

Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas:

Obtención y propiedades

Luis Ángel Garza Rodríguez, Boris I. Kharisov
Facultad de Ciencias Químicas-UANL
lagr19@gmail.com, bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx



Sir Patrick Linstead
(1902-1966)

RESUMEN

Se describe una clase de compuestos de coordinación que han sido de gran importancia industrial y académica durante casi un siglo: la ftalocianina no sustituida y sus complejos metálicos. Se describen sus propiedades químicas y físicas y se presentan las técnicas de sintetización comunes para su obtención.

PALABRAS CLAVE

Ftalocianina no sustituida, síntesis, propiedades, aplicaciones.

ABSTRACT

An important class of coordination compounds that has been of great importance during almost one century is described: the non-substituted phthalocyanine and its metal complexes. Their physical and chemical properties are described. Common synthesis techniques are also presented.

KEYWORDS

Non-substituted phthalocyanine, synthesis, properties, applications.

INTRODUCCIÓN

Las ftalocianinas¹⁻⁵ (Pc, forma abreviada del ligante) son compuestos de coordinación descubiertos a comienzos del siglo XX, fueron utilizados en un principio como pigmentos para tintas de impresión y en la industria textil. Actualmente, a más de 75 años de su descubrimiento y a pesar de que se han sintetizado miles de ftalocianinas sustituidas con distintos grupos funcionales, no se ha perdido el interés en seguir investigando nuevas rutas para la obtención de la Pc clásica no sustituida (figura 1) y sus complejos metálicos con Cu, Ni, Fe, Al y otros metales, tanto desde el punto de vista académico, así como para la optimización de las técnicas industriales ya existentes.

Las ftalocianinas (figura 1) son atractivas para el sector industrial debido a sus propiedades físicas, por ejemplo, sus tonalidades varían desde el azul oscuro al bronce metálico dependiendo del proceso de manufactura y la forma química y cristalina del material,⁶ exhiben una elevada estabilidad química y térmica,¹⁻³ además presentan propiedades semiconductoras,^{7,8} lo cual las hace candidatas para incorporar propiedades semiconductoras en polímeros o para el desarrollo de transistores de película delgada.

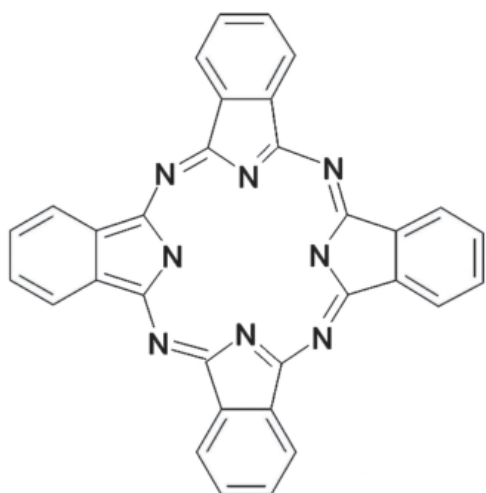


Fig. 1. Ftalocianina clásica.

La química de coordinación del ligando Pc, el cual posee usualmente una carga formal de -2 es rica y extensa. Sin la intervención de un ion metálico, sólo existe el ligante libre: tetraiminoisoidolino (figura 1).

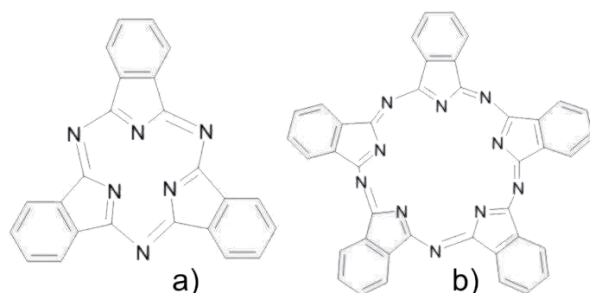


Fig. 2. a) Subftalocianina. b) Superftalocianina.

En comparación, las subftalocianinas (figura 2a) y las superftalocianinas (figura 2b) compuestas por 3 y 5 subunidades iminoisoidolinas solo pueden existir como complejos de B^{3+} y UO_2^{2+} respectivamente.

Otros complejos metálicos que involucran el ligando Pc son estructuras conformadas por dímeros (figura 3a) y trímeros (figura 3b) tipo “sándwich” en los cuales 2 o 3 unidades Pc comparten el mismo metal.

EL DESCUBRIMIENTO

Los compuestos que actualmente se conocen como ftalocianinas, fueron primeramente descubiertos como un compuesto altamente coloreado obtenido

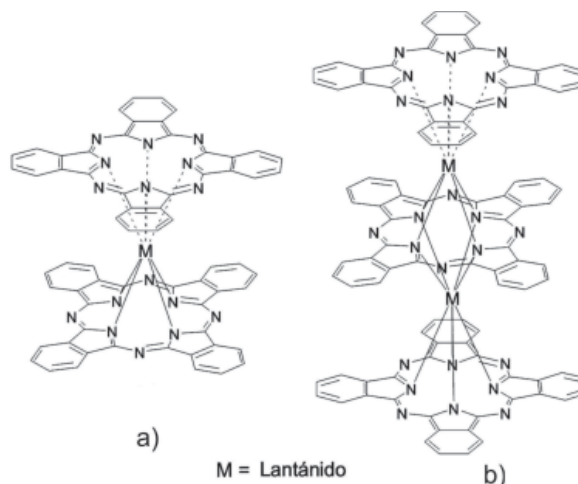


Fig. 3. a) Dímero. b) trímero.

como subproducto en las reacciones de conversión de algunos derivados o -1,2-benceno sustituidos. En 1907, Braun y Tcherniak fueron los primeros químicos en observar la formación de sólido oscuro e insoluble durante la preparación de o -cianobenzamida partiendo de ftalimida y ácido acético (ftalocianina ácida). Similarmente en 1927, De Diesbach y von del Weid, durante la reacción entre o-dibromobenceno con cianuro de cobre a reflujo en piridina, obtuvieron un material excepcionalmente estable y de apariencia azul. Dichos investigadores resolvieron la fórmula molecular del compuesto mediante análisis elemental y observaron una remarcada estabilidad frente a los álcalis, ácidos concentrados y al calor, pero no fueron capaces de proponer una estructura. En 1928 los científicos de la Scottish Dyes, empresa productora de ftalimida derivada de la reacción entre anhídrido ftálico y amoníaco, observaron la formación de una impureza azul en algunos de los reactores revestidos de vidrio, después de aislar la impureza se determinó que contenía hierro, la fuente del metal provenía de las paredes del reactor que presentaban un agrietamiento en su revestimiento de vidrio. Más tarde en 1934, el Profesor Reginald P. Linstead del Colegio Imperial de la Universidad de Londres, empleando solamente métodos químicos determinó la estructura correcta de la molécula de ftalocianina ácida (H_2Pc) (figura 4a), además demostró que la macromolécula es simétrica (figura 4b) y está compuesta por 4 unidades iminoisoidolinas con una cavidad central lo suficientemente grande para albergar diferentes iones metálicos.

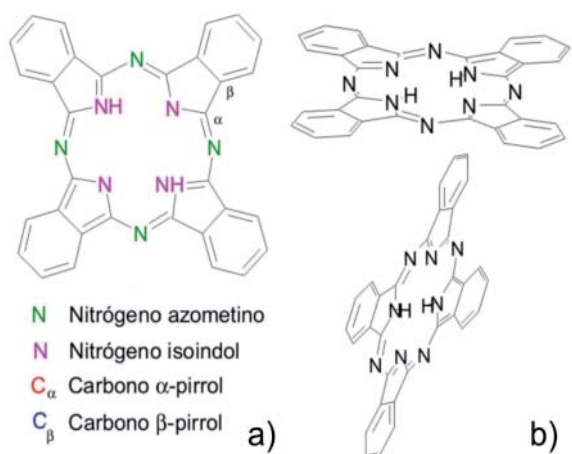


Fig. 4. a) Ftalocianina ácida. b) Simetría de la molécula.

Las ftalocianinas están relacionadas estructuralmente al sistema de anillo macrocíclico de la porfirina (figura 5), pueden coordinar en su cavidad central más de 70 elementos de la tabla periódica, tales como iones hidrógeno o iones metálicos “M” por ejemplo, Na, K, Li, Mg, Ca, Fe, Cu, Hf, Ni. Iones como Cu^{2+} y Ni^{2+} están fuertemente enlazados dentro de la cavidad y no pueden ser extraídos del macrociclo sin destruirlo.

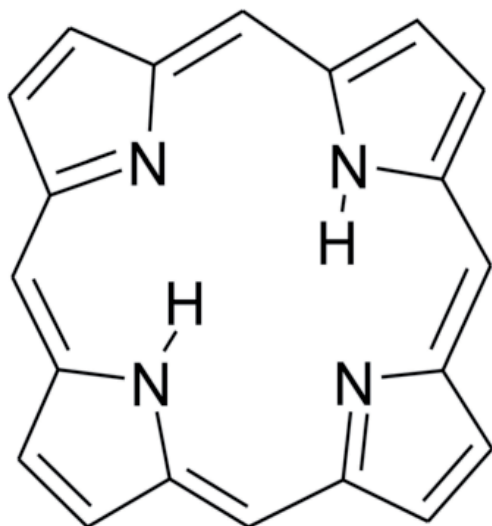


Fig. 5. Porphirina.

Contrariamente, los complejos con iones como Mg^{2+} , Sb^{3+} , Li^+ pueden ser fácilmente removidos del macrociclo mediante la acidificación o agregados mediante la mezcla con sales de los metales deseados por ejemplo Mg o Cu (figura 6).

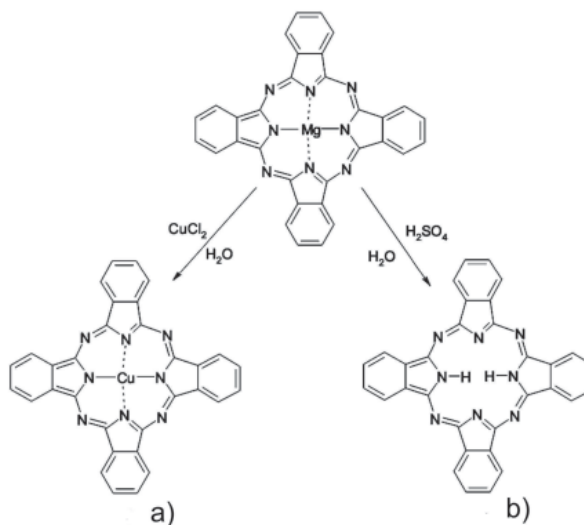


Fig. 6. Agregado a) De un metal mediante una sal y remoción. b) Mediante acidificación.

A diferencia de las porfirinas que pueden ser encontradas en la naturaleza, hemoglobina, clorofila y vitamina B_{12} , las ftalocianinas son completamente sintéticas.

Además R. P. Linstead determinó que el macrociclo presentaba comportamiento aromático debido a su arreglo plano de 18 electrones π , concibió el nombre de ftalocianina como la combinación del prefijo phthal, originalmente del griego naphtha (aceite de piedra) y del griego cyanine (azul).

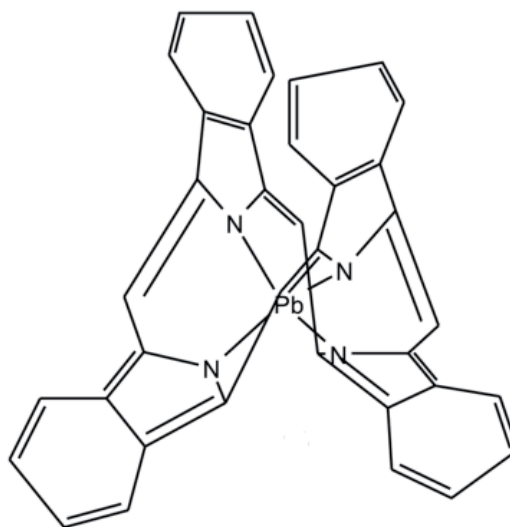


Fig. 7. Anillo de ftalocianina distorsionado por la presencia de Pb.

FTALOCIANINAS METÁLICAS

Ciertos iones son demasiado grandes para ser acomodados completamente dentro de la cavidad, como el ion Pb^{2+} , causando la distorsión del anillo (figura 7).

Para cationes metálicos con estado de oxidación normalmente de +1, los átomos de nitrógeno centrales ligan 2 iones. Sin embargo, ambos cationes no pueden estar acomodados en el centro de la cavidad y por consiguiente los iones se proyectan desde el plano del anillo de la ftalocianina y desestabilizan las fuerzas intermoleculares responsables de la insolubilidad de muchas de las ftalocianinas no-sustituidas. Así las ftalocianinas de litio y sodio (Li_2Pc (figura 8a) y Na_2Pc) poseen solubilidades altas en disolventes orgánicos polares, los iones metálicos con estados de oxidación mayores a +2 usualmente presentan ligandos axiales, por ejemplo la ftalocianina de In^{3+} (figura 8b), dichos ligandos pueden mejorar su solubilidad.

Algunos iones metálicos grandes, de la serie de los lantánidos, preferentemente forman complejos tipo sándwich⁹⁻¹³ mediante la interacción con dos unidades de ftalocianina $LnPc_2$ y Ln_2Pc_3 .

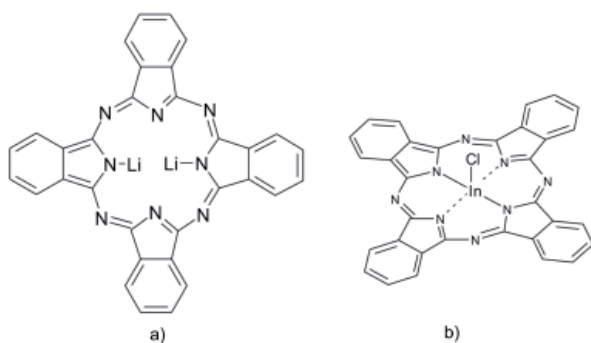


Fig. 8. a) Li_2Pc . b) $InPcCl$.

SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS ÁCIDAS

Un número de derivados orto-sustituidos de benceno pueden ser empleados como materiales precursores para la formación de ftalocianinas, para propósitos de investigación en laboratorio se emplea comúnmente ftalonitrilo (ftalodinitrilo, 1,2-dicianobenceno).

Existen varios procedimientos sintéticos para realizar la ciclótetramerización de ftalonitrilo (figura 9).

La síntesis de ftalocianinas ácidas se lleva a cabo mediante la reacción de ftalonitrilo con litio metálico en pentanol, se disuelve el litio en pentanol formando el pentanolato (figura 10), después se agrega ftalonitrilo y se mantiene el sistema reflejando a unos $140^\circ C$, (figura 11) después de unos pocos minutos se observa la formación de un sólido con reflejo púrpura (ftalocianina de litio), la cual es hidrolizada en medio acuoso acidificado formando la ftalocianina ácida.

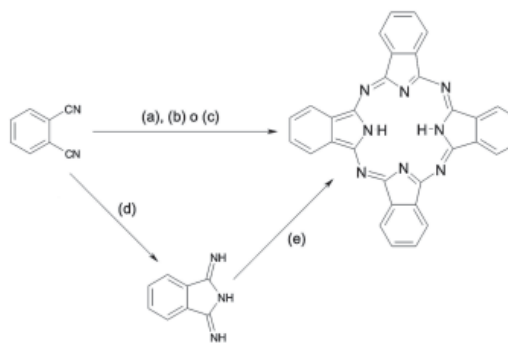


Fig. 9. Ciclótetramerización.

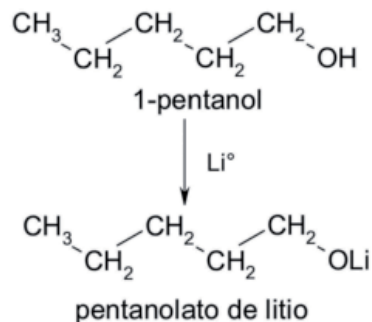


Fig. 10. Disolución de Li en pentanol.

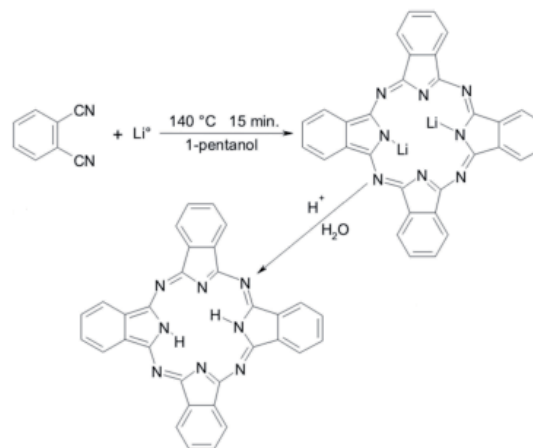


Fig. 11. Síntesis de ftalocianina.

Otro ejemplo sobre la preparación de ftalocianinas ácidas se lleva a cabo mediante la reacción de ftalonitrilo empleando como agente reductor hidroquinona (figura 12), la reacción no requiere de disolventes ni metales o sales de los mismos, la mezcla de ftalonitrilo e hidroquinona es calentada hasta 200°C formando un fundido de donde se obtiene la ftalocianina ácida. No se requiere de hidrólisis dado que no hay presencia de metales.

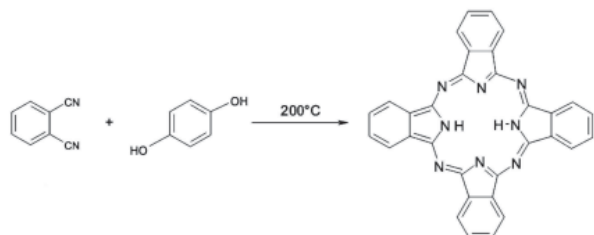


Fig. 12. Síntesis de ftalocianina ácida utilizando hidroquinona.

La reacción de ftalonitrilo con un compuesto no-nucleofílico como 1,8-diazobicyclo[4.3.0]non-5-ene ó DBN calentado hasta fusión o en una disolución en pentanol produce H₂Pc (figura 13).

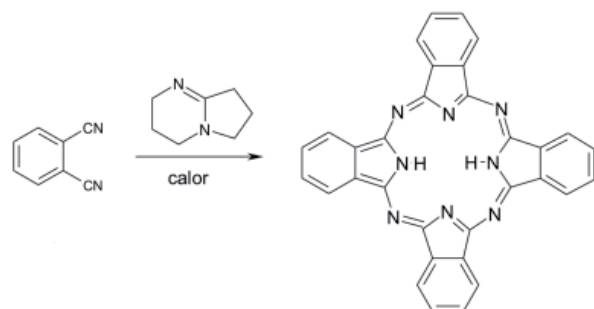


Fig. 13. Síntesis de ftalocianina ácida mediante DBN.

La reacción de ftalonitrilo con amoníaco genera el intermediario 1,3-diiminoisoindolino, sometido a reflujo con alcoholes de alto punto de ebullición, produce H₂Pc.

SÍNTESIS DE FTALOCIANINAS METÁLICAS

La síntesis¹⁴ de ftalocianinas metálicas se puede realizar mediante transmetalación de ftalocianinas ácidas, sin embargo, debido a la elevada insolubilidad en disolventes orgánicos se requiere del uso de disolventes aromáticos de alto punto de ebullición para garantizar la metalación completa del

macrociclo. Para la transmetalación de ftalocianina ácida (H₂Pc) se recomienda que la ftalocianina ácida sea lo más pura posible para evitar contaminación en la preparación de la ftalocianina metálica, se mezcla la sal del metal con la ftalocianina en una mezcla refluente de quinolina y 1-cloronaftaleno (1:10) dentro de un recipiente de cuarzo (para control de posibles impurezas) (figura 14).

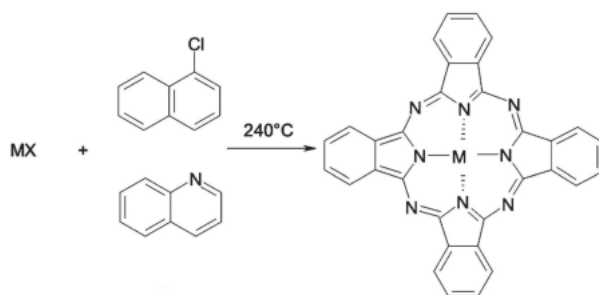


Fig. 14. Obtención de ftalocianina ácida con quinolina y 1-cloronaftaleno.

También es posible realizar la síntesis empleando precursores, por ejemplo se mezclan urea, anhídrido ftálico y un catalizador (MoO₃, Na₂MoO₄, (NH₄)₂MoO₄)¹⁵ en disolventes de alto punto de ebullición, como nitrobenzono, mezcla de isómeros de triclorobenceno, etilenglicol, etc. en un rango de temperaturas que oscile entre los 150-250°C (figura 15).

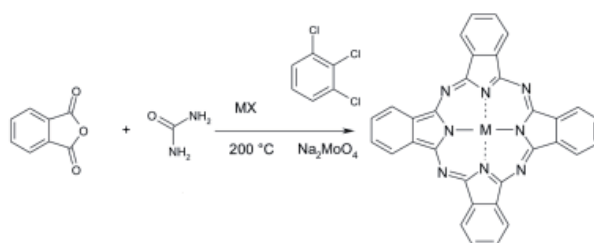


Fig. 15. Síntesis de ftalocianina metálica mediante anhídrido ftálico.

PROPIEDADES FÍSICAS DE Pc¹⁶

El peso molecular de la ftalocianina ácida (C₃₂H₁₈N₈) es de 514.55, las densidades de las ftalocianinas se ven influenciadas fuertemente por su composición química (tabla I). Gran parte de las ftalocianinas no funden, pero subliman arriba de 200°C, lo que puede ser aprovechado para su purificación. Una excepción es la ftalocianina de silicio [Si(OC₁₈H₃₇)₂Pc] la cual funde a 152°C. Las

Tabla I. Densidades de diferentes tipos de ftalocianinas.

Ftalocianina	Densidad (g/cm ³)
β -H ₂ Pc	1.43 g/cm ³
β -CuPc	1.61 g/cm ³
Policloro CuPc	2.14 g/cm ³
β -CoPc	1.50 g/cm ³
β -NiPc	1.59 g/cm ³

ftalocianinas no-sustituidas en general poseen muy poca solubilidad¹⁻³ en disolventes como alcoholes, éteres o cetonas. Solamente en disolventes con alto punto de ebullición, tales como quinolina, triclorobenceno y benzofenona, es posible su recristalización a elevadas temperaturas. Sin embargo, las solubilidades presentan un máximo de varios miligramos por litro, por ejemplo, un litro de benceno disuelve 0.15 mg de α - o γ -CuPc y 0.046 mg de β -CuPc a 40°C. Las solubilidades de otras ftalocianinas dependen en gran medida del átomo metálico central.

Las ftalocianinas y sus derivados no-sustituidos pueden disolverse en medios altamente ácidos, como: ácido sulfúrico concentrado, ácido cloro sulfúrico o ácido fluorhídrico anhidro; presumiblemente debido a la protonación de los átomos de nitrógeno puente, en presencia de bases fuertes la deprotonación reversible de los grupos centrales imino se lleva a cabo y la ftalocianina precipita.

Por ejemplo, la solubilidad en ácido sulfúrico depende de la temperatura y la concentración, en particular la remoción de cobre (de CuPc) de la ftalocianina sólida en ácido sulfúrico en un rango de concentración entre 25–65% de H₂SO₄ a 25–70°C varía desde 0.6 a 9.2x10⁻⁶ mol/L en un tiempo de 5 a 100 h respectivamente. La estabilidad de las ftalocianinas metálicas se incrementa en el orden ZnPc < CuPc < CoPc < NiPc < CuPcCl₁₅.

El color de las disoluciones que contienen ftalocianinas en ácido sulfúrico depende del grado de protonación, por ejemplo, las disoluciones de H₂Pc son color amarillo parduzco, las de CuPc amarillo verdoso a verde aceituna; las ftalocianinas se pueden

precipitar de las disoluciones ácidas mediante dilución con agua. Así mismo, la ftalocianina de cobre puede solubilizarse en disolventes inorgánicos como amoniaco líquido en aproximadamente 20 mg por cada 100 mL a -33.5°C.

La solubilidad de las ftalocianinas pueden mejorarse en algunos casos mediante una oxidación reversible, para lo cual se emplean peróxidos o hipocloritos orgánicos. Las ftalocianinas ácidas y sus derivados exhiben elevada estabilidad térmica, por ejemplo la ftalocianina de cobre puede sublimarse sin descomposición a 500–580°C a presión normal y atmósfera inerte. Al vacío, la estabilidad se ve incrementada por encima de los 900°C, bajo las mismas condiciones la ftalocianina de cobre policlorada es estable térmicamente por encima de los 600°C. La ftalocianina de cobre (CuPc) se descompone notoriamente a 405–420°C en presencia de aire, en cambio en atmósfera pura de nitrógeno simultáneamente ocurren la sublimación y descomposición a unos 460–630°C. En general todas las ftalocianinas son más estables en atmósfera de nitrógeno que en oxígeno.

Varias metaloftalocianinas poliimidadas exhiben buenas estabilidades térmicas y termooxidativas a temperaturas superiores a los 500°C en atmósfera de N₂ u O₂, y por consiguiente son de gran interés para la preparación de películas termoestables y recubrimientos.

COLOR^{1-3,16}

Las ftalocianinas absorben fuertemente en el rango de espectro entre 600 y 700 nm, por consiguiente hay colores que van del azul al azul-verde. El color de los pigmentos sólidos está influenciado por las modificaciones del cristal. En la serie H₂Pc, NiPc, CuPc, CoPc con la misma modificación del cristal, el color cambia desde azul verdoso intenso a azul rojizo intenso. La única metaloftalocianina con un color brillante que satisface el tono azul verdoso indispensable para impresión es CuPc. La intensidad del color decrece con el tamaño de partícula del cristal, material floculado y aglomerado.

La estructura cristalina y el polimorfismo^{16,17} de las ftalocianinas se examinan en diferentes publicaciones, las ftalocianinas fueron de los primeros sólidos orgánicos cuya estructura fue determinada

mediante análisis por rayos X de monocristal. Las diversas modificaciones de H_2Pc , $CuPc$ y otros derivados difieren en color y propiedades físicas, por ejemplo, se conocen 5 modificaciones polimórficas de $CuPc$, las cuales se denominan como α , β , γ , δ , y ϵ , se han descrito dos modificaciones más en la literatura, de acuerdo a sus solubilidades en benceno (buenas solubilidades implican inestabilidad) la serie de estabildades termodinámicas para las 5 polimorfos de la $CuPc$ en secuencia de incremento es $\alpha = \gamma < \delta < \epsilon < \beta$.

Obtener la ftalocianina con los mejores propiedades de color es de gran importancia en la industria de los pigmentos, la forma α – es la deseada, pero no es la más estable termodinámicamente (la β – lo es), de tal manera que es necesario modificar la estructura de la ftalocianina para llegar a la forma α – ; algunos de los procedimientos para llevar a cabo esta transición consisten en disolver el polimorfo β – $CuPc$ en ácido sulfúrico concentrado o tratándolo con una disolución de ácido sulfúrico con una concentración entre el 40–90 %, después de la hidrólisis del sulfato verde-amarillo se genera la forma α – , otra técnica para convertir la modificación β – a la α – se lleva a cabo mediante una molienda en seco con la presencia de aditivos (como sales). Todas las modificaciones pueden ser transformadas a la forma más estable calentándolas en disolventes inertes con altos puntos de ebullición.

PROPIEDADES QUÍMICAS^{1, 18}

El comportamiento de las ftalocianinas, referente tanto a la oxidación y reducción química y electroquímica, es de gran importancia para la determinación mediante voltametría cíclica o fotopolarografía de los potenciales redox, con la finalidad de emplear las ftalocianinas en aplicaciones de fotoreducción. Comparadas con las porfirinas, las ftalocianinas son fácilmente oxidadas o reducidas, la oxidación puede ser reversible o irreversible dependiendo de las condiciones. Las ftalocianinas son estables en aire hasta cerca de 100°C, la estabilidad depende del átomo metálico central.

En disolución acuosa los oxidantes fuertes destruyen completamente el sistema de anillo de la ftalocianina, los agentes oxidantes empleados para la oxidación son sulfato cérico en ácido sulfúrico,

vanadato de sodio, ácido nítrico o dicromato de potasio en ácido sulfúrico. El ozono oxida solo ligeramente su estructura, se conocen aductos de $Fe^{II}Pc$, $Cr^{IV}Pc$, $Mn^{II}Pc$, and $Co^{II}Pc$ con NO_x .

La oxidación del macrociclo, en disoluciones no-acuosas, puede presentarse en el anillo o en el átomo metálico central.

La oxidación del anillo genera derivados tetracicloindoleninos (figura 16).

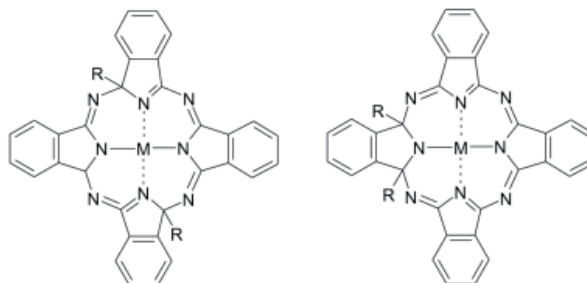


Fig. 16. Derivados de la oxidación de una ftalocianina.

La oxidación puede ocurrir en el átomo metálico central. Los metales de transición que exhiben varios estados de oxidación son los más propensos a sufrir este tipo de reacción. Usualmente forman complejos hexacordinados una vez oxidados (figura 17).

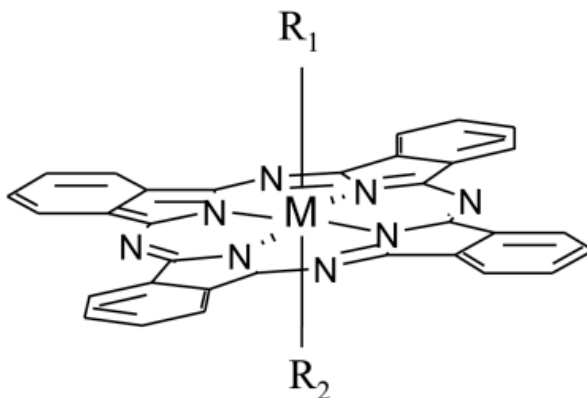


Fig. 17. Complejos hexacordinados de ftalocianina de manganeso.

El manganeso es uno de los metales de transición que presenta este comportamiento, la ftalocianina de manganeso es la única que exhibe 5 estados de oxidación diferentes 0 a +4. Por ejemplo, la síntesis de la ftalocianina de manganeso empleando como material precursor de ftalonitrilo produce $Mn^{II}Pc$, la oxidación de este compuesto en disolventes

no-acuosos, tales como alcohol o cloroformo o en la presencia de trazas de ácido, genera $Mn^{III}Pc$, el cual en piridina, dimetil sulfóxido, dimetilamina o alcoholes alcalinos se transforma en $Mn^{IV}Pc$. Otro ejemplo se presenta en la oxidación del complejo Co^IPc a $RCo^{III}Pc$ mediante la reacción con haluros de alquilo.

Tanto la reducción del sistema de anillo o el átomo metálico central son posibles. La forma totalmente reducida del sistema de anillo de la ftalocianina empleando 3,4,5,6-tetrahidrotalonitrilo como material precursor produce hexadecahidroftalocianina (figura 18).

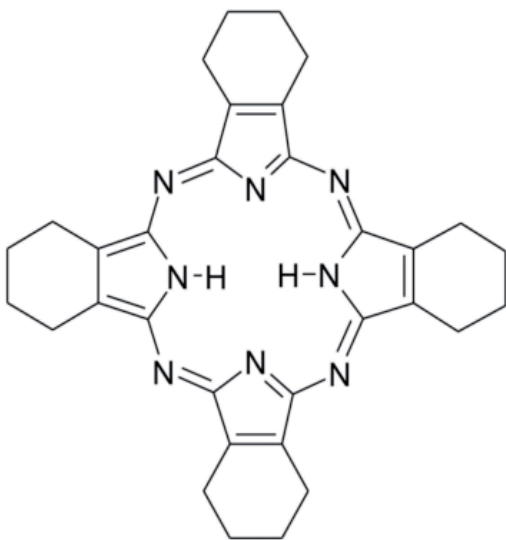


Fig. 18. Hexadecahidroftalocianina.

En reacciones que involucran reducciones reversibles, los electrones son removidos del sistema de anillo interno o del átomo metálico central. En disoluciones alcalinas de ditionito de sodio, por ejemplo las conversiones a compuestos “leuco” son posibles, los productos de reducción son pobres en color, verdoso para $CoPc$ y amarillo parduzco para $FePc$.

COMENTARIO FINAL

Hasta ahora las ftalocianinas sustituidas no pierden en la competencia con sus análogos sustituidos gracias a las técnicas sintéticas bien desarrolladas a partir de precursores de bajo costo. Tal desarrollo durante casi un siglo hace que la PcH_2 y PcM sean económicos a comparación con

cualquiera Pc sustituida. Su uso principal como pigmentos demanda toneladas de los Pc 's.

BIBLIOGRAFÍA

1. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. VCH, Weinheim, Phthalocyanines: Properties and Applications, vol. 1±4 (1989), (1993), (1996).
2. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R, The Porphyrin Handbook, Eds.; Academic Press: New York, (2003).
3. Comprehensive Coordination Chemistry II. Eds. McCleverty J., Meyer T.J. Elsevier Science: Amsterdam. V.1 (2003).
4. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry, J. Wiley & Sons, Chichester, 2000.
5. Steed J.W., Turner D.R. and Wallace K.L. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. J. Wiley & Sons, Chichester, (2007).
6. Kambayashi, T.; Ohta, H.; Hoshi, H.; Hirano, M.; Hosono, H.; Takezoe, H.; Ishikawa, K., Epitaxial Growth of a Copper-phthalocyanine on a Transparent Conductive Substrate with an Atomically Flat Surface. *Crystal Growth & Design*, 5(1), 143-146 (2005).
7. Katz, H.E.; Bao, Z.; Gilat, S.L., Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors. *Acc. Chem. Res.*, 34(5), 359-369 (2001).
8. Hanack, M.; Heckmann, H.; Polley, R. in *Methods of Organic Chemistry*, ed. E. Schaumann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 717 (1998).
9. Pushkarev, V.E.; Shulishov, E.V.; Tomilov, Yu.V.; Tomilova, L.G. The development of highly selective approaches to sandwich-type heteroleptic double- and triple-decker lutetium(III) and europium(III) phthalocyanine complexes. *Tetrahedron Letters*, 48(30), 5269-5273 (2007).
10. Jiang, J.; Bao, M.; Rintoul, L.; Arnold, D.P. Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. *Coord. Chem. Rev.* 250(3-4), 424-448 (2006).

11. Bo, S.; Tang, D.; Liu, X.; Zhen, Z. Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes. *Dyes and Pigments*, 76(1), 35-40 (2008).
12. Lu, F.; Yang, Q.; Cui, J.; Yan, X. Infra-red and Raman spectroscopic study of tetra-substituted bis(phthalocyaninato) rare earth complexes peripherally substituted with tert-butyl derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(1), 221-228 (2006).
13. Bao, M.; Wang, R.; Rintoul, L.; Liu, Q.; Arnold, D.P. Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 13. The Raman characteristics of phthalocyanine in unsubstituted and peripherally octa(octyloxy)-substituted homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes. *Polyhedron*, 25(5), 1195-1203 (2006).
14. *Synthetic Coordination & Organometallic Chemistry* (Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Eds.). Marcel Dekker: New York, pp.375-403 (2003).
15. Bornengo, G.; Agnes, G.; Menconi, A.; Bottaccio, G.; Bozzolasco, Z.; Domenis, D. Catalytic process for the manufacture of copper phthalocyanine. *Can. Pat. Appl. CA 2031707 AA 910607*, (1991).
16. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Wiley-VCH, Electronic Release (1999); John Wiley & Sons, Inc. (2007).
17. Lozzi, L.; Santucci, S.; La Rosa, S.; Delley, B.; Picozzi, S. Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine. *J. Chem. Phys.* 121(4), 1883-1889 (2004).
18. *Phthalocyanine Compounds*. In: *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc. (2006).

<http://www.quimica-chemistry.com>

Química en México y Latinoamérica

INFORMACIÓN ACERCA DE:

- * *Redes y revistas sobre química.*
- * *Manuales, libros.*
- * *Instituciones educativas.*
- * *Becas nacionales e internacionales.*
- * *Bases de datos técnicos.*
- * *Técnicas poco usuales, nanotecnología.*
- * *Etc.*

ÁREAS PRINCIPALES:

- * *Química inorgánica*
- * *Química de los compuestos de coordinación y organometálicos*
- * *Materiales nanotecnología*
- * *Radioquímica*