.
 - Los átomos de nitrógeno pirrólicos presentes en las ftalocianinas pueden participar en reacciones faradaicas reversibles.
 - El dopado puede inducir una morfología superficial desordenada que permite mejorar la humectabilidad del electrodo.
- **‘Pseudo-capacitores’**, que tienen una carga inherente gracias a sus propiedades faradaicas-redox. Se han obtenido resultados muy prometedores como ‘pseudo-capacitores’ en compuestos de tetraamino-ftalocianina de níquel (II) y láminas de óxido de grafeno modificado, compuestos de nanofibras de ftalocianina de níquel y óxido de grafeno reducido y compuestos de nanovarillas de ftalocianinas de cobre(II) octo-metil sustituidas con óxido de grafeno [30]. Se cree que la mejora en las propiedades de pseudo-capacitancia encontradas se deben a las reacciones del par redox existentes en el átomo metálico central de la ftalocianina y a la presencia de Nitrógenos electroactivos por procesos redox en la ftalocianina que mejoran la movilidad de carga del óxido de grafeno e incrementa los procesos de transferencia electrónica.

9.10 Filtros de radiación

Las ftalocianinas absorben fuertemente la luz en la región roja del espectro. Introduciendo sustituyentes donantes de electrones como grupos aminoalquilo, alcoxi o tioarilo, se puede desplazar la principal banda de absorción para absorber radiación infrarroja cercana NIR. Esta propiedad tiene 2 campos de aplicación muy interesantes:

- La **protección térmica en vidrios** (por ejemplo, parabrisas de automóviles o acristalamiento arquitectónico). Para su empleo como absorbentes de radiación IR cercana, estos compuestos se deben disolver en polímero, lo que requiere reducir su tendencia a formar agregados y cristalizar. Para ello se emplea sustituyentes con grupos alquilo voluminosos o de cadena larga, aumentando así su solubilidad en medios orgánicos de polaridad moderada o baja [19].
- Como **controlador del crecimiento de las plantas en la agricultura**. Con este fin no se dispone hoy día de materiales a base de ftalocianina con suficiente estabilidad a la luz.

9.11 Filtros de color en pantallas de cristal líquido

El desarrollo de pantallas de cristal líquido (LCD -Liquid Crystal Displays-) permitió la aparición de las pantallas planas a principios del siglo XXI. Los pigmentos empleados para estas pantallas deben de proporcionar el color con rapidez, uniformidad, intensidad y estabilidad, evitando la dispersión de la luz. Con este propósito se emplean nano-pigmentos con tamaño de partícula de 20-30 nm en forma globular y uniforme que no forme aglomerados [18].

Las ftalocianinas metálicas cumplen estas especificaciones, constituyendo en dos de los tres pigmentos responsables del color y absorción presentes en los filtros de color (ver Figura 28):

- Rojo: DPP (Diketopirrolpirrol).
- Azul: CuPc.
- Verde: CuPcCl₄Br₁₂.

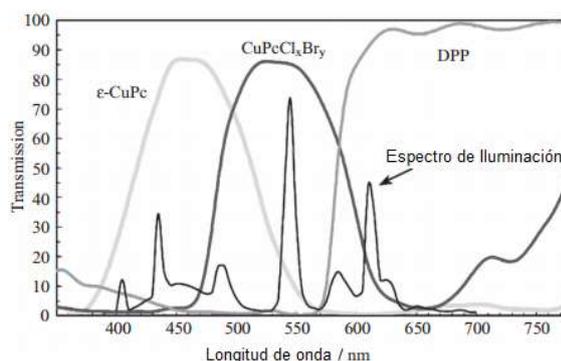


Figura 28. Espectro de los pigmentos de pantallas LCD [18].

9.12 Elementos fotoactivos en impresoras láser y fotocopiadoras

Las ftalocianinas tienen aplicaciones en electrofotografía, en impresoras de chorro de tinta y como agentes fotoconductores en fotocopiadoras [10]. La electrofotografía es el proceso líder en la actualidad para la duplicación y la impresión. Este proceso está basado en un proceso en el que se produce una imagen electrostática bajo iluminación de un fotoconductor que permite crear una plantilla con la que desarrollar una imagen positiva del original sobre un soporte físico (un papel). Es por ello que el corazón de este dispositivo lo constituye un fotoconductor sensible a la luz

Su empleo como fotoconductores en la capa de generación de carga de los tambores electrofotográficos de fotocopiadoras e impresoras láser es una de las aplicaciones con más éxito de este compuesto. Su elección como material se debe a su capacidad de formar fases

policristalinas altamente fotoactivas en el que gran parte de la fuerza oscilatoria que poseen se debe a una banda de absorción de transferencia de carga de baja energía. Esta propiedad les permite tener una gran eficiencia en la generación de carga [24].

Se han desarrollado compuestos de ftalocianina altamente fotosensibles, siendo los fotoconductores más empleados las *titanil ftalocianinas (TiOPc)*, entre las cuales la forma Y es la más sensible, con una eficiencia cuántica casi de la unidad para la generación de fotoportadores, aunque con el inconveniente de ser un monohidrato cristalino susceptible a la humedad. Otro fotoconductor es la *ftalocianina de hidroxigalio*, con varias formas cristalinas, siendo la forma de V la más fotosensible. comparable a la forma Y de titanil ftalocianina [19].

Las titanil ftalocianinas muestran una gran fotoconductividad, una excelente fotoestabilidad y absorción de luz en una longitud de onda larga en la región visible con una alta absorbancia. Ello permite que la irradiación se pueda llevar a cabo eficientemente con un láser diodo de GaAs o LEDs que emiten a 780-800 nm. El fotoconductor de TiOPc absorbe esta longitud de onda permitiendo durante el proceso xerográfico convertirlo en portadores de carga electrón-hueco con una gran movilidad en el estado excitado, cortas distancias intermoleculares entre moléculas vecinas y una buena interacción de transferencia de carga intermolecular [18].

La presencia del oxígeno del aire recoge los electrones (evitando la recombinación de e- y h+), permitiendo que los huecos se unan a las cargas negativas presentes en el tambor descargándolo. Ello permite la transferencia del tóner cargado positivamente al tambor por atracción electrostática. El paso del papel cargado negativamente permite su unión al tóner, secándose este gracias a los polímeros que contiene por calor.

Los tóners pueden tener distintos colores empleando como colores básicos el cian, el magenta y el amarillo como colores primarios. Las ftalocianinas también se emplean como colorantes, empleándose para el color cian la β -CuPc.

9.13 Dispositivos de almacenamiento de datos

Las ftalocianinas también han sido empleadas en la fabricación de los CD-ROM (de solo lectura), los CD/R/recordable (de solo una grabación) y los CD/RW (de múltiples grabaciones). En estos dispositivos, los datos digitales se disponen en el disco en forma de pequeños huecos o cambios en la superficie que pueden ser leídos con un láser. Los cambios en la intensidad de la luz reflejada del láser se leen con un foto-diodo y la información binaria se convierte gracias a un convertidor analógico-digital en una señal eléctrica.

Entre los posibles tintes empleados con esta aplicación, se han empleado las *ftalocianinas de paladio* con sustituyentes alcóxicos, presentándose como una mezcla de isómeros para evitar su cristalización y agregación. En comparación con los tintes de cianina (generalmente tintes

de pentacianina) que también se usan en esta área, los compuestos de ftalocianina son excelentes a pesar de su alto precio por varias razones:

- Los tintes utilizados deben tener un máximo de absorción de alrededor de 780 nm para permitir el registro y lectura, siendo las ftalocianinas fácilmente modulables para tal fin. Asimismo, también deben tener un gran coeficiente de extinción ϵ , condición que también cumple la PdFc pues a 720 nm muestra un coeficiente de $2 \cdot 10^5$ L/mol·cm.
- Tienen un gran rendimiento a altas velocidades de registro [19].
- Las ftalocianinas tienen una gran estabilidad ante la luz y una gran resistencia a la descomposición térmica por la intensidad del láser.
- La aplicación del pigmento en el soporte tiene lugar por spin-coating (recubrimiento por centrifugación), lo cual obliga a que el pigmento deba tener una buena solubilidad en disolvente orgánico y no forme agregados una vez se disuelva el disolvente para evitar que la energía de excitación se distribuya a moléculas no excitadas. Los sustituyentes voluminosos de la ftalocianina de paladio posibilitan que tenga una buena solubilidad en el disolvente y previene la formación de agregados sobre el soporte [19].
- La excitación del pigmento por la luz da lugar a un estado excitado que se debe desactivar térmicamente de forma eficiente y no por fenómenos de luminiscencia. En la ftalocianina de paladio su desactivación térmica es muy destacable y la producción cuántica de fluorescencia y luminiscencia es sólo del 0'2% [18].

10 - Conclusiones

A lo largo del presente trabajo se han mostrado las cualidades que muestran las ftalocianinas y su aplicabilidad en sectores de la sociedad tan diversos que abarcan desde la medicina a la industria de los semiconductores, a la química orgánica fina, a la agricultura, al sector energético y hasta como colorante textil, por citar algunas de ellas.

Es un material cuya peculiar estructura aromática planar con 18 electrones en orbitales tipo π deslocalizados le confiere unas propiedades muy particulares, ofreciendo además por su estabilidad una gran resistencia química y térmica. Tienen una única y fuerte absorción de luz en las regiones UV-Visible e IR, así como puntos activos redox que permiten su empleo en sistemas de transferencia de carga y energía.

La relativa facilidad tanto en su síntesis como en la modificación tanto del núcleo metálico que presenta como de los sustituyentes periféricos presentes alrededor de su estructura central, permite modular sus propiedades eléctricas y ópticas en función de la aplicación en que se enfoque su empleo, la convierten en un material muy versátil.

Las ftalocianinas, a pesar de no ser tan conocidas como otro tipo de materiales tales como el grafeno, constituyen un tipo de materiales con un brillante presente en su investigación y una capacidad de desarrollo en multitud de sectores difícilmente igualado por otro tipo de compuestos presentes en la industria.

11 - Bibliografía

- [1] J. M. Gottfried, «Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines,» *Surface Science Reports*, nº 70, pp. 259-379, 2015.
- [2] J. V. Barth, «Fresh perspectives for surface coordination chemistry,» *Surface Science*, vol. 603, pp. 1533-1541, 2009.
- [3] J. V. Barth, «Fresh perspectives for surface coordination chemistry.,» *Surface Science*, nº 603, pp. 1533-1541, 2009.
- [4] H. Lu y N. Kobayashi, «Optically active porphyrin and phthalocyanine systems,» *Chemical Reviews*, nº 116, pp. 6184-6261, 2016.
- [5] L. Milgrom, *The colors of life.*, Oxford, New York Tokio: Oxford University Press, 1997.
- [6] W.-Y. Gao, M. Chrzanowski y S. Ma, «Metal–metalloporphyrin frameworks: a resurging class of functional materials.,» *Chemical Society Reviews*, nº 43, pp. 5841-5866, 2014.
- [7] H. Brand y J. Arnold, «Recent developments in the chemistry of early transition metal porphyrin compounds,» *coordination Chemistry Reviews*, nº 140, pp. 137-168, 1995.
- [8] M. J. Cook y I. Chambrier, «Phthalocyanine Thin Films: Deposition and structural studies.,» de *The Porphyrin Handbook, Vol. 17 Phthalocyanines: Properties and Materials*, Elsevier Science, 2003, pp. 37-128.
- [9] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert y W. Auwärter, «The Surface Trans Effect: Influence of axial ligands on the surface chemical bonds of adsorbed metalloporphyrins,» *Journal of the american chemical society*, vol. 133, nº 16, pp. 6206-6222, 2011.
- [10] W. M. Sharman y J. E. van Lier, «Synthesis of Phthalocyanine precursors,» de *The Porphyrin Handbook*, First ed., vol. 15 / Phthalocyanines: Synthesis, K. Kadish, K. Smith y R. Guilard, Edits., San Diego (USA), Elsevier Science, 2003, pp. 1-53.
- [11] D. Dini y M. Hanack, «Physical properties of Phthalocyanine-based materials,» de *The Porphyrin Handbook, Vol. 17 Phthalocyanines: Properties and Materials.*, San Diego (USA), Elsevier Science, 2003, pp. 1-31.
- [12] J. Nowakowski, C. Wäckerlin, J. Girovsky y D. Siewert, «Porphyrinmetalation providing an example of a redox reaction facilitated by a surface reconstruction.,» *Chemical Communications*, nº 49, pp. 2347-2349, 2013.
- [13] F. Buchner, I. Kellner, H.-P. Steinrück y H. Marbach, «Modification of the Growth of Iron on Ag(111) by Predeposited Organic Monolayers.,» de *STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface.*, Springer, 2010, pp. 129-140.
- [14] E. Nardi, L. Chen, S. Clair y M. Koudia, «On-Surface Reaction between Tetracarbonitrile-Functionalized Molecules and Copper Atoms.,» *The Journal of Physical Chemistry*, nº 118, pp. 27549-27553, 2014.

- [15] H. Wang, D. Huimin, M. Xiangshi y W. Cheng, «Two-dimensional porphyrin- an phthalocyanine-base covalent organic frameworks,» *Chinese Chemical Letters*, n° 27, pp. 1376-1382, 2016.
- [16] K. Ishii, «Photofunctionalization of Phthalocyanines.,» *Chem. Lett.*, n° 48, pp. 1452-1461, 2019.
- [17] T. Furuyama, K. Satoh, T. Kushiya y N. Kobayashi, «Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with main-group elements showing main absorption and fluorescence beyond 1000 nm.,» *Journal of the American Chemical Society*, n° 136, pp. 765-776, 2014.
- [18] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. G. Makarov, A. Kazarin y O. N. Suvorova, «Practical applications of Phthalocyanines - from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices.,» *Macroheterocycles*, vol. 5, n° 3, pp. 191-202, 2012.
- [19] P. Erk y H. Hengelsberg, «Phthalocyanine dyes and pigments,» de *The Porphyrin Handbook, vol 19 Applications of Phthalocyanines*, K. S. R. G. E. K.M. Kadish, Ed., Elsevier, 2003, pp. 105-146.
- [20] A. B. Sorokin, «Phthalocyanine metal complexes in catalysis,» *Chemical reviews*, n° 113, pp. 8152-8191, 19 June 2013.
- [21] E. V. Kudrik y A. B. Sorokin, «N-Bridged Diiron Phthalocyanine Catalyzes Oxidation of Benzene with H₂O₂ via Benzene Oxide with NIH Shift Evidenced by Using 1,3,5-[D₃]Benzene as a Probe.,» *Chemistry, a european journal*, n° 14, pp. 7123-7126, 2008.
- [22] E. V. Kudrik y A. B. Sorokin, « μ -Nitrido Bridged Diiron Phthalocyanines: Old complexes for new catalytic applications,» *Макрогетероциклы / Macroheterocycles*, n° 4(3), pp. 154-160, 2011.
- [23] A. B. Sorokin, «Photocatalytic Degradation of Pollutants with emphasis on Phthalocyanines and related complexes.,» de *Photosensitizers in medicine, environment and security*, T. N. a. V. Ahsen, Ed., Springer Sciece+Business Media B.V., 2012, pp. 433-467.
- [24] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse y B. A. Gregg, «Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells,» *Chemical Reviews*, vol. 110, n° 11, pp. 6689-6735, 2010.
- [25] M. Urbani, M.-E. Ragoussi, M. Khaja Nazeeruddin y T. Torres, «Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells.,» *Coordinatios Chemistry Reviews*, n° 381, pp. 1-64, 2019.
- [26] D. Mondal y S. Bera, «Porphyrins and phthalocyanines: Promising molecules for light-triggered antibacterial nanoparticles,» *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, n° 5, pp. 33032-33046, 2014.
- [27] Y. Zhang y J. F. Lovell, «Recent applications of phthalocyanines and naphthalocyanines for imaging and therapy.,» *WiREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, vol. 9, pp. 1420-1435, Enero/Febrero 2017.
- [28] Z. Jiang, J. Shao, T. Yang, J. Wang y L. Jia, «Pharmaceutical development, composition and quantitative analysis of phthalocyanine as the photosensitizer for cancer photodynamic therapy.,» *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, n° 87, pp. 98-104, 2014.
- [29] X. Li, B.-D. Zheng, P. Xiao-Hui y e. co., «Phthalocyanines as medicinal photosensitizers: Developments in the last five years.,» *Coordination Chemistry Reviews*, n° 379, pp. 147-160, 2019.
- [30] D. Gounden, N. Nombona y W. E. van Zyl, «Recent advances in phthalocyanines for chemical sensor, non-linear optics (NLO) and energy storage applications.,» *Coordination Chemistry Reviews*, n° 420, pp. 213359-213390, 2020.