

## **Síntesis de Poli(ftalocianina de cobre) para la obtención de nanomateriales con propiedades semiconductoras**

Alcalá-Octaviano, V.H.<sup>1</sup>, Álvarez-Castillo, A.<sup>1</sup>, García-Hernández E.<sup>1</sup>, Salgado-Delgado R.<sup>1</sup>, Castaño-Meneses V.M.<sup>3</sup>, Hernández-López S.<sup>2</sup>, Camacho-López M.A.<sup>2</sup>

1. Instituto Tecnológico de Zacatepec. División de Estudios de Postgrado e Investigación-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico Número 27, Zacatepec, Morelos, México. C.P. 62780. Phone: 0173431394 Ext. 267 y 268.
2. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan. C. P. 50120. Toluca, México. Teléfonos: (01-722) 2-17-41-20, 2-17-51-09. Fax: 2-17-38-90.
3. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada-UNAM. Apartado Postal 1-1010. Santiago de Queretaro, Qro. C.P. 76000. Mexico. Tel (442) 238-11-50 al 53. Fax (442) 238-11-65.  
e-mail autor principal<sup>1</sup>:nuabli@hotmail.com

### **1. Resumen**

En el presente trabajo se expone la metodología de síntesis de poli(ftalocianina de cobre) y la caracterización parcial de los materiales obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, espectroscopia Raman y por análisis termogravimétrico. En el cual se dan a conocer las condiciones de síntesis de los oligómeros de ftalocianina de cobre, la técnica de purificación y las condiciones en las que fue llevada a cabo la caracterización de dichos materiales. Los resultados arrojados hasta el momento de dichos análisis permiten inferir que se tiene una estructura oligomérica de ftalocianina de cobre, la que nos sirve para continuar con nuestra investigación enfocada hacia materiales semiconductores.

### **2. Introducción**

Una molécula interesante para el desarrollo de semiconductores es la ftalocianina de cobre que al polimerizarse aumenta su naturaleza semiconductor debido a su sistema conjugado de electrones  $\pi$ [1], puede apilarse formando columnas[2] que permiten la formación de estructuras ordenadas[3], que podrían utilizarse como nanocables y usarlas como semiconductores[4]. Esta molécula organo-metálica es estable a altas temperaturas (hasta 500 °C) [5]. Presentamos los resultados obtenidos al llevar a cabo las siguientes condiciones.

### **3. Condiciones Experimentales**

### 3.1 Materiales y reactivos

Para llevar a cabo la síntesis de los oligómeros de ftalocianina de cobre se utilizaron los siguientes reactivos: dianhídrido piromelítico, urea, cloruro de cobre, molibdato de amonio y nitrobenceno.

### 3.2 Síntesis y caracterización de los oligómeros de ftalocianina de cobre

Los reactivos molidos, se agregaron a un matraz junto con nitrobenceno como disolvente y se agitaron. Los productos obtenidos a 2 temperaturas (180 y 200 °C) y 5 tiempos de reacción (2.4, 4.8, 7.2, 9.6 y 12 h), se purificaron mediante lavados con metanol y ácido clorhídrico, se secaron y molieron, para finalmente caracterizarlos por espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia Raman.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Las muestras se analizaron por la técnica de pastilla de KBr, dando las siguientes señales características y sus correspondientes asignaciones a grupos funcionales de la molécula de ftalocianina:

Tabla 1. Señales obtenidas por FTIR de los productos de la síntesis de los oligómeros de CuPc ( $\lambda_m$ ), comparándolas con las señales encontradas en la literatura ( $\lambda_b$ ) y sus asignaciones correspondientes.

$\lambda_m$ (nm)	$\lambda_b$ (nm)[6]	Señal asignada	$\lambda_m$ (nm)	$\lambda_b$ (nm)[6]	Señal asignada
563	-----	Flexión en el plano OH	1303	1304	Estiramiento C-N
632	635-743	Deformación CH fuera del plano	1380	1376	
725	635-743	en anillo bencénico	1697	1696	Estiramiento C=N
755	756-947	CH- Anillo bencénico	1774	1771	Estiramiento C=O
1064	1060	Sistema Conjugado	3070	3062	C-H aromático
1157	1153		3200	3197	Estiramiento OH

#### 4.2 Caracterización por espectroscopia Raman.

Para esta técnica se utilizaron los siguientes parámetros:  $\lambda=632.8$  nm del láser de He-Ne, sin filtro regulador de luz, con una apertura confocal de 10  $\mu\text{m}$ , la rejilla de difracción fue de 600 líneas/mm y un objetivo a 50X. Los resultados obtenidos son los que se muestran a continuación, junto con sus correspondientes asignaciones a grupos funcionales de la molécula de ftalocianina:

Tabla 2. Señales encontradas por medio de espectroscopia Raman a las muestras sintetizadas de ftalocianina y las asignaciones dadas a dichos corrimientos Raman encontradas en la literatura.

Corrimiento Raman (nm)	Señal asignada (nm)[7]
741	Vibraciones fuera del plano de C-H
753	Vibraciones fuera del plano de C-H
862	Vibraciones fuera del plano de C-H
997	Vibraciones fuera del plano de C-H
1088	Vibraciones en el plano de C-H
1331	Estiramiento C-C en los grupos pirrol y anillos bencénicos
1352	Estiramiento C-C en los grupos pirrol y anillos bencénicos
1365	Estiramiento C-C en los grupos pirrol y anillos bencénicos
1442	C-H en el plano vibraciones
1620	Vibraciones de estiramiento de los núcleos de benceno en el isoindoline

#### 4.3 Caracterización por análisis termogravimétrico (TGA)

Se obtuvieron los siguientes cálculos teóricos del porcentaje de Cu que quedará después de calcinar las muestras de oligómeros de ftalocianina de cobre en atmósfera reductora: 6.85%, 7.94%, 8.38 y 9.43% para monómero, dímero, trímero y tetrámero de CuPc, respectivamente.

¡Error! Vínculo no válido.

*Figura 1. Termograma de análisis termogravimétrico obtenido de los productos de reacción en condiciones de temperatura de 200 °C, a 5 diferentes tiempos de reacción (2.4, 4.8, 7.2, 9.6 y 12 h).*

Por otro lado, la caracterización mediante análisis termogravimétrico, Fig. 1, se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno a un flujo de 100 mL/min de N<sub>2</sub>, en un rango de temperatura de 30-800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Los resultados experimentales obtenidos asociados con el contenido teórico de cobre después de su calcinación para determinar el tamaño del oligómero, se muestran a continuación.

*Tabla 3. Temperatura de descomposición ( $T_d$ ) de las muestras obtenidas en la síntesis de los materiales a 200 °C y 5 tiempos de reacción, donde se observa el porcentaje residual de Cobre (%<sub>Res</sub>) después de alcanzada la  $T_d$  para dichos materiales, y a la vez correlacionando con el contenido de Cu teórico encontrado para los diferentes oligómeros de ftalocianina formados y proponer una estructura oligomérica de ftalocianina.*

Muestras	$T_d$ °C	% <sub>Res</sub> de Cu	Estructura
200-2.4h	370.27	6.85	Monómero
200-4.8h	369.13	3.14	Monómero-sin metal
200-7.2h	368.56	10.92	Tetrámero
200-9.6h	371.47	8.62	Trímero
200-12h	367.38	7.56	Dímero

Se puede observar, en la tabla 3, que dependiendo del tiempo de reacción varía el tipo de estructura obtenida, observándose además que las condiciones a las que se tiene una estructura oligomérica con un mayor número de unidades de ftalocianina es cuando el tiempo de reacción es de 7.2 h.

## 5. Conclusiones

1. Con los resultados obtenidos por FTIR y Raman podemos decir que se ha sintetizado una estructura que tiene buena correlación con lo reportado en la literatura para el monómero y oligómero de ftalocianina de cobre (CuPc).
2. Se encontró que las muestras obtenidas a una temperatura de 200 °C, tienen una tendencia en cuanto al número de unidades monoméricas que forman el oligómero con el tiempo de

reacción, esto se concluye a partir del porcentaje de Cu residual encontrado después de la descomposición y al compararlo con el teórico. Al parecer a una temperatura de 200 °C y 7.2 h de reacción son las condiciones óptimas para obtener una estructura tetramérica de CuPc.

## 6. Referencias.

1. A. Iwado, M. Mifune, Y. Mori, M. Onoda, T. Kanai, N. Motohashi, J. Haginaka y Y. Saito; *Analitycal Sciences*; **2001**; Vol. 17; 301-305.
2. M. Kimura, T. Muto, H. Takimoto, K. Wada, K. Ohta, K. Hanabusa, H. Shirai, and N. Kobayashi; *Langmuir*, **2000**, 16, 2078-2082.
3. J. L. Hernandez-Lopez, R. E. Bauer, W. S. Chang, G. Glasser, D. Grebel-Koehler, M. Klapper, M. Kreiter, J. Lecraire, J.-P. Majoral, S. Mittler, K. Müllen, K. Vasilev, T. Weil; *Materials Science and Engineering*; **2003**; 23; 267-274.
4. D.Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo†, L. Gui, and Y. Tang; *Pure Appl. Chem.*, **2000**, Vol. 72, Nos. 1–2, pp. 127–135.
5. B. I. Kharisov, *Ingenierías*; **2003**; Vol. VI; No. 20; 3-5.
6. M. A. A. El-Ghaffar; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*; **1998**; 254; pp. 1-9.
7. Zhang, Z., Bao M., Pan N.; *Chinese Journal of Chemistry*; **2004**; 22; 325-332.