

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI(FTALOCIANINA DE COBRE- CO-ÓXIDO DE ETILENO)

Víctor Hugo Alcalá-Octaviano¹, Edgar García-Hernández¹, Manuel Jesús Granados-Baeza¹,
Susana Hernández-López², Víctor Manuel Castaño-Meneses³, Alberto Álvarez-Castillo^{1*}

1. Instituto Tecnológico de Záratepec. División de Estudios de Postgrado e Investigación-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica y Ciencias Básicas, Calzada Tecnológico Número 27, Záratepec, Morelos, México. C.P. 62780. Correo electrónico: nuabli@yahoo.com.mx.

2. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan. C. P. 50120. Toluca, México

3. Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1-1010 Querétaro, 76001 Querétaro, México

Recibido: Febrero 2012; Aceptado: Julio 2012

RESUMEN

En esta contribución la síntesis de ftalocianina de cobre-co-óxido de etileno es descrita. Los copolímeros fueron obtenidos de un tetramero plano de ftalocianina de cobre y polímero de etileno con diferentes pesos moleculares (350, 550, 750, y 1.100 g/mol). Los copolímeros fueron caracterizados por medio de espectroscopía por Transformada de Fourier (FTIR), prueba de solubilidad y análisis termogravimétrico. Los resultados revelan que copolímeros amfífilos polí(CuPc-co-EO) con el mismo centro (tetramero plano de ftalocianina de cobre) y cadenas flexibles de óxido de etileno de diferentes longitudes fueron obtenidos.

Palabras claves: Tetrámero planar de ftalocianina de cobre, y polímero de etileno, Copolímero.

ABSTRACT

In this contribution, the synthesis of poly(copper phthalocyanine-co-ethylene oxide) [poly(CuPc-co-EO)], from copper phthalocyanine sheet-like tetramer and poly(ethylene oxide), with different molar masses (350, 550, 750, and 1,100 g/mol), is described. Copolymers were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), solubility test and thermogravimetric analysis (TGA). Results of this communication reveals that a new amphiphilic poly(CuPc-co-EO) copolymers, with the same core (copper phthalocyanine sheet-like tetramer) and flexible chains [poly(ethylene oxide)] of different lengths, were obtained.

Keywords: Copper phthalocyanine sheet-like tetramer, poly(ethylene oxide), Copolymer.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento accidental hace más de cien años [1], las ftalocianinas (Pc) y sus derivados han sido uno de los tipos de compuestos orgánicos funcionales más estudiados [2]. Esto se debe a sus excelentes propiedades, tal como, su estabilidad térmica del macrociclo originada por sus 18 electrones π aromáticos, las cuales, están cercanamente relacionadas con las porfirinas existentes en la naturaleza [2-5].

La presencia de los electrones π conjugados es de fundamental importancia en los polímeros conductores [6]. Esta es la razón de que las ftalocianinas metálicas, tal como ftalocianina de cobre (CuPc), son consideradas como materiales semiconductores orgánicos con una alta estabilidad química y propiedades electrónicas sobresalientes [7-9].

Los derivados de Pc son de gran interés debido a sus anisotropías en sus propiedades electrónicas y fotoconductoras de tal manera que se han obtenido estructuras moleculares ordenadas [1, 4, 10]. Por otro lado, los oligómeros, polímeros de Pc y las Pc metálicas muestran una gran insolubilidad en disolventes comunes [11,12] y se ha encontrado que son generalmente solubles en ácido sulfúrico [13]. Esta solubilidad limitada hace que estos materiales sean difíciles de procesar para que tengan una aplicación práctica. Por otro lado, las Pc's y Pc's metálicas muestran una gran tendencia de autoasociarse y formar mesofases termotrópicas y liotrópicas [14]. Por ejemplo, los derivados de Pc sustituidos en su periferia por cadenas de oligo(oxietileno) (véase la Figura 1) forma mesofases termotrópicas y liotrópicas [15].

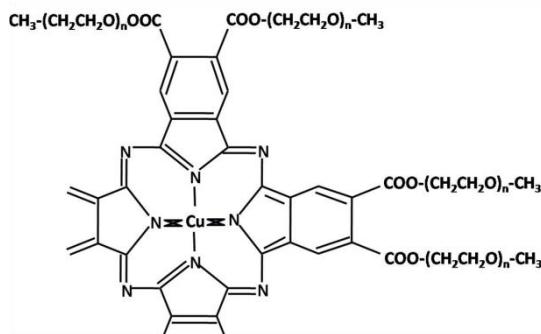


Figura 1. Derivados de Pc substituidos por cadenas de oligo(oxietileno) reportado en la referencias [15].

Se han obtenido en trabajos previos Pc's anfífilas [10,16], pero ninguna utilizando un tetrámero planar de ftalocianina de cobre. Por lo que, la contribución de esta comunicación es la obtención de un copolímero obtenido a partir de un tetrámero de ftalocianina de cobre planar (TCuPc), obtenido en trabajos previos [18], substituida por cadenas flexibles de poli(óxido de etileno) de diferentes pesos moleculares con la finalidad de aumentar la solubilidad de estos copolímeros en solventes comunes y generar un polímero que posiblemente se auto ordene generando mesofases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. El tetrámero plano de CuPc (TCuPc) fue preparado en nuestro laboratorio [18] utilizando una técnica muy similar a la reportada en otras contribuciones [19,20] y se utilizó poli(óxido etileno) [PEO] con diferentes pesos moleculares (350, 550, 750, y 1.100 g/mol) de Sigma-Aldrich. Se utilizó ácido sulfúrico de *Fluka* y agua desionizada de Químicos farmacéuticos e industriales, así como también nitrógeno de INFRA para crear la atmósfera inerte.

2.2. Síntesis. La síntesis de los copolímeros de poli(ftalocianina de cobre-co-óxido de etileno) (TCuPc-co-EO) fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento. El TCuPc y el poli(óxido de etileno) de diferentes pesos moleculares fueron mesclados en un reactor de tres bocas, a la relación molar de 1:16 y se añadió ácido sulfúrico como catalizador (un esquema de la reacción se observa en la Figura 2). La mezcla se calentó a la temperatura de ebullición durante seis horas. Posteriormente, los copolímeros formados fueron purificados mediante el lacado con metanol y fueron secados a 60°C durante toda la noche para su posterior caracterización.

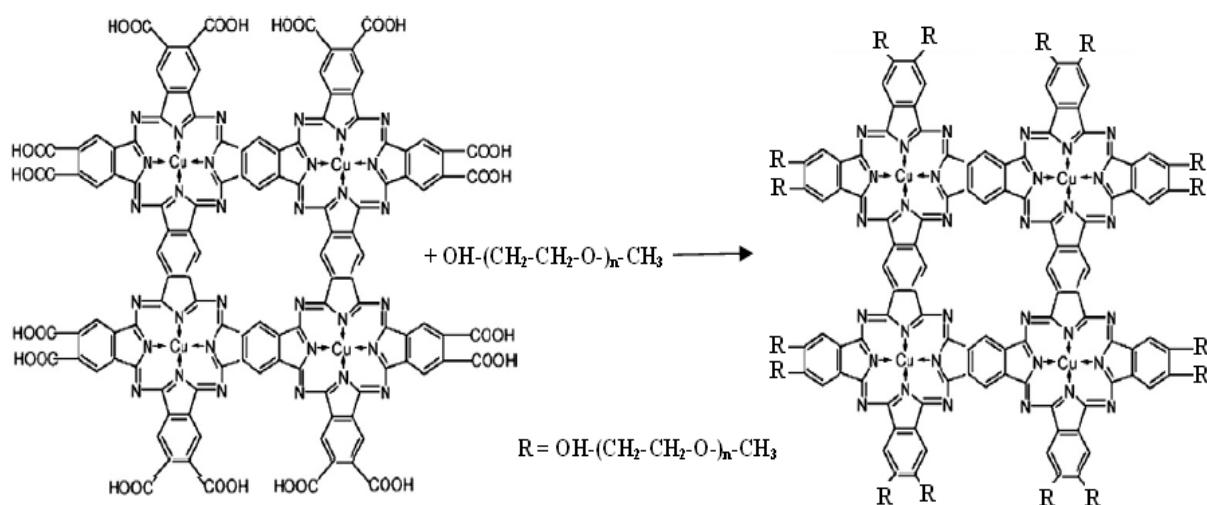


Figura 2. Esquema de síntesis de los copolímeros de poli(ftalocianina de cobre-co-óxido de etileno), donde n está en función de la longitud del poli(óxido de etileno) empleado en la síntesis.

2.2. Caracterización. Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopia de Transformada de *Fourier* (FTIR) utilizando un aparato de *PROSPECT*, modelo PRS de la compañía *Midac Corporation*. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 400 – 4.000 cm^{-1} , con 16 barridos y una resolución de 16 cm^{-1} . La técnica de obtención de los espectros fue mediante transmisión utilizando pastillas de KBr. También se utilizó en la caracterización un analizador termogravimétrico (TGA), modelo SDT Q600 de TA Instruments, bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de 20°C/min, utilizando una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min y un intervalo de temperaturas de 30–800°C. Se llevó a cabo una prueba de solubilidad para confirmar si los productos eran solubles en disolventes polares (metanol) y no polares (n-hexano), con la finalidad de ver el cambio en la solubilidad del TCuPc al reaccionar con el PEO.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se muestran los espectros del FTIR del TCuPc, PEO y del TCuPc-co-EO con

la finalidad de analizar si la reacción de copolimerización se llevo a cabo. Es claro que las señales del copolímero TCuPc–co–EO es una combinación de las señales que se presentan en el TCuPc y el PEO puros. Es una evidencia clara de que la reacción se llevo a cabo. Las vibraciones características del tetrámero de CuPc con grupos funcionales de ácidos carboxílicos en su periferia están en completa concordancia con la literatura, tal como puede confirmarse en las Figuras 3a y 3c. La vibración fuera del plano del enlace C–H del anillo bencénico (640 cm^{-1}) y (755 cm^{-1}) [6, 11, 20, 21]. La banda para un sistema conjugado aparece a 1.056 cm^{-1} [21], además y la vibración de alargamiento del enlace C–N a 1.303 cm^{-1} [21], Así como también, la vibración de alargamiento del enlace C = N a 1.689 cm^{-1} [21]. Por supuesto, que debe de presentar la señal de alargamiento del enlace C = O debido al éster formado a 1.774 cm^{-1} [19, 21] en la Figura 3c. La vibración característica del alargamiento del enlace C–H del anillo aromático a 3.062 cm^{-1} [21] en el tetrámero y en el copolímero (Figuras 3a y 3c) y el enlace característico del alargamiento del enlace O–H a 3.193 cm^{-1} en el tetrámero, presente en el grupo ácido (Figura 3a), el cual desaparece después de la reacción al formarse el éster y no se presenta señal en el copolímero (Figura 3c). La señal apenas incipiente se le adjudica a la humedad absorbida por la parte de copolímero correspondiente al poli(óxido de etileno). Por otro lado, el poli(óxido de etileno) también muestra esta señal (Figura 3b) a aproximadamente 3.500 cm^{-1} [23] que no está presente en el copolímero. De igual manera, presentan la señal de alargamiento del enlace C – H a 2.860 cm^{-1} [23] en el polímero (Figura 3b) y en el copolímero (véase la Figura 3c). También, enlaces característicos del poli(óxido de etileno) identificados en las señales son, la señal de alargamiento del enlace C – O a 1.100 cm^{-1} [16, 23] presente en ambos compuestos.

Como un resumen de lo encontrado en el análisis de los espectros de FTIR tenemos que, cuando el TCuPc reacciona con el poli(óxido de etileno) y forman el copolímero, las señales de enlace O–H desaparecen debido a la esterificación de la reacción que sucede entre los ácidos carboxílicos y el grupo OH del PEO y la señal del alargamiento del C–H está presente con una gran intensidad en el copolímero lo que nos confirma que la reacción se llevo a cabo.

La Figura 4 nos muestra la pérdida de peso en función de la temperatura del PEO con peso molecular de $550\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de la TCUPC para comparar los comportamientos con los copolímeros obtenidos a diferentes tiempos de reacción en horas, con la finalidad de ver si el tiempo de reacción afectan la reacción de copolimerización mediante la evaluación de su estabilidad térmica. Como puede apreciarse en todos los casos la estabilidad térmica del copolímero obtenido es intermedia entre la del PEO–550 y la de la TCuPc. Además, mientras más tiempo le añadimos a la reacción de copolimerización, más estabilidad térmica obtenemos.

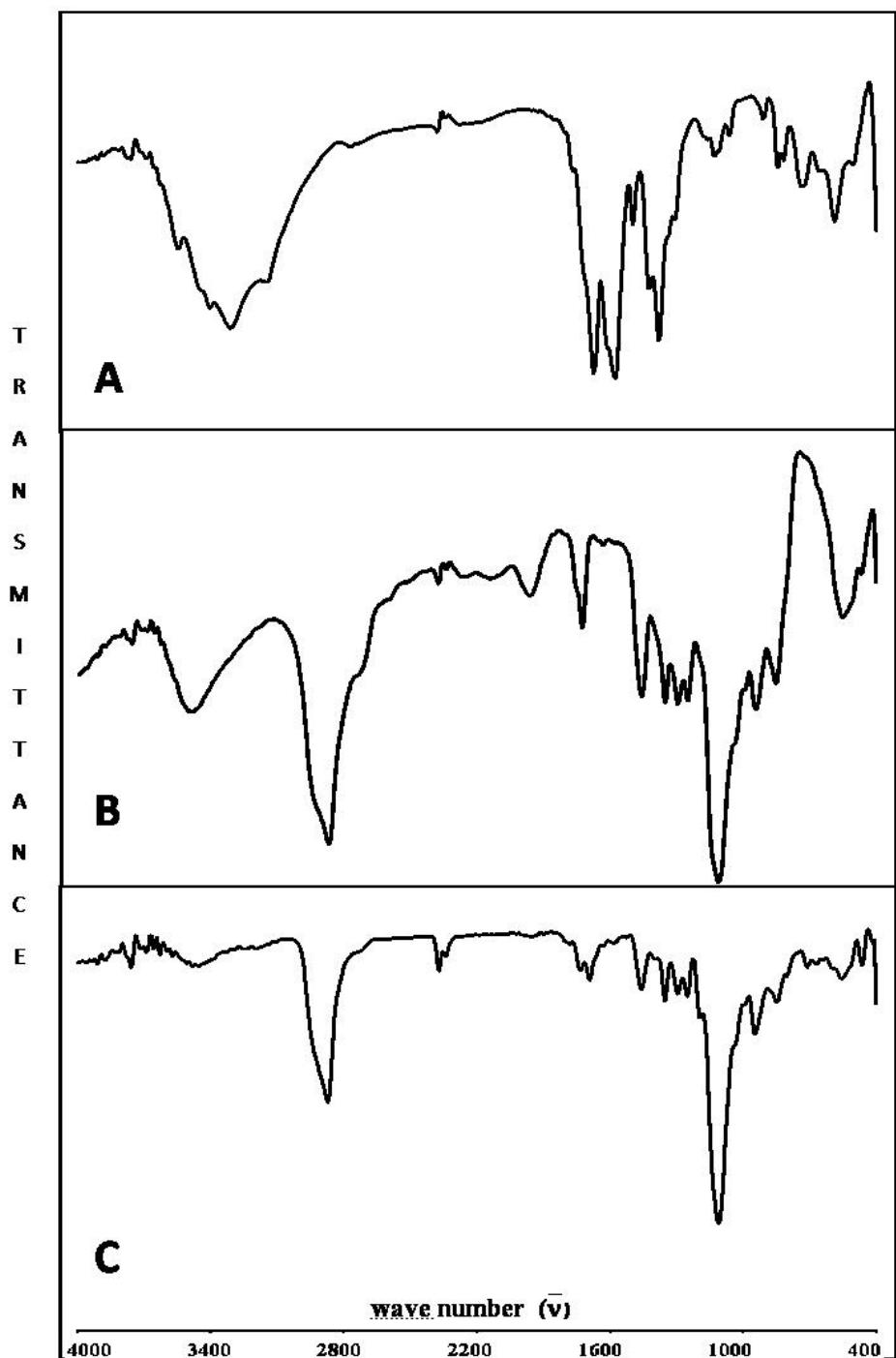


Figure 3. Espectro de IR: a) TCuPc, b) poli(óxido de etileno), y c) copolímero TCuPc-co-EO.

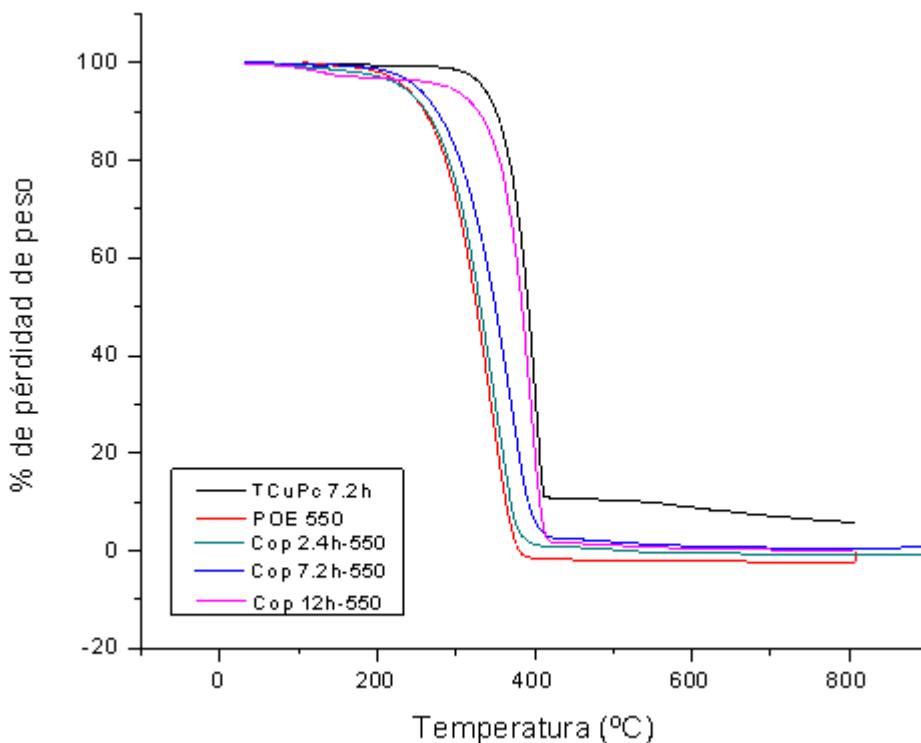


Figure 4. TGA termogramas del PEO-550 ($M_w = 550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), oligómero TCuPc, y copolímeros obtenidos a tres diferentes tiempos de reacción: 2,4, 7,2 y 12 horas.

La solubilidad es un gran problema para los oligómeros de CuPc y sus polímeros [11,12], por consiguiente, para corroborar si la reacción de copolimerización, se llevó a cabo pruebas de solubilidad en disolventes polares (metanol) y no polares (n-hexano) de los copolímeros obtenidos a diferentes tiempos de reacción y se muestran en la Figura 5. Se puede apreciar que el TCuPc no es soluble ni en n-hexano (Figura 5a) ni en metanol (Figure 5b), ya que se ven sólidos en el fondo del recipiente, a pesar de que algo de solubilidad se aprecia por la coloración ligera de los solventes. Esta falta de solubilidad se debe al fenómeno de aglomeración reportado para este tipo de materiales [14]. Una vez que el TCuPc ha reaccionado con el PEO la solubilidad del producto de reacción cambia drásticamente, no son solubles en n-hexano (Figura 5a-5f) pero son completamente solubles en metanol (Figura 5g-5j). Este cambio drástico en solubilidad nos indica de nueva cuenta que la reacción se llevó a cabo, debido a que sustituyentes polares (PEO) se han unido al TCuPc [15] y forman más enlaces de hidrógeno que le permiten su solubilización en metanol.

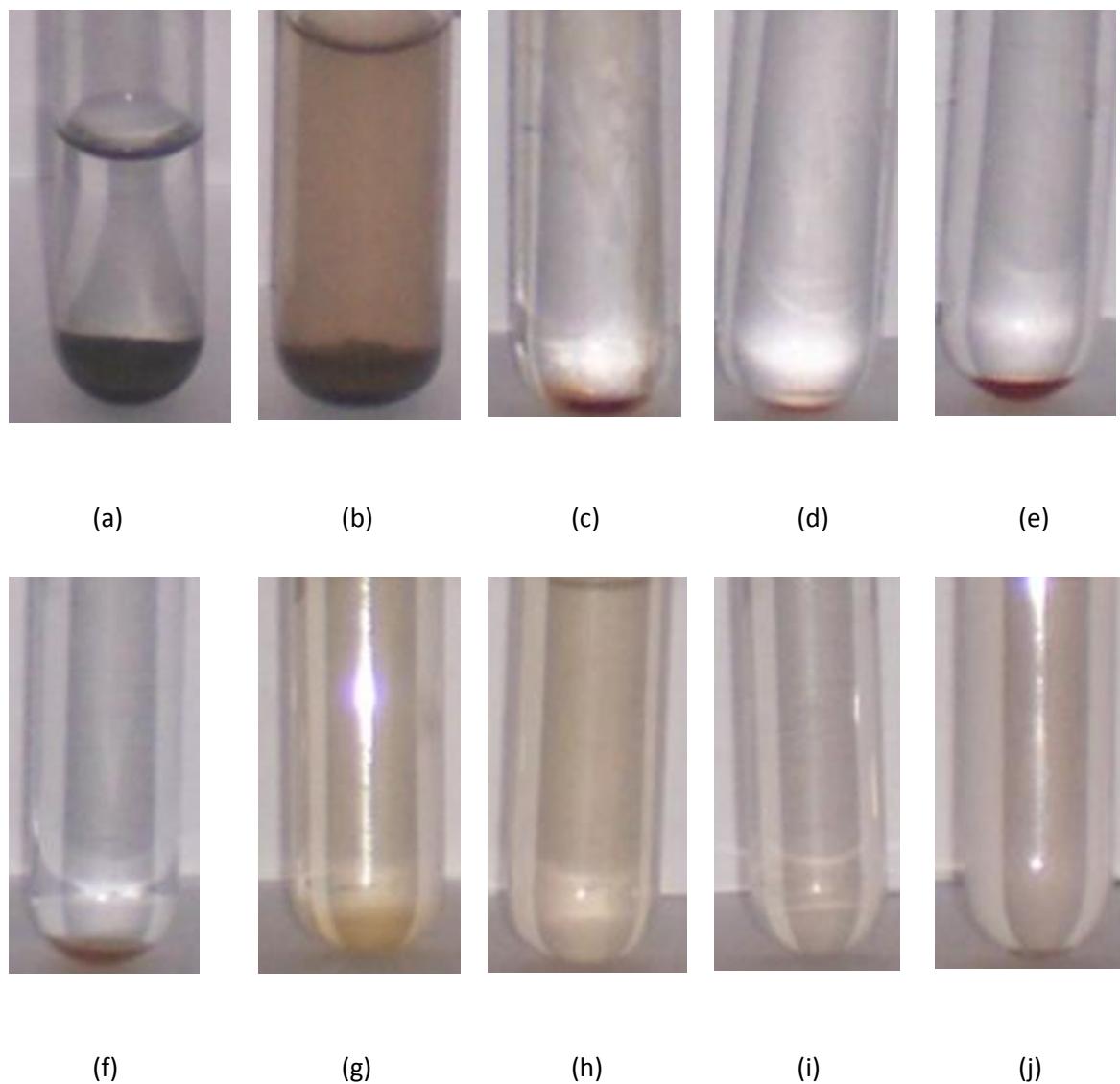


Figura 5. Prueba de solubilidad en donde los números están asociados a los pesos moleculares del poli(óxido de etileno) utilizado en la reacción: a) TCuPc en n-hexano, b) TCuPc en metanol, c) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-350) en n-hexano, d) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-550) en n-hexano, e) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-750) en n-hexano, f) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-1110) en n-hexano, g) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-350) en metanol, h) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-550) en metanol, i) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-750) en metanol, y j) poli(TCuPc-co-óxido de etileno-1.100) en metanol.

4. CONCLUSIONES

Las pruebas por TGA indican que el tiempo de reacción tiene una gran influencia en la estabilidad térmica de los poli(TCuPc-co-EO) ya que a mayor tiempo de reacción tenemos mayor estabilidad de los copolímeros obtenidos.

La pruebas de solubilidad, TGA y FTIR indican que la reacción se llevó a cabo obteniéndose realmente los poli(TCuPc-co-EO). Ya que los grupos funcionales encontrados en las señales del espectro FTIR del poli(TCuPc-co-EO) concuerdan perfectamente con los reportados en la literatura. Además, son las señales sumadas del PEO y del TCuPc sin reaccionar, el nuevo grupo

funcional formado (éster, – CO – O –) y los grupos funcionales que desaparecen (hidroxilo, – OH). El aumento en la estabilidad térmica observado por TGA y la solubilidad en metanol.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Contakes SM, Beatty ST, Dailey KK, Rauchfuss TB, Fenske D, *Organometallics*, **19**, 4767 (2000)
- [2] McKeown NB, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1979 (2000)
- [3] Anchar BN, Fohlen G, Parker JA, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. edition*, **20**, 1785 (1982)
- [4] Ali-Adib Z, Clarkson GJ, McKeown NB, Treacher KE, Gleeson HF, Stennett AS, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2371(1998)
- [5] Boguslavskii EG, Prokhorova SA, Nadolinnyi VA, *J. Structural Chemistry*, **46**, 1014 (2005)
- [6] Gallal A, Darwish SA, Ahmed RA, *J Solid State Electrochem.*, **11**, 521 (2007)
- [7] Wang SD, Dong X, Lee CS, Lee ST, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1529 (2004)
- [8] Maggioni G, Quaranta A, Carturan S, Patelli A, Tonezzer M, Ceccato R, Della Mea G, *Chem Mater.*, **17**, 1895 (2005)
- [9] Karan S, Mallik B, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7352 (2007)
- [10] Clarkson GJ, Cook A, McKeown NB, Treacher KE, Ali-Adib Z, *Macromolecules*, **29**, 913 (1996)
- [11] Wöhrle D, Benters R, Suvorova O, Schnurpeil G, Trombach N, Bogdahn-Rai T, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 491(2000)
- [12] Alkan C, *e-Polymers*, **070**, 1 (2004)
- [13] Keen IM, *Platinum Metals Rev.*, **8**, 143 (1964)
- [14] Ngai T, Zhang G, Li X, Ng DKP, Wu C, *Langmuir*, **17**, 1381(2001)
- [15] Clarkson GJ, Hassan BM, Maloney DR, McKeown NB, *Macromolecules*, **29**, 1854 (1996)
- [16] Snow AW, Shirk JS, Pong RGS, *J. Porphyrins phthalocyanines*, **4**, 518 (2000)
- [17] Kimura M, Muto T, Takimoto H, Wada K, Ohta K, Hanabusa K, Shirai H, Kobayashi N, *Langmuir*; **16**, 2078 (2000)
- [18] Alcalá-Octaviano VH, Granados-Baeza M, Salgado-Delgado R, Hernández-López S, Camacho-López MA, Castaño VM, Álvarez-Castillo, A, sometido a *Designed Monomers and Polymers*
- [19] Nalwa HS, Vasudevan P, *Journals of materials science letters*, **2**, 77 (1983)
- [20] Boston DR, Bailar JC, *Inorg. Chem.*, **11**, 1578 (1972)
- [21] El-Ghaffar MAA, Youssef EAM, El-Halawany NR, Ahmed MA, *Die Angewandte Makromolek. Chemie*, **254**, 1 (1998)
- [22] Liu MO, *J. Organometallic Chemistry*, **689**, 2450 (2004)
- [23] Colthup NB, et al; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; 3th edition, Academic Press, Inc., 1990