



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**SÍNTESIS Y ESTUDIOS FISICOQUÍMICOS DE ORGANOGELADORES  
ALCOXIBENZOATOS**

Que para obtener el Grado de  
**Maestra en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta  
**Ing. Diana Franco Clemente**  
**G02070568**  
**No. CVU: 1005243**

Director de Tesis  
**Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala**  
**No. CVU: 40426**

Co-director de Tesis  
**Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**

Cd. Madero, Tamaulipas

Enero 2022

Ciudad Madero, Tamaulipas, 16/enero/2023

Oficio No.: U.003/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

**C. DIANA FRANCO CLEMENTE**  
No. DE CONTROL G02070568  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y ESTUDIOS FÍSICOQUÍMICOS DE ORGANOGELADORES ALCOXIBENZOATOS"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTORA:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

*"Por mi patria y por mi bien"*



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo  
MACG 'NPDZ'



## *AGRADECIMIENTOS*

Agradezco a Dios por darme vida, salud y fuerza para seguir en los momentos más difíciles, gracias por todo lo que tengo y todo lo que me da.

Agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y a la División de Estudios de Posgrado e Investigación por su gentileza y permitirme ser parte de su alumnado. Al Tecnológico Nacional de México por otorgar la dispensa para llevar a cabo mi examen de grado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Al proyecto DGEST 2454.09-P por el financiamiento aprobado para la adquisición de material y reactivos.

Mi especial agradecimiento a la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala por todo el apoyo brindado, confianza, paciencia y a pesar del tiempo transcurrido, jamás me dejó sola.

A la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda y al Dr. José Luis Rivera Armenta, por el tiempo y dedicación en mi formación, por aceptar seguir siendo mis revisores de tesis y apoyarme en este proceso.

Al Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar, por su comprensión, responsabilidad y tiempo dedicado a la revisión y correcciones, contestar mis llamadas y mensajes, a pesar de estar con su proceso de jubilación.

A mi esposo Tito Vera Lara y a mis hijos Julieta Vera Franco y Tito Tadeo Vera Franco, por comprenderme y darme el espacio de tiempo para la culminación de la Tesis, ser mi inspiración diaria para superarme y por los que trabajo día con día.

A mis padres Reyna Clemente Valadez y Teodoro Franco Mar, que en su momento me instruyeron para ser lo que soy y guiaron mi vida por el buen camino, infinitas gracias.

A mis hermanos, Verónica, Hilario, Evangelina, Teodoro, Benjamín y Mariana, quienes me inspiran cada día con sus experiencias y a quienes amo con todo mi corazón.

A mis docentes que pusieron su granito de arena para mi formación profesional.

Al Instituto Tecnológico Superior de Tantoyuca, por brindarme la confianza para ser parte de su personal.

## Índice

INDICE DE FIGURAS	I
INDICE DE TABLAS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO	3
1.1 Definición de gel	4
1.2. Origen del gel	4
1.3. Clasificación de los geles	4
1.4. Aplicaciones	5
1.4.1 Tipos de compuestos utilizados para la recuperación de petróleo en medio acuoso	6
1.5 Organogeladores	7
1.6 Criterios para formar un organogel	8
1.7. Compuestos que pueden ser organogelantes.	9
1.8. Interacciones intermoleculares.	10
1.9 Antecedentes.	11
CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL	17
2.1 Materiales y equipo	18
2.2. Síntesis de oligómeros	19
2.3 Pureza de las moléculas	20
2.4 Pruebas de gelificación	20
2.5 Diagramas de fase	20
2.6 Resonancia Magnética Nuclear	21
2.6.1. El espectrómetro de RMN.	21
2.7. Espectroscopía UV-vis	22
2.7.1. Espectrofotómetro	22
2.8. Espectroscopía FTIR	23
2.9. Reología	24
2.9.1. Reómetro	25
2.10. Microscopía Electrónica de Transmisión	26
2.10.1. Introducción.	26
2.10.2. Principios Básicos	26
2.10.3. Operación.	26
2.11. Caracterización de los organogeles	27
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1. Síntesis de las diferentes moléculas.	29
3.1.1. Síntesis de oligómeros por el método de Williamson	29
3.1.2 Síntesis de las moléculas 6C2, 6C8, 6C12, y 8C2	32
3.2. Pruebas de gelificación en solventes orgánicos	33

3.3. Pruebas de gelificación en combustibles	37
3.4 Pruebas de gelificación de las moléculas 6C2, 6C8, 6C12, y 8C2	40
3.5. Diagramas de fase	41
3.6 Espectroscopía Ultravioleta-Visible	48
3.7. Espectroscopía FTIR	50
3.8. Reología	53
3.9. Microscopía Electrónica de Transmisión.	56
3.10. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$	57
3.10.1. Caracterización de RMN por $^1\text{H}$	57
3.10.2. Caracterización de RMN por $^{13}\text{C}$	61
CONCLUSIONES	67
Referencias Bibliográficas	70

## Índice de figuras

Figura 1. Clasificación de geles.	5
Figura 2. Estructura química de varios tipos de organogeladores	7
Figura 3. Proceso de preparación de un organogel	8
Figura 4. Diversidad estructural de los agentes gelificantes	9
Figura 5. Estructura química de la dibenzoilcisteína	11
Figura 6. Molécula Bis (Hexil Carbamoil Pentoxi) Benzoato de Decilo (BHPB-10)	12
Figura 7. Moléculas bencilo 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetilo-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosido y 1-Naphthyl 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetil-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopiranosido	12
Figura 8. Estructuras químicas de los geladores basados en monopéptidos	13
Figura 9. Estructura de metil 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato y 3,4, 5-tris (dodeciloxi) benzohidracida	14
Figura 10. Estructura de N-(tert-butoxicarbonilo)pentafluoro-L-fenilalanina-O-bencil Ltirosina	14
Figura 11. Síntesis de 1- (fenoxi) - $\beta$ -D-arabinopiranosido (2a), 1- (2-metoxifenoxi) $\beta$ -D-arabinopiranosido(2b) y 1- (3-metoxifenoxi) - $\beta$ -darabinopiranosido (2c).	15
Figura 12. Estructura de péptidos sintetizados.	16
Figura. 13. Variacion de R, en síntesis de xerogel.	16
Figura 14. Moléculas sintetizadas.	19
Figura 15. Procedimiento de síntesis.	29
Figura 16. Filtración del producto	30
Figura 17. Esquema de reacción de esterificación de 10C8.	32
Figura 18. Etapa de purificación de moléculas: a) Filtración a baja temperatura, b) Separación de fases en medio acuoso, c) Formación de ceras.	33
Figura 19. Pruebas en combustibles.	34
Figura 20. Agitación de las pruebas de gelificación.	34
Figura 21. Apariencia de los geles en acetonitrilo, dietilentriamina y propilencarbonato.	36
Figura 22. Diagramas de fase en propilencarbonato de las moléculas 2C8-10C8.	42
Figura 23. Diagramas de fase en propilencarbonato de las moléculas 3C14, 4C14 y 8C14.	43
Figura 24. Diagramas de fase en dietilentriamina de las moléculas 3C14 y 4C14.	44
Figura 25. Espectros UV-vis de 2C14 en - ciclohexano, - hexano, - metanol, - etanol, - acetonitrilo.	49
Figura 26. Espectro FTIR del gel 3C14 en diatilentriamina.	51
Figura 27. Espectro FTIR del gel 4C14 en diatilentriamina.	51
Figura 28. Espectro FTIR del gel 3C14 en Propilencarbonato.	52
Figura 29. Espectro FTIR del gel 4C14 en Propilencarbonato.	52
Figura 30. Reograma mostrando el módulo elástico $G'$ y el módulo de pérdida $G''$ contra la frecuencia. De los compuestos 4C14 y 3C14 en Propilencarbonato	54

Figura 31. Reograma mostrando el módulo elástico $G'$ y el módulo de pérdida $G''$ contra la frecuencia. De los compuestos 4C14 y 3C14 en Dietilentriamina.	55
Figura 32. Reograma mostrando la viscosidad compleja contra la frecuencia compuestos 4C14 y 3C14 en Dietilentriamina y Propilencarbonato.	55
Figura 33. Muestra del gel 4C14 utilizando la técnica de MET.	56
Figura 34. Espectro $^1\text{H}$ de la molécula 2C14.	57
Figura 35. Espectro $^1\text{H}$ de la molécula 6C2.	58
Figura 36. Espectro $^1\text{H}$ de la molécula 6C8.	59
Figura 37. Espectro $^1\text{H}$ de la molécula 6C12.	60
Figura 38. Espectro $^1\text{H}$ de la molécula 8C2.	61
Figura 39. Espectro de $^{13}\text{C}$ de la molécula 2C14.	62
Figura 40. Espectro de $^{13}\text{C}$ de la molécula 6C2.	63
Figura 41. Espectro de $^{13}\text{C}$ de la molécula 6C8.	64
Figura 42. Espectro de $^{13}\text{C}$ de la molécula 6C12.	64
Figura 43. Espectro de $^{13}\text{C}$ de la molécula 8C2.	65
Figura 44. Caracterización de cada una de las señales de la molécula.	66

## Índice de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados en la parte experimental y sus especificaciones.	18
Tabla 2. Características de las moléculas sintetizadas.	32
Tabla 3. Rendimientos de las moléculas sintetizadas.	33
Tabla 4. Pruebas de gelificación en solventes organicos	35
Tabla 5. Resultados de pruebas monofasicos en solventes organicos	35
Tabla 6. Pruebas de gelificación 3C8	37
Tabla 7. Pruebas de gelificación 3C12	38
Tabla 8. Pruebas de gelificación 3C14	38
Tabla 9. Pruebas de gelificación 4C12	39
Tabla 10. Pruebas de gelificación 4C14	39
Tabla. 11. Resultados de la molécula 6C2, 6C8, 6C12 y 8C2	40
Tabla 12. Temperaturas de transición (Tgs) de 2C8 y 10C8 en Propilencarbonato.	42
Tabla 13. Temperaturas de transición (Tgs) de 8C14, 4C14 y 10C8 en Propilencarbonato.	43
Tabla 14. Temperaturas de transición (Tgs) de 3C14 y 4C14 en Dietilentriamina.	44
Tabla 15. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 2C8 en Propilencarbonato.	45
Tabla 16. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 10C8 en Propilencarbonato.	46
Tabla 17. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 8C14 en Propilencarbonato.	46
Tabla 18. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 4C14 en Propilencarbonato.	46
Tabla 19. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 3C14 en Propilencarbonato.	47
Tabla 20. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 2C14 en Dietilentriamina.	47
Tabla 21. Cálculos de entalpia (Ecuación de vant'Hoff) 4C14 en Dietilentriamina.	48
Tabla 22. Desplazamientos UV-vis.	49
Tabla 23. Señales obtenidas en los espectros FTIR	53

## RESUMEN

Los sólidos poliméricos son especialmente aptos para formar geles debido a su estructura química conteniendo largas cadenas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional.

Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular que son agentes gelificantes poseen una naturaleza química diversa, entre ellos pueden citarse derivados de ácidos grasos, compuestos antraquinoides, compuestos esteroidales, ureas, entre otros.

En este trabajo se realizó la síntesis de organogeladores variando la cadena alquílica del grupo éster, sintetizando las siguientes moléculas 2C14, 3C14, 4C14, 8C14, 2C8, 3C8, 4C8, 10C8, 6C2, 6C8, 6C12 y 8C2, obteniendo organogeladores en solventes orgánicos y combustibles. Se establecieron los diagramas de fase y los geles obtenidos fueron caracterizados mediante estudios por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier y Espectroscopía Ultravioleta-Visible, se realizó un estudio reológico y morfológico de los geles 3C14 en dietilentriamina y/o propilencarbonato.

Se demostró que una serie de derivados alcoxibenzoatos sustituidos actúan como gelificadores efectivos para una gama de líquidos orgánicos y combustibles. Estos compuestos de fácil acceso forman geles termoreversibles que no implican enlaces H y abren nuevas perspectivas para aplicaciones tales como remediación ambiental al secuestrar combustibles en medio acuoso empleándolos a concentraciones  $\leq 5\%$  en peso resultando un método de síntesis de una sola etapa con rendimientos satisfactorios.

Las interacciones involucradas en el proceso de autoensamblamiento son los enlaces  $\pi$ - $\pi$ , dipolo-dipolo, van der Waals y London, los cuales se determinaron mediante la construcción de los diagramas de fase ( $AH_{gel}$ ).

Se concluye que a menor longitud de la cadena alquílica éster y mayor longitud de la cadena alquílica éter, se forman geles más potentes en un mayor número de solventes. En el caso de la molécula 2C14 pudo gelificar hasta cinco ciclos.

## ABSTRACT

Polymeric solids are particularly suitable for forming gels due to their chemical structure containing long chains. The flexibility of these chains makes it possible for them to deform to allow solvent molecules to enter into their three-dimensional structure.

Low molecular weight organic compounds that are gelling agents have a diverse chemical nature, including fatty acid derivatives, anthraquinoid compounds, steroid compounds, ureas, among others.

In this work, the synthesis of organogeladores was carried out by varying the alkyl chain of the ester group, synthesizing the following molecules 2C14, 3C14, 4C14, 8C14, 2C8, 3C8, 4C8, 10C8, 6C2, 6C8, 6C12 and 8C2, obtaining organogeladores in organic solvents and fuels. The phase diagrams were established and the gels obtained were characterized by studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Ultraviolet-Visible Spectroscopy a rheological and morphological study of 3C14 gels in diethylentriamine and/or propylene carbonate was performed.

A number of substituted alkoxybenzoate derivatives were shown to act as effective gelling agents for a range of organic liquids and fuels. These easily accessible compounds form thermoreversible gels that do not involve H bonds and open new perspectives for applications such as environmental remediation by sequestering fuels in aqueous medium using them at concentrations  $\leq 5\%$  by weight resulting in a single-stage synthesis method with satisfactory yields.

The interactions involved in the self-assembly process are the  $\pi$ - $\pi$ , dipole-dipole, van der Waals and London bonds, which were determined by constructing the phase diagrams (AHgel). It is concluded that the shorter the length of the alkyl ester chain and the longer the ether alkyl chain, more potent gels are formed in a greater number of solvents. In the case of the molecule 2C14 it could gel up to five cycles.

## INTRODUCCIÓN

Los organogeladores pertenecen a una clase de moléculas pequeñas que exhiben la habilidad de gelificar solventes a muy bajas concentraciones ( $\leq 5\%$  en masa). Estas moléculas pueden ensamblarse en redes fibrilares las cuales producen un enmarañamiento que atrapa el solvente provocando un incremento de la viscosidad que da lugar a la formación de geles autosoportados. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de moléculas de tipo alcoxibenzoato investigando su ensamblamiento molecular en diferentes solventes con respecto a su estructura química. Los organogeles obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-vis) para determinar la naturaleza de las interacciones moleculares, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) para observar las estructuras formadas al interior del gel. Además, se establecieron los diagramas de fases de los sistemas estudiados y se caracterizó su comportamiento viscoelástico mediante reología.

La mayoría de los organogeladores existentes han sido descubiertos por casualidad y no hay ninguna regla que permita predecir el poder gelificante de una molécula en base a un factor estructural común. Muy a menudo, el llevar a cabo modificaciones muy ligeras en el seno de una misma familia de organogeladores puede tener como consecuencia la desaparición de las propiedades gelificantes.

Por consiguiente, el entendimiento para predecir si una molécula presenta la habilidad de gelificar sigue siendo una tarea difícil y requiere una evaluación precisa de las diferencias estructurales, térmicas y mecánicas de los organogeles en varios líquidos junto con un análisis de la estructura molecular de las fibras y zonas de unión.

Una manera de profundizar acerca de esta relación es llevando a cabo un estudio de tipo estructura química-propiedades de gelificación con el fin de identificar los criterios moleculares requeridos para la formación de los organogeles debido a que una ligera modificación en la estructura puede suprimir la formación del gel.

En el capítulo I, se dan conocer criterios y conceptos para la síntesis de las moléculas, la clasificación de los geles y el tipo de interacciones que intervienen en el proceso de autoensamblamiento así como los

objetivos establecidos, se describen trabajos previos para comparar los resultados obtenidos y marcar un punto de referencia.

En el capítulo II se describe la parte experimental dando a conocer los reactivos a utilizar, el método de síntesis y la descripción de las técnicas de caracterización.

En el capítulo III se muestran y discuten los resultados derivados de la síntesis de las moléculas, los geles formados, las pruebas físicas y químicas para visualizar las interacciones que gobiernan la obtención de los geles en solventes orgánicos estudiados en sistemas monofásicos y bifásicos.

En el capítulo IV se dan las conclusiones de acuerdo a los trabajos previos utilizados para consulta.

# **CAPÍTULO I**

## **MARCO TEÓRICO**

## 1.1 Definición de gel

Un gel es un sistema coloidal donde la fase continua es sólida y la dispersa es líquida. Los geles presentan una densidad similar a los líquidos, sin embargo, su estructura se asemeja más a la de un sólido. El ejemplo más común es la gelatina comestible.

Ciertos geles presentan la capacidad de pasar de un estado coloidal a otro, es decir, permanecen fluidos cuando son agitados y se solidifican cuando permanecen inmóviles. Esta característica se denomina tixotropía. El proceso por el cual se forma un gel se denomina gelación.

## 1.2. Origen del gel

Los geles se han conocido durante siglos por sus aplicaciones en campos tan diversos como la alimentación, medicina, ciencia de materiales, los cosméticos, la farmacología. Los geles se pueden clasificar en diferentes formas en base a su origen, el tipo de entrecruzamiento y el medio, tal como se muestra en la figura 1.<sup>1</sup>

## 1.3. Clasificación de los geles

En reología los geles son considerados como sólidos o líquidos viscoelásticos. Un gel se forma cuando el disolvente está atrapado dentro de una red en tres dimensiones en condiciones adecuadas.

Dependiendo de su origen, los geles se clasifican en geles naturales y artificiales o sintéticos. Los geles derivados de compuestos sintéticos se subdividen en macromoleculares y moléculas basadas en su constitución. Un gel macromolecular puede ser formado por entrecruzamiento químico o interacciones físicas. Cuando los geles son formados por fuertes bandas químicas, éstos no pueden redisolverse y son térmicamente irreversibles, mientras que los geles formados por interacciones débiles son reversibles. Dependiendo de los solventes los geles pueden clasificarse en organogel o hidrogel. El gel formado con los disolventes orgánicos se llama organogel, mientras que el gel formado con el agua se llama hidrogel, reemplazando el líquido con gas es posible crear aerogeles, materiales con propiedades excepcionales como densidades muy bajas, elevada porosidad y excelente aislamiento térmico. Dependiendo del proceso de secado, los geles se pueden subdividir en aerogel, criogel y xerogel.

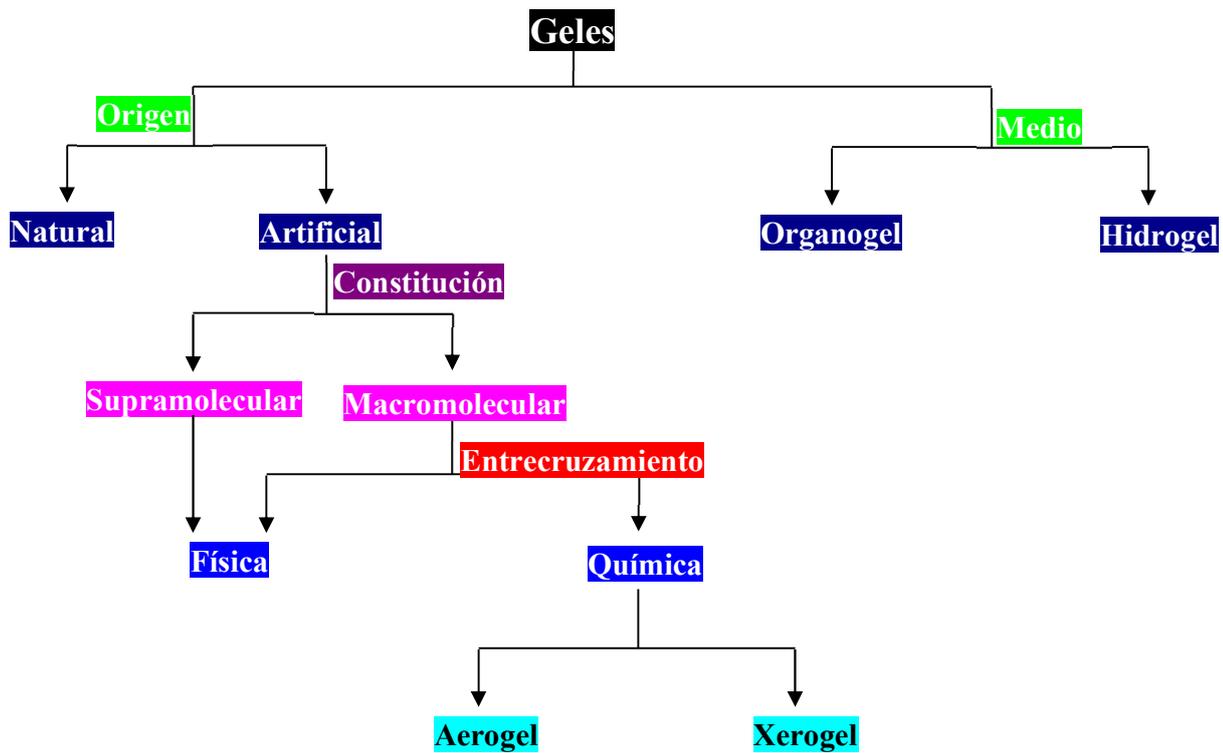


Figura 1. Clasificación de los geles<sup>1</sup>

## 1.4. Aplicaciones

Muchas sustancias pueden formar geles cuando se añade un agente gelificante. Esto suele ser utilizado en la manufactura de diversos productos, desde comida a pinturas, pasando por adhesivos.

En los cables de fibra óptica se utiliza una gelatina derivada del petróleo para envolver una o varias fibras. Este gel sirve para lubricar y mantener las fibras en el interior del cable flexible, así como para evitar el contacto con agua si el cable se agrietara. También se utilizan como material para evitar ciertos procesos de reflexión que podrían interferir en la transmisión de señal a través de la fibra óptica.

Los geles también son importantes en la parte de la química relacionada con los procesos sol-gel y en la síntesis de materiales sólidos con nanoporos.

Su uso en medicina está muy difundido. Tras su aplicación desaparecen rápida y completamente, lo que les otorga un aspecto cosmético inmejorable. En dermatología se usan ampliamente sobre todo en zonas como el cuero cabelludo, o estrechas y de difícil acceso como el conducto auditivo externo o las fosas nasales, en donde la aplicación de productos más grasos haría muy difícil su posterior limpieza. Admiten la incorporación de numerosos principios activos bien a través de su fase acuosa, sea ésta un líquido orgánico o agua.

Una posible aplicación de los organogeladores sintetizados en este proyecto es justamente su empleo como materiales para la remediación de contingencias ambientales por derrames de hidrocarburos. Aprovechando las propiedades de gelificación selectiva de solventes orgánicos, los compuestos propuestos en este trabajo podrían formar geles en las zonas donde ocurran derrames de sustancias orgánicas derivadas del petróleo, facilitando la remoción del compuesto gelificado, para después proceder a su tratamiento para reutilizarse.

#### **1.4.1 Tipos de compuestos utilizados para la recuperación de petróleo en medio acuoso**

Entre los métodos químicos de recuperación de derrames de petróleo, se está adoptando ampliamente el uso de dispersantes.<sup>2</sup> Las moléculas dispersantes disminuyen la tensión interfacial aceite-agua y debido a esto la capa de aceite se descompone en pequeñas gotas de aceite. Las moléculas dispersantes estabilizan estas diminutas gotas impidiendo que se reúnan para formar una capa de aceite nuevamente y esto conduce a una lenta degradación natural.

El uso de solidificantes es otro método que tiene muchas ventajas sobre otros métodos.<sup>3</sup> Los materiales solidificantes forman manchas co-sólidas o gruesas con aceite, cuando se aplican sobre el área afectada, y estas manchas se pueden quitar o quemar fácilmente según la ubicación del derrame. Una subclase de solidificadores son los solidificadores reticulantes<sup>4</sup>, que forman enlaces cruzados en el aceite formando una red polimérica covalente en la que el aceite queda atrapado. Sin embargo, el principal inconveniente asociado con el uso de solidificantes es el requisito de una gran cantidad de este material.

Los organogeladores de bajo peso molecular (LMOG), que pueden congelar disolventes orgánicos, constituyen una clase importante de compuestos con usos potenciales en varios campos.

Una subclase de geladores son los organogeladores de fase selectiva, que pueden gelificar el aceite de forma selectiva a partir de una mezcla bifásica de aceite y agua. Como tales los organogeladores de fase

selectiva pueden contener la fase oleosa, se ha propuesto que sean útiles para la recuperación de derrames de petróleo marino.<sup>5</sup> Cuando las moléculas de gelificante se introducen en la mezcla de aceite y agua, se autoensamblan en la capa de aceite formando geles de aceite espesos que se caracterizan por el aumento de la viscosidad, que pueden recolectarse del cuerpo de agua.

## 1.5 Organogeladores

Se pueden mencionar varias diferencias entre los geles y los geles moleculares; pero la diferencia básica entre ellos es que los geles moleculares poseen las características fundamentales de las estructuras supramoleculares.<sup>6-8</sup> De manera que un gel molecular se puede definir como aquel gel formado por moléculas orgánicas de bajo peso molecular que se autoensamblan en un disolvente orgánico o en agua para dar un polímero supramolecular y en consecuencia dar una respuesta a un estímulo químico o físico.

Existe una gran variedad estructural de organogeladores (figura 2) los cuales se ensamblan a través de enlaces no covalentes mostrando diversas morfologías en el estado gel (fibras, varillas, hélices, tubos, listones, etc.).<sup>9</sup>

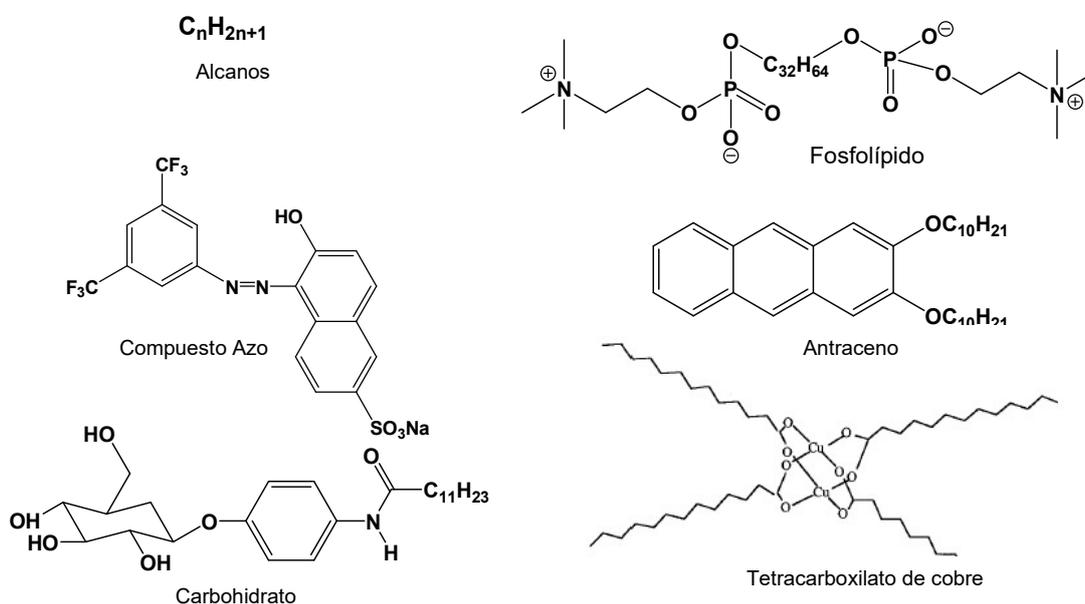


Figura 2. Estructura química de varios tipos de organogeladores

La mayoría de los organogeladores existentes han sido descubiertos por casualidad y no hay ninguna regla que permita predecir el poder gelificante de una molécula en base a un factor estructural común. Muy a menudo, el llevar a cabo modificaciones muy ligeras en el seno de una misma familia de organogeladores puede tener como consecuencia la desaparición de las propiedades gelificantes.

## 1.6 Criterios para formar un organogel

Un organogel es preparado normalmente por calentamiento de un organogelador<sup>10</sup> en un líquido orgánico hasta disolverlo. El enfriamiento de la solución por debajo de la temperatura de transición del gelador permite formar el gel que se caracteriza por el incremento en la viscosidad (figura 3).

Las moléculas gelificantes son generalmente moléculas anfífilicas que tienen funcionalidades polares y no polares en ellas, aunque hay algunas excepciones. A nivel molecular, la formación de gel es impulsada por varias fuerzas atractivas como puentes de hidrógeno, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , interacciones de van der Waals, fuerzas de London. La mayoría de los gelificadores se autoensamblan mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares. Cuando se disuelven en disolventes no polares, los gelificantes que tienen grupos de enlaces de hidrógeno, se autoensamblan mediante enlaces de hidrógeno para formar fibrillas, las moléculas gelificantes que contienen  $\pi$  ricas en electrones, los anillos aromáticos pueden autoensamblarse mediante apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Estas fibrillas crecen lateralmente a través interacciones débiles no covalentes para formar fibras. Tales fibras enmarañadas en tres dimensiones atrapan el disolvente dentro de la red fibrilar para formar el gel.<sup>11</sup>

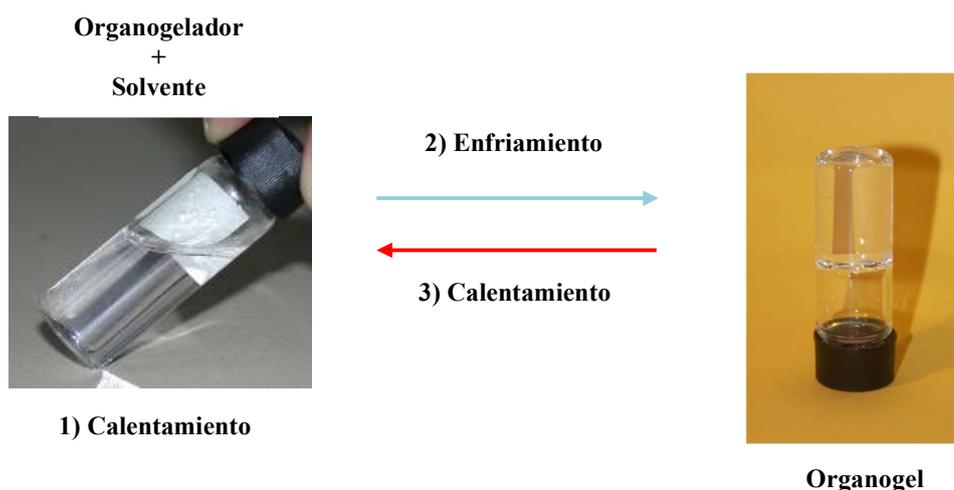


Figura 3. Proceso de preparación de un organogel

La definición de un gel dada por Flory en 1974 estipula que se tiene un gel si 1) la estructura es continua con dimensiones macroscópicas y constantes sobre la escala del tiempo de la medición y 2) posee las características de un sólido elástico en reología.<sup>12</sup>

Los organogeles presentan estos criterios ya que los geles obtenidos no fluyen cuando se invierte el tubo en el cual han sido preparados. Los geles están constituidos de una red permanente a temperatura ambiente en la escala del tiempo de medición. Sin embargo, la deformación de estos geles es termoreversible. A la escala microscópica, las moléculas de los organogeladores se autoensamblan en fibras de un espesor del orden de varios nanómetros (nm) y de una longitud del orden del micrón. Esta red de fibras es responsable de las propiedades mecánicas del gel.

### 1.7 Compuestos que pueden ser organogeladores

Los compuestos orgánicos de bajo peso molecular que son agentes gelificantes poseen una naturaleza química diversa.<sup>13</sup> Con base a la literatura y observando las estructuras de la figura 4 se puede concluir que los organogeladores deben poseer una parte polar y una cadena alifática larga y ser bastante flexibles.

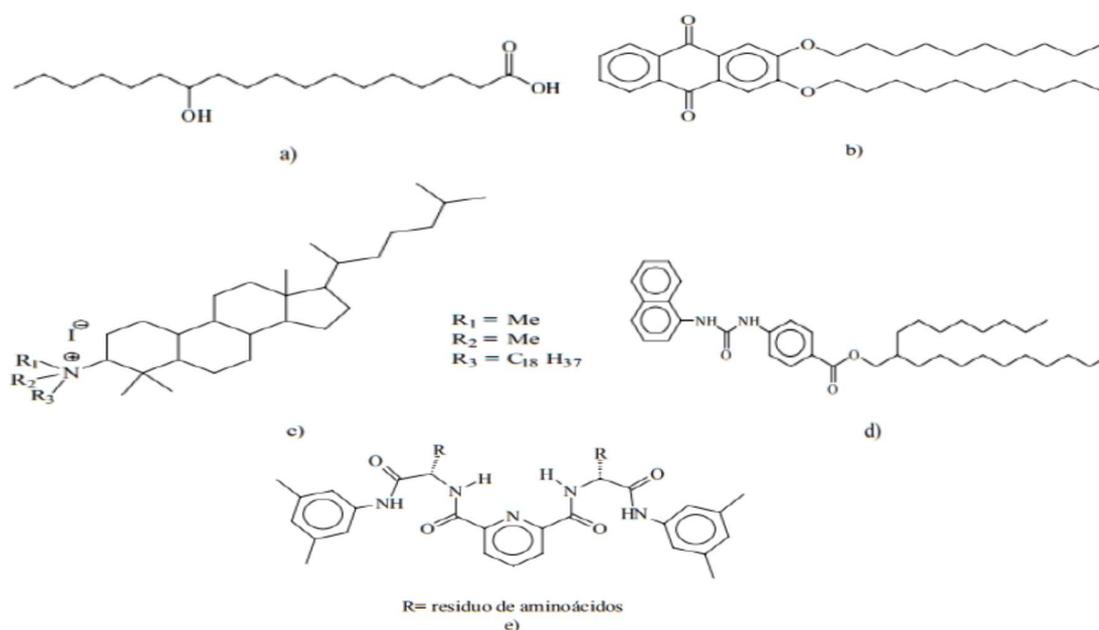


Figura 4. Diversidad estructural de los agentes gelificantes

La única característica constante en todas las moléculas gelificantes es que puedan formar enlaces supramoleculares y en todo caso permitir la formación de estructuras fibrilares o en forma de barras.<sup>14</sup>

## **1.8 Interacciones intermoleculares**

Para generar un material en fase gel es necesario seleccionar o construir un bloque molecular que se autoensamble a través de interacciones no covalentes.

El enlace por puente de hidrógeno es particularmente fuerte, en la cual un átomo de hidrógeno sirve como puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente, y el otro con fuerzas puramente electrostáticas. La fuerte carga positiva del escasamente protegido núcleo del hidrógeno es atraída por la carga negativa del átomo electronegativo de una segunda molécula. Esta atracción tiene una fuerza de unas 5 kcal/mol, por lo que es mucho más débil que un enlace covalente de entre 50–100 kcal/mol. Es sin embargo bastante más fuerte que otras fuerzas no covalentes.

Las fuerzas de van Der Waals, son las responsables de muchos fenómenos físicos y químicos como la adhesión, rozamiento, difusión, tensión superficial y la viscosidad. Es una fuerza intermolecular atractiva, pero poco intensa, que se ejerce a distancia entre moléculas. Son fuerzas de origen eléctrico que pueden tener lugar entre dipolos instantáneos o inducidos y entre dipolos permanentes, se caracteriza también porque carece de carácter dirigido y porque opera a distancias mucho mayores, pueden llegar a mantener ordenaciones cristalinas, pero los puntos de fusión de las sustancias covalentes son siempre bajos, ya que la agitación térmica domina.

## 1.9 Antecedentes

La primera de las moléculas descubiertas como organogelador es la dibenzoilcisteína (figura 5) la cual es citada por Brenzinger desde 1892 por su poder gelificante pero no fue estudiada como tal.<sup>15</sup>

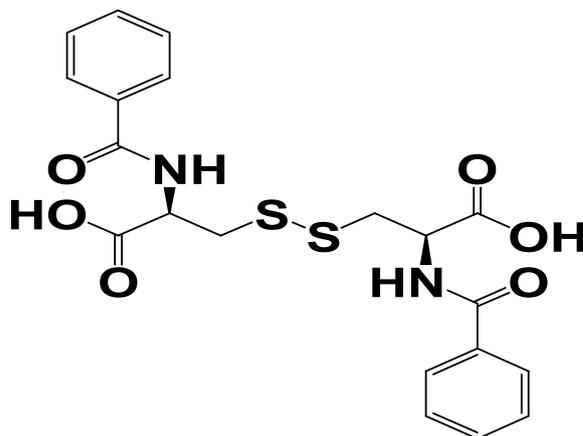


Figura 5. Estructura química de la dibenzoilcisteína

La primera publicación describiendo un protocolo experimental para formar los geles data de 1921 pero a falta de técnica adaptada para estudiarla, ninguna explicación puede ser dada en cuanto a su estructura. El primer trabajo completo sobre los organogeladores es realizado por Vold quien caracteriza los organogeladores de ciertos jabones como el 12-hidroxiestearato o laureato en base a estudios reológicos y muestra la presencia de fibras por microscopía electrónica.<sup>16</sup>

Díaz y col. (2005) sintetizaron la molécula BHPB-10 (figura 6) la cual gelifica en solventes orgánicos no polares como el ciclohexano y tolueno principalmente. Esta molécula simple forma nanotubos bien definidos cuyo diámetro interno es de  $24.2 \pm 0.3$  nm a partir de los experimentos llevados a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Dispersión de Neutrones a Pequeño Ángulo (SANS). Las interacciones entre las moléculas para la formación del gel fueron atribuidas a los enlaces hidrógeno entre los grupos amida, así como a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los grupos aromáticos, ambos de tipo intermolecular.<sup>17</sup>

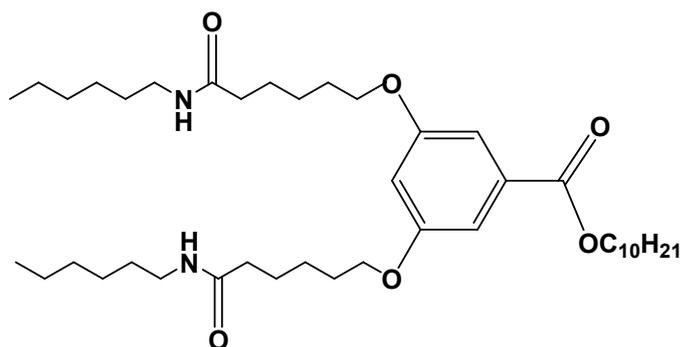


Figura 6. Molécula Bis (Hexil Carbamoyl Pentoxi) Benzoato de Decilo (BHPB-10)

Somnath Mukherjee y col. (2014), sintetizaron dos organogeladores basados en la N-acetilglucosamina (bencil 2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetilo-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosido y 1-naftil 2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetil-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosido, figura 7) resultando eficaces para la recuperación de derrames de petróleo, ambos compuestos fueron caracterizados por diferentes métodos y se realizaron pruebas de gelificación en distintos líquidos los cuales se consideraron geles al ser estables a la inversión del vial.<sup>18</sup>

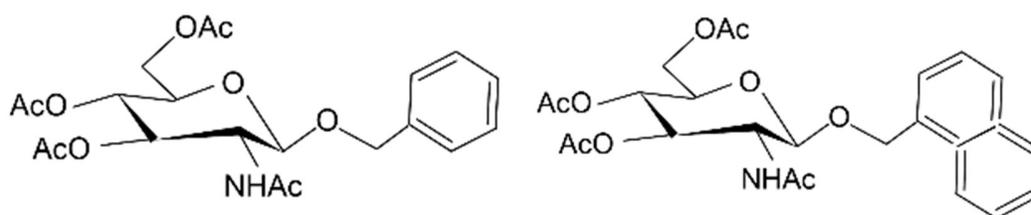


Figura 7. Moléculas bencil 2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetilo-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosido y 1 naftil 2 acetamido-3,4,6-tri-O-acetil-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosido

Ren y col. (2016), realizaron un estudio de 48 geles mediante un proceso de selección en dos etapas y descubrieron un potente gelificador a base de un mon péptido con propiedades gelificantes muy altas y a un muy bajo costo que resulta ser un buen potencial para la limpieza rápida de los derrames de petróleo, eliminando eficazmente la contaminación ambiental atribuida a este problema, los gelificadores obtenidos fueron capaces de convertir instantáneamente el petróleo crudo de líquido a sólido flotante en presencia de agua a temperatura ambiente este resultado reside en el diseño único de un andamiaje molecular gelificante inusualmente robusto pero modular que contiene el grupo fluorenilmetiloxycarbonilo (Fmoc) en la posición R3 (figura 8). Dicho resultado fue reportado gracias a la, caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido, estudios reológicos, método estable de la inversión y método Computacional.<sup>19</sup>

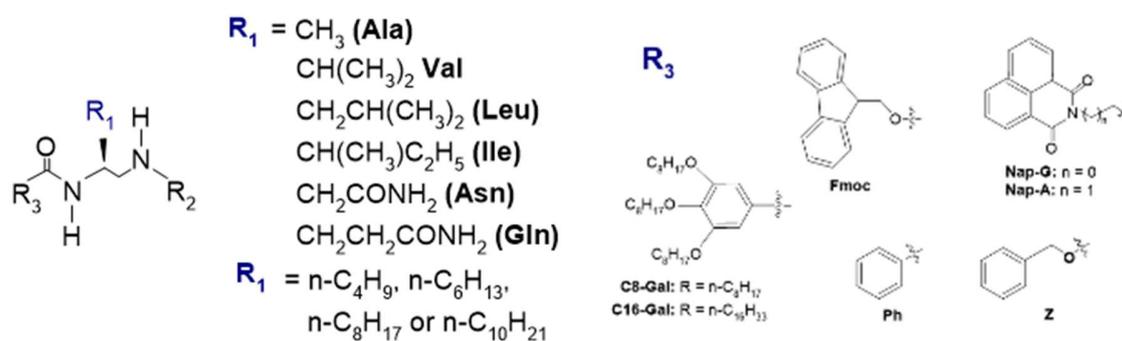


Figura 8. Estructuras químicas de los geladores basados en monopeptidos

Mondal y col. (2019), sintetizaron organogeles de fase selectiva a partir de un gelificante basado en imina para uso en la recuperación de petróleo derramado. La síntesis se llevó a cabo en dos fases la primera obteniendo 3,4,5-tris(dodeciloxi) benzoato de metilo cuyo producto fue un sólido incoloro en una columna de cromatografía usando alúmina básica como fase estacionaria y éter de petróleo como eluyente y 3,4,5-tris (dodeciloxi) benzohidracida (figura 9). Su producto fue un sólido blanco obtenido por la columna cromatográfica usando silica gel como fase estacionaria y 5% MeOH en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como eluyente. En la segunda etapa se obtuvieron tres productos su formación fue confirmada por TLC (cromatografía de capa fina), los solventes fueron evaporados a presión reducida, la masa sólida fue lavada por varias veces y purificada para finalmente se obtener un polvo amarillo, ligeramente amarillo y blanco respectivamente. Se realizaron pruebas de gelificación en diferentes solventes y caracterizaron por Espectroscopía FTIR, Reología, Resonancia Magnética Nuclear y Espectrofotometría UV-vis.<sup>20</sup>

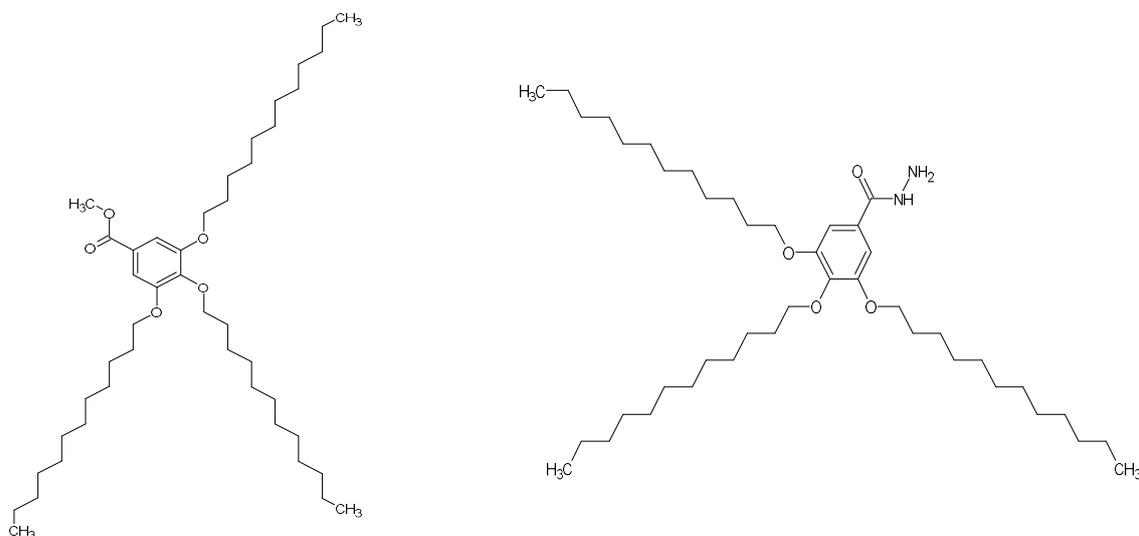


Figura 9. Estructura de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metilo y 3,4,5-tris (dodeciloxi) benzohidracida Majumder y col. (2019), sintetizaron y caracterizaron un dipeptido a base de Tirosina (N-(tert-butoxicarbonilo)pentafluoro-L-fenilalanina-O-bencil-L-tirosina) en diferentes disolventes para utilizarlo en la eliminación y separación de colorantes y aceites en los derrames en el agua. Las pruebas de gelificación así como los resultados de las caracterizaciones por FTIR, RMN, DRX y UV-vis mostraron resultados favorables en la absorción de aceites y colorantes.<sup>21</sup>

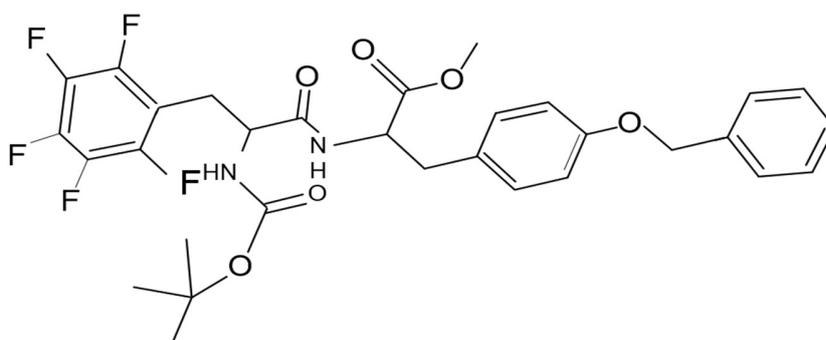


Figura 10. Estructura de N-(tert-butoxicarbonilo)pentafluoro-L-fenilalanina-O-bencil-L-tirosina

Pathak y col. (2020), sintetizaron organogeladores de bajo peso molecular LMOG [1- (fenoxi) - $\beta$ -D-arabinopiranosido, 1-(2-metoxifenoxi)  $\beta$ -D-arabinopiranosido y 1-(3-metoxifenoxi)- $\beta$ -D-

arabinopiranosido] (figura 11), realizando una mezcla de gelificante y almidón que fue capaz de llevar a cabo la solidificación casi instantánea a temperatura ambiente del petróleo crudo cuando se usó en forma de polvo a cargas muy bajas, este es un método no probado previamente que muestra la dispersión del gelificante sólido como una mezcla de polímero natural gelificante que permite la dispersión uniforme del gelificante sobre una masa más amplia del petróleo crudo, lo que resulta en su gelificación ultrarrápida en menos de 30s a temperatura ambiente. También demostraron que el polvo seco se puede utilizar para la solidificación selectiva de petróleo crudo a partir de mezclas bifásicas de petróleo y agua.<sup>22</sup>

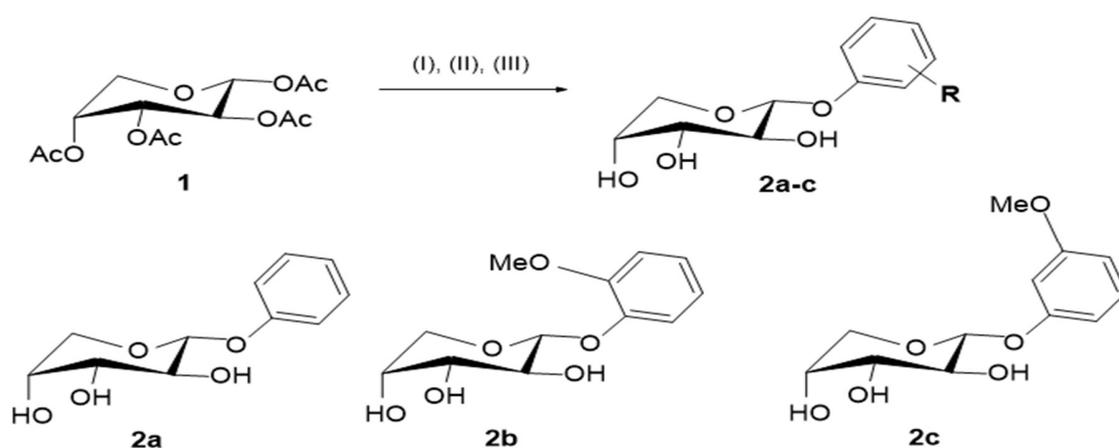


Figura 11. Síntesis de 1- (fenoxi) - $\beta$ -D-arabinopiranosido (2a), 1- (2-metoxifenoxi)  $\beta$ -D-arabinopiranosido (2b) y 1- (3-metoxifenoxi) - $\beta$ -darabinopiranosido (2c)

Chetia y col. (2020), sintetizaron péptidos para la formación de xerogeles y organogeles, los cuales fueron probados para la absorción de colorantes y combustibles como: queroseno, gasolina y diesel logrando resultados favorables de más del 80%, esto con la finalidad de ser utilizados en la recuperación de derrames de petróleo, absorción de colorantes y síntesis de biomateriales conductores.<sup>23</sup>

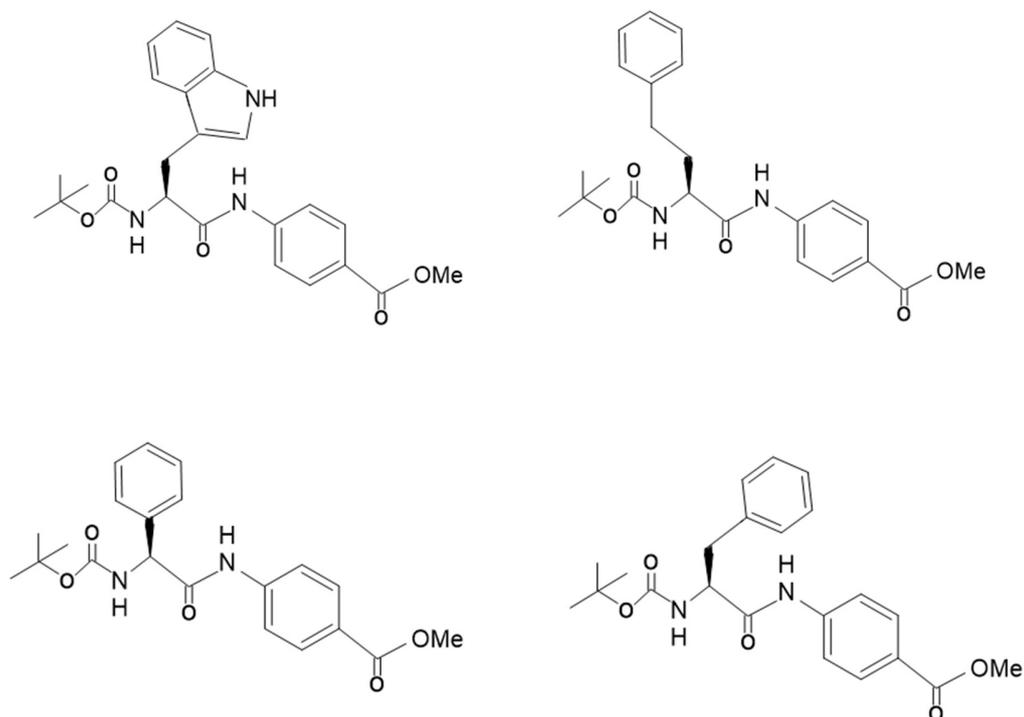


Figura 12. Estructura de péptidos sintetizados

Zhang y col. (2020) sintetizaron xerogeles derivados de la benzohidrazida (figura 13) [3,4-bis(hexiloxi) benzohidrazida, 3,4-bis(octiloxi) benzohidrazida, 3,4-bis(deciloxi) benzohidrazida y 3,4-bis(dodeciloxi) benzohidrazida)], obteniendo resultados favorables en la gelificación con combustibles como gasóleo y diesel, se caracterizaron por FT-IR y UV-vis para ser aplicados en la recuperación de derrames de petróleo.<sup>24</sup>

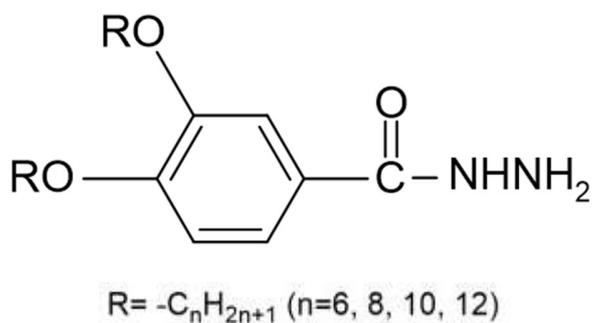


Figura 13. Variación de R en la benzohidrazida, en síntesis de xerogel

# **CAPÍTULO II**

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## 2.1 Materiales y equipo

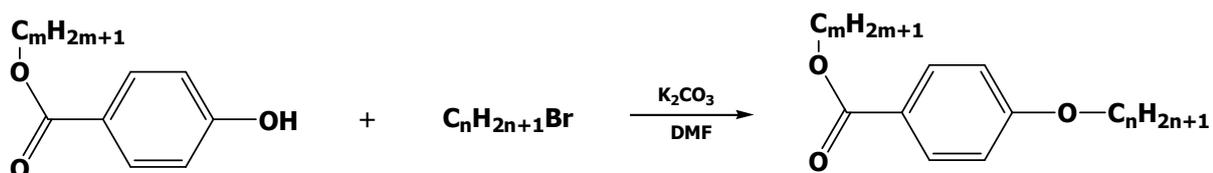
En la tabla 1 se presentan los reactivos utilizados para la síntesis de los organogeladores.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la parte experimental y sus especificaciones.

<b>Reactivo</b>	<b>Marca</b>	<b>Peso molecular</b>	<b>Punto de ebullición (°C)</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>	<b>Pureza</b>
Butil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	194.23	156-157	68	n/e
Propil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	180.2	n/e	95-98	n/e
Metil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	152.15		125-128	n/e
1-bromotetradecano	Sigma-Aldrich	227.3	181	5	n/e
Ácido para toluensulfónico monohidrato	Sigma-Aldrich	190.22	n/e	103-106	n/e
Bicarbonato de sodio	BDH	84.01	n/e	n/e	n/e
Propilencarbonato 99%	Sigma-Aldrich	102.09	240	-55	n/e
Dietilentriamina	Sigma-Aldrich	103.17	199-209	n/e	n/e
Ciclohexano	Sigma-Aldrich	84.17	n/e	n/e	n/e
Acetonitrilo	Sigma-Aldrich	41.05	n/e	n/e	n/e

## 2.2 Síntesis de oligómeros

Los organogeladores alcoxibenzoatos (A)-(B) fueron sintetizados variando la cadena alquílica del grupo éter por la síntesis de Williamson método descubierto en forma accidental durante la síntesis de éteres mediante la reacción entre un alcohol y un yoduro de alquilo en presencia de ácido sulfúrico por Alexander William Williamson (1824-1904)<sup>25</sup> y destilación azeotrópica (A), (figura 14).



**2C8** m=2 n=8

**3C8** m=3 n=8

**4C8** m=4 n=8

**2C14** m=2 n=14

**3C14:** m=3 n=14

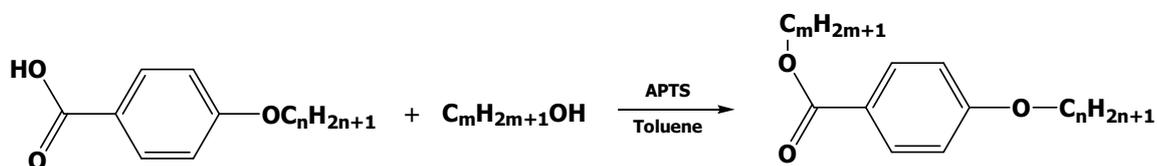
**4C14:** m=4 n=14

**6C2** m=6 n=2

**6C8** m=6 n=8

**6C12** m=6 n=12

**8C2** m=8 n=2



**10C8:** m=10 n=8

Figura 14. Moléculas sintetizadas

## 2.3 Pureza de las moléculas

Una vez realizada la síntesis de las moléculas, se caracterizó la pureza de las mismas mediante RMN. Esta técnica fue utilizada principalmente para verificar y determinar las estructuras de los compuestos orgánicos sintetizados.

## 2.4 Pruebas de gelificación

Se realizaron pruebas de gelificación en solventes de diferente polaridad, a una concentración aproximadamente de 5% en masa. Los solventes de partida a utilizar para este análisis fueron: tolueno, ciclohexano, acetato de etilo, acetonitrilo, propilencarbonato, cloroformo, dimetilformamida y metanol. Además, se realizaron pruebas en combustibles tales como Gasolina Premium, Gasolina Magna y Diesel. Los geles más estables fueron sometidos a una serie de estudios que se describen a continuación.

## 2.5 Diagramas de fase

Las fibras del gel son formadas a través de interacciones no covalentes y estos agregados son menos estables a temperaturas elevadas a la cual la solubilidad del compuesto se incrementa. La temperatura a la cual el gel pierde su integridad estructural es llamada transición de fase gel-sol ( $T_{gs}$ ). La temperatura a la cual ocurre ésta depende de la naturaleza del gelador, del solvente y de la concentración. La  $T_{gs}$  puede ser determinada por varias técnicas de inspección visual: caída de la esfera<sup>26</sup>, técnica del movimiento de burbujas<sup>27</sup> o el método de inversión del tubo.<sup>28</sup>

En este caso los diagramas de fase fueron realizados por el método de la caída de la esfera, la cual consiste en colocar una esfera en la cima del gel y calentar gradualmente solo hasta que la esfera llegue al fondo con el fin de medir la temperatura de transición gel-sol ( $T_{gs}$ ) y determinar la entalpía de gelación ( $\Delta H_g$ ) por la ecuación (1) de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(C)}{d(1/T_{gs})} = -\frac{\Delta H_g}{R} \quad \dots\dots\dots \text{ecuación (1)}$$

**Dónde:** T: Temperatura de transición Gel--Sol

R: Constante (kJ/mol K)

C: Concentración del Gel

$\Delta H_g$ : Entalpía de gelación

## 2.6 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

### 2.6.1 Espectrómetro de RMN

El espectrómetro de RMN consta de cuatro partes:

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en 0.5 ml de disolvente en un tubo de vidrio de 7 pulgadas que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN). Un espectro FT-RMN puede registrarse en 2 segundos utilizando 15 mg de muestra.

## **2.7 Espectroscopía UV-vis**

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo.

Los análisis para las moléculas 3C14 y 4C14 se realizaron en un equipo DEDUTEL mientras para 2C14 se llevaron a cabo en un equipo GBC Cintra 303 utilizando una celda de cuarzo de 10 mm.

### **2.7.1 Espectrofotómetro**

El espectrofotómetro es el equipo que utilizamos para medir la absorción o transmisión de luz por parte de una muestra. Consta de los siguientes partes:

- Fuente de luz: suele ser una lámpara que emite una luz (por incandescencia de un filamento) policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.
- Sistema óptico: a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.

- Compartimiento muestra: es donde se coloca la muestra, con un espesor conocido, normalmente disuelta y en una cubeta de 1cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática.

## 2.8 Espectroscopía FTIR

La Espectroscopia Infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza, en:

- Espectroscopia del Infrarrojo cercano
- Espectroscopia del infrarrojo medio
- Espectroscopia del infrarrojo lejano

El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH<sub>2</sub>, encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente).

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas. Los instrumentos son en la actualidad pequeños y pueden transportarse fácilmente, incluso en su uso para ensayos en terreno. Con una tecnología de filtración y manipulación de resultados en agua, las muestras en solución pueden ser medidas con precisión (el agua produce una absorbancia amplia a lo largo del rango de interés, volviendo al espectro ilegible sin este tratamiento computacional). Algunas máquinas indican automáticamente cuál es la sustancia que está siendo medida a partir de miles de espectros de referencia almacenados.

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros. Las máquinas modernas de investigación pueden tomar mediciones infrarrojas a lo largo de todo el rango de interés con una frecuencia de hasta 32 veces por segundo. Esto puede realizarse mientras se realizan mediciones simultáneas usando otras técnicas. Esto hace que la observación de reacciones químicas y procesos sea más rápida y precisa.

Los análisis de los geles se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum One con celda ATR en un rango de 1800-1200 cm<sup>-1</sup> mientras que para el sólido 2C14 en un equipo Spectrum 100 de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

## **2.9 Reología**

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de fluidos. Se puede decir que la reología se encarga de estudiar la viscosidad, la plasticidad y la elasticidad de los fluidos. Estas propiedades de los fluidos tienen una enorme importancia en multitud de fenómenos, como la fabricación de pinturas,

cosméticos (dentífricos, cremas), productos alimenticios, fármacos, esmaltes, suspensiones, etc. Asimismo, los estudios reológicos se emplean en control de calidad y para diseñar los procesos de fabricación (trasiego, mezcla y almacenamiento) de fluidos.

Conseguir que una pintura se pueda aplicar fácilmente pero no resbale por la pared, o que una suspensión de un cosmético no se sedimente al estar almacenada en el frasco, o que un zumo de naranja tenga una textura agradable al paladar, o que una pasta dentífrica salga correctamente al apretar el tubo, o que un lodo pueda ser trasegado a través de unas tuberías. Todas estas cosas están íntimamente relacionadas con las propiedades viscosas o viscoelásticas del fluido.

A lo largo de la última década, la reología ha experimentado cambios muy notables gracias a los desarrollos teóricos y a la aparición en el mercado de aparatos de medida (reómetros) que son capaces de dar una información que va mucho más lejos que el mero coeficiente de viscosidad, y que resultan de vital importancia para la industria de procesos.

### **2.9.1 Reómetro**

Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. Algunas de las propiedades reológicas más importantes son:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y velocidad de corte)
- Coeficientes de esfuerzos normales
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio)
- Módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal)
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal

Los estudios teóricos en reología en ocasiones emplean modelos microscópicos para explicar el comportamiento de un material. Por ejemplo, en el estudio de polímeros, éstos se pueden representar como cadenas de esferas conectadas mediante enlaces rígidos o elásticos.

Un reómetro es un instrumento de laboratorio que se usa para medir la forma en que fluyen un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Se emplea para fluidos que no pueden definirse

con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros que los que puede proporcionar un viscosímetro.

## **2.10 Microscopía Electrónica de Transmisión**

### **2.10.1 Introducción**

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) durante de tres décadas se ha convertido en un elemento fundamental en el repertorio de técnicas de caracterización de materiales científicos. Las cartas fuertes de la MET son su alta resolución espacial lateral (mejor que 0,2 nm "punto a punto" en algunos instrumentos) y su capacidad para proporcionar tanto la imagen como información de difracción de una muestra única. Además, el haz de alta energía de electrones utilizado en MET interactúa con la materia de la muestra para producir radiación característica y partículas, y la señal a menudo se miden para proporcionar la caracterización de materiales utilizando EDS, EELS, EXELFS, retrodispersada y formación de imágenes de electrones secundarios, por nombrar algunas posibles técnicas.

### **2.10.2 Principios Básicos**

En MET, un haz enfocado de electrones incide sobre una capa fina (menos de 200 nm) de la muestra. La señal en MET se obtiene de dos electrones no desviado y desviado que penetran en el espesor de la muestra. Una serie de lentes magnéticas en y por debajo de la posición de la muestra son responsables de entregar la señal a un detector, por lo general una pantalla fluorescente, una placa de película, o una cámara de vídeo. Acompañando a esta transmisión de la señal esta una ampliación de la información espacial en la señal como de 50 veces a tanto como un factor de  $10^6$ . Este rango de aumento notable es facilitado por la pequeña longitud de onda de los electrones incidentes, y es la clave para las capacidades únicas asociadas con el análisis MET.

### **2.10.3 Operación**

El MET ofrece dos métodos de observación muestra, modo de difracción y el modo de imagen. En el modo de difracción, un patrón de difracción de electrones se obtiene sobre la pantalla fluorescente, procedente de la zona de la muestra iluminada por el haz de electrones. El patrón de difracción es totalmente equivalente a un patrón de difracción de rayos X: un solo cristal producirá un patrón de puntos en la

pantalla, un policristal producirá un patrón de polvo o de anillo (suponiendo que el área iluminada incluye una cantidad suficiente de cristalitos), y un material vítreo o amorfo se producen una serie de halos difusos.

## **2.11. Caracterización de los organogeles**

Una vez obtenidos los geles se llevarán a cabo tres tipos de estudios:

- Estudios a la escala macroscópica

Estos estudios contemplan el establecimiento de los diagramas de fase que muestran la coexistencia de la fase solución y la fase gel. Estos se realizaron mediante la técnica caída de la esfera en un amplio rango de concentraciones. Los estudios espectroscópicos fueron realizados mediante FTIR para determinar las interacciones moleculares que intervienen y cuantificarlas. Los estudios por espectrofotometría UV-vis mostraron las interacciones y desplazamientos debido a los grupos cromóforos presentes en las moléculas.

- Estudios estructurales

Estos estudios tienen como finalidad observar la estructura interna y los detalles ultraestructurales de la muestra analizada permitiendo obtener imágenes de la morfología de los agregados fibrilares. Estos análisis se llevaron a cabo en un Microscopio Electrónico de Transmisión.

- Estudios reológicos

Se llevaron a cabo experimentos oscilatorios que permitieron medir los módulos de elasticidad y de pérdida de estos geles, además de experiencias dinámicas que determinaron el recubrimiento y el flujo después del cizallamiento.

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3.1. Síntesis

#### 3.1.1 Síntesis de oligómeros por el método de Williamson

En un matraz balón de 100 ml, pesar el reactivo 4-hidroxibenzoato de n-alquilo y adicionar  $K_2CO_3$ ; añadir 40-50 ml de DMF y colocar un agitador magnético. Colocar un adaptador con válvula en el matraz balón con una atmósfera inerte de gas nitrógeno. Colocar el matraz balón en un recipiente de vidrio con líquido de enfriamiento. Dejar calentar la reacción por dos horas a una temperatura de 60-65°C, terminado el tiempo dejar enfriar la reacción. Adicionar el compuesto 1-bromoalcano y sellar nuevamente el matraz, calentar nuevamente a 60-65°C. Monitorear y mantener estable la temperatura por ocho horas.



Figura 15. Procedimiento de síntesis.

Una vez terminado el tiempo de reacción, enfriar y verter en 800 ml de agua destilada fría. Dejar reposar la reacción y filtrar en un embudo Büchner para obtener el compuesto (figura 16), posteriormente colocar en un desecador.

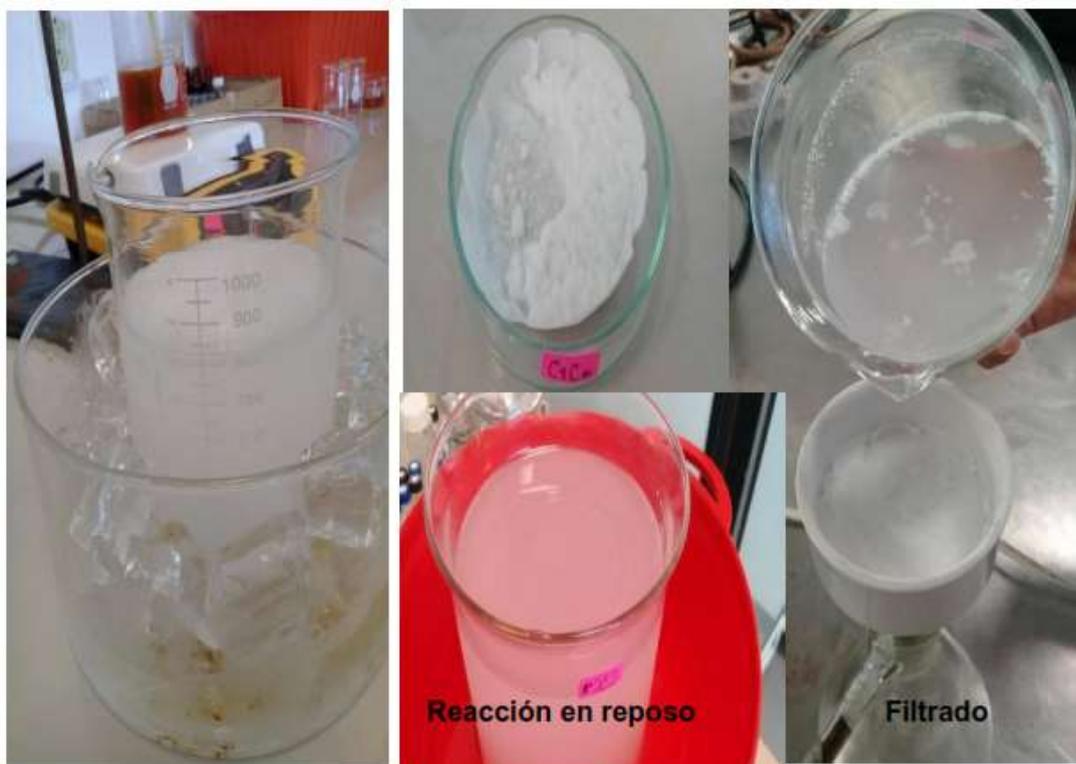


Figura 16. Filtración del producto.

El mismo procedimiento fue tomado como base para las distintas moléculas como se describe a continuación:

**3C14 (4-tetradeciloxibenzoato de n-propilo)** Se agregó 4-hidroxibenzoato de n-propilo (3.9787 gr) en DMF (40 ml) con  $K_2CO_3$  (15.52 gr), 1-bromotetradecano (6.0584 ml) obteniéndose un polvo blanco fino.

**4C14 (4-tetradeciloxibenzoato de n-butilo)** Se preparó 4-hidroxibenzoato de n-butilo (3.22 gr) en DMF (40 ml) con  $K_2CO_3$  (10.68 gr), 1-bromotetradecano (4.2 ml) obteniéndose un polvo blanco fino.

**8C14 (4-tetradeciloxibenzoato de n-octilo)** Esta síntesis se llevó acabo en dos etapas. Para la primera se preparó una solución de 4-hidroxibenzoato de n-propilo (12.277 gr) y octanol (8.67gr) en tolueno (50 ml), se le agregaron 5 gotas de ácido sulfúrico y se hizo reaccionar a 60-65°C, se monitoreó por cromatografía de capa fina (TLC) para detectar el término de la reacción. Para la recuperación del producto se evaporó el

tolueno por medio de vacío y el producto se dejó secando por aproximadamente dos semanas hasta obtener un polvo blanco (4-hidroxibenzoato de n-octilo). Para la segunda etapa se preparó una solución de 4-hidroxibenzoato de n-octilo (1.5014 gr) en DMF (40 ml) con  $K_2CO_3$  (4.3705 gr). Al cabo de reaccionar por dos horas a 60-65 °C, se le agregó 1-bromotetradecano (1.75 ml) y se dejó reaccionando por ocho horas. Al término de la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, la recuperación del producto se realizó análogo a 3C14.

**2C8 (4-octiloxibenzoato de etilo)** Se preparó una solución de ácido 4-octiloxibenzoico (3.0092 gr) en tolueno (50 ml) a la que se le agregó etanol (0.5520 gr) y ácido paratoluensulfónico (0.1153 gr). Se dejó reaccionar a 130 °C, se monitoreó por cromatografía de capa fina (TLC) para detectar el término de la reacción. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, el producto se filtró y se dejó secar por 24 horas.

**3C8 (4-octiloxibenzoato de n-propilo)** Se preparó una solución de ácido 4-octiloxibenzoico (3.0032 gr) en tolueno (50 ml) a la que se le agregó 1-propanol (0.7397 gr) y ácido paratoluensulfónico (0.1217 gr). Se dejó reaccionar a 130 °C, se monitoreó por cromatografía de capa fina (TLC) para detectar el término de la reacción. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, el producto se recuperó análogo a 2C8.

**4C8 (4-octiloxibenzoato de n-butilo)** Se preparó una solución de ácido -4- octiloxibenzoico (3.0106 gr) en tolueno (50 ml) a la que se le agregó octanol (1.5884 gr) y ácido paratoluensulfónico (0.1294 gr). Se dejó reaccionar a 130 °C, se monitoreó por cromatografía de capa fina (TLC) para detectar el término de la reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente, el producto se recuperó análogo a 2C8.

**10C8 (4-octiloxibenzoato de decilo)** Se preparó una solución de ácido-4-octiloxibenzoico (3.0057 gr) en tolueno (50ml) a la que se le agregó decanol (1.9140 gr) y ácido paratoluensulfónico (0.1267 gr). Se dejó reaccionar a 130 °C, se monitoreó por cromatografía de capa fina (TLC) y se dejó enfriar a temperatura ambiente, el producto se recuperó análogo a 2C8.

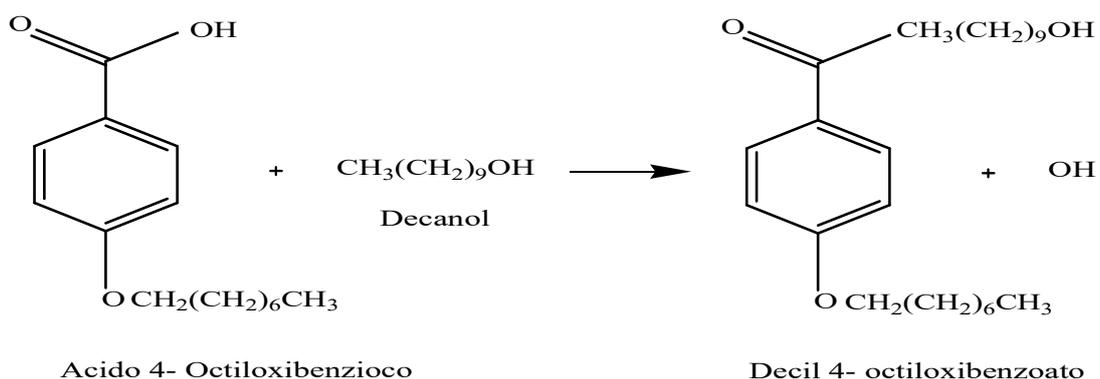


Figura 17. Esquema de reacción de esterificación de 10C8.

### 3.1.2 Síntesis de las moléculas 6C2, 6C8, 6C12 y 8C2

Las moléculas resultantes se nombraron de acuerdo con la naturaleza de su estructura molecular (tabla 2) tomando por nombre base el número de átomos de carbono en la cadena alquílica unida al grupo éster, y como subíndice el número de átomos de carbono en la cadena alquílica unida al grupo éter.

Tabla 2. Características de las moléculas sintetizadas.

Nombre	Identificador	Fórmula condensada	Peso molecular, Da	Estado de agregación
p-oxietil benzoato de hexilo	6C2	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250.20	Líquido
p-oxioctil benzoato de hexilo	6C8	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	334.25	Líquido
p-oxidodecil benzoato de hexilo	6C12	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	390.31	Líquido
p-oxietil benzoato de octilo	8C2	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	278.19	Líquido

Se presenta en la figura 18 el proceso de filtración realizado para la separación de la molécula del medio de reacción.



Figura 18. Etapa de purificación de moléculas: a) Filtración a baja temperatura, b) Separación de fases en medio acuoso, c) Formación de ceras.

Los rendimientos de las moléculas se presentan en la tabla 3:

Tabla 3. Rendimientos de las moléculas sintetizadas.

Molécula	Rendimiento, %
6C2	84.2%
6C8	87.4%
6C12	80.6%
8C2	74.7%
2C14	79.1

### 3.2 Pruebas de gelificación en solventes orgánicos

Las pruebas de gelificación se realizaron en solventes de diferente polaridad al 5% en masa. Las mezclas se calentaron en un vial tapado completamente hasta que el sólido se disolvió. Las soluciones se dejaron enfriar a temperatura ambiente en una superficie plana para su reposo hasta formar el gel. El comportamiento de las fases fue monitoreado por observación visual. En esta etapa, G, S, P, C e I denotaron

caracterizar los estados de los derivados indicando gel, solución, precipitado, cristales y sistemas insolubles, respectivamente. La concentración crítica de gelificación se refiere a la concentración mínima del organogelador para la formación de gel.



Figura 19. Pruebas en combustibles.

También se realizaron pruebas de gelificación en combustibles para lo cual el compuesto se colocó en un vial de 5 ml al cual se adicionó el combustible a probar (gasolina o diesel). Posteriormente se agregó agua destilada, la cantidad de combustible y del agua fueron variables.

Se añadió un agitador magnético dentro del vial de 5 ml, contenido de la prueba a gelificar. Se colocó el vial a una parrilla para su agitación a temperatura ambiente, el tiempo de agitado es de aproximadamente fue de 5 a 20 minutos (figura 20).



Figura 20. Agitación de las pruebas de gelificación.

Concluido el tiempo de agitación se colocó el vial en una superficie plana para su reposo. El tiempo de gelificación fue de 30 minutos a 1 hora. Las moléculas fueron Las pruebas de gelificación se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Pruebas de gelificación en solventes orgánicos.

<b>Solvente</b>	<b>3C14</b>	<b>4C14</b>	<b>8C14</b>	<b>2C8</b>	<b>3C8</b>	<b>4C8</b>	<b>10C8</b>
<b>Ciclohexano</b>	C	C	C	S	C	C	C
<b>Acetato de etilo</b>	P	P	P	S	C	C	C
<b>Dietilentriamina</b>	G	G	G	S	S	S	S
<b>Cloroformo</b>	P	P	P	S	S	S	S
<b>Acetonitrilo</b>	G	P	P	S	C	C	C
<b>Propilencarbonato</b>	G	G	G	G	G	G	G

G, gel; P, precipitado; S, soluble; C, cristal

Tabla 5. Resultados de pruebas monofásicas en solventes orgánicos.

<b>Solvente</b>	<b>Derivado</b>	
	<b>2C14</b>	<b>3C14</b>
<b>Etanol</b>	G	G
<b>Dimetilsulfóxido</b>	G	G
<b>Dimetilformamida</b>	G	G
<b>Acetonitrilo</b>	G	G
<b>Pentano</b>	S	S
<b>Hexano</b>	S	S
<b>Heptano</b>	S	S
<b>Isopropanol</b>	G	P
<b>Metanol</b>	G	G
<b>Tolueno</b>	S	S
<b>Ciclohexano</b>	S	S
<b>Acetato de etilo</b>	S	P
<b>Cloroformo</b>	S	P
<b>Acetona</b>	S	S
<b>THF</b>	S	S

Los geles en solventes orgánicos obtenidos fueron de translúcidos a opacos como se muestra en la figura. 20, y se encontró que fueron estables por varias semanas. En la tabla 4, puede observarse que todas las moléculas coincidieron en la gelificación con propilencarbonato, aunque, las moléculas 3C14, 4C14 y 8C14 con una misma longitud de cadena alquílica éter gelificaron también en dietilentriamina y/o acetonitrilo siendo las de propilencarbonato las de mejor comportamiento en cuanto a poder gelificante manteniéndose estables a lo largo del tiempo a temperatura ambiente. En la Tabla 5, la molécula 2C14 presenta un menor número de carbonos en la cadena éster, muestra un rango de gelificación más alto debido a que gelificó en seis solventes de quince probados comparado con 3C14 que gelificó en cinco solventes.

Wang y col. (2016) sintetizaron organogeladores que contenían 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo (TEMPO) y se demostró que tenían propiedades redox electroquímicas reversibles en  $\gamma$ -butirolactona y carbonato de propileno. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de transmisión mostraron una estructura fibrilar tridimensional con un diámetro de 20-50 nm.

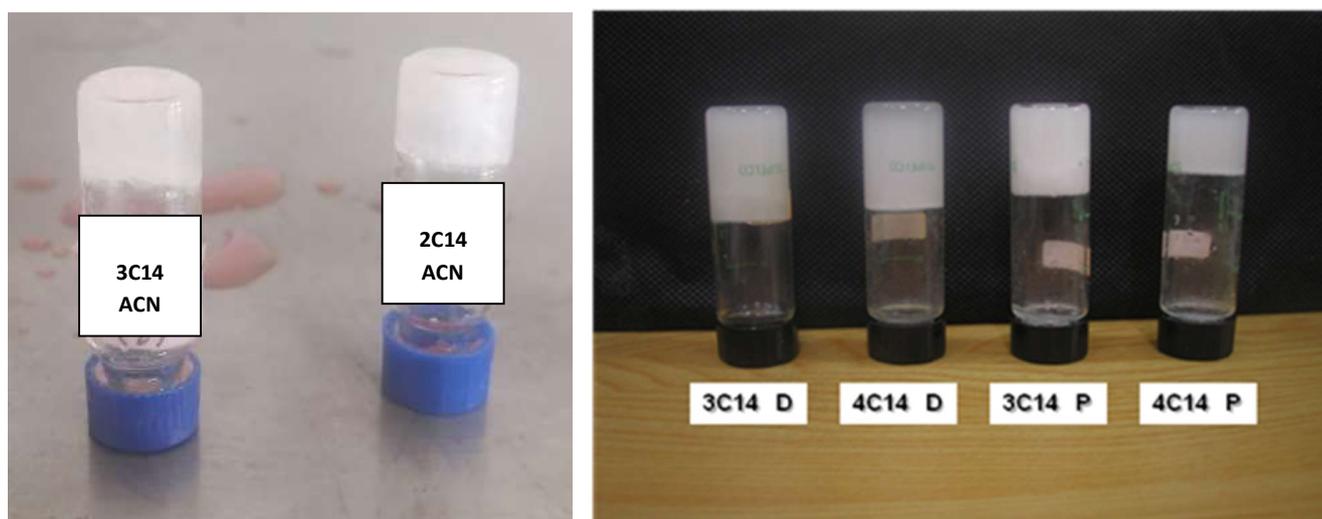


Figura 21. Apariencia de los geles en acetonitrilo, dietilentriamina y propilencarbonato.

De acuerdo con la figura 21, y a los resultados presentados, un sistema se considera gel si es estable a la inversión del tubo lo que favorece la propiedad reológica.<sup>30</sup> Las moléculas gelificadas en solventes diferentes a la misma concentración, se ve favorecida por un mayor número de carbonos en la cadena del éter y un menor número de carbonos en la cadena del éster. La longitud de las cadenas alquílicas causa diferencias en la compatibilidad con el solvente y la eficiencia en la gelificación. Pozzo y col. no encontraron un número óptimo de carbonos en los sustituyentes alcoxi presentes en los anillos aromáticos

sugiriendo un balance inducido por la auto-agregación y la afinidad con las moléculas del solvente. Reportaron organogeladores pequeños notablemente simples: derivados de di-n-alcoxibenceno.<sup>31</sup>

### 3.3 Pruebas de gelificación en combustibles

En las tablas 6 a la 10 se muestran las pruebas de gelificación que se realizaron con gasolina premium y diesel a diferentes concentraciones de soluto y solvente.

Tabla 6. Pruebas de gelificación 3C8.

<b>Combustible</b>	<b>Concentración</b>	<b>Resultado</b>
<b>Gasolina Premium</b>	0.013	S
	0.55	S
	0.001	S
<b>Diesel</b>	0.018	S
	0.57	S
	0.002	S

Las pruebas realizadas con la molécula 3C8 se realizaron utilizando diferentes concentraciones y variando el tiempo de agitación de cada muestra, pudo observarse que no se formó un gel aún cuando se realizaron algunas variaciones como, una segunda agitación, variación de concentración, prueba a temperatura ambiente y a temperatura a 4°C y aumento del tiempo de reposo.

Tabla 7. Pruebas de gelificación 3C12.

<b>Combustible</b>	<b>Concentración</b>	<b>Resultado</b>
<b>Gasolina Premium</b>	0.952	S
	0.607	S
	0.002	S
<b>Diesel</b>	0.708	S
	0.568	S
	0.002	S

Para las pruebas con la molécula 3C12, se observó que después de llevar a cabo el proceso de agitación durante 10, 12 y 15 minutos respectivamente, se empezó a formar un gel, sin embargo, en cuestión de segundos volvió a ser una solución homogénea, por lo que ninguna de las pruebas fue favorable.

Tabla 8. Pruebas de gelificación 3C14.

<b>Combustible</b>	<b>Concentración</b>	<b>Resultado</b>
<b>Gasolina Premium</b>	1.32	<b>G</b>
	0.538	S
	0.002	S
<b>Diesel</b>	1.31	<b>G</b>
	0.572	S
	0.002	S

Las pruebas realizadas con la molécula 3C14 mostraron ser solubles, a excepción de la de mayor concentración que una vez retirada la agitación mostró ser un gel, la cual en un lapso de 24 horas se realizó una segunda agitación y el resultado fue una solución, por lo que la formación del gel no es reversible.

Tabla 9. Pruebas de gelificación 4C12.

<b>Combustible</b>	<b>Concentración</b>	<b>Resultado</b>
<b>Gasolina Premium</b>	0.708	<b>G*</b>
	0.522	S
	0.002	S
<b>Diesel</b>	0.629	<b>G</b>
	0.572	<b>G*</b>
	0.001	S

La molécula 4C12 mostró comportamiento de gel en los combustibles utilizados a la concentración media con un tiempo de agitación de 15 minutos, sin embargo, pasado el tiempo de reposo de 24 horas se mostró un cambio en la gelificación en la que el gel se forma solamente en la parte superior del vial. Para la muestra de concentración con diésel mostro gelificar por 48 horas solamente.

Tabla 10. Pruebas de gelificación 4C14.

<b>Combustible</b>	<b>Concentración</b>	<b>Resultados</b>
<b>Gasolina Premium</b>	1.18	S
	0.55	S
	0.002	S
<b>Diesel</b>	1.07	<b>G*</b>
	0.572	<b>G*</b>
	0.002	S

Las muestras que se reportan en la tabla anterior fueron solubles, a excepción de las de mayor concentración que durante la agitación se mostró la presencia de gel, pero al comenzar el tiempo de reposo se convirtió nuevamente en solución.

Una serie de organogeladores de fase selectiva a base de bicarbamato de diferentes longitudes de cadenas de alquilo fue desarrollada por Wang y col.<sup>29</sup> para la recuperación de aceite en presencia de fase acuosa. Se encontró que la red tridimensional autoensamblada fue impulsada por enlaces H, apilamiento  $\pi$ - $\pi$  e interacciones de van der Waals, y la capacidad de gelificación estaba estrechamente relacionada con la estructura y longitud de las cadenas alquílicas que generaron la gelificación más eficaz. Yang y col.<sup>32</sup> utilizaron anhídrido itacónico y aminas grasas con longitudes de cadena de carbono de 12 a 18 carbonos presentando una excelente capacidad de gelificación en disolventes orgánicos y aceite combustible a una concentración (<3 % en peso) aplicando el estímulo de pH y una recuperación de tres ciclos. De acuerdo a lo reportado por Basak y col. (2012)<sup>33</sup> los organogeladores sintetizados a partir de la fenilglicina utilizados para la gelación de hidrocarburos, presentaron bandas correspondientes al grupo amida y carbonilo del éster.

### 3.4 Pruebas de gelificación de las moléculas 6C2, 6C8, 6C12 y 8C2

Tabla. 11. Resultados de la molécula 6C2.

Solvente	Moléculas			
	6C2	6C8	6C12	8C2
Tolueno	I	S	S	S
Pentano	S	S	S	S
Hexano	S	S	S	S
Heptano	S	S	S	S
Ciclohexano	S	S	S	S
Dimetilformamida	S	S	S	S
Dimetilsulfóxido	S	<b>G</b>	<b>G</b>	S
Acetonitrilo	S	S	S	S
Acetato de Etilo	S	S	S	S
Acetona	S	S	S	S
Metanol	I	S	S	S
Etanol	I	S	S	S
Isopropanol	I	S	S	S
Tetrahidrofurano	S	S	S	S
Cloroformo	S	S	S	S

En la tabla 11 pueden apreciarse las modificaciones realizadas en la longitud de los grupos éster y éter. Al aumentar la cadena del éster, se inhibe la gelificación siendo soluble en la mayoría de los solventes probados. Al aumentar la cadena del éter, gelifica en dimetilsulfóxido. El DMSO tiene un enlace S=O que posee una alta capacidad para competir en la formación de puentes de hidrógeno.<sup>34</sup>

Los resultados de Ran y col. (2015) obtenidos indicaron que un compuesto hidrazida y azobenceno que lleva una cadena alquílica terminal más corta es difícil de disolver en disolventes orgánicos con polaridad débil como el ciclohexano, pero se disuelve en polaridad media y fuerte como benceno, cloroformo, tetrahidrofurano, etanol y dimetilsulfóxido (DMSO). La propiedad de gelificación en DMSO manifiesta que el enlace intermolecular se puede llevar a cabo a través del grupo S=O y C=O con n=2, 3, 6 y una longitud de la cadena éter n=8, 12, 14. Al disminuir la cadena del éter n=2, se inhibe la gelificación mientras que al aumentar la cadena alifática del éster a n=6, el gel se forma con mayor dificultad aplicando temperaturas por debajo de la ambiente.<sup>35</sup>

Los derivados que carecen de grupos capaces de formar puentes de hidrógeno dan como resultado una agregación limitada.

### 3.5 Diagramas de fase

Los diagramas de fase se realizaron preparando geles a diferentes concentraciones y aplicando la técnica de caída de la esfera. Los resultados se muestran en las gráficas de las figuras 21 a la 33 y se reportan los valores de la entalpía de transición sol-gel calculada por la ecuación de vant'Hoff, Esta técnica fue utilizada y reportada por Somnath Mukherjee y col. en su artículo sobre organogeladores basados en N-acetilglucosamida para la recuperación de derrames de petróleo.<sup>18</sup>

$$\frac{d \ln(C)}{d(1/T_{gs})} = -\frac{\Delta H_g}{R} \quad \text{..... ecuación (1)}$$

Dichos resultados demuestran que las interacciones no covalentes que mantienen las redes fibrilares de los organogeles son probablemente las de mayor intensidad que pueden establecerse en este tipo de moléculas, es decir, puentes de hidrógeno intermoleculares a partir del grupo amida.

Tabla 12. Temperaturas de transición (Tgs) de 2C8 y 10C8 en propilencarbonato.

2C8		10C8	
C % masa	T °C	C % masa	T °C
3.1	32	2.9	46
4.1	69	4.2	73
5.0	67	4.8	65
5.8	69	5.7	66.8
6.6	74	6.4	69

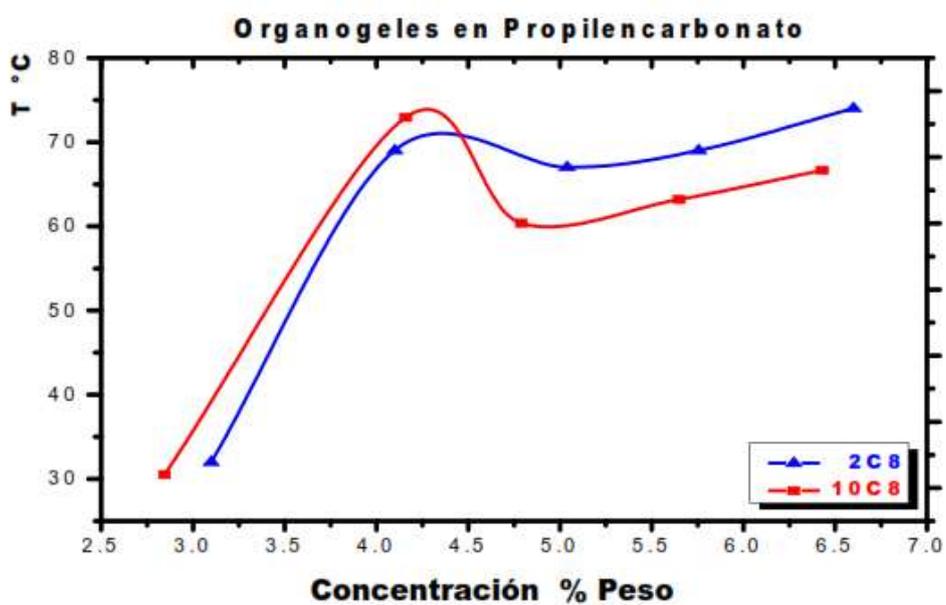


Figura 22. Diagramas de fase en propilencarbonato de las moléculas 2C8 y 10C8.

Tabla 13. Temperaturas de transición (Tgs) de 8C14, 4C14 y 3C14 en propilencarbonato.

3C14		4C14		8C14	
C % peso	T °C	C % peso	T °C	C % peso	T °C
		1.0	35		
2.0	43	1.9	40		
2.9	45.7	2.9	42	3.0	40
3.9	46.7	4.0	44	4.0	41
4.9	47	4.9	42	5.0	41
6.0	45.7	5.9	43	6.1	46
7.0	47	6.5	41	7.0	48
7.6	48				

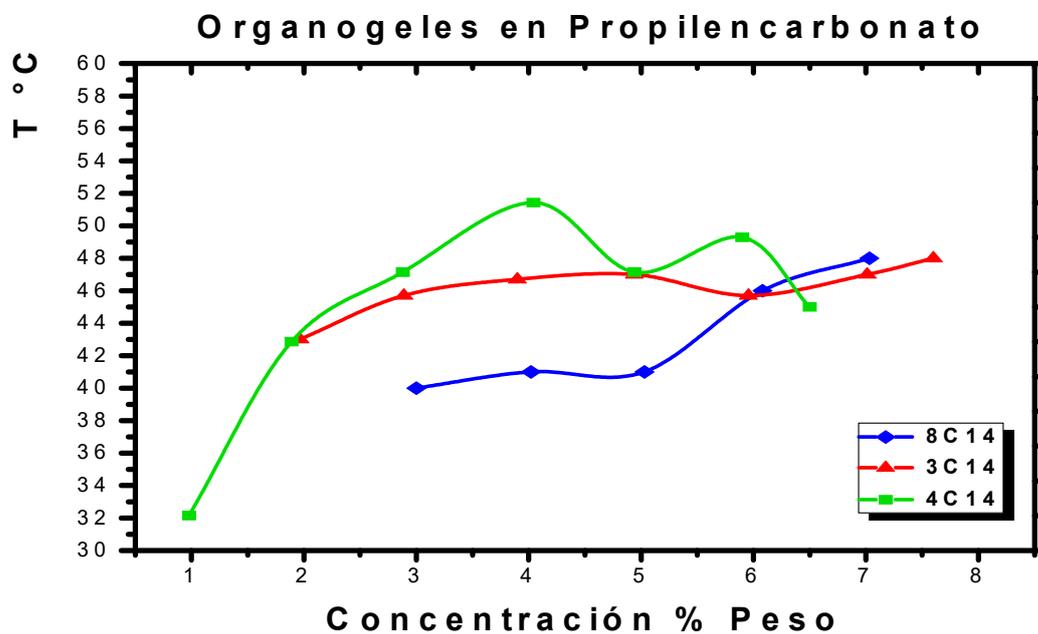


Figura 23. Diagramas de fase en propilencarbonato de las moléculas 3C14, 4C14 y 8C14.

Tabla 14. Temperaturas de transición (Tgs) de 3C14 y 4C14 en dietilentriamina.

3C14		4C14	
C % peso	T °C	C % peso	T °C
2.8	42		
4.1	44		
5.1	45		
7.1	47	7.0	30
8.9	48	9.1	34
9.4	52	9.6	35
		10.7	43
		11.5	48
		12.3	68

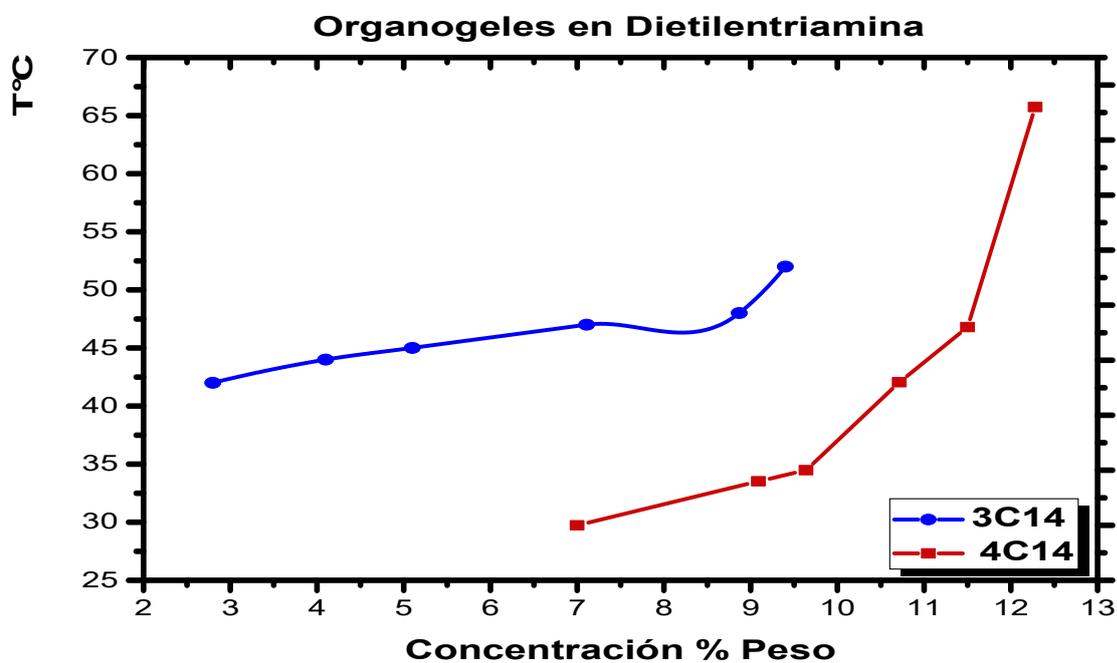


Figura 24. Diagramas de fase en dietilentriamina de las moléculas 3C14 y 4C14.

Para cada muestra la energía derivada se ilustra en las tablas 15 a la 21. En dichas tablas se muestra el número de puntos con los valores  $\ln C$  (logaritmo de la concentración) y  $1/T$  (valores multiplicados por  $10^{-3}$ ), los valores reportados de  $\Delta H$  en relación con la línea trazada sobre cada una de las gráficas reafirma la presencia de las interacciones intermoleculares características  $\pi$ - $\pi$ , van der Waals y London. La energía de las fuerzas de van der Waals es aproximadamente 4 kJ/mol y es significativa solo cuando se combinan muchas interacciones. En circunstancias óptimas, estas interacciones pueden alcanzar energías de enlace de hasta 40 kJ/mol.<sup>36</sup> También puede atribuirse que las moléculas del solvente dietilentriamina estén asociadas a la formación de puentes de hidrógeno con el elemento oxígeno de los geladores.<sup>37</sup>

En propilencarbonato comparando los valores de 2C8 y 10C8, al aumentar la cadena del éster aumenta la entalpía de fusión del gel, esto debido al aumento en el número de carbonos. Sin embargo, al disminuir el número de carbonos de la cadena del éster y aumentar la cadena del éter, tiende a aumentar la entalpía de fusión lo cual puede ser atribuido a una mayor interacción debido a las fuerzas intermoleculares siendo 3C14 la molécula más estable térmicamente.

En dietilentriamina, 3C14 presenta un valor menor de entalpía, sin embargo, es la más estable térmicamente comparada con su análogo 4C14.

Tabla 15. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 2C8 en propilencarbonato.

<b>2C8</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b><math>\Delta H</math> (kJ/mol K)</b>
3.1	305.15	-3.4737	0.003278689	14.61 $R^2$ 0.9513
5.0	340.15	-2.9957	0.002941176	
5.8	342.15	-2.8473	0.002923977	
6.6	347.15	-2.7181	0.002881844	

Tabla 16. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 10C8 en propilencarbonato.

<b>10C8</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b>ΔH (kJ/mol K)</b>
2.8	319.15	-3.5755	0.003134796	30.63 R <sup>2</sup> 0.9654
4.8	338.15	-3.0365	0.00295858	
5.7	339.15	-2.8647	0.002942908	
6.4	342.15	-2.7488	0.002923977	

Tabla 17. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 8C14 en propilencarbonato.

<b>8C14</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b>ΔH (kJ/mol K)</b>
3	313.15	-3.5065	0.00319336	82.35 R <sup>2</sup> 0.9580
4.0	314.15	-3.2188	0.00318319	
6.1	319.15	-2.7968	0.00313332	
7.0	321.15	-2.6592	0.00311381	

Tabla 18. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 4C14 en propilencarbonato.

<b>4C14</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b>ΔH (kJ/mol K)</b>
1.0	308.15	-4.6051	0.00324517	180.74 R <sup>2</sup> 0.9135
1.9	313.15	-3.9633	0.00319336	
2.9	315.15	-3.5404	0.00317309	
4.9	315.15	-3.0159	0.00317309	
5.9	316.15	-2.8302	0.00316306	
6.5	314.15	-2.7333	0.00318319	

Tabla 19. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 3C14 en propilencarbonato.

<b>3C14</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b>ΔH (kJ/mol K)</b>
2.0	316.15	-3.9120	0.00316306	361.41 R <sup>2</sup> 0.9789
2.9	318.85	-3.5404	0.00313627	
3.9	319.85	-3.2441	0.00312647	
4.9	320.15	-3.0159	0.00312354	
7.6	321.15	-2.5770	0.00311381	

Tabla 20. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 3C14 en dietilentiamina.

<b>3C14</b>				
<b>C % peso</b>	<b>T K</b>	<b>ln C</b>	<b>1/T</b>	<b>ΔH (kJ/mol K)</b>
2.8	315.15	-3.5755	0.00317309	165.46 R <sup>2</sup> 0.9983
4.1	317.15	-3.1941	0.00315308	
5.1	318.15	-2.9759	0.00314317	
7.1	320.15	-2.5639	0.00312354	
8.9	321.15	-2.4191	0.00311381	
9.4	325.15	-2.3644	0.0030755	

Tabla 21. Cálculos de entalpía (Ecuación de vant'Hoff) de 4C14 en dietilentiamina.

4C14				
C % peso	T K	ln C	1/T	$\Delta H$ (kJ/mol K)
7	303.15	-2.6592	0.0032987	12.78 $R^2$ 0.9791
9.1	307.15	-2.3968	0.00325574	
9.6	308.15	-2.3434	0.00324517	
10.7	316.15	-2.2349	0.00316306	
11.5	321.15	-2.1628	0.00311381	
12.3	341.15	-2.0955	0.00293126	

### 3.6 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Con base a los resultados reportados en la tabla 22 se puede decir que se pudo monitorear la evidencia de interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  de las moléculas 3C14 y 4C14. Se utilizaron solventes gelificantes como propilencarbonato (PC) y dietilentiamina (DETA), también uno no gelificante como el acetato de etilo (AcOEt), este último reportó longitudes de onda un poco más bajas, sin embargo, todos presentaron efecto batocrómico lo que estableció que los anillos aromáticos están involucrados en el autoensamblamiento comprobando la generación de apilamiento permitiendo la formación de los geles.

En la figura 25 se presentan los espectros de absorción UV-vis del derivado 2C14 el cual presenta gelificación en los solventes metanol, hexano, etanol y acetonitrilo. En los espectros se observa que aproximadamente a 256 nm, dicha señal de absorción es correspondiente a una transición  $\pi$ - $\pi^*$ . Mediante estos desplazamientos se puede confirmar que las moléculas de gelador presentan interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  en un solvente dado.<sup>38</sup>

Tabla 22. Desplazamientos UV-vis.

Molécula/Solvente	Longitud de onda (nm)	Absorbancia
3C14/PC	244	3.667
3C14/DETA	223	3.594
3C14/AcOEt	225	3.491
4C14/PC	243	3.640
4C14/DETA	245	3.469
4C14/AcOEt	223	3.569

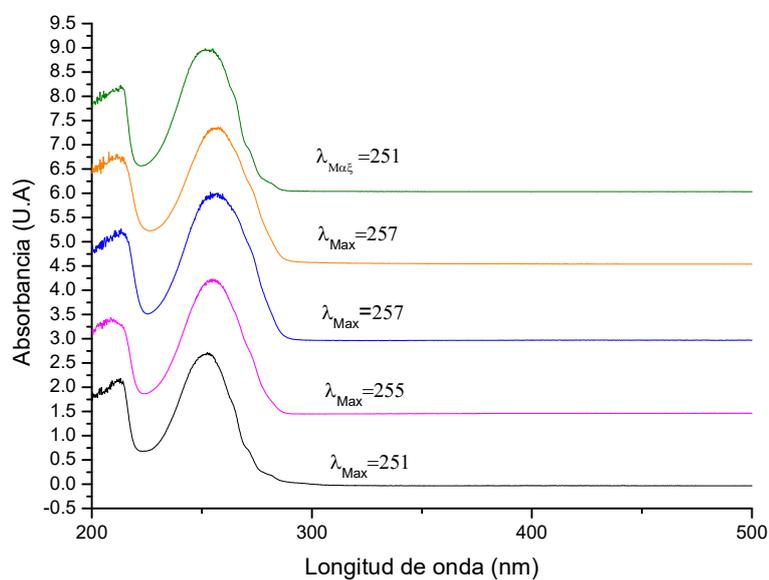


Figura 25. Espectros UV-vis de 2C14 en - ciclohexano, – hexano, - metanol, - etanol, - acetonitrilo.

Las cadenas largas en el grupo éter aportan interacciones electrostáticas de atracción y repulsión no polares, fuerzas de van der Waals, dentro de estas también se presenta la generación de momentos dipolares

instantáneos, fuerzas de dispersión de London, estas fuerzas en conjunto crean una nube electrónica a través de la cadena alquílica lineal, la importancia de esta aportación reside en la longitud de la cadena entre más larga sea esta el área en la cual la nube electrónica puede viajar y expandirse aumenta por lo tanto las atracciones o interacciones por fuerzas no polares aumentan<sup>39</sup> El grupo éster con cadena corta genera un dipolo, esto debido a la alta electronegatividad del oxígeno en el grupo funcional favorecido por la cadena alquílica corta, en esta posición se pudo observar que al aumentar la cadena alquílica disminuye la habilidad de gelificación este efecto puede ser asociado con la disminución del polo generado por el grupo éster al aumentar el grupo R <sup>40</sup> Por otra parte, en el estudio de Simon, 2013, se observa que a medida que aumenta la cadena alquílica del éster aumenta el poder gelificante y la formación de nanoestructuras monodispersas.<sup>41</sup>

Las interacciones intermoleculares trabajan en conjunto para promover el autoensamblaje de las especies, en el caso particular de los derivados estudiados, las interacciones tipo  $\pi$ -  $\pi$ , las fuerzas de van der Waals, fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo producen un balance en el comportamiento hidrofílico-hidrofóbico en los derivados que logran gelificar Suzuki et col., 2009; una molécula que posea una fracción con grupos funcionales que generen una zona polar (cabeza) y una cadena alquílica larga lineal con un carácter no polar (cola) crea el balance y conjunto de interacciones apropiado para lograr el autoensamblaje.<sup>43</sup> Las propiedades de gelificación dependen significativamente de la combinación y selección de los componentes adecuados en base a sus grupos funcionales.

### **3.7 Espectroscopía FTIR**

Los ésteres, anillos aromáticos y cadenas de hidrocarburos presentan sus bandas características en las regiones de  $1800-1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1310-1100\text{ cm}^{-1}$  (figuras 26-29). Esta visualización se realizó sustrayendo el solvente. Los picos atribuidos al grupo éster permanecieron en el gel y son diferentes a aquellos encontrados en el estado sólido. Estos resultados señalan que la estabilidad de los geles es provista por interacciones de tipo van der Waals debido a las cadenas alquílicas.

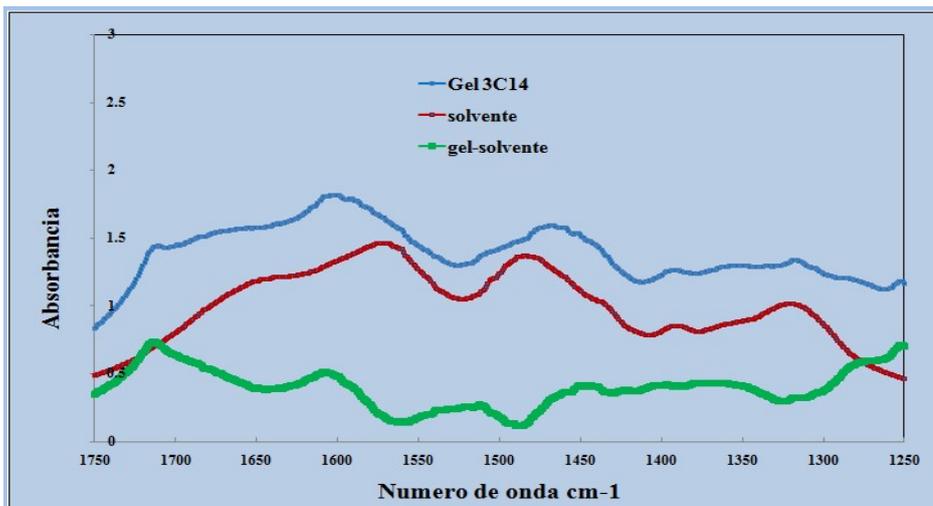


Figura 26. Espectro FTIR del gel 3C14 en dietilentriamina.

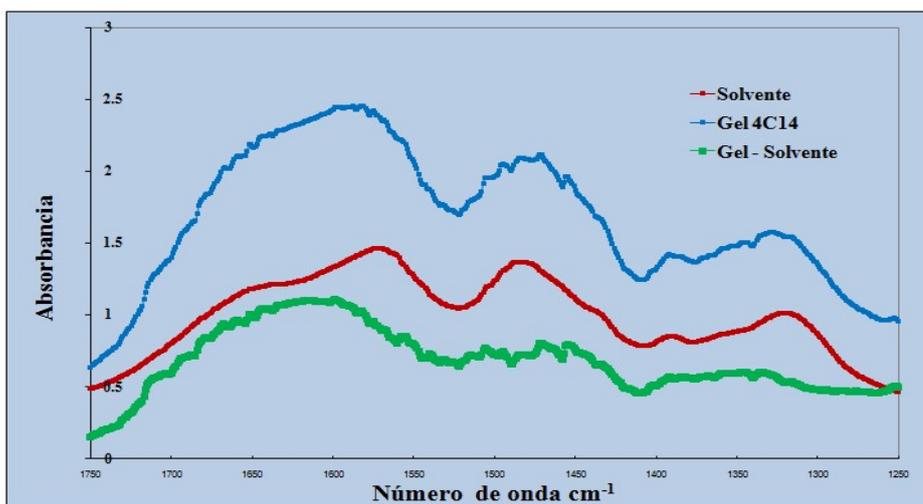


Figura 27. Espectro FTIR del gel 4C14 en dietilentriamina.

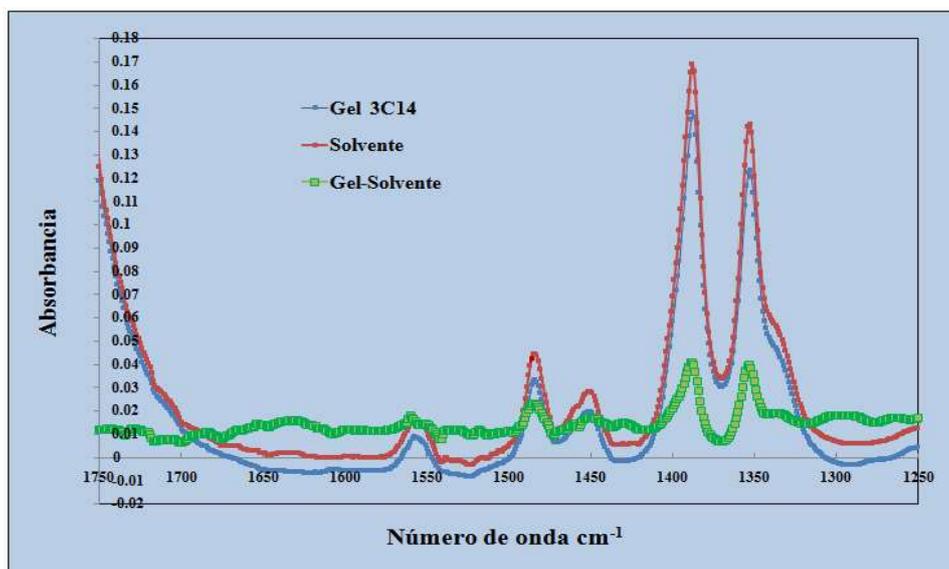


Figura 28. Espectro FTIR del gel 3C14 en propilencarbonato.

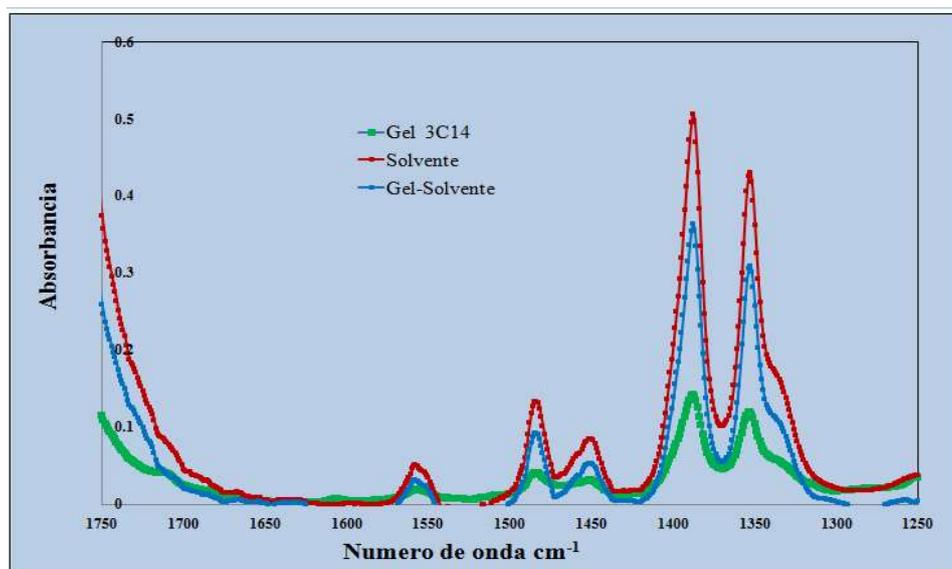


Figura 29. Espectro FTIR del gel 4C14 en propilencarbonato.

Los espectros reportados para las moléculas de los geles formados en propilencarbonato se comparan los reportados por Leena Majumder y col., presentando picos similares debido a la presencia del grupo éster y anillos aromáticos en su gel obtenido de péptido a base de tirosina y probado en diferentes solventes. <sup>21</sup>

Las señales observadas en la tabla 23 pueden ser relacionadas con la estructura química de los derivados, con esto se confirma que se obtuvieron los compuestos deseados con el proceso de síntesis y las interacciones en el estado gel.

Tabla 23. Señales obtenidas en los espectros FTIR.

Grupos funcionales	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Metilos -CH <sub>3</sub>	2983
Metilenos -CH <sub>2</sub>	2939
O=C-O	1715
Estiramiento (grupo carbonilo)	1610-1510
C=C (anillo aromático)	1607
C-O-C (extensión asimétrica del éter)	1250-100
Vibración por más de cuatro -CH <sub>2</sub>	760-770
Vibración de deformación fuera del plano -C-H	1100-850

### 3.8 Reología

Un gel se logra si la estructura es continua con dimensiones macroscópicas y constantes sobre la escala del tiempo de la medición y posee las características de un sólido elástico en reología.<sup>44</sup>

Los organogeladores forman con los solventes orgánicos soluciones muy viscosas que presentan un comportamiento elástico a tiempos cortos (100 segundos). A la escala microscópica, las moléculas se autoensamblan en fibras, las cuales son responsables de las propiedades mecánicas del gel.

El estado de las fases de los compuestos fue verificado visualmente. Con el objetivo de cumplir con los parámetros establecidos acerca de la obtención de un gel, se realizó un estudio reológico con la muestra 3C14 y 4C14 en dos solventes gelificantes. En la figura 30, se comparan las moléculas 3C14 y 4C14 gelificadas en propilencarbonato, el resultado muestra similitud en el comportamiento, dado que en ambas el módulo elástico ( $G'$ ) se encuentra por encima del módulo de pérdida ( $G''$ ). En la figura 31, se comparan las mismas moléculas, pero gelificadas en dietilentriamina, el resultado muestra superioridad del módulo elástico ( $G'$ ) en comparación con el módulo de pérdida del módulo de pérdida ( $G''$ ) para la molécula 3C14, sin embargo, en la molécula 4C14, la variación es mínima.

En la figura 32, se comparan los valores de viscosidad de las moléculas 3C14 y 4C14 gelificadas en ambos solventes. De manera general, se aprecia que el módulo elástico ( $G'$ ) es superior al módulo de pérdida ( $G''$ ) exhibiendo tiempos de vida suficientemente grandes ( $\sim 1000$  segundos) para considerar estos sistemas como geles. Los perfiles de amplitud de la elasticidad de corte son típicos de los sólidos suaves viscoelásticos lo cual corresponde a este caso. Terech y col. (2000) sintetizaron organogeles de ácido 12-hidroxiesteárico para relacionar la dependencia del solvente (nitrobenzeno, tolueno y dodecano) con las propiedades reológicas. Sobre el amplio rango de frecuencias, presentaron tiempos de vida  $> 10000$  s.<sup>45</sup>

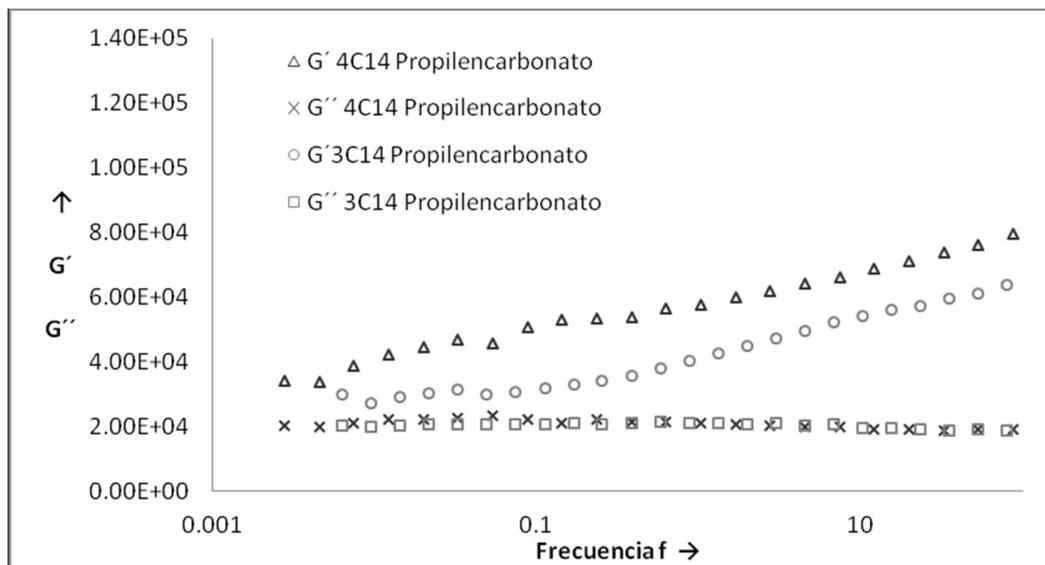


Figura 30. Reograma mostrando el módulo elástico  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$  contra la frecuencia en propilencarbonato.

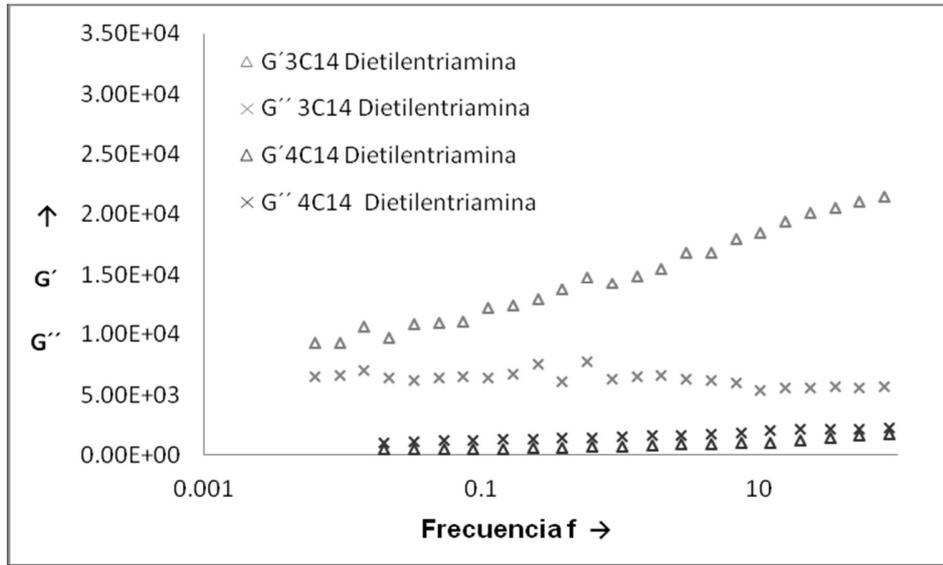


Figura 31. Reograma mostrando el módulo elástico  $G'$  y el módulo de pérdida  $G''$  contra la frecuencia en dietilentiamina.

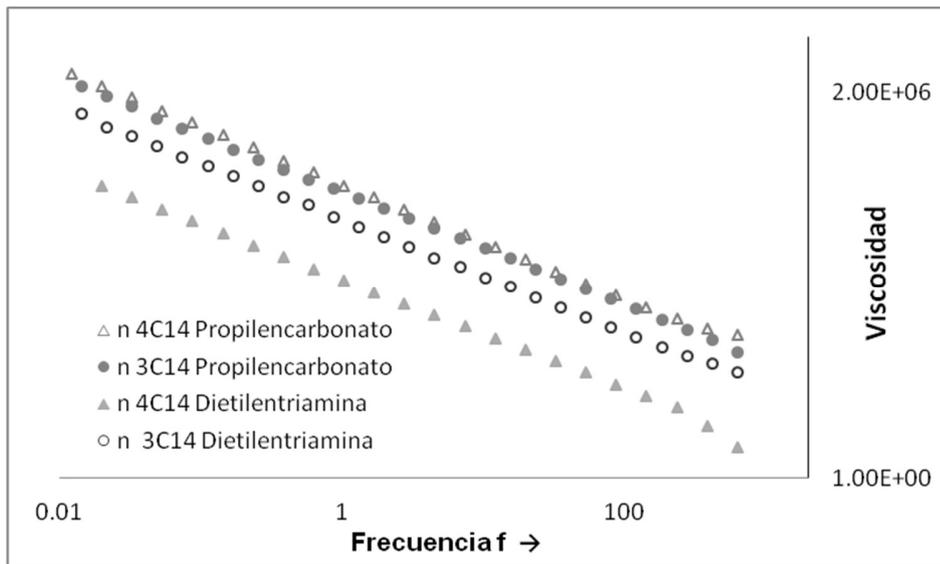


Figura 32. Reograma mostrando la viscosidad compleja contra la frecuencia compuestos 4C14 y 3C14 en dietilentiamina y propilencarbonato.

### 3.9 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular y representa un papel muy importante con respecto al análisis morfológico de los materiales sólidos o en estado gel.<sup>46</sup>

La figura 33 es una imagen tomada de una muestra del gel 4C14 en la cual se muestra la morfología reportando presencia de fibras enmarañadas de aproximadamente 0.05  $\mu\text{m}$ , morfología característica de este tipo de compuestos, similar a la reportada por Ramírez y col (2013)<sup>47</sup>, en el que obtuvieron geles a partir de derivados de éter.

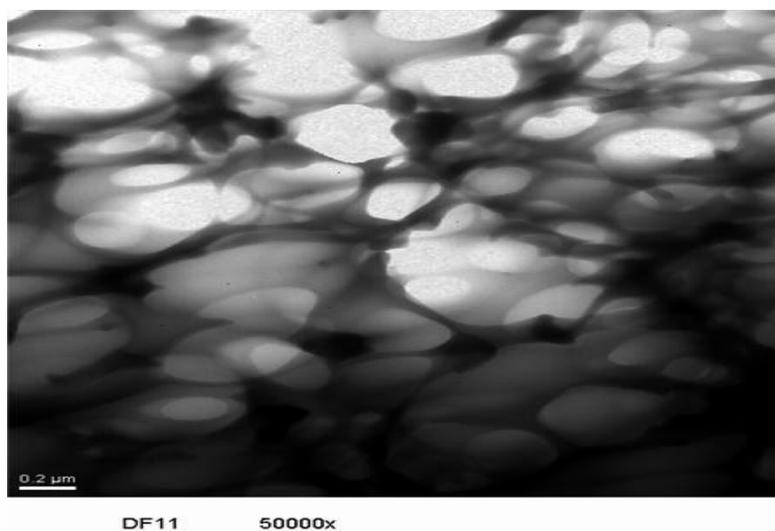


Figura 33. Muestra del gel 4C14 en dietilentriamina.

### 3.10. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

#### 3.10.1. Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$

Los espectros resultantes de 5 moléculas caracterizadas fueron consistentes. En las figuras 34 a la 38 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN- $^1\text{H}$ ) en los cuales se observan las señales correspondientes a los núcleos de hidrógeno de cada molécula, se puede apreciar en la figura que los espectros son similares, esto debido a que son compuestos de la misma familia de derivados con la diferencia de la longitud de las cadenas alquílicas. Las señales observadas para cada derivado contienen la información correspondiente al análisis la frecuencia a la que se hace el análisis 400 MHz, el solvente en el cual se disolvió la muestra cloroformo  $\text{CDCl}_3$ , y el compuesto que emplea la técnica como referencia el tetrametilsilano (TMS), posteriormente se indica el desplazamiento químico  $\delta$  en partes por millón, la multiplicidad, el número de núcleos de hidrógeno y el valor de la constante de acoplamiento. Mediante esta prueba se pudo comprobar la estructura de las moléculas propuestas, y sus resultados se presentan a continuación:

Para la molécula 2C14 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  H [ppm]: 7.99 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 6.90 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 4.35 (c, 2H,  $J = 7.1$  Hz), 4.00 (t, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 1.80 (q, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 1.47 (q, 2H,  $J = 7.2$  Hz), 1.38 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz), 1.28 (m, 20H), 0.88 (t, 3H,  $J = 6.8$  Hz).

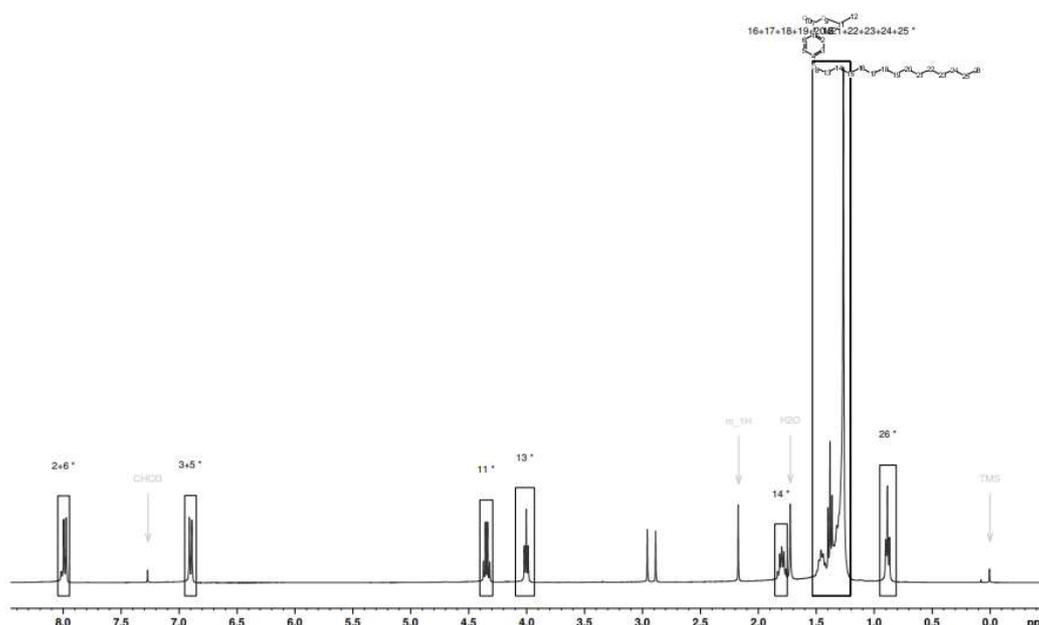


Figura 34. Espectro  $^1\text{H}$  de la molécula 2C14.

Para la molécula 6C2 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  H [ppm]: 8.02 - 7.97 (m, 2H), 6.93 - 6.88 (m, 2H), 4.28 (t, 2H,  $J = 6.2$  Hz), 4.09 (q, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 1.44 (t, 6H,  $J = 6.4$  Hz), 1.34 (d, 4H,  $J = 2.9$  Hz), 1.27 (s, 1H), 0.91 (s, 3H).

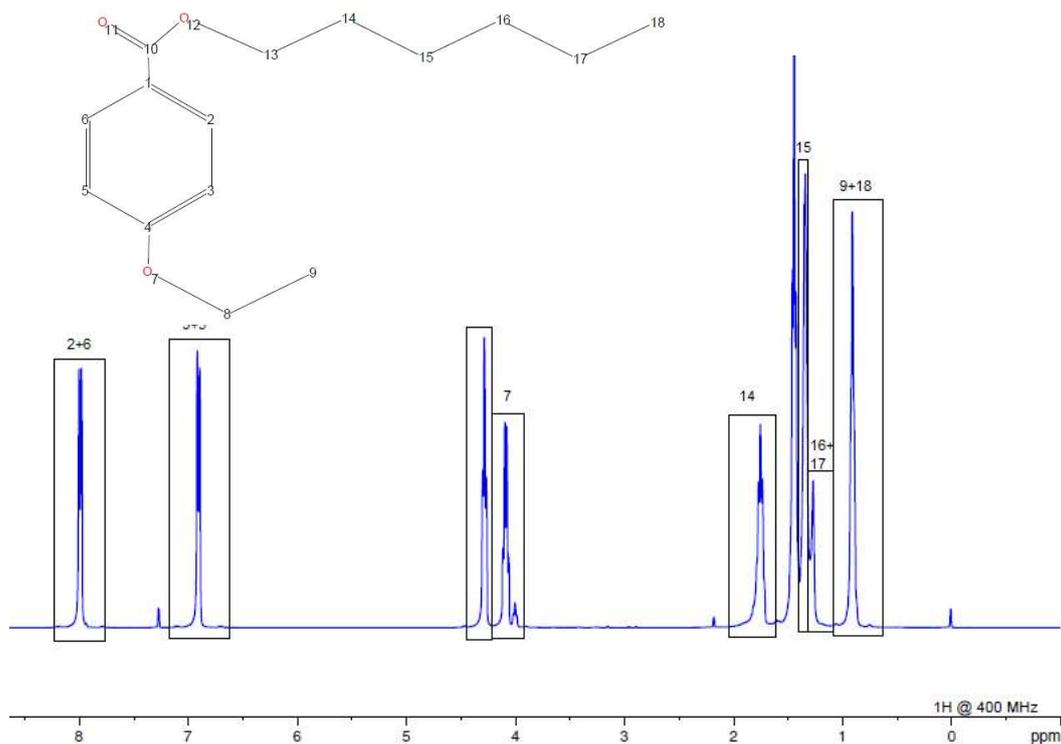


Figura 35. Espectro <sup>1</sup>H de la molécula 6C2.

Para la molécula 6C8 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  H [ppm]: 8.10 - 7.75 (m, 2H), 6.93 - 6.81 (m, 2H), 4.30 - 4.20 (m, 2H), 4.02 - 3.92 (m, 2H), 2.27 - 1.92 (m, 2H), 1.91 - 1.53 (m, 4H), 1.43 (s, 2H), 1.37 - 0.98 (m, 12H), 0.97 - 0.55 (m, 6H).

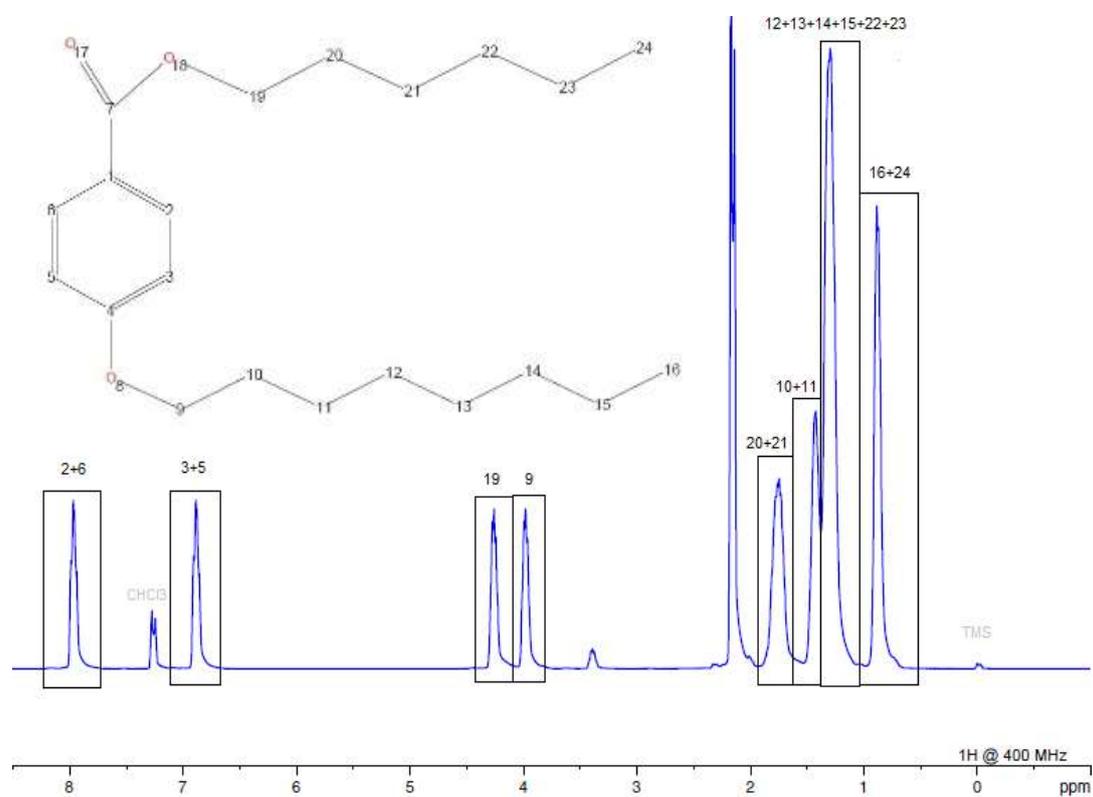


Figura 36. Espectro  $^1\text{H}$  de la molécula 6C8.

Para la molécula 6C12 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  H [ppm]: 7.99 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz), 6.91 (d, 2H,  $J = 7.7$  Hz), 4.30 (t, 2H,  $J = 5.9$  Hz), 4.02 (t, 2H,  $J = 5.6$  Hz), 2.64 - 1.71 (m, 2H), 1.63 - 0.79 (m, 32H).

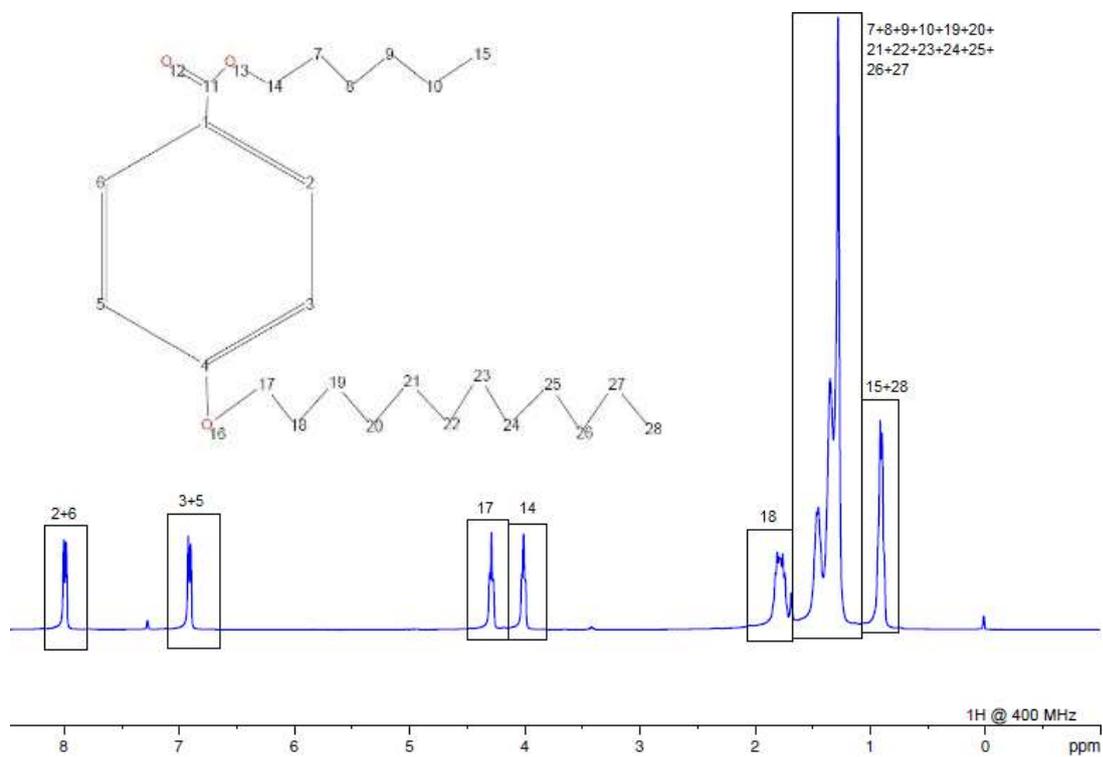


Figura 37. Espectro  $^1\text{H}$  de la molécula 6C12.

Para la molécula 8C2 (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  H [ppm]: 7.99 (d, 2H,  $J = 7.9$  Hz), 6.91 (d, 2H,  $J = 7.9$  Hz), 4.29 (t, 2H,  $J = 6.2$  Hz), 4.10 (q, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 1.67 - 1.39 (m, 6H), 1.39 - 0.77 (m, 12H).





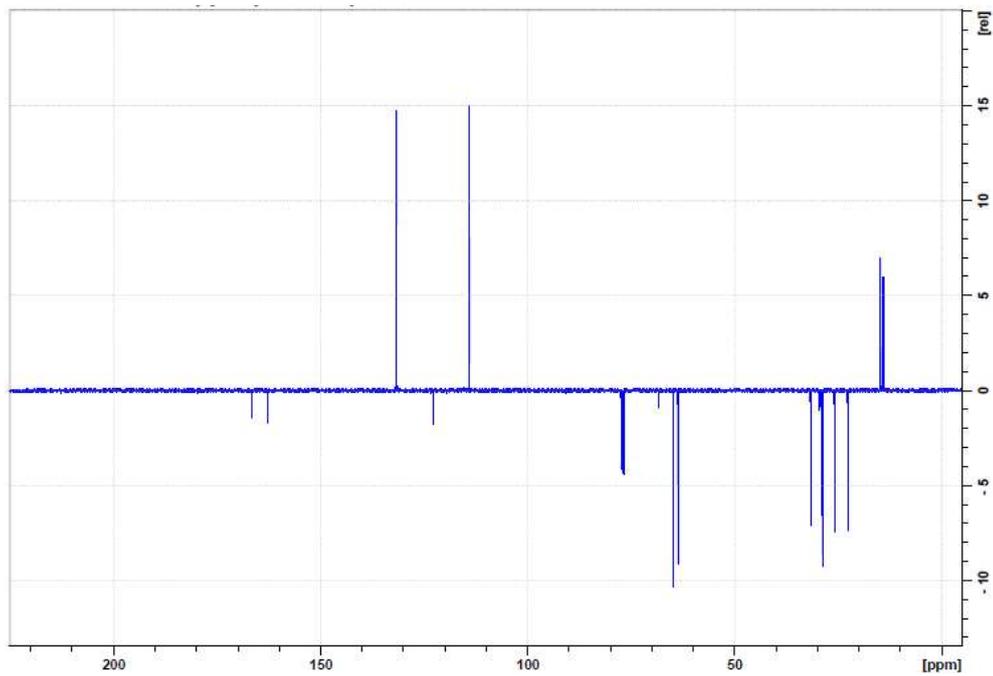


Figura 40. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de la molécula 6C2.

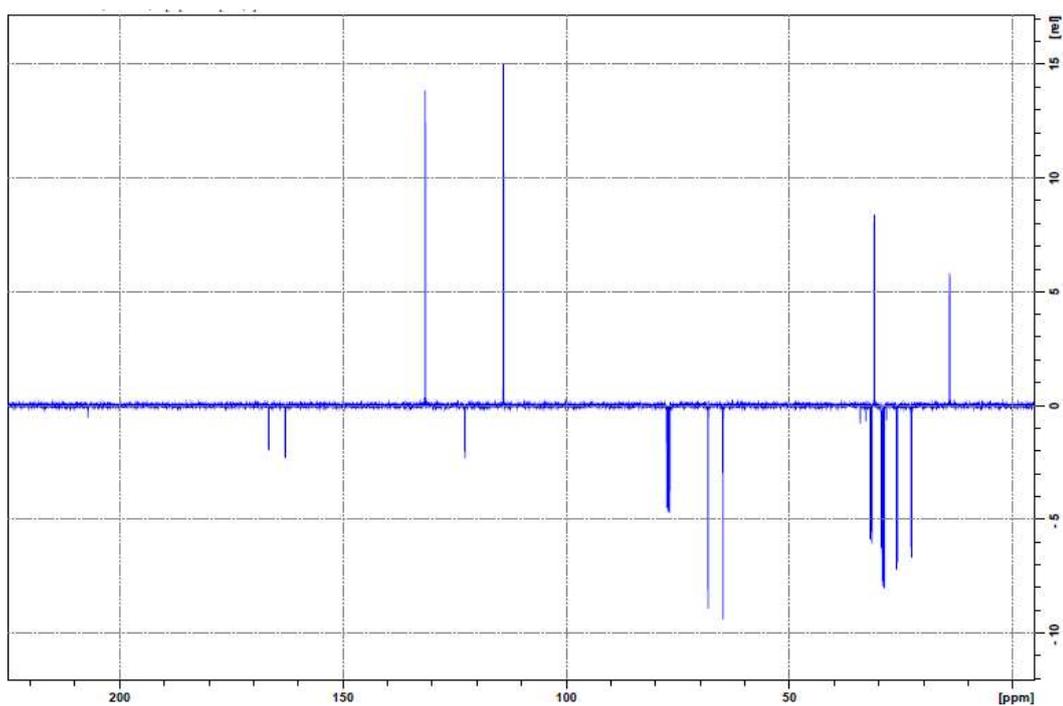


Figura 41. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de la molécula 6C8.

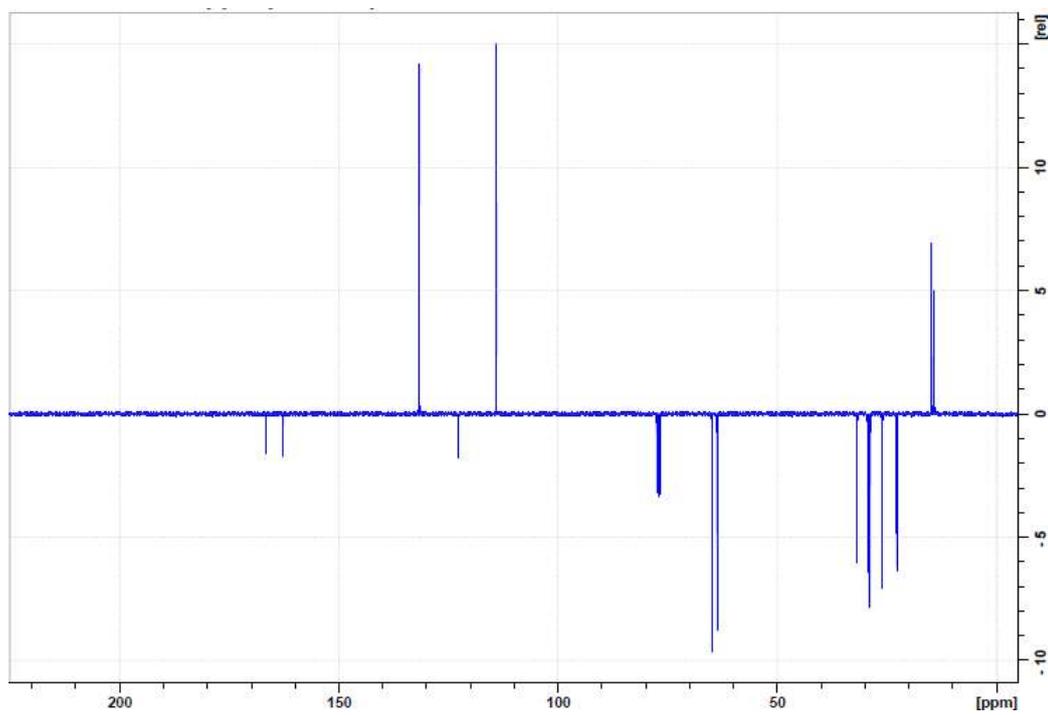


Figura 42. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de la molécula 6C12.

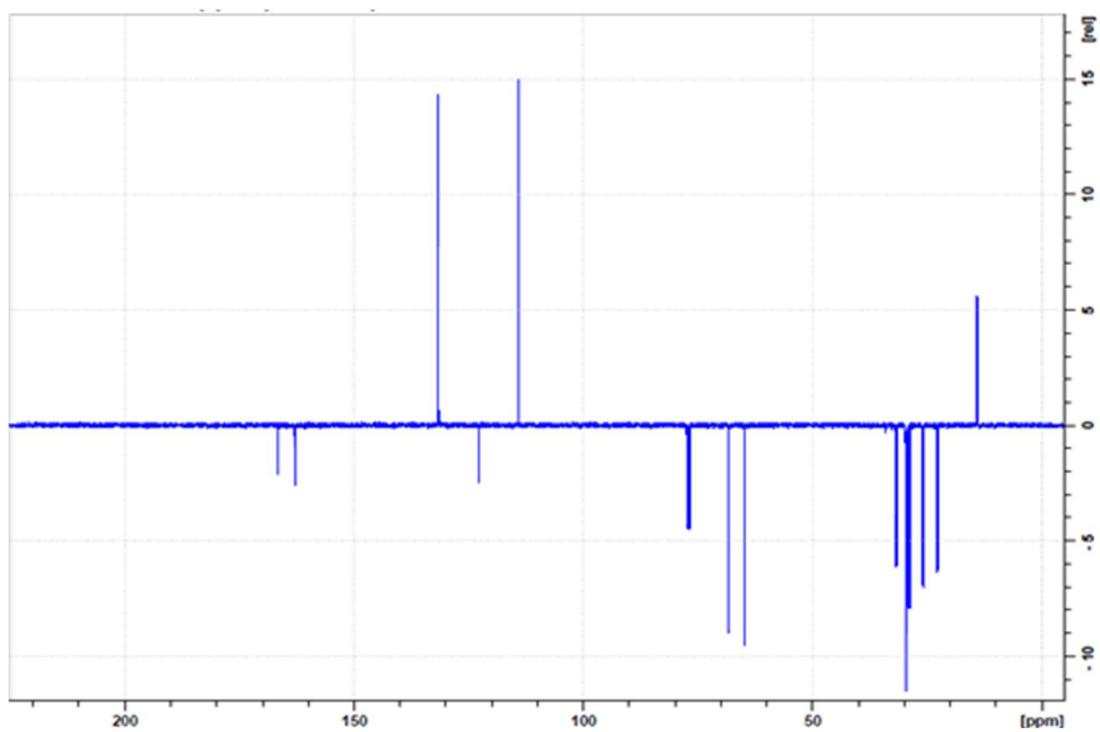


Figura 43. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de la molécula 8C2.

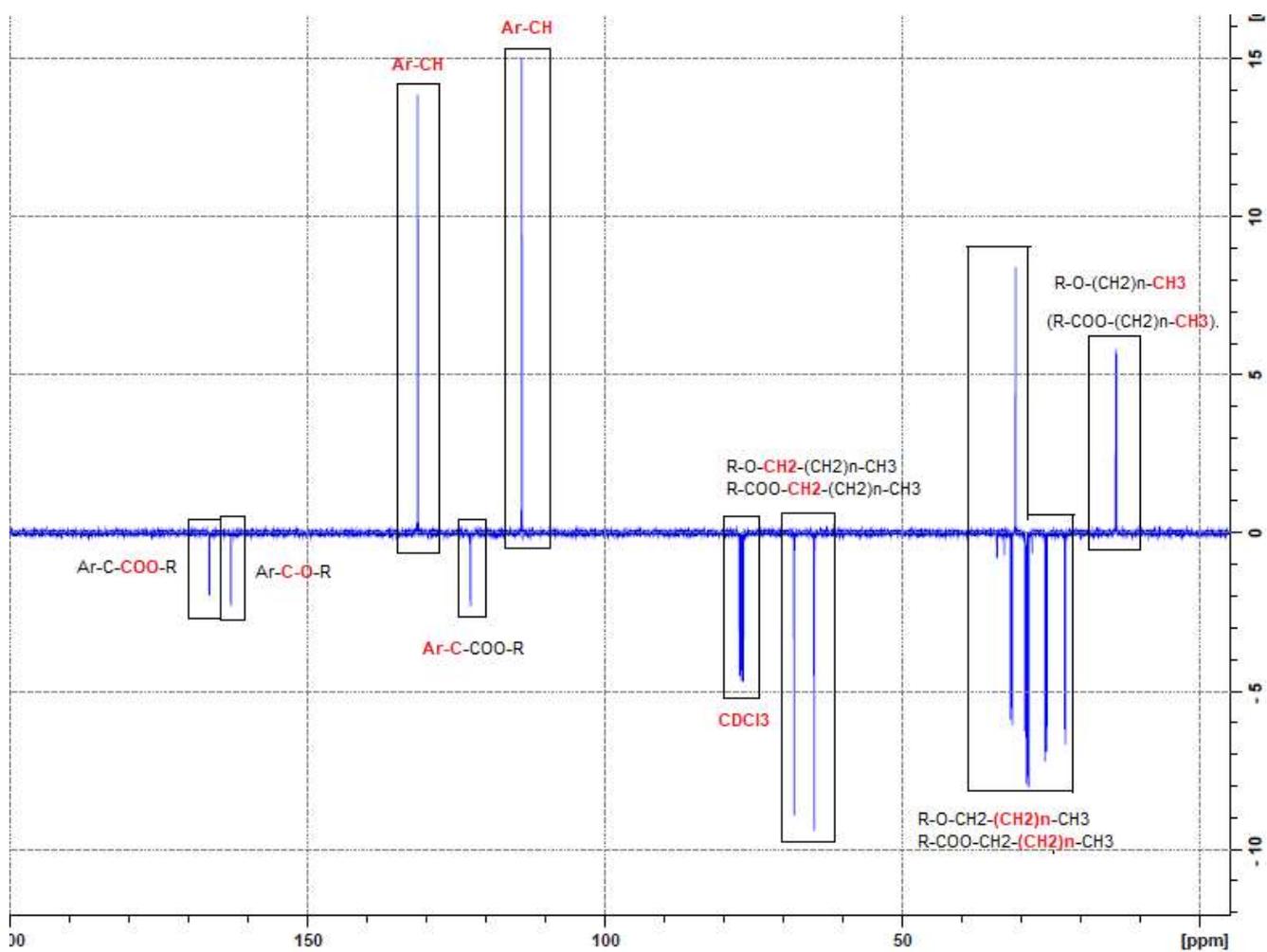


Figura 44. Caracterización de cada una de las señales de la molécula.

## CONCLUSIONES.

El proceso de obtención de los derivados es una síntesis de dos etapas máximo en comparación con otras reacciones que necesitan un mayor número de reactivos implicando una mayor inversión de tiempo y de recursos. El presente trabajo describió la obtención de organogeladores alcoxibenzoato por un método sencillo y eficaz con rendimientos entre 74-87 %.

Los análogos alcoxibenzoato lograron gelificar en dietilentriamina, propilencarbonato, dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, metanol, etanol e isopropanol con concentración crítica de gelificación mínima del 2%, así como gasolina, y diesel. En las pruebas de gelificación se observó que la molécula 2C14 con el menor número de carbonos en la parte éster, favoreció el autoensamblamiento al gelificar en la mayor cantidad de solventes. A menor número de carbonos en la cadena éster y mayor número de carbonos en cadena éter, aumenta la cantidad de geles en los solventes orgánicos lo cual puede ser atribuido a que aumentan las interacciones no covalentes debida a los anillos aromáticos, grupo carbonilo y cadenas alifáticas.

En las pruebas de gelificación selectiva en mezclas bifásicas agua-combustible se remarca la importancia del tamaño de la cadena alquílica del grupo éster debido a que 2C14, 3C14 y 4C14 gelificaron con éxito la gasolina premium y/o el diésel. Al mantener la cadena alifática del éster y acortar la cadena del éter como en 3C8 y 3C12, se mantuvieron solubles. Respecto a 4C12 y 4C14 al disminuir la cadena alifática del éter se incrementó la habilidad de gelificación en gasolina premium y diésel mientras que para 4C14 disminuyó al gelificar solo en diésel. Esto infiere que es importante el balance hidrofílico-hidrofóbico de la molécula para la obtención de sistemas autoensamblados. Al aumentar la cadena alifática del éster y disminuir la cadena del éter, se inhibe la habilidad de gelificación en los solventes e hidrocarburos, logrando gelificar solo en DMSO como en el caso de 6C8 y 6C12. Las moléculas que presentan el mayor potencial de gelificación deben contener una cadena corta de 2 (etil) y 3 (propil) carbonos y una cadena éter de 14 carbonos. Se recomienda continuar con un grupo metil en la parte del éster y variar la longitud de la cadena éter para incrementar la capacidad de gelificación de los líquidos probados.

Mediante los análisis infrarrojos se identifican los grupos ésteres, aromáticos y cadenas de hidrocarburos en las regiones de  $1800-1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1310-1100\text{ cm}^{-1}$ .

A través de los espectros de ultravioleta visible (UV-Vis) se confirmó la influencia de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  mediante el desplazamiento batocrómico, en conjunto con los resultados de los diagramas de fase en los cuales se observa el efecto de las cadenas alquílicas en la formación de geles.

Las pruebas de frecuencia se llevaron a cabo dentro del rango viscoelástico lineal encontrándose un comportamiento predominantemente elástico para los sistemas estudiados ( $G' > G''$ ), confirmando el carácter de gel de las muestras 3C14 y 4C14 en dietilentriamina y propilencarbonato.

Estos materiales podrían ser útiles para la separación de aceites e hidrocarburos en cuerpos acuosos por lo que se recomienda continuar estudiándolos para realizar pruebas de aplicación que puedan ser escalables a escenarios reales. Los geles resultantes en propilencarbonato podrían probarse en propiedades electroquímicas.

## Referencias Bibliográficas

1. Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular Gels: Functions and Uses. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (10), 821–836.
2. National Research Council, Using Oil Spill Dispersant on the Sea, Washington DC, **1998**.
3. E. Pelletier, R. Siron, *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 813.
4. I. V. Kumpanenko, A. V. Roschin, V. V. Usin, N. A. Ivanova, A. V. Bloshenko, A. E. Goncharova, N. A. Sakharova, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **2014**, *8*, 720.
5. S. Bhattacharya, Y. Krishnan-Ghosh, *Chem. Commun.* **2001**, 185.
6. Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *27*, 89 (1988).
7. Steed, W.J. & Atwood, J.L. *Supramolecular Chemistry* (Wiley & Sons Ltd., England, 2000).
8. Suzuki, M., Sanae, O., Hirofusa, S. & Kenyi, H. Supramolecular Hydrogel Formed by Glucoheptonamide of L-lisine: Simple Preparation and Excellent Hydrogelation Ability. *Tetrahedron*, *63*, 7302-7308 (2007).
9. Llusar, M. and Sánchez, C., *Chem. Mater.*, *20* (3), 782–820, **2008**.
10. Terech, P. and Weiss, R. G., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133-3159.
11. Kana M Sureshan and Amol M. Vibhute, 2020, How Far are We in Combating Marine Oil Spills Using Phase Selective Organogelators?, *Chemistry–Sustainability–Energy–Materials*, <https://doi.org/10.1002/cssc.202001285>.
12. Flory, P. J. *Discuss Faraday Soc.* **1974**, *57*, 7.
13. Terech, P. & Weiss, G.R. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chem. Rev.* *97*, 3133- 3159 (1997).
14. Reyes-Arellano, A. (2008). Geles moleculares y organogelantes. *Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, *11*(2).
15. Brenzinger, K., *Z. Physiol. Chem.* **1892**, *16*, 552–588.
16. Vold, M. J.; Vold, R. D. *Journal of Colloid Science*, **1950**, *62*, 1-19.
17. Diaz, N., Simon, F.-X., Schmutz, M., Rawiso, M., Decher, G., Jestin, J. and Mésini, P. J., *Angew Chem. Ed.* **2005**, *44*, 3261.
18. Mukherjee S, Shang C, Chen X, Chang X, Liu K, Yu Ch and Fang Y, *N*-acetylglucosamine-based efficient phase-selective organogelators for oil spill remediation, *Electronic Supplementary*

- Material (ESI) for ChemComm*, 21 Noviembre 2014, 90,13859 – 14054, <https://doi.org/10.1039/c4cc06024e>
19. Ren Ch, Chen F, Zhou F, Shen J, Su H, and Zeng H, November 25, A low-cost phase-selective organogelator for rapid gelation of crude oil at room temperatura, *Langmuir*, 25 Noviembre 2016, 32, 50, 13510–13516, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b04027
  20. Mondal S, Bairi P, Das S and Nandi A.K, Phase Selective Organogel from an Imine Based Gelator to Use in Oil Spill Recovery, *Electronic Supplementary Material (ESI) for Materials Chemistry A*, 07 Enero 2019, 1, 1 – 414 <https://doi.org/10.1039/C8TA09732A>
  21. Majumder L, Chatterjee M, Bera K, Maiti n. Ch and Banerji B, Solvent Assisted Tyrosine Based Dipeptide forms Low Molecular Weight Gel: Preparation & Its Potential Use in Dye Removal & Oil Spillage Separation from Water, Supporting information, ACS Omega, 27 Agosto 2019, 10.1021/acsomega.9b01301. eCollection 2019 Sep 10.
  22. N. P. Pathak, R. Rajkamal and S. Yadav, A gelator-starch blend for dry powder based instant solidification of crude oil at room temperatura, *Chem. Commun*, 2020, DOI: 10.1039/C9CC09943C
  23. Chetia M, Debnath S, Chowdhury S, Chatterjee S, Self-assembly and multifunctionality of peptide organogels: oil spill recovery, dye absorption and synthesis of conducting biomaterials, The Royal Society of Chemistry, **9**, 4860 - 5515 31 January 2020 <https://doi.org/10.1039/c9ra10395c>
  24. Zhang, T., Zhang, C., Che, X. *et al.* Benzohydrazide Derivatives: Gelation and Application in Oil Spill Recovery. *Chem. Res. Chin. Univ.* **35**, 874–878 (2019). <https://doi.org/10.1007/s40242-019-9089-2>.
  25. Wisniak, J. (2009). *Alexander William Williamson. Educación Química*, 20(3), 360–368. doi:10.1016/s0187-893x(18)30037-5.
  26. Tan, H.M.; Moet, A.; Hiltner, A.; Baer, E. *Macromolecules* **1983**, 16, 28-34.
  27. Stein, S.; Buggisch, H.Z. *Angew. Math. Mech.* **2000**, 80, 827-834.
  28. Macosko, C.W. *Rheology: Principles, Measurements and Applications* **1994**, VCH Publishers, New York.
  29. Wang, Y.; Wang, Y.; Yan, X.; Wu, S.; Shao, L.; Liu, Y.; Guo, Z. Toluene diisocyanate based phase-selective supramolecular oil gelator for effective removal of oil spills from polluted water. *Chemosphere* 2016, 153, 485–493.

30. Mukherjee S, Shang C, Chen X, Chang X, Liu K, Yu Ch and Fang Y, N-acetylglucosamine-based efficient phase-selective organogelators for oil spill remediation, *Electronic Supplementary Material (ESI) for ChemComm*, 21 noviembre 2014, 90, 13859 – 14054, <https://doi.org/10.1039/c4cc06024e>
31. Gilles Clavier, Mala Mistry, Frédéric Fages, Jean-Luc Pozzo, Organogeladores pequeños notablemente simples: derivados de di-n-alcoxibenceno, *Tetrahedron Letters* 1999, 40, 51, 9021-9024.
32. Yang Yang Yang Yang, Li Wang, Xiaojiang Li, Dan Liu, Shanshan Dai, Hongsheng Lu, Carboxylate Group-Based Phase-Selective Organogelators with a pH-Triggered Recyclable Property, *Langmuir* 2022, 38, 31, 9567–9574.
33. Basak, S., Nanda, J., & Banerjee, A. (2012). *A new aromatic amino acid based organogel for oil spill recovery. Journal of Materials Chemistry*, 22(23), 11658. doi:10.1039/c2jm30711a.
34. Juntong Li, Mengjuan Liu, Yanping Huo, Huaqiang Zeng, DMSO-accelerated rapid gelation of crude oils at room temperature, *Supramolecular Chemistry* 2018, 30, 12, 1011-1016.
35. Xia Ran, Lili Shi, Kun Zhang, Jie Lou, Bo Liu y Lijun Guo, The Gelation Ability and Morphology Study of Organogel System Based on Calamitic Hydrazone Derivatives, *Journal of Nanomaterials* 2015, 1-6.
36. Thomas Pollard, William Earnshaw, Jennifer Lippincott-Schwartz, Graham Johnson, *Cell Biology*, Elsevier, ISBN: 9780323400022, Octubre de 2016.
37. François-Xavier Simon, Thi-Thanh-Tam Nguyen, Marc Schmutz, Gero Decher, un Jean-François Nicoud y Philippe J. Mésini, Nitrochalcones as organogelators: evidence of the involvement of nitrogroups and solvent in gel formation, *New Journal of Chemistry* 2009, 33, 2028–2033.
38. Nancy Díaz, François-Xavier Simon, Marc Schmutz, Michel Rawiso, Gero Decher, Jacques Jestin and Philippe J. Mésini, *Angewandte Chemie International Edition* 2005, 44, 21, 3260-3264.
39. A. Fameau and M. A. Rogers, The curious case of 12-hydroxystearic acid — the Dr. Jekyll, and Mr. Hyde of molecular gelators, *Current Opinion Colloid Interface Science* 2020, 45, 68–82.
40. T. Zhang, C. Zhang, X. Che, B. Bai, M. Li, and H. Wang, Benzohydrazone Derivatives: Gelation and Application in Oil Spill Recovery, *Chemical Research Chinese Universities* 2019, 35, 5, 874–878.

41. François-Xavier Simon, Thi Thanh Tam Nguyen, Nancy Díaz, Marc Schmutz, Bruno Demé, Jacques Jestin, Jérôme Combet and Philippe J. Mésini, Self-assembling properties of a series of homologous ester-diamides – from ribbons to nanotubes, *Soft Matter* 2013, 9, 8483-8493.
42. Zhong Wang, Seiya Fujisawa Masahiro Suzuki, Kenji Hanabusa, Low Molecular Weight Gelators Bearing Electroactive Groups as Cathode Materials for Rechargeable Batteries, *Macromolecular Symposia* 2016, 364, 38-46.
43. W. Ji et al., “Deciphering the structure-property relationship in coumarin-based supramolecular organogel materials,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 597, no. March, p. 124744, 2020.
44. Masahiro Suzuki and Hiroaki Saito et Kenji Hanabusa, Masahiro Suzuki, Masahiro Suzuki, Two-Component Organogelators Based on Two l-Amino Acids: Effect of Combination of l-Lysine with Various l-Amino Acids on Organogelation Behavior, *Langmuir* 2009, 25, 15, 8579–8585.
45. P. Terech, D. Pasquier, V. Bordas, and C. Rossat, Rheological Properties and Structural Correlations in Molecular Organogels, *Langmuir* 2000, 16, 4485-4494.
46. Del Angel P(Coords), 2014, *Caracterización de Catalizadores*, Aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Transmisión en Catálisis, pág. 131, Mexico, M. Leticia Hernandez Pichardo y Luis Cedeño Caer.
47. Ramírez, V., Díaz, N., Páramo, U., Rivera, J., Morales, A y Reyes, A, *Estudios espectroscópicos y morfológicos de alcoxibenzoatos*, Congreso Internacional de Investigación ISSN 1946-5351 Online 1948-2353 CD ROM, vol 5, no. 3, 2013.
48. P.J. Flory, Molecular Size Distribution 3-Dimensional Polymers I: Gelation, *Journal of the American Chemical Society* 1941, 63, 3083-3090.