



SEP
SECRETARÍA
DE EDUCACIÓN
PÚBLICA



**TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO**

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica



Titulación Integral
TESIS

ESTUDIO DEL AUTOENSAMBLAJE DE OLIGÓMEROS TIPO AMIDA Y ÉTER
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

Que para obtener el Título de
Ingeniero Químico

Presenta
Elvira Anabel González Juárez
12070946

Asesor
Dra. Virginia Ramírez Salas

	Nombre del documento: Horario de sinodales	Código: FR-G-ITCM-7.5.1-32
		Revisión: 2
	Referencia a la Norma ISO 9001:2008 7.5.1	Página 1 de 1



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Ciudad Madero, Tam, **19/MARZO/2019**

ÁREA: DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
BIOQUÍMICA.
No. OFICIO: T.003/19.
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN.

C. ELVIRA ANABEL GONZALEZ JUAREZ
No. CONTROL 12070946

De acuerdo al fallo emitido por el Jurado asignado para la revisión de su trabajo profesional, integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: DRA. VIRGINIA RAMIREZ SALAS
SECRETARIO: DRA. ERIKA ALARCÓN RUIZ
VOCAL: M.C. JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZARATE
VOCAL SUPLENTE: M.C. JULIAN SERRANO VAZQUEZ

Y considerando que llena todos los requisitos del reglamento de titulación en vigor del Sistema Nacional de Institutos Tecnológicos, doy a Usted autorización para que proceda a imprimir su trabajo profesional de la Opción Titulación Integral (TESIS)

**"ESTUDIO DEL AUTOENSAMBLAJE DE OLIGÓMEROS TIPO AMIDA
Y ÉTER MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA UV-VIS"**

Lo hago de su conocimiento para los efectos y fines correspondientes a su Examen Profesional, esperando que el logro del mismo sea congruente con sus deseos profesionales.

ATENTAMENTE

*Excellencia en Educación Tecnológica**
"Por mi patria y por mi bien"

M.A. FRANCISCO RAFAEL ARTEAGA FANG
JEFE DEL DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA BIOQUÍMICA

c.c.p. Archivo
FRAF/dahb*



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx


SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada le agradezco a Dios por permitirme realizar uno de los sueños más importantes en mi desarrollo profesional, me mantuvo fuerte y paciente ante toda adversidad llenando mi camino de luz y amor. Permiéndome que adquiriera habilidades y conocimientos para terminar con éxito este trayecto.

Sin dejar de mencionar que este camino no fue nada fácil, pero con el apoyo de mis padres, mi familia, compañeros de estudio, profesores quienes siempre estuvieron motivándome y enseñándome a siempre levantar la cara en cada caída en la que me vea involucrada, que no será una derrota sino una oportunidad de demostrar el valor y el coraje que uno tiene para levantarse y continuar la preparación de mi carrera profesional.

Muchas han sido las personas que han contribuido de una manera o de otra a que el presente trabajo pudiera llegar a su fin. A todas aquellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento. A la Doctora Virginia Ramírez Salas y a la Doctora Nancy Patricia Díaz Zavala asesoras de este proyecto no solo por su constante apoyo, disponibilidad y dedicación, sin las cuales la realización de este trabajo hubiera sido posible, sino también por haber ido más allá de sus funciones de asesoras, animándome en los momentos difíciles, valorando mis iniciativas e indicándome cuando el desarrollo de mi trabajo requería de un mayor esfuerzo por mi parte.

Le agradezco particularmente a mi compañero de vida Fabián Guevara Antunes y a mi hija Mariel Itzai por brindarme su paciencia y apoyo, pero sobre todo por su amor que durante todo este tiempo me han compartido y fue fundamental para llegar hasta el final.

RESUMEN

Los geles moleculares han llamado la atención de los investigadores debido a que ofrecen un excelente campo para el estudio del fenómeno de auto ensamblado y también debido a sus aplicaciones: a) en ciencia de materiales e ingeniería biomédica, b) como soporte en ingeniería de tejidos, c) como vehículo para la liberación de fármacos, d) en la captura y remoción de contaminantes ambientales entre otras. ^[11]

Los oligómeros presentados en este proyecto fueron Metil-4-hidroxibenzoato de Octadecilo (M1C18) y Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo, una amida 11-Bromoundecamida (ABr) y oligoamida (OIA) que fueron evaluados como organogeladores; se determinaron los grupos funcionales característicos de la molécula mediante la Técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). La microscopía ultravioleta (UV-vis) refleja la interacción de tipo π - π entre los anillos aromáticos utilizando solventes próticos originando con esto el fenómeno de auto ensamblaje.

Se emplearon solventes polares y no polares para realizar las pruebas de gelificación, en donde se observó que M1C18 gelificó en metanol, etanol, acetonitrilo y propilencarbonato; A-Br en n-hexano y propilencarbonato; OIA solo en propilencarbonato, a temperatura ambiente.

Las pruebas realizadas a estos materiales, proporciona información sobre las posibles aplicaciones

La única característica constante en todas las moléculas gelificantes es que puedan formar enlaces supramoleculares y en todo caso permitir la formación de estructuras tipo fibra o en barras.

Contenido

Introducción.....	1
1.2 Descripción de la Empresa u Organización y del Área del Trabajo.....	1
1.3 Problemas a Resolver	2
1.4. Objetivos: General y Específicos	3
1.4.1. Objetivo General.....	3
1.5. Justificación	3
Capítulo I.- Antecedentes	4
1.1. Oligoéteres.....	4
1.1.1. Poliéteres	5
2.1.2. Síntesis de Éteres	6
1.1.2.1. Metodo de Williamson	6
1.1.3 Propiedades Químicas de Éteres.....	7
1.2 Amidas.....	8
1.2.1 Obtención de Amidas	8
1.3 Geles	10
1.3.1. Tipos de geles	11
1.3.2. Geles Moleculares	12
1.3.3. Aplicación de los geles moleculares.....	12
1.3.4. Organogeles	13
1.4. Autoensamblaje	14
1.4.1 Autoensamblaje a partir de mezclas de componentes.	15
1.5. Polimerización de las Resinas	16
1.5.1. La matriz orgánica	17

1.5.2. Contracción por polimerización y estrés asociado a ésta	17
1.5.3. Cómo reducir el grado de contracción.....	19
1.6. Antecedentes.....	19
Capitulo II.-Parte Experimental.....	20
2.1 Requisición de material y reactivos.....	20
2.2 Síntesis de moléculas.....	23
2.2.1 Obtención de Metil-1-hidroxibenzoato de Octadecilo (M1C18) y de Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo (M1C14)	23
2.2.2 Obtención de la N- hexil, 11-bromo undecamida (A-Br).....	24
2.2.4 Síntesis de la oligoamida, Vollhardt and Schore (OIA)	25
2.3. Técnicas de caracterización	25
2.3.1 Caracterización de IR	25
2.3.2. Caracterización UV-vis	26
2.3.3. Pruebas de gelificación.....	26
2.3.4. Ecuaciones empleadas para las pruebas de gelificación.....	26
3.3.5 Pruebas de Termo reversibilidad	27
2.3.6 Diagramas de fase.....	28
CapituloIII.-Resultados y Discusiones	29
3.1 Espectroscopía infrarroja	29
3.2 Pruebas de gelificación.....	32
3.4 Dropping ball	36
Capitulo IV.- Conclusiones	37
4.1 Conclusiones.....	37
V.-Anexos.....	38
VI.- BIBLIOGRAFÍAS	54

Introducción

En el presente proyecto se estudiará el desarrollo y uso de oligoéteres como un patrón de resina. Este tipo de organogeladores han recibido mucha atención no solamente a causa de sus propiedades de organogelación sino también por la formación de superestructuras en solventes orgánicos, ofreciéndonos un auto ensamblaje concreto llevando a un camino para generar estructuras altamente ordenadas. ^[2]

Los organogeles se obtiene de diferentes derivados como son: éteres, péptidos, amidas, alcóxidos, acrílicos entre otros, resultando materiales supramoleculares de gran interés para diversas aplicaciones. Las amidas son abundantes en la naturaleza y se encuentran en los aminoácidos, las proteínas, el ADN y el ARN, hormonas, vitaminas. Las amidas permiten formar geles en una variedad de solventes orgánicos formando organogeladores.

Los organogeles tienen en común con otros sistemas de geles que el agente gelificante forma una cadena continua enredada de tres dimensiones en el disolvente lo que impide el flujo de un líquido. Los geles derivados de componentes de baja masa molecular son llamados geles supramoleculares. Aunque, la formación de organogeles de pequeñas moléculas orgánicas es un excelente ejemplo del proceso de autoensamblaje supramolecular, la mayoría de los organogeladores han sido descubiertos por azar y no por diseño y muchos aspectos de los organogeles son todavía poco conocidos.

Estos materiales de bajo peso molecular son importantes debido a los resultados potenciales en aplicaciones tales como la industria farmacéutica, cosmética, catálisis y petrolera.

1.2 Descripción de la Empresa u Organización y del Área del Trabajo

Dada la importancia que la generación de Energía Eficiente tiene para el desarrollo Nacional, tal como lo plantea el Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018, el ITCM reorienta los esfuerzos académicos en los programas de licenciatura y posgrado existentes y crea nuevos programas que ayudan a resolver las problemáticas de la Industria Energética.

El centro de investigación de petroquímica y secundaria, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero Campus 3 tiene como objetivos:

- Contribuir al desarrollo científico regional y nacional a través de la formación de recursos humanos altamente calificados en los campos disciplinarios y líneas de investigación que desarrolla el programa de Doctorado.
- Desarrollar proyectos de investigación básica, aplicada e innovación tecnológica para contribuir a la resolución de problemáticas y necesidades de carácter regional y nacional en los campos disciplinarios y líneas de investigación que desarrolla el programa de Doctorado.
- Promover y fortalecer la vinculación con instituciones de educación superior, centros de investigación, así como sectores productivos y de servicios de la zona de influencia del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero para contribuir al desarrollo científico y tecnológico del país.
- Promover la movilidad y vinculación del alumno con el sector productivo y académico.

1.3 Problemas a Resolver

En estos tiempos de rápido avance tecnológico, se descubrieron un gran número de nuevos polímeros con propiedades térmicas comparativamente muy elevadas. De hecho, no se han desarrollado polímeros sintéticos que hayan superado el nivel de estabilidad térmica que poseían los polifenilenos y los polibeterociclos descubiertos en los primeros años sesenta. ^[4]

El problema fundamental que presentan estos polímeros, muy estables pero estructuralmente muy rígidos, es que no se pueden convertir en materiales útiles porque no se pueden procesar: no son solubles y no funden por debajo de la temperatura de descomposición. De esta forma se han desarrollado los polifenilenos funcionales y un sin número de copolímeros lineales que alternan en su espina dorsal heterociclos con restos alifáticos o funciones de carácter polar, como éster o amida, que suministran un determinado grado de libertad de rotación y flexibilidad.^[4] Es por ello que en este trabajo se sintetizaron materiales de bajo peso molecular, termorreversibles y que al ser tratados con solventes de carácter polar, presentan interesantes morfologías a nivel supramolecular. Este fenómeno de autoensamblaje permite la remoción de la molécula patrón sin que está presente colapsamiento y así formar resinas de tipo mesoporosas.

Los oligómeros que han alcanzado mayor difusión en este sentido son los aromáticos que contienen, exclusivamente, o en gran proporción, anillos bencénicos 1,4- sustituidos. En particular se trata de oligoamidas, oligoésteres, oligoéteres, oligoéter-sulfonas y oligoéter-cetonas.^[4]

Los organogeles pueden integrarse en una clase de materiales funcionales suaves que no presentan ruptura o pérdida de la morfología cuando se aplica como patrón de una resina.

1.4. Objetivos: General y Específicos

1.4.1. Objetivo General

Emplear organogeladores tipo éter o amida para la obtención de resinas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- § Llevar a cabo la síntesis del oligoéter: M1C14, M1C18.
- § Sintetizar la 11-bromo undecamida A-Br.
- § Analizar las moléculas M1M14, M1C18 , A-Br mediante FTIR.
- § Realizar pruebas de gelificación de oligoeteres y amida.
- § Realizar Dropping Ball de M1C14, M1C18, A-Br.
- § Obtener el punto de fusión para oligoeteres y oligoamida.
- § Verificar autoensamblaje de oligómeros u oligoamida mediante UV-vis

1.5. Justificación

La síntesis de monómeros y nuevos materiales poliméricos que tienen propiedades complejas se han convertido recientemente en una gran importancia para la química y la tecnología de polímeros. Sin dejar de mencionar que los oligoéteres tienden adoptar diversas morfologías en un medio solvente.

Ellos forman organogeles en solventes apropiados esto se debe a una característica constante en todas las moléculas gelificantes, pueden formar enlaces supramoleculares y en todo caso permitir la formación de estructuras fibrilares o diversas estructuras dependiendo del tipo de solvente.

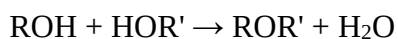
Los organogeladores de tipo éter y amida son de gran utilidad como patrones de resina debido a que ofrece una gran variedad de estructuras auto-ensambladas de las cuales se pueden mencionar las siguientes formas: listones, lamelas, cilindros entre otros. Estos han recibido mucha atención no solamente a causa de sus propiedades de organogelación sino también por la formación de superestructuras en solventes orgánicos. Estos materiales, han adquirido importancia en la remediación ambiental, específicamente en el tratamiento de aguas contaminadas. Estos materiales, se forman por el autoensamblaje de bloques de bajo peso molecular, obtenidos a través de la Síntesis Orgánica simple. Otra aplicación relevante es en el área de catálisis, adsorción o filtración por membrana. Con base en esto, se realizarán diversas pruebas para obtener información necesaria y buscar la mejor de las aplicaciones posibles de los oligómeros estudiados.

Capítulo I.- Antecedentes

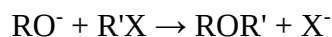
En este capítulo se describirán algunos de los conceptos básicos para la síntesis y caracterización de los materiales así como trabajos realizados con anterioridad en relación a los organogeles, oligómeros con función al sistema de auto-ensamblaje que presentan en su estructura

1.1. Oligoéteres

En química orgánica y bioquímica, un éter es un grupo funcional del tipo R-O-R', en donde R y R' son grupos alquilo, iguales o distintos, estando el átomo de oxígeno unido a estos. Se puede obtener un éter de la reacción de condensación entre dos alcoholes (aunque no se suele producir directamente y se emplean pasos intermedios):



Normalmente se emplea el alcóxido, RO^- , del alcohol ROH , obtenido al hacer reaccionar al alcohol con una base fuerte. El alcóxido puede reaccionar con algún compuesto $\text{R}'\text{X}$, en donde X es un buen grupo saliente, como por ejemplo yoduro o bromuro. $\text{R}'\text{X}$ también se puede obtener a partir de un alcohol $\text{R}'\text{OH}$.

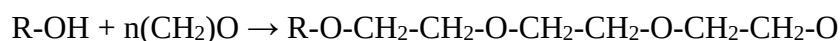


Al igual que los ésteres, no forman puentes de hidrógeno. Presentan una alta hidrofobicidad, y no tienden a ser hidrolizados. Los éteres suelen ser utilizados como disolventes orgánicos.

Suelen ser bastante estables, no reaccionan fácilmente, y es difícil que se rompa el enlace carbono-oxígeno. Normalmente se emplea, para romperlo, un ácido fuerte como el ácido yodhídrico, calentando, obteniéndose dos halogenuros, o un alcohol y un halogenuro. Una excepción son los oxiranos (o epóxidos), en donde el éter forma parte de un ciclo de tres átomos, muy tensionado, por lo que reacciona fácilmente de distintas formas.^[7]

1.1.1. Poliéteres

Se pueden formar polímeros que contengan el grupo funcional éter. Un ejemplo de formación de estos polímeros:



Los Poliéteres más conocidos son las **resinas epoxi**, que se emplean principalmente como adhesivos. Se preparan a partir de un epóxido y de un di-alcohol.

Los epóxidos u oxiranos son éteres en donde el átomo de oxígeno es uno de los átomos de un ciclo de tres. Son compuestos heterocíclicos. Los ciclos de tres están muy tensionados, por lo que reaccionan fácilmente en reacción de apertura, tanto con bases como con ácidos.

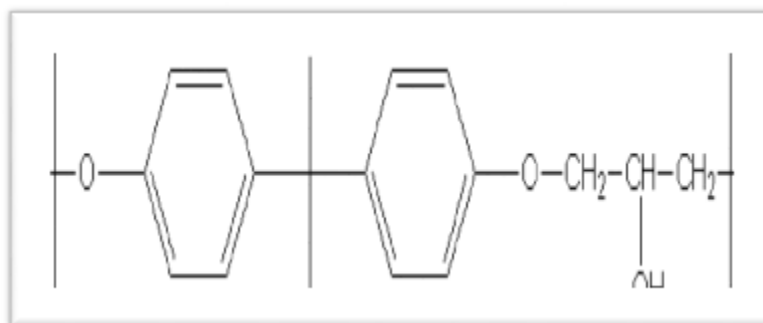
2.1.2. Síntesis de Éteres

Estructuralmente los éteres pueden considerarse derivados del agua o alcoholes, en los que se han reemplazado uno o dos hidrógenos, respectivamente, por restos carbonados. La estructura angular de los éteres se explica bien asumiendo una hibridación sp^3 en el oxígeno, que posee dos pares de electrones no compartidos, no puede establecer enlaces de hidrógeno consigo mismo y sus puntos de ebullición y fusión son muchos más bajos que los alcoholes referibles.^[8]

Un caso muy especial lo constituyen los epóxidos antes mencionados, que son éteres cíclicos de tres miembros. El anillo contiene mucha tensión, aunque algo menos que el ciclo propano.

1.1.2.1. Metodo de Williamson

La síntesis de éteres de Williamson es la síntesis de éteres más fiable y versátil. Este método implica un ataque SN_2 de un ion alcóxido a un haluro de alquilo primario no impedido o tosiato.



Los haluros de alquilo secundarios y los tosiatos se utilizan ocasionalmente en la síntesis de Williamson pero hay competencia en las reacciones de eliminación, por lo que los rendimientos con frecuencia son bajos. El alcóxido generalmente se obtiene añadiendo Na, K o NaOH al alcohol. En la figura 2.1 se muestra un claro ejemplo de la reacción de una síntesis mediante el método de Williamson.^[9]

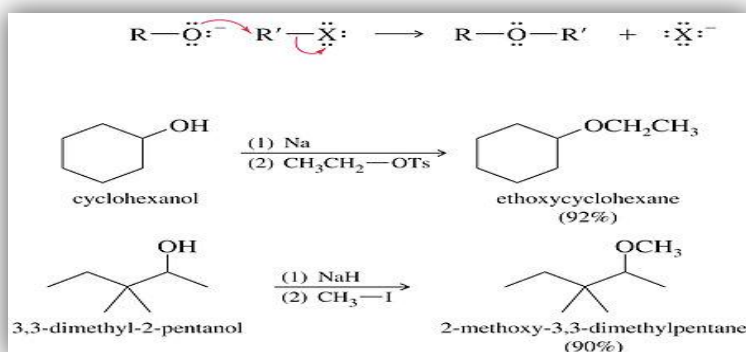


Figura2.1: Síntesis de éteres por medio del método de Williamson.

1.1.3 Propiedades Químicas de Éteres

Los éteres tienen muy poca reactividad química, debido a la dificultad que presenta la ruptura del enlace C-O. Por ello, se utilizan mucho como disolventes inertes en reacciones orgánicas. En contacto con el aire sufren una lenta oxidación en la que se forman peróxidos muy inestables y poco volátiles. Estos constituyen un peligro cuando se destila un éter, pues se concentran en el residuo y pueden dar lugar a explosiones. Esto se evita guardando el éter con hilo de sodio o añadiendo una pequeña cantidad de un reductor (SO_4Fe , LiAlH_4) antes de la destilación.

[10]

Los éteres no son reactivos a excepción de los epóxidos. Las reacciones de los epóxidos pasan por la apertura del ciclo. Dicha apertura puede ser catalizada por ácido o apertura mediante nucleófilo. Vease las figura 2.2 y 2.3.

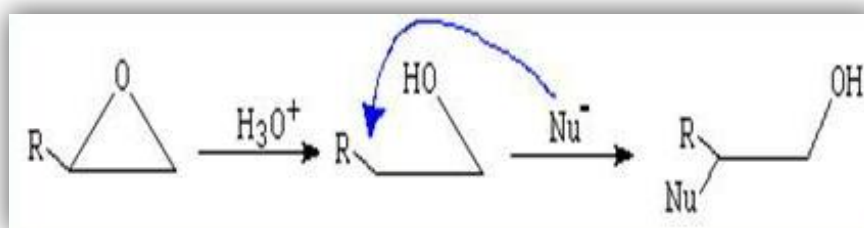


Figura 2.2 (Apertura catalizada por ácido) el nucleófilo ataca al carbono más sustituido.

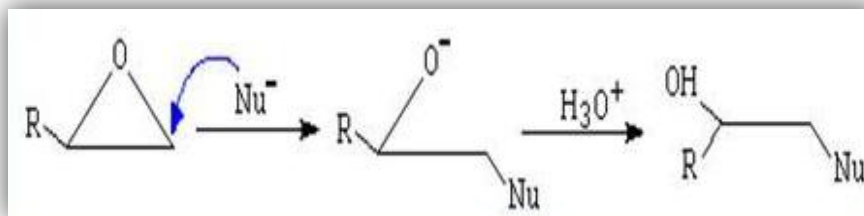


Figura 2.3 (Apertura por nucleófilo) el nucleófilo ataca al carbono menos sustituido.

1.2 Amidas

Las amidas se nombran como derivados de ácidos carboxílicos sustituyendo la terminación –oico del ácido por –amida a esto se le conoce como la nomenclatura de las amidas. Las amidas son abundantes en la naturaleza y se encuentran en los aminoácidos, las proteínas, el ADN y el ARN, hormonas, vitaminas. Las amidas permiten formar geles en una variedad de solventes orgánicos formando organogeladores. ^[15]

1.2.1 Obtención de Amidas

Se preparan a partir de una diamina con un diácido, por ejemplo, con el ácido adípico con hexametildiamina a 280 °C, se prepara nailon 66, en la figura 2.4 se muestra la reacción del nailon 66. El primer 6 en la designación 66 indica el número de átomos de carbono de la diamina y el segundo 6 indica el número de átomos de carbono del diácido. ^[10]

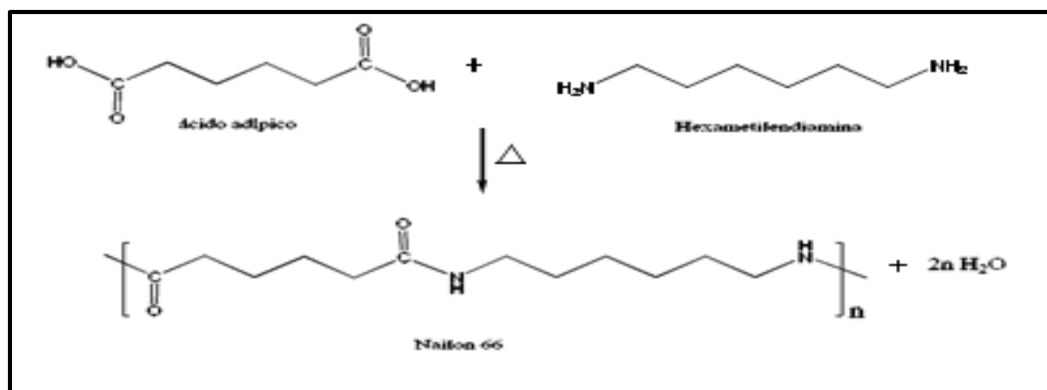


Figura 2.4 Esquema de síntesis de una poli(amida), Nailon 66.

El nailon 66 se usa en la fabricación de fibras. Una combinación de alta fuerza al impacto y resistencia a la abrasión hace que el nailon se utilice en una amplia variedad de aplicaciones. Se emplea en codones de neumático, cuerdas, correas, telas, hilos, mangueras, ropa interior. Como plástico se usa como material sustitutivo del metal en engranajes, rodamientos y cubiertas de cables eléctricos. Este material posee propiedades como alta resistencia a la abrasión,

buena elasticidad, buena tenacidad, resistencia a disolventes y a la acción del medio ambiente normal, particularmente a la humedad.^[1]

También las poliamidas se pueden preparar a partir de un compuesto que contenga los dos grupos funcionales simultáneamente, el amino y el ácido carboxílico, al respecto, es conocido la preparación de péptidos.

La Figura 1.5 muestra la formación de una poli (amida) a partir de un compuesto que contiene simultáneamente los grupos amino y ácido carboxílico, la poli (amida) se obtiene calentando el ácido 6-aminohexanoico.

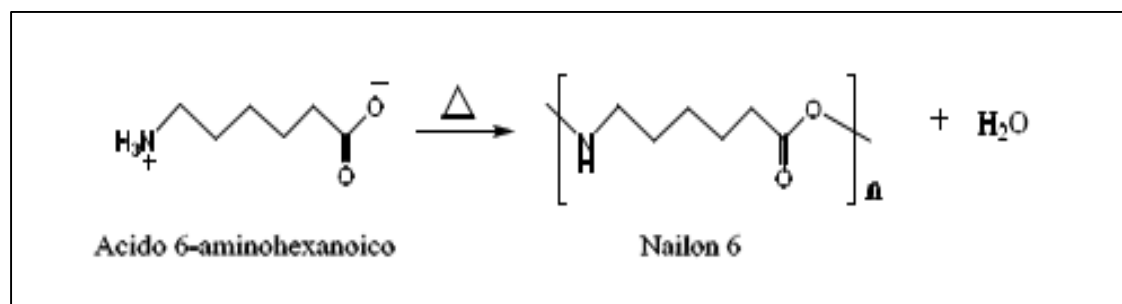


Figura 1.5 Formación de un péptido sintético (Nailon 6)

Las poli (amida) s aromáticas tienen gran interés entre otras debido a su estabilidad térmica, resistencia a reactivos químicos y mecánicas. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos y muy alta temperaturas de transición vítrea que los hacen muy difíciles de procesarlas. Se han hecho varios estudios para crear polímeros aromáticos modificados estructuralmente para lograr mayor solubilidad y estabilidad térmica. Se sabe que la solubilidad de los polímeros a menudo aumenta cuando son incorporados enlaces flexibles, tales como -O-, -S02-, -CH2-, -C(CF3-)2, grupos voluminosos como t-butilo, y naftilo. Si el sustituyente es heterocíclico es posible promover la solubilidad, sin afectar propiedades térmicas y mecánicas de forma importante.^[10]

El enlace azo aromático en poli (amida)s no sólo proporciona el color, sino también la isomería cis-trans ejerce un efecto en sus propiedades fotocrómicas. En algunos casos, el grupo azo

permite que las poli (amida)s sean resistentes a la luz. Grupos trifenilamina como sustituyentes laterales permiten utilizar a las poli (amida)s como materiales portadores de carga y poli(amida)s pirolizadas, con grupos carboxi-vinil exhiben un amplio rango de conductividad eléctrica.^[10]

Las poli(amida)s también se pueden preparar a partir de diaminas alifáticas o aromáticas con dihaluros de acilo. El aumento de espaciadores flexible como cadenas alifáticas de 4 a 12 átomos de carbono ha permitido un aumento en la flexibilidad de las cadenas, lo que ha permitido una disminución en las temperaturas de reblandecimiento de los polímeros (véase figura 1.6y figura 1.7)

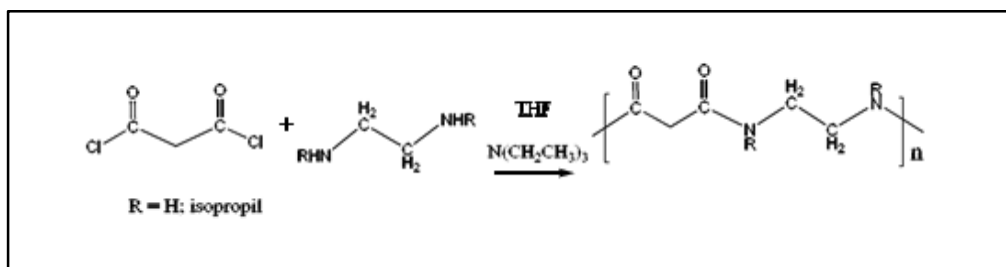


Figura 1.6: Esquema de síntesis de poli(amida)s alifáticas.

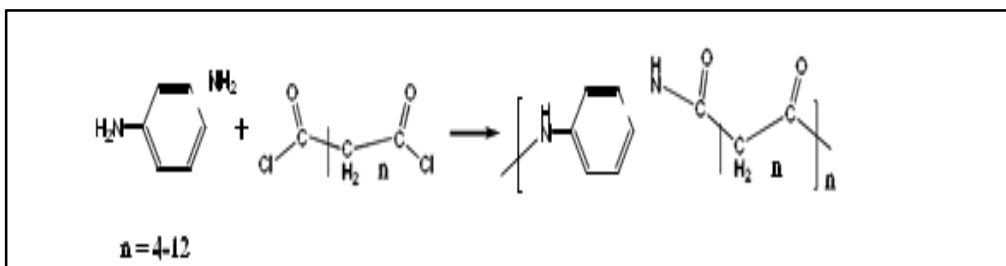


Figura 1.7: Esquema de síntesis de poli (amida)s con espaciadores flexibles

1.3 Geles

Un tipo de nano materiales que ha llamado la atención de los químicos, físicos y biofísicos en los últimos años, son los geles moleculares. ¿Qué es un gel y cuál es la diferencia entre éste y un gel molecular?

Acerca de un gel se ha dicho que es más fácil reconocerlo que definirlo, también se ha dicho

que una sustancia es un gel, si posee una estructura continua con dimensiones macroscópicas, que debe ser permanente en la escala de tiempo de un experimento analítico y es como un sólido respecto de su comportamiento reológico. Recientemente se ha descrito al gel como un sistema coloidal de aspecto sólido que fluye al someterlo a esfuerzos relativamente débiles.

Por otro lado, también se consideran como sistemas dispersos, por lo general transparentes o translúcidos, formados por líquidos (hidrófilos o hidrófobos) a los que se adicionan sustancias de naturaleza coloidal capaces de formar una estructura continua, cuya naturaleza definen las propiedades reológicas del conjunto. ^[11]

Otro modo de definir los geles es a partir de su método de obtención; en este sentido, estos se obtienen a partir de soluciones coloidales que, por diferentes modificaciones en su entorno, adquieren una estructura ordenada tridimensional que fija las partículas de soluto alrededor de las de coloide. ^[11]

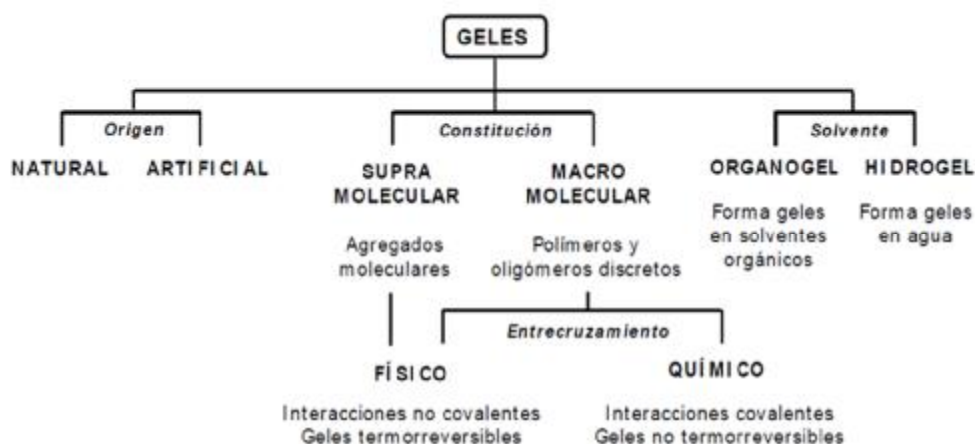
Es ampliamente conocido que los geles se pueden obtener a partir de polímeros, proteínas y compuestos inorgánicos y poco conocida la formación de geles a partir de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. ^[12]

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.

1.3.1. Tipos de geles

Los geles moleculares pueden clasificarse como hidrogeles u organogeles, en los primeros los LMOGs (*low molecular mass organic gelators*) se ponen en agua y en los últimos los LMOGs se adicionan a un solvente orgánico.

Los metalogeles son aquellos que contienen interacciones metal ligante y pueden magnificar las propiedades de los complejos metálicos y ser aplicados en síntesis química. ^[13]



1.3.2. Geles Moleculares

Los organogeles tienen puntos de coincidencia con los otros geles y puntos de divergencia. Así, por ejemplo, los tipos de geles forman una continua red tridimensional, la cual está formada en el caso de los geles por enlaces covalentes, en contraste los geles moleculares están sostenidos por enlaces no covalentes. En los geles moleculares el proceso de gelación se genera por adición de una pequeña cantidad, 0.1-1% de un organogelante al disolvente. ^[12]

Se puede 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. De manera que un gel molecular se puede definir como aquel gel formado por moléculas orgánicas. ^[12]

1.3.3. Aplicación de los geles moleculares

Los geles moleculares han llamado mucho la atención debido a que ofrecen un excelente campo para el estudio del fenómeno de auto ensamblado y también debido a sus aplicaciones como por ejemplo: en ciencia de materiales e ingeniería biomédica, como soporte en ingeniería de tejidos, como vehículo para la liberación de fármacos, también y no menos importante en la captura y

remoción de contaminantes ambientales, entre otras.

Se sabe que los ácidos biliares juegan un papel fisiológico importante en la digestión y adsorción de grasas y que la variación en la concentración y proporción de ácidos biliares puede ser un indicador en enfermedades hepáticas, disfunciones intestinales y susceptibilidad a cáncer colorectal, de manera que es importantísimo separar y cuantificar con exactitud estos componentes, en relación a esto se ha informado acerca de la preparación de geles moleculares que reconocen selectivamente al ácido cólico y a otros ácidos biliares.

La ingeniería de los tejidos tiene como objetivo crear nuevos tejidos como alternativa para el trasplante de órganos. Uno de los métodos para crear nuevos tejidos, es incorporar células en estructuras poliméricas biodegradables, las cuales están diseñadas para soportar temporalmente la formación de nuevos tejidos y uno de los requerimientos de estas estructuras es homogeneidad, la cual asegura integridad estructural, distribución uniforme de células y el control del tamaño de poro, este último, necesario para regular el intercambio de nutrientes y productos de desecho de las células.

El hecho de que los organogelantes tengan capacidad para gelificar agua, los hace altamente atractivos como materiales para liberar fármacos, respecto a la eliminación de contaminantes, los geles moleculares se han usado para la remoción de fenoles en agua y de compuestos organoclorados.^[11]

Los geles moleculares ofrecen una amplia gama de caminos en los cuales el reconocimiento molecular puede transcribir información desde el nivel molecular al nivel de nanoescala y finalmente expresar sus propiedades macroscópicas en términos de materiales.

1.3.4. Organogeles

Poco conocida la formación de geles a partir de compuestos orgánicos de bajo peso molecular. A estos compuestos se llaman agentes gelantes o gelificantes u organogelantes o LMOG (por sus siglas en inglés *low molecular mass organic gelators*) por lo tanto sus geles se conocen como geles moleculares. El bajo peso molecular de los organogelantes pueden ser de alrededor de 300g/mol, y un ejemplo es el ácido 12- hydroxyoctadecanoico con un peso molecular de 301 g/mol.^[12]

Los organogeles tienen en común con otros sistemas gel, que el agente gelificante u organogelante forma una red tridimensional en el solvente la cual evita que el líquido fluya. En oposición con sus contrapartes macromoleculares e inorgánicas, la red estructural se forma a partir

de organogeladores de bajo peso molecular a través de fuerzas intermoleculares tales como puente de hidrógeno, apilamiento π - π y efectos solvofóbicos. ^[13]

El proceso de auto ensamblaje de una molécula simple en una red fibrilar es completamente reversible y al mismo tiempo eficiente ya que estos sistemas se forman a una concentración alrededor del 2 % en masa. ^[12]

A pesar de que la formación de organogeles a partir de moléculas de bajo peso molecular es un ejemplo de un proceso de auto ensamblaje supramolecular. La mayoría de los organogeladores han sido encontrados por azar y muchos aspectos de los organogeles permanecen sin entenderse aún completamente. El control del fenómeno de gelación a partir de este tipo de moléculas y el diseño de nuevos agentes gelificantes son objetivos que guían al desarrollo de un área novedosa e interesante de materiales orgánicos ^[5]

Los organogeles pueden integrarse en una clase de materiales funcionales suaves que han atraído un interés significativo en los últimos años, ya que sus características pueden adaptarse variando los agentes estructurantes.

1.4. Autoensamblaje

El autoensamblaje ofrece un estrecho camino para generar estructuras altamente ordenadas, de bloques diseñados adecuadamente debido a interacciones no covalentes específicas intra e intermoleculares. El desarrollo de estos bloques conteniendo sistemas de carbonos quirales para formar organogeles han servido en la aplicación como patrones para la formación de resinas y cuyo interés se desea ser aplicado en diferentes usos. ^[16]

Es una metodología ideal para la programación estructuras controladas; Sin embargo, en el caso de los geles, los materiales nanos estructurados resultantes son, en muchos casos, relativamente débiles y fácilmente descompuestos. Si los organogeladores interactúan entre sí, esto puede mejorar la gelificación y conducir a geles multicomponente y generar nuevos objetos a nanoescala. Si los organogeladores se auto-clasifican en sus propias arquitecturas diferentes las nano estructuras pueden coexistir en la misma muestra.

Usar mezclas de componentes con diferentes auto ensamblajes preferencias es por lo tanto una estrategia clave en la nanoconstrucción que permite que los sistemas multicomponente complejos sean fácilmente ensamblado por simple mezcla. Esto no solo se aplica a mezcla de diferentes

organogeladores, pero también permite el ensamblaje de nano materiales híbridos utilizando mezclas de bloques de construcción programados con diferentes criterios para el auto ensamblado.

En este caso, el autoensamblaje proporciona la fuerza de conducción termodinámica que predispone a la biblioteca de moléculas a favor de un producto en particular. El proceso de autoensamblaje organiza el bis-alquinos en el espacio y permite que tenga lugar el proceso de foto polimerización eficientemente a lo largo de las fibras de gel. Se ha demostrado que la estructura de la red de gel se puede traducir directamente en el material polimerizado robusto.

Estos ejemplos demuestran una cuidadosa elección de los grupos funcionales agregados al gelador en el nivel molecular la red global de gel puede ser dotada de formas útiles y nuevas de comportamiento funcional, en este caso el potencial para lograr la polimerización posensamblaje. Como tales, geles supramoleculares son muy prometedores y simples materiales para la nanofabricación de materiales inteligentes.

1.4.1 Autoensamblaje a partir de mezclas de componentes.

Las reglas para el ensamblaje a partir de mezclas de componentes son similares a los descritos anteriormente en términos de quiralidad. En general, diferentes geladores pueden

1. interactuar con los demás por igual
2. interactuar con los demás de manera preferente (autosuficiencia social).
3. interactuar con ellos de manera preferencial (narcisista auto-clasificación). Si los geladores interactúan entre sí por igual, esto puede significar que obtienen sus vías de reconocimiento molecular confundido, suprimiendo la gelación.

Los organogeles interactúan entre sí , esto puede mejorar la gelificación y conducir a geles multicomponente y por lo tanto generar nuevos objetos a nanoescala.

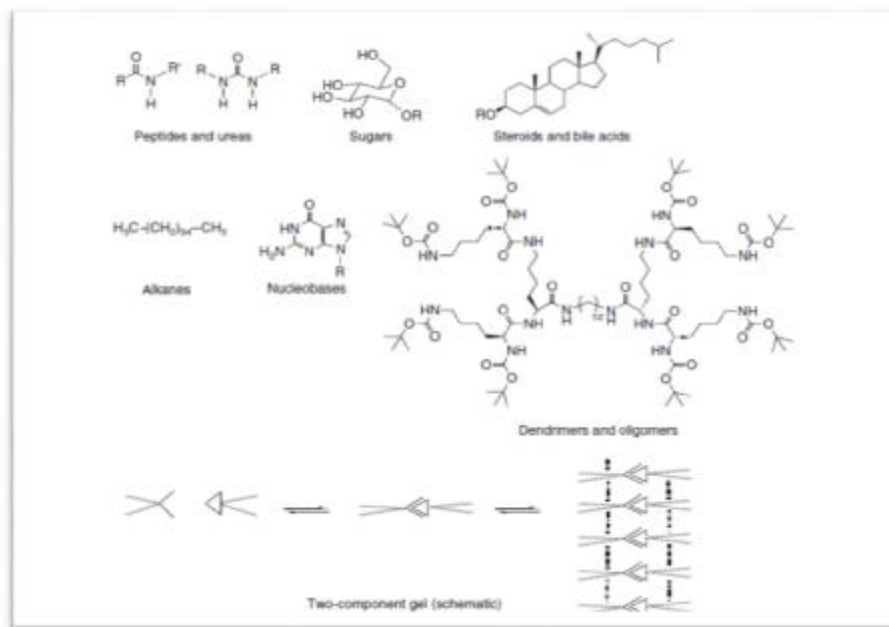


Figura 1.4. Grupos funcionales que contienen ambos enlaces de hidrógeno donantes y aceptadores y, por lo tanto, son apropiados para el autoensamblaje de geles en medios orgánicos a través de la formación de interacciones auto-complementarias de enlaces de hidrógeno.

1.5. Polimerización de las Resinas

El término de polimerización se define como el proceso de conversión de un monómero o una mezcla de monómeros en un polímero.

La polimerización de una resina sucede a través de una reacción de óxido-reducción que produce radicales libres encargados de iniciar la conversión de monómeros o polímeros; la formación de cadenas no sólo ocurre entre monómero y monómero sino también entre cadenas vecinas.

A medida que continúa el proceso, se crean redes poliméricas tridimensionales altamente entrecruzadas, dando como resultado que la cantidad de monómeros sin reaccionar se vaya reduciendo.

En la tabla 1.1 se indican los factores que se deben tomar en cuenta al obtener una resina para que esta no se vea afectada.

Tabla 1.1 Factores que afectan el grado de conversión de las resinas

Factor	Repercusión de la resina
Tiempo de polimerización	Depende de: color del composito, potencia de la lámpara, espesor de la capa.
Color del composito	Los tonos más oscuros requieren mayor tiempo de polimerización (60 segundos a profundidad máxima de 0.5 mm)
Temperatura	El composito a temperatura ambiente polimeriza en menos tiempo y con mayor rapidez
Espesor de la capa de composito	Se recomienda no polimerizar capas mayores de 2 mm de espesor
Distancia entre foco de luz y composito	Distancia óptima: < 1 mm, con luz perpendicular al material

1.5.1. La matriz orgánica

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está constituida principalmente por un sistema de monómeros que se unen entre sí por medio de grupos funcionales con el fin de formar cadenas largas de polímeros. El sistema de monómeros puede ser considerado el componente más importante de la matriz orgánica.

La matriz orgánica se compone también de un sistema iniciador de la polimerización de los radicales libres. Los sistemas más populares son los fotoiniciados, es decir, activados con luz visible. Éstos están compuestos por moléculas que absorben la luz, y como resultado directo e indirecto, generan radicales libres, cuando estos reaccionan con el primer monómero disponible, comienza una reacción en cadena.

1.5.2. Contracción por polimerización y estrés asociado a ésta

La contracción de polimerización es el mayor inconveniente de las resinas de restauración.

Cuando la resina aún no ha activado sus sistemas iniciadores, las moléculas de la matriz de esta se encuentran separadas por una distancia promedio de 0.340 nm, esta distancia está dada por la

fuerzas de Van der Waals ejercidas por los elementos que conforman a cada monómero; al polimerizar y establecer uniones covalentes entre sí, esa distancia se reduce a 0.154 nm.

Al final y en conjunto, el material polimerizado es más compacto y con volumen menor a cuando éste no había sufrido cambios.

La contracción por polimerización está determinada por varios factores como son: el modo de activación para la polimerización, así como los tipos y concentración de los iniciadores regulan el grado de conversión y la cinética de la reacción.

Mientras más alto sea el valor del grado de conversión de la resina, mayor será la contracción del polímero, contribuyendo a mayor estrés. De forma similar, una polimerización muy rápida del material implica que la matriz orgánica que está polimerizando tenga una gran cantidad de energía cinética, éste movimiento acelerado de las moléculas, produce rápidamente rigidez al polímero en formación, lo que resultará en el desarrollo de estrés por contracción más rápido que comparado con un proceso de polimerización más lento.

La contracción asociada a la cinética de reacción es más marcada en los materiales que endurecen a través de fotoactivadores (véase figura 2.8), esto debido al gran número de radicales libres que se forman, traducándose en un mayor grado de conversión de moléculas; en comparación con los materiales autopolimerizables, el número de radicales libres formados, y por lo tanto el grado de conversión, no es tan elevado, produciéndose valores menores de estrés por contracción.

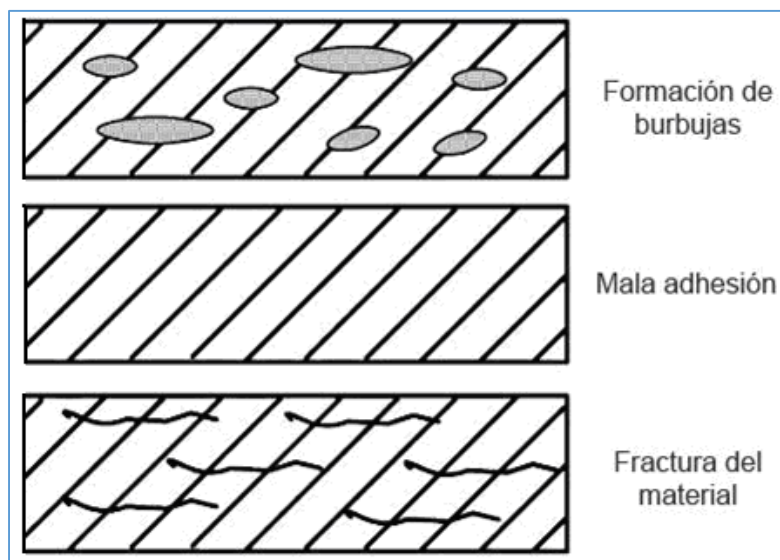


Figura 1.8 Problemas más comunes causados por la contracción

1.5.3. Cómo reducir el grado de contracción.

Es posible disminuir el grado de polimerización de una resina al reducir la intensidad de luz que se irradia durante la fotoactivación. Se han desarrollado diferentes métodos de fotopolimerización como son el ir aumentando paulatinamente la energía o el uso de luz a intervalos, esto con la finalidad de incrementar el módulo elástico de la resina.

De ser efectivos, estos nuevos métodos permitirán reducir el estrés por contracción y mejorarán la integridad marginal de la restauración de forma considerable, sin comprometer las propiedades mecánicas de la resina. También, se ha encontrado que la reducción de la cantidad de fotoiniciador incluido en la fórmula de la resina, causa menor contracción por polimerización.

1.6. Antecedentes

En los últimos años, estas moléculas de bajo peso molecular atrajo gran interés debido a la gran diversidad estructural en sus moléculas su descubrimiento y desarrollo son particularmente importantes debido a las potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, catálisis y petrolera.

Los organogeladores derivados de grupos amida (Zao y Guan, 2003), urea (van Esch y col., 1999), péptidos (Hanabusa y col., 2000) y carbohidratos (Jung y col., 2004) originan interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno, también existen otros organogelantes que se unen a través de fuerzas dipolo-dipolo, de van der Waals y de London.

Clavier y col., (1999), sintetizaron materiales con diferentes longitudes de cadena ($n=8-16$) di-n-alcoxi-benceno que formaron soluciones isotrópicas en heptano, acetato de etilo, tolueno, dietil éter o cloroformo. En contraste, resultaron escasamente solubles en dimetilformamida, dimetilacrilamida, acetonitrilo y propilencarbonato. Fueron disueltos gradualmente en calentamiento y la formación del gel ocurrió al enfriarse dicha solución. Las propiedades de gelación se investigaron a concentraciones de 5×10^{-2} M, usando la prueba del vial invertido. Los geles que se obtuvieron fueron de translúcidos a opacos y mostraron estabilidad durante varias semanas. Con esto se sabe que las cadenas alquílicas largas provenientes de grupos éteres, favorecen la compatibilidad en los solventes y la eficiencia de la gelación

Llusar y col.(2003), Sintetizaron fibras de sílica usando organogeladores de antraceno y fenazina, siendo estas funcionalizadas con grupos fenil y amino, encontrando que esto influye en el autoensamblaje.

Terech y Weiss, 1997, Investigaron las propiedades de geladores de bajo peso molecular de líquidos orgánicos. Dichas propiedades presentadas por los materiales como la termo reversibilidad, su morfología es fibrilar y tienen propiedades reológicas. En el 2007, diseñaron organogeladores de DDOA (2,3- dideciloantraceno), Cl₂DDOA (6,7-dicloro-2,3-dideciloantraceno) y 2,3-dodecilo-9,10-antraquinona a través de modificaciones estructurales de la parte aromática y de la longitud de cadena.

Capitulo II.-Parte Experimental

2.1 Requisición de material y reactivos

Para la realización de este proyecto se utilizó el siguiente material y equipo de laboratorio.

- Agitador magnético.
- Balanza analítica.
- Cajas Petri.
- Campana de extracción.
- Charolas de aluminio.
- Charolas para pesar.
- Cronómetro.
- Espátula.
- Espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Emer, modelo Spectrum 100, longitud de onda de 4000 – 650 cm⁻¹.
- Guantes desechables.
- Jeringas estériles (10x).

- Lámpara UV, longitud de onda de 340 nm y 50 / 60 Hz.
- Mascarilla para vapores orgánicos y gases ácidos.
- Papel filtro.
- Parrilla de calentamiento y agitación mecánica.
- Perlas de ebullición.(vidrio 3ml)
- Pinzas para vial.
- Pipetas Pasteur.
- Matraces balón de 100ml.
- Juntas 24/40 para matraz balón
- Cinta de teflón
- Refrigerador: Temperatura de enfriamiento de 9 °C.
- Pistola de aire caliente industrial rango 150-350°C.
- Soporte universal, pinzas.
- Termómetro.
- Vasos de precipitados.
- Viales (20,2ML).

En la siguiente tabla se describen los reactivos que se utilizaron a lo largo del proyecto surtidos por Sigma- Aldrich.

Tabla 2.1 Reactivos empleados a lo largo del proyecto.

REACTIVO	FÓRMULA	T.b (°C)	Densidad (g/ml)	Forma
Bromo-octadecano 97%	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ Br	110	.976	Polvo Amarillo
Carbonato de Potasio	K ₂ CO ₃	891	.229	Polvo Blanco
4-Propoxibenzoato	HO-C ₆ H ₄ - CO ₂ C ₃ H ₇	133	---	Polvo blanco
Metil -4- hidroxibenzoato	C ₈ H ₈ O ₃	270	---	Cristales incolores
Acido 11-bromo undecanoico	BrCH ₂ (CH ₂) ₉ CH ₂ SH	--	1.128	---

Hexilamina	CH ₃ -(CH ₂) ₅ NH ₂	131	0.766	Líquido Incoloro
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	40	1.325	Líquido Incoloro
EDCI*	C ₈ H ₁₇ N ₃	68	0.877	Polvo amarillento
HOBT*	C ₆ H ₅ N ₃ O · xH ₂ O	---	---	Cristal
Bicarbonato de Sodio	NaHCO ₃	270	.2173	Blanco cristal

*EDCI:1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida.

*HOBT:1-Hydroxybenzotriazole hydrate.

En la siguiente tabla se describen los solventes que se utilizaron a lo largo del proyecto.

Tabla 2.2 Solventes empleados en las diferentes pruebas de gelificación en este proyecto.

SOLVENTE	FÓRMULA	P.B (°C)	DENSIDAD (g/cm ³)
Metanol	CH ₃ OH	65	.791
Alcohol Isopropílico	CH ₃ CH(OH)CH ₃	83	0.7863
Etilenglicol	OHCH ₂ CH ₂ OH	197	1.116
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	78	0.785
n-Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	69	0.659
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	66	0.89 a 20°C
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	82	0.786
Propilencarbonato	C ₄ H ₆ O ₃	242	1.205

Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	117.5	.8098
---------	---------------------------------------	-------	-------

2.2 Síntesis de moléculas

En trabajos previos al presente, se sintetizaron oligoéteres cuya finalidad consistía en modificar el número de cadenas éter y éster para evaluar el fenómeno de autoensamblaje. En este proyecto se sintetizó 4 moléculas de interés: MIC18, M3C18, A-Br y OIA donde se les aplicó diferentes análisis para evaluar si las moléculas presentaban el fenómeno de autoensamblaje.

Las moléculas que mejor comportamiento térmico mostraron son M1C18 Y A-Br, llegando a formar oligoamidas frente un alcóxido metálico presentando los resultados de cada una de las muestras que mejor formó el fenómeno de autoensamblaje en el siguiente apartado.

A continuación se describirá la metodología de síntesis de cada una de las moléculas propuestas.

2.2.1 Obtención de Metil-1-hidroxibenzoato de Octadecilo (M1C18) y de Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo (M1C14)

La preparación del oligoéter se realizó de la siguiente forma: se diluyó en Dimetilformamida el metil-1 Hidroxibenzoato y el K_2CO_3 para iniciar la reacción y neutralizar el medio ácido. Se dejó la reacción en un medio inerte (N_2) a una temperatura entre 65 a 70 °C por dos horas hasta su homogenización. Finalmente, se adicionó el bromotetradecano o el bromooctadecano, para llevar la reacción a término durante 8 horas en medio inerte (N_2). Por último, en un vaso de precipitado y en un volumen aproximado de 750 ml con agua fría, se cristaliza la reacción agitando vigorosamente y se filtra usando vacío hasta que el producto final resultante, fuese un polvo fino y blanco, en la figura 3.1 observa fotos de la síntesis y véase la reacción de Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo/octadecilo en la figura 3.2.



Figura 2.1 Imágenes de la síntesis de M1C18

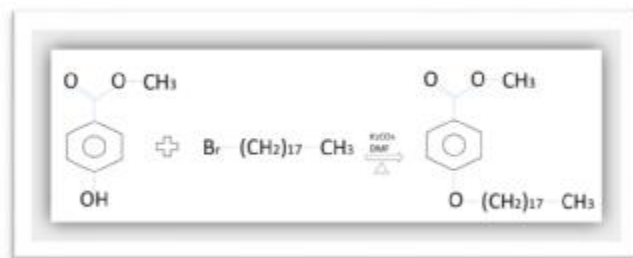


Figura 2.2 Síntesis de Metil-1-hidroxibenzoato de Octadecilo.

2.2.2 Obtención de la N- hexil, 11-bromo undecamida (A-Br).

Síntesis de N- hexil, 11-bromo undecamida. Esta síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera, primero se pesó un milimol de ácido 11-bromo undecanoico y un milimol de hexilamina, cada uno disuelto en diclorometano a manera que quedaran las soluciones en concentración 0.25 molar.

Las soluciones se agregaron a un matraz, para empezar la reacción se añadieron EDCI y HOBT en exceso y se agitó durante dos horas a 0°C en un baño con hielo. La reacción se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas; el producto fue neutralizado utilizando una solución al 10% peso NaHCO₃, para ser decantado y secado en un lapso de 3 horas.

Libre de humedad, la molécula se purificó con una solución de acetato de etilo y hexano (1:1). Finalmente se filtra en silica-gel, Véase la reacción de la síntesis de la amida en la figura 2.3.

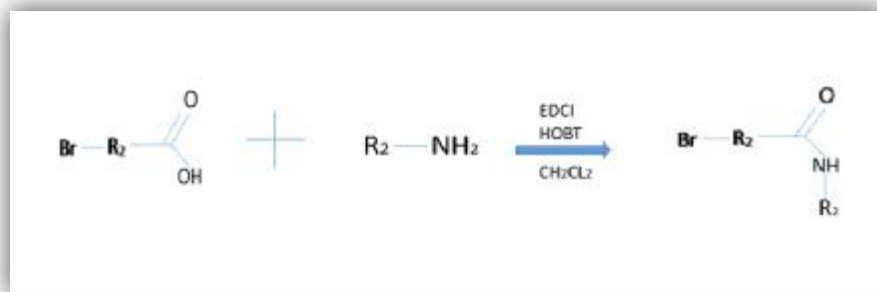


Figura 2.3. Reacción de síntesis de N- hexil, 11-bromo undecamida.

2.2.4 Síntesis de la oligoamida, Vollhardt and Schore (OIA)

Esta reacción (ver figura 3.4) se llevará a cabo de la siguiente manera, se agregó el 4-hidroxibenzoato de alquilo (metoxi, propoxi y butoxibenzoato de alquilo) disuelto en 100 mililitros de dimetilformamida agregando un exceso de carbonato de potasio. La mezcla se agitará y calentar durante 2 horas. Se agregará la N- hexil, 11-bromo undecamida, dejar reaccionar por un periodo de tiempo y purificar.

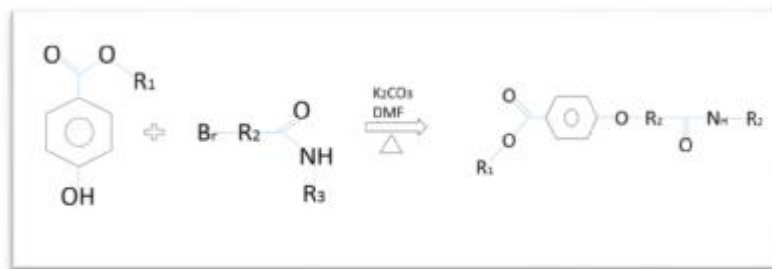


Figura 2.4 Reacción de síntesis de la oligoamida.

2.3. Técnicas de caracterización

Las caracterizaciones realizadas en este proyecto son los siguientes oligómeros presentados Metil-4-hidroxibenzoato de Octadecilo (M1C18) y 1-Bromoundecamida (AM) que fueron evaluados como organogeladores, también por su capacidad de gelificación y para ser usados como patrones de resina. A estas moléculas se les proporcione énfasis tratándose de dos moléculas con mejor opción para hacer estudio de ellas y sus respectivas caracterizaciones.

2.3.1 Caracterización de IR

Los análisis se llevaron a cabo mediante diversas técnicas de caracterización de las cuales podemos mencionar la identificación de los grupos funcionales mediante Espectroscopía Infrarroja de la Transformada de Fourier (FTIR) en el espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Emer,

modelo Spectrum 100, longitud de onda de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ colocando la muestra en un vial etiquetado para transportarlo, con una espátula se tomó una pizca para incorporarlo dentro del equipo y después se hace la lectura. Donde se encontraron los grupos funcionales que pertenecían a cada molécula, muestran absorciones específicas y características en la región del infrarojo.

2.3.2. Caracterización UV-vis

Los desplazamientos batocrómicos que se presentaron en las pruebas de la microscopia ultravioleta (UV-vis) reflejan la interacción de tipo $\pi-\pi$ entre los anillos aromáticos utilizando solventes próticos originando con esto el fenómeno de auto ensamble. Las mediciones se llevaron a cabo en solución en una celda de cuarzo de 1 mm de espesor en un equipo UV-vis Cintral 303 GBC, con el fin de observar los desplazamientos de los grupos aromáticos.

2.3.3. Pruebas de gelificación

Pruebas de Gelificación donde se disolvió el sólido en diferentes solventes usando la postula disolver y gelificar a temperatura de cuarto 25°C aproximadamente revisando la literatura y estructura químicas de cada uno de los disolventes.

2.3.4. Ecuaciones empleadas para las pruebas de gelificación.

Para formular los geles se emplearon varios reactivos en diversos solventes a diferentes concentraciones. La masa de soluto se calcula con ayuda de la ecuación 3.1.

La masa de solvente a utilizar se calcula por la siguiente ecuación:

$$m_{\text{solvente}} = \rho_{\text{solvente}} * V_{\text{solvente}} \dots\dots(\text{ecuacion2.1})$$

Donde:

m = masa, g

ρ = densidad, g/ml

V = volumen, ml

Para calcular la cantidad de soluto necesario y obtener la concentración de solvente en la elaboración del gel se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ deseado} = \left[\frac{m_{\text{solute}}}{(m_{\text{solute}} + m_{\text{solvente}})} \right] * 100 \dots\dots(\text{ecuación 2.2})$$

Despejando la masa del soluto de la ecuación 2 se tiene:

$$m_{\text{solute}} = \frac{m_{\text{solvente}} \left(\frac{\%}{100} \right)}{\left(1 - \frac{\%}{100} \right)} \dots\dots(\text{ecuacion2.3})$$

Utilizando las ecuaciones 1 y 3 se obtienen los datos de la masa de soluto necesarios para cada experimento a realizar; estos datos se encuentran en el apartado de resultados.

3.3.5 Pruebas de Termo reversibilidad

Pruebas de Termo reversibilidad esta caracterización fue a partir de las moléculas que gelificaron se elaboraron diagramas de fase a diferentes concentraciones del 1%-10% en peso en función a la temperatura. Donde se aplicó un baño de agua helada, se introdujeron los viales conteniendo los geles se colocó una esfera de vidrio por encima del gel y se calentó gradualmente hasta observar que la esfera tocara el fondo del vial.

Para determinar el efecto calorífico, es decir, la fuerza o entalpia de fusión (ΔH_g) de los organogeles en donde en la transición gel-solido la disolución de cristales ocurre en soluciones ideales, se utilizó la ecuación de Van't Hoff. Donde se determina la entalpía de fusión del gel. Esta ecuación se describe a continuación:

$$\frac{d \ln(C)}{d(\frac{1}{T_{gs}})} = - \frac{\Delta H_g}{R} \text{ ec 2.4}$$

Donde:

$\ln(C)$ = logaritmo natural de la concentración

T_{gs} = temperatura ala cual el gel pierde su integridad estructural (K).

ΔH_g = Entalpia de las interacciones moleculares en el gel (KJ/mol).

R = Constante de la ley universal de los gases (J/molK)

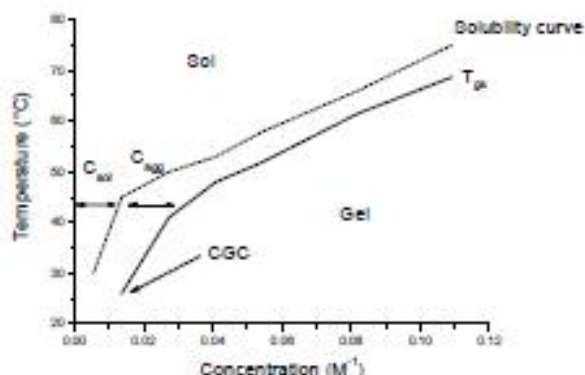
Con el resultado obtenido de la ecuación 2.4 se determinó el tipo de interacciones moleculares con las que se atraen las cargas en las moléculas.

2.3.6 Diagramas de fase

Todos los gelificantes de bajo peso molecular requieren un mínimo de material para poder formar un gel ya que tiene que haber suficiente material presente para la formación de una red tridimensional. Además, todos los compuestos son solubles hasta cierto punto en un disolvente. (11) La cantidad de un compuesto necesaria para la formación del gel se llama gelificación crítica concentración, (c_{gc}). Este valor consta de dos componentes: la concentración de gelador en el solvente (sol) y la concentración de gelador agregado. Las fibras de gel se forman a través de interacciones no covalentes y estos agregados se vuelven menos estables a temperaturas elevadas, a las cuales aumenta la solubilidad del compuesto. La temperatura a la que el gel pierde su integridad estructural se llama gel-sol transición de fase o T_{gs} .

La temperatura a la que esto ocurre depende de la estructura del gelador, la naturaleza del solvente y la concentración. (12). Los T_{gs} pueden ser determinados por diversas técnicas de inspección visual.

Figura 2.5 Ejemplo de un diagrama de fases para un gelador en un solvente.

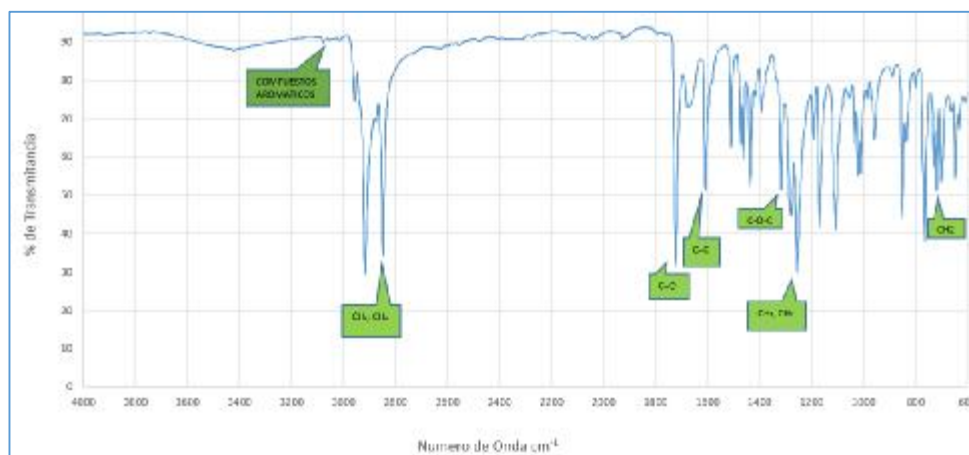


Capítulo III.- Resultados y Discusiones

3.1 Espectroscopía infrarroja

Las moléculas sintetizadas se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR con unidad de reflexión de diamante. La espectroscopía infrarroja permite la apreciación de las frecuencias de absorción, ordenadas según sus grupos funcionales.

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas M1C18 pueden apreciarse en la imagen 3.1, principalmente las elongaciones de los enlaces C-H, que se observan generalmente a 2960 y 2850 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno que experimentalmente se obtuvieron en el rango de 3000-2800 cm^{-1} y de 1497-1350 cm^{-1} . Por tanto, la banda de absorción que resulta de un fuerte enlace entre el -C-O-, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción del grupo carbonilo; 834-680 cm^{-1} de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con cadenas alquílicas largas; con lo anterior se establece que las cadenas largas alquílicas se encuentran presentes. También se observó en la región de los 1275-1200 cm^{-1} el grupo éter (C-O-C). Las bandas de los enlaces C=C (aromático) se localizaron a 3080-3030 cm^{-1} generalmente varias bandas, a menudo a escasa intensidad. La banda de absorción observada a 770 cm^{-1} y 720 cm^{-1} se atribuye a la vibración esquelética para $(\text{CH}_2)_n$ cuando $n > 4$. Obsérvese en la imagen 3.1 el espectro Infrarrojo de la M1C18.



La espectroscopia infrarroja permite en la siguiente figura la apreciación de las regiones I y II correspondientes al grupo amida.

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas pueden apreciarse en la imagen 3.2 principalmente, las elongaciones de los enlaces C-H, que se observan generalmente a 2960 y 2850 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno que experimentalmente se obtuvieron en el rango de 3000-2800 cm^{-1} y de 1497-1350 cm^{-1} . Por tanto, la resonancia que resulta de un fuerte enlace de C-O, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción del grupo carbonilo; es notoria también la influencia a 834-680 cm^{-1} de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con cadenas alquílicas largas.

Con lo anterior se establece que las cadenas largas alquílicas se encuentran presentes. La imagen 4.2, muestra el grupo característico de la amida a 3288 cm^{-1} (N-H), las amidas asociadas a los estiramientos del grupo carbonilo (N-C=O) se encuentra a 1636 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} . Obsérvese en la imagen 3.2 el espectro Infrarrojo de la Amida. Y en la figura 3.3 se observa la comparación con la oligoamida.



Imagen 3.2 Espectro infrarrojo de amida(A-Br).

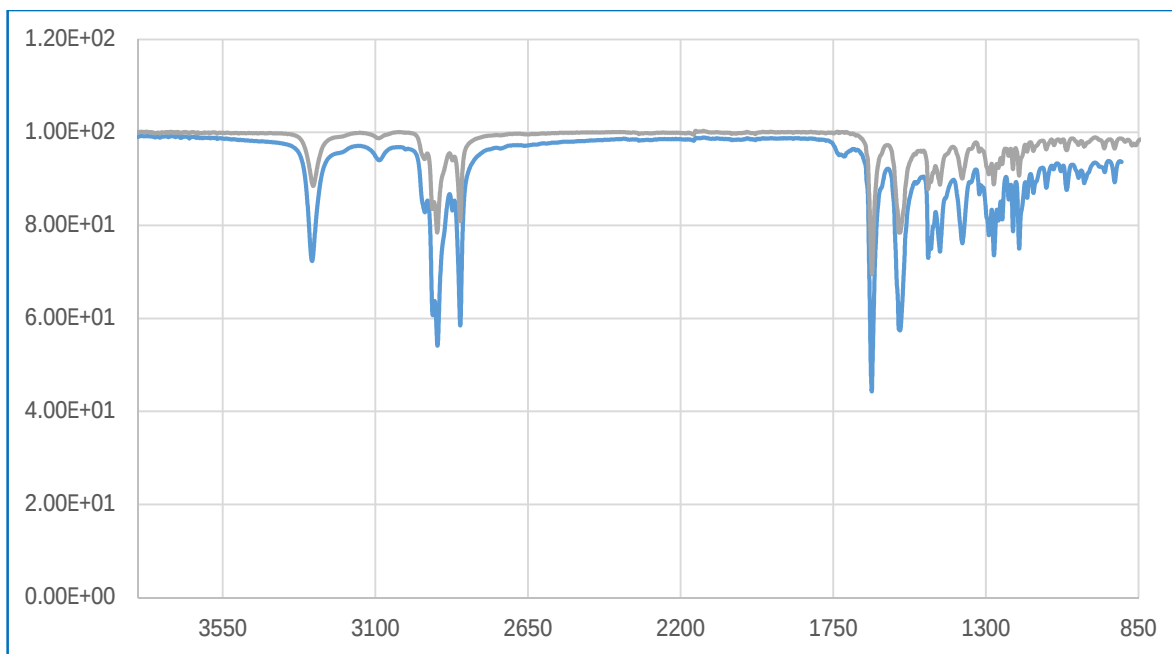


Figura 3.3 Comparación grafica de IF de amida (A-Br) y Oligoamida (OIA).

La espectroscopia infrarroja permite en la siguiente imagen la apreciación de las regiones correspondientes a la resina formada a partir de los oligoéteres estudiados en este proyecto.

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas pueden apreciarse en la imagen 4.2 principalmente, las elongaciones de los enlaces C-H, que se observan generalmente a 2915 y 2847 cm⁻¹ atribuidas a los grupos metilo y metileno que experimentalmente se obtuvieron en el rango de 3000-2800 cm⁻¹ y de 1497-1350 cm⁻¹,. Por tanto, la resonancia que resulta de un fuerte enlace de C-O, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción del grupo carbonilo; es notoria también la influencia a 834-680 cm⁻¹ de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con cadenas alquílicas largas.

Con lo anterior se establece que las cadenas largas alquílicas se encuentran presentes. La figura 3.3, muestra el grupo característico de la amida a 3288 cm⁻¹ (N-H), las amidas asociadas a los

estiramientos del grupo carbonilo (N-C=O) se encuentra a 1636 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} . Obsérvese en la figura 3.2 el espectro Infrarrojo de la Amida.

3.2 Pruebas de gelificación

Las propiedades de gelificación de las amidas y oligoamidas se estudiaron en diversos solventes orgánicos. Los compuestos fueron calentados en el solvente deseado hasta disolución completa. Posteriormente, la solución obtenida se dejó reposar a temperatura ambiente y se observaron diferentes comportamientos. El estado de la fase fue confirmada visualmente, ver cuadro 3.2.1. La molecula AM, presento gelificación en n-hexano y propilencarbonato, mientras que OAM, solo gelifico en propilencarbonato, esto se atribuye a que la estructura del solvente tiene grupos altamente polares que originan una fuerte atracción ante los grupos amida del oligómero.

SOLVENTE	AM	OAM
Metanol	Disolvió	Disolvió
Etanol	Precipita	Sinéresis
Isopropanol	Disolvió	Disolvió
Butanol	Disolvió	-
Etilenglicol	Precipitó	Sinéresis
N-Hexano	Gel Translúcido	Sinéresis
Tetrahidrofurano	Disolvió	-
Acetonitrilo	Precipitó	-
Gasolina	Disolvió	-
Propilencarbonato	Gel Opaco	Gel Blanco

Cuadro 3.2.1. Pruebas de Gelificación para AMy OAM en solventes polares y no polares

Se realizó la prueba de gelificación en concentraciones del 5% y 10% en cada solvente esto para determinar cuáles solventes son ideales para el proceso de gelificación.

Tabla 3.2.1 Pruebas de gelificación en concentraciones del 5% molar en moléculas parametil hidroxibenzoato tetradecilo (M1C14) y parabutil hidroxibenzoato octadecilo (M1C18).

5%	M1C14		M1C18	
	Dimetilformamida	Si gelifico	Dimetilformamida	No gelifico
	Diclorometano	No gelifico	Diclorometano	No gelifico
	Dietilentriamina	No gelifico	Dietilentriamina	No gelifico
	Metanol	Si gelifico	Metanol	Si gelifico
	Etanol	Si gelifico	Etanol	Si gelifico
	Heptano	No gelifico	Heptano	No gelifico
	Propilencarbonato	Si gelifico	Propilencarbonato	Si gelifico
	Acetonitrilo	Si gelifico	Acetonitrilo	Si gelifico
	Etilenglicol	No gelifico	Etilenglicol	No gelifico
	n-hexano	No gelifico	n-hexano	No gelifico
	Alcohol isopropilico	Si gelifico	Alcohol isopropilico	Si gelifico
	Aceite de ricino	No gelifico	Aceite de ricino	No gelifico
	Aceite oleico	No gelifico	Aceite oleico	No gelifico
	Aceite de oliva	No gelifico	Aceite de oliva	No gelifico

Tabla 3.2.2 Pruebas de gelificación en concentraciones de 10% molar en moléculas parametil hidroxibenzoato tetradecilo (M1C14) y parabutil hidroxibenzoato octadecilo (M1C18).

10%	M1C14		M1C18	
	Dimetilformamida	Si gelifico	Dimetilformamida	No gelifico
	Diclorometano	No gelifico	Diclorometano	No gelifico
	Dietilentriamina	No gelifico	Dietilentriamina	No gelifico
	Metanol	Si gelifico	Metanol	Si gelifico
	Etanol	Si gelifico	Etanol	Si gelifico
	Heptano	No gelifico	Heptano	No gelifico
	Propilencarbonato	Si gelifico	Propilencarbonato	Si gelifico
	Acetonitrilo	Si gelifico	Acetonitrilo	Si gelifico

	Etilenglicol	No gelifico	Etilenglicol	No gelifico
	n-hexano	No gelifico	n-hexano	No gelifico
	Alcohol isopropilico	Si gelifico	Alcohol isopropilico	Si gelifico
	Aceite de ricino	Si gelifico	Aceite de ricino	No gelifico
	Aceite oleico	No gelifico	Aceite oleico	No gelifico
	Aceite de oliva	No gelifico	Aceite de oliva	No gelifico

Una vez obtenidos los resultados de la prueba se realizó el mismo procedimiento para cada solvente en diferentes concentraciones partiendo del 0.5% al 10% y se deja reposar la mezcla, descartando los solventes en los que no se obtuvieron resultados esperados.

En las siguientes tablas se muestra el resultado de las pruebas de gelificación en ambas moléculas a bajas concentraciones.

Pruebas de gelificación 0.5 % al 10% de concentración M1C14

Tabla 3.2.3 Resultados en pruebas de gelificación en concentraciones de 0.5 a 10% molar en molecular M1C14.

%	Dimetilformamida	Metanol	Etanol	Propilencarbonato	Acetonitrilo	Alcohol isopropilico
0.5	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G
1	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G
2	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G
3	N.G	N.G	Si	N.G	N.G	N.G
4	G.F	N.G	G.F	N.G	N.G	Si
5	G.F	N.G	G.T	S.i	G.T	G.C
6	G.F	Si	G.T	G.O	G.T	G.C
7	G.C	G.C,G.T	G.T	G.O	G.T	G.C
8	G.C	GT	G.T	G.O	G.T	G.C
9	G.C	G.T	G.O,G.C	G.O,P	G.T	G.C
10	G.C	G.T	G.O,G.C	G.O,P	G.T	G.C
G.O.= Gel opaco		P=Precipitado		Si=sinéresis	S,e=soluble, espeso	
G.C= Gel, cristales		S,p=soluble, precipitado			N.G.=No gelifico	
G.T.=Gel traslucido		G.F.=Gel frágil			G.B.=Gel blanco	

Tabla 3.2.4 Resultados de pruebas de gelificación en concentraciones de 0.5 a 10% molar en en molécula M1C18

%	<u>Dimetilformamida</u>	Metanol	Etanol	<u>Propilencarbonato</u>	<u>Acetonitrilo</u>	<u>Alcohol isopropílico</u>
0.5	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G	N.G
1	N.G	N.G	N.G	N.G	P	N.G
2	N.G	N.G	Si	N.G	P	N.G
3	G.B	N.G	Si	N.G	Si	N.G
4	G.B	N.G	G.B	N.G	Si	<u>Si</u>
5	G.B	G.B	G.B	N.G	G.T,P	G.O,P
6	G.B	G.B	G.B	G.O	G.T,P	
7	G.B	G.B	G.B	G.O	G.C	G.C
8	G.B	G.B	G.B	G.O	G.C	G.C
9	G.B	G.B	G.B, Si	G.O	G.C	G.C
10	G.B	G.B	G.B	G.O	G.C	G.C
G.O.= Gel opaco		P=Precipitado	Si=sinéresis	<u>S.e</u> =soluble, espeso		
G.C= Gel, cristales		<u>S.p</u> =soluble, precipitado		N.G.=No gelifico		
G.T.=Gel traslucido		G.F.=Gel frágil		G.B.=Gel blanco		

3.3 Pruebas de termo reversibilidad- Diagrama de fase

AMIDA/PROPILEN CARBONATO					
%Peso	Peso (c)	T(°C)	T(K)	LN c	1/T
1%	0.0067	25	298.15	-5.00564775	0.00335402
2%	0.0121	25	298.15	-4.41454983	0.00335402
3%	0.0185	26	299.15	-3.98998455	0.0033428
4%	0.0242	46	319.15	-3.72140265	0.00313332
5%	0.0305	50	323.15	-3.4900286	0.00309454
6%	0.0361	51	324.15	-3.32146241	0.00308499
7%	0.04518	55	328.15	-3.09710077	0.00304739
8%	0.0484	58	331.15	-3.02825547	0.00301978
9%	0.0544	58	331.15	-2.91139113	0.00301978
10%	0.06	59	332.15	-2.81341072	0.00301069

3.4 Dropping ball

Pruebas de Dropping ball 0.5 % al 10% de concentración M1C14

Tabla 3.4 Resultados en pruebas de dropping ball en molécula M1C14.

c	Dimetilformamida	Metanol	Etanol	Propilencarbonato	Acetonitrilo	Alcohol isopropilico
0.5						
1						
2						
3						
4						
5						
6	322.15°K		331.15°K	328.15°K	321.15°K	321.15°K
7	324.15°K	335.15°K	335.15°K	329.15°K	321.15°K	322.15°K
8	327.15°K	336.15°K	337.15°K	329.65°K	323.15°K	323.15°K
9	329.15°K	337.15°K	339.15°K	330.15°K	325.15°K	325.15°K
10	331.15°K	338.15°K	340.15°K	331.15°K	327.15°K	327.15°K

Pruebas de Dropping ball 0.5 % al 10% de concentración M1C18

Tabla 3.4.1 Resultados en pruebas de dropping ball en molécula M1C18.

%	Dimetilformamida	Metanol	Etanol	Propilencarbonato	Acetonitrilo	Alcohol isopropilico
0.5						
1						
2	321.15°K				320.15°K	
3	321.65°K	324.15°K	323.15°K	320.15°K	322.15°K	
4	322.15°K	326.15°K	324.15°K	322.15°K	324.15°K	319.15°K
5	322.65°K	328.15°K	325.15°K	323.15°K	325.15°K	321.15°K
6	323.15°K	330.15°K	327.15°K	325.15°K	327.15°K	323.15°K
7	323.65°K	331.15°K	327.65°K	325.65°K	327.65°K	325.15°K
8	324.15°K	331.65°K	329.15°K	326.15°K	328.15°K	326.15°K
9	325.15°K	332.15°K	330.15°K	327.15°K	329.15°K	327.15°K
10	325.65°K	333.15°K	332.15°K	328.15°K	330.15°K	328.15°K

Capítulo IV.- Conclusiones

4.1 Conclusiones

En este trabajo, se obtuvieron moléculas termorreversibles, cuya capacidad de autoensamblaje condujo a la formación de un gel, esto se atribuyó a la interacción entre las fuerzas físicas de la molécula que contiene cadenas alquílicas en su estructura y al grupo amida de **AM** y **OAM** a concentraciones del 5% en peso. Díaz y col. (2005 y 2013), sintetizaron y estudiaron las propiedades de autoensamblaje de series de éster-di amidas de cintas a nanotubos y de algunas series homólogas. Las pruebas de gelificación se realizaron en solventes orgánicos, en los cuales se observó el autoensamblaje de **AM** y **OAM** para formar agregados fibrilares por medio de interacciones de hidrógeno.

Organogeles supramoleculares a partir de N-hexil-11-bromo undecamida y alcoxibenzoatos

Dra. Virginia Ramírez Salas¹, Dra. Beatriz Eugenia Moreno Martínez²,
 MC. Carlos Israel Madrazo Armenteros³, Dra. Erika Alarcón Ruiz⁴,
 Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco⁵, Elvira Anabel González Juárez⁶

Resumen: Los oligómeros poseen propiedades de autoensamblaje y forman objetos fibrilares en diferentes disolventes orgánicos. En este trabajo se desarrollaron moléculas de tipo amida a partir de M1 (N-hexil-11-bromo undecamida), M2 (N-hexil-11-bromo undecamida y alcoxibenzoatos de diferente tamaño de cadena alquílica). Se sintetizaron oligómeros de cadenas homólogas a partir de bromotetradecano, en presencia de Metil-4-hidroxibenzoato (MO14) obteniéndose moléculas sin carbonos querales. Las moléculas se purificaron y caracterizaron para observar los principales grupos funcionales en cada una de ellas mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹H. Se realizaron pruebas de gelificación en disolventes orgánicos próticos y apróticos, mostrando que la molécula N-Hexil-11-Bromo Undecamida gelifica en n-hexano y propilencarbonato, mientras que MO14 (Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo) presenta autoensamblaje en solventes polares metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo y propilencarbonato. Las moléculas obtenidas se estudiaron mediante Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con la finalidad de identificar los grupos funcionales característicos y la pureza de la molécula. Los resultados obtenidos demostraron que los geles se forman a través de fuerzas físicas como puentes de hidrógeno en el caso de los oligómeros y oligoamidas. Por otro lado, se tienen fuerzas tipo van der Waals para las amidas frente al n-hexano debido a las cadenas alifáticas poseídas.

Palabras clave: amida, autoensamblaje, organogeles.

Introducción

Las amidas son abundantes en la naturaleza y se encuentran en los aminoácidos, las proteínas, el ADN y el ARN, hormonas, vitaminas. Las amidas permiten formar geles en una variedad de solventes orgánicos formando organogeladores.

Los organogeles tienen en común con otros sistemas de geles que el agente gelificante forma una cadena continua enredada de tres dimensiones en el disolvente lo que impide el flujo de un líquido. Los geles derivados de componentes de baja masa molecular son llamados geles supramoleculares. Aunque, la formación de organogeles de pequeñas moléculas orgánicas es un excelente ejemplo del proceso de autoensamblaje supramolecular, la mayoría de los organogeladores han sido descubiertos por azar y no por diseño y muchos aspectos de los organogeles son todavía poco conocidos.

En los últimos años, estas moléculas de bajo peso molecular atrajo gran interés debido a la gran diversidad estructural en las moléculas; su descubrimiento y desarrollo son particularmente importantes debido a las potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, catálisis y petrolera. Los organogeladores derivados de grupos amida (Zao y Guan, 2003), urea (van Esch y col., 1999), péptidos (Hanabusa y col., 2000) y carbohidratos (Jung y col., 2004) originan interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno, también existen otros organogelantes que se unen a través de fuerzas dipolo-dipolo, de van der Waals y de London.

¹ Dra. Virginia Ramírez Salas, es Profesora del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero / Tecnológico Nacional de México, vickarsalas@gmail.com (autor correspondiente)

² Dra. Beatriz Eugenia Moreno Martínez, es profesora del Departamento de Ingeniería Industrial del Instituto Tecnológico de Nuevo León / Tecnológico Nacional de México, beatrizeugenia_m_mt2@yahoo.com.mx

³ MC. Carlos Israel Madrazo Armenteros, Tecno-Inspec S. A. de C. V, Tampico, Tamaulipas, madrazo0411@yahoo.com

⁴ Dra. Erika Alarcón Ruiz es Profesora del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero / Tecnológico Nacional de México, erika.alarcon.ruiz@gmail.com

⁵ Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco es Profesor Departamento de Ingeniería en Sistemas Computacionales del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero / Tecnológico Nacional de México, ordonez_dan@hotmail.com

⁶ Elvira Anabel González Juárez es alumna de la carrera de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero / Tecnológico Nacional de México, anabel_gj@hotmail.com

Clavier y coll., (1999), sintetizaron materiales con diferentes longitudes de cadena ($n=8-16$) di-n-alcóxi-benceno que formaron soluciones isotrópicas en heptano, acetato de etilo, tolueno, dietil éter o cloroformo. En contraste, resultaron escasamente solubles en dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo y propilencarbonato que fueron disueltos gradualmente en calentamiento y la formación del gel ocurrió al enfriarse dicha solución. Las propiedades de gelificación se investigaron a concentraciones de 5×10^{-2} M, usando la prueba del vial invertido.

Los geles que se obtuvieron fueron de translúcidos a opacos y mostraron estabilidad durante varias semanas. Con esto se sabe que las cadenas alquílicas largas provenientes de grupos éteres, favorecen la compatibilidad en los solventes y la eficiencia de la gelación.

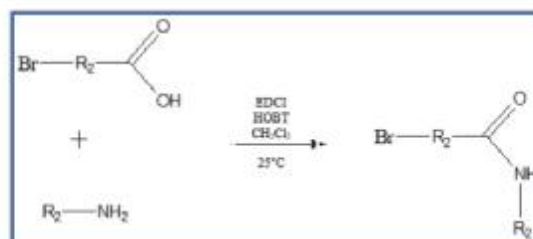
Desarrollo experimental

Metodología de síntesis para amidas

En trabajos previos al presente, se sintetizaron oligoéteres de cadenas homologas (**Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo MO₁₄, dodecilo MO₁₂ y octadecilo MO₁₈**) cuya finalidad consistía en modificar el número de cadenas éter y éster para evaluar el fenómeno de autoensamblaje. También se sintetizó una tercer molécula denominada **N- hexil, 11-bromo undecamida**, llegando a formar oligoamidas frente un alcóxido metálico.

Obtención de la N- hexil, 11-bromo undecamida (M1)

La síntesis de N- hexil, 11-bromo undecamida (figura 1) se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se pesó un milimol de ácido 11-bromo undecanoico y un milimol de hexilamina, cada uno disuelto en diclorometano a manera que quedaran las soluciones en concentración 0.25 molar. Las soluciones se agregaron a un matraz; enseguida se añadieron EDCI y HOBt en exceso y se agitó durante dos horas a 0°C en un baño con hielo. La reacción se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas; el producto fue neutralizado utilizando una solución al 10% peso NaHCO₃, para ser decantado y secado en un lapso de 3 horas. Libre de humedad, la molécula se purificó con una solución de acetato de etilo y hexano (1:1). Finalmente se filtra en sílica gel.



La Figura 1. Reacción de síntesis de N- hexil, 11-bromo undecamida.

Síntesis de la oligoamida, Vollhardt and Schore (MO2)

Esta reacción (figura 2) se llevará a cabo de la siguiente manera, se agregó el 4-hidroxibenzoato de alquilo (metoxi, propoxi y butoxibenzoato de alquilo) disuelto en 100 mililitros de dimetilformamida agregando un exceso de carbonato de potasio (K₂CO₃). La mezcla se agitará y calentará durante 2 horas. Se agregará la N- hexil, 11-bromo undecamida, dejar reaccionar por un periodo de tiempo y purificar.

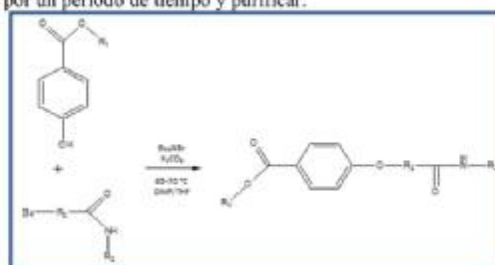


Figura 2. Reacción de síntesis de la oligoamida.

Pruebas y resultados

Caracterización por Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Las moléculas sintetizadas se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR con unidad de reflexión de diamante. La espectroscopia infrarroja permite la apreciación de las regiones I y II correspondientes al grupo amida (Paini y col., 2008).

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas **M1**, **MO2** y pueden apreciarse en la figura 3 y 4; principalmente, las elongaciones de los enlaces C-H, que se observan generalmente a 3000 y 2850 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno. Sin embargo, dichas elongaciones experimentalmente se obtuvieron en el rango de 2916-2838 cm^{-1} y de 1497-1350 cm^{-1} .

Por tanto, la resonancia que resulta de un fuerte enlace de C=O, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción del grupo carbonilo; es notoria también la influencia a 834-680 cm^{-1} de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con cadenas alquílicas largas. A 3288 cm^{-1} , se observan las bandas de estiramiento N-H pertenecientes a las amidas; también, se asocian a los estiramientos del grupo carbonilo (N-C=O) en un rango de 1636 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} . Los grupos característicos de las cadenas homologas a **MO14** (figura 5) presentan las elongaciones de los enlaces C-H y se observan en el rango de 3000-2800 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno corroborándose estos con las flexiones a 1497-1350 cm^{-1} ; el efecto de las cadenas alquílicas largas (vibraciones en cadenas de más de cuatro grupos metilenos) se observa una banda 761 cm^{-1} ; el grupo éster a 1718 cm^{-1} , el anillo aromático a 1611 cm^{-1} cuya banda corresponde a la elongación de C=C del grupo éter vinílico, el grupo éter se ubica en el rango de 1310-1000 cm^{-1} ; una fuerte banda desdoblada de elongación asimétrica del grupo C-O-C en los éteres vinílicos aparecen en el rango de los 1275-1230 cm^{-1} y se corrobora con la aparición de la señal de elongación simétrica a los 1075-1020 cm^{-1} (Pretsh y col, 1996).

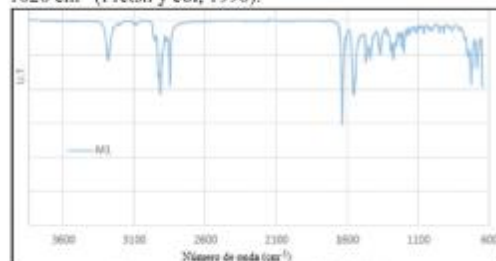


Figura 3. Espectro infrarrojo de **M1**

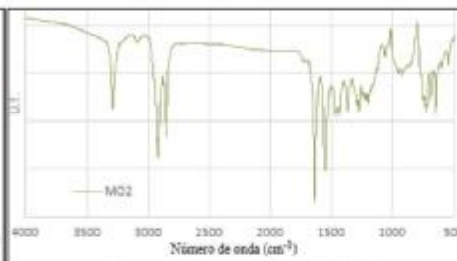


Figura 4. Espectro infrarrojo de **MO2**

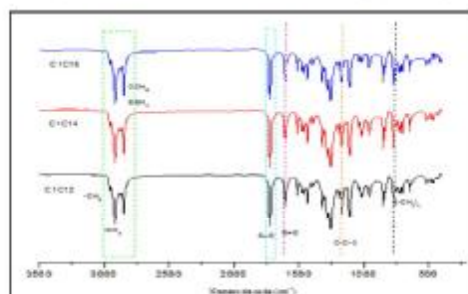


Figura 5. Espectro IR de **MO14** y oligómeros homologos

Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

La pureza de **M1** y **MO14** amida y de los se determinó mediante la técnica de resonancia magnética nuclear. Las moléculas se analizaron en un equipo Bruker avance III DE 300 MHz y los resultados obtenidos se observan en la figura 6; las señales detectadas corresponden a la molécula **M1** ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{Br}$) DMSO- d_6 +CDCl₃ δH [300Mz]: 5.80

(1H, s, NH); 3.4 (2H, t, BrCH₂); 3.25 (2H, q, NH CH₂ CH₂); 2.18 (2H, t, CO CH₂); 1.85 (2H, m, BrCH₂CH₂); 1.28 (22H, m, CH₂); 0.88 (1H, t, CH₃).

La molécula **MO14** corresponde a un oligómero tipo éter y las señales que se detectaron corresponden a los hidrógenos característicos de la molécula, cuantificando lo siguiente: C₂₂H₃₆O₃ CDCl₃ δH [300MHz]: 7.98 (2H, d, **H2 H6**); 6.90 (2H, d, **H3 H5**); 3.99 (2H, t, OCH₂); 3.87 (3H, s, COOCH₃); 1.79 (2H, m, OCH₂CH₂); 1.26 (22H, m, CH₂); 0.88 (3H, t, CH₃). (Shapiro y col., 2011).

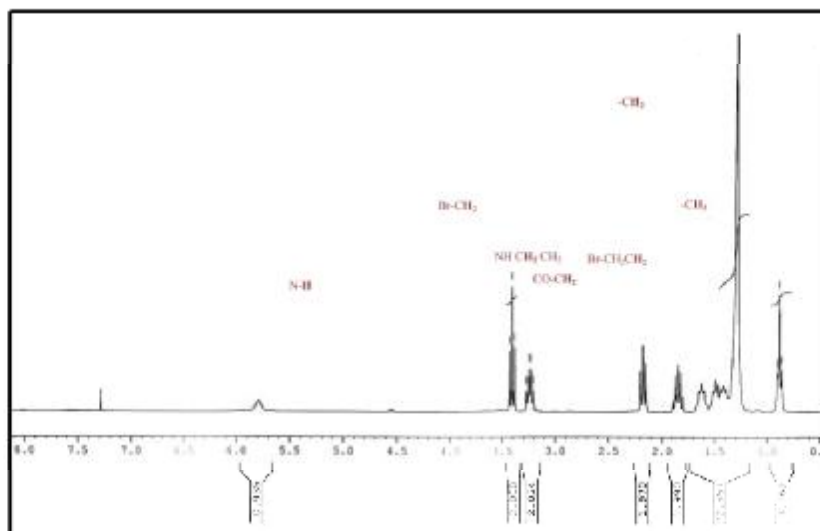


Figura 6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (1H-RMN) de la N-hexil,11-bromoundecanida (**M1**).

Pruebas de gelificación

Las propiedades de gelificación de las amidas y oligoamidas se estudiaron en diversos solventes orgánicos. Los compuestos fueron calentados en el solvente deseado hasta disolución completa. Posteriormente, la solución obtenida se dejó reposar a temperatura ambiente y se observaron diferentes comportamientos. El estado de la fase fue confirmada visualmente, (cuadro 1).

La molécula **M1** presentó gelificación en n-hexano y propilencarbonato, mientras que **MO2**, solo gelifico en propilencarbonato, esto se atribuye a que la estructura del solvente tiene grupos altamente polares que originan una fuerte atracción ante los grupos amida del oligómero. Díaz y col. (2005 y 2013), sintetizaron y realizaron pruebas de gelificación y termotropicidad en materiales homólogos a los presentados en este trabajo.

La muestra **MO14** formó geles en metanol, etanol, etilenglicol, acetonitrilo, propilencarbonato y dietilentríamina mientras que en el isopropanol, butanol, n-hexano, tetrahidrofurano y gasolina solo se produjeron geles débiles y en algunos casos fue visible la solubilidad aplicando calor. Los geles obtenidos presentaron apariencia translúcida, opaca o blanca dependiendo del tipo de solvente y fue notoria la formación de morfologías fibrilares y lamelas dentro del vial que contenía la muestra.

Wang (2011), obtuvieron materiales de metil 4,6-O-bencilidieno- α -D-glucopiranosina (derivados de carbohidratos de bajo peso molecular) que gelificaron en etanol, solución acuosa de etanol y dimetilsulfoxido entre otros, siendo los grupos polares la característica principal entre los solventes; también determinaron que los ésteres de cadenas largas y arílicas favorecían el autoensamblaje en etanol y dimetilsulfoxido, mientras que en solventes con cadenas alifáticas como el n-hexano, los oligómeros no gelificaron.

En este trabajo, M1 y MO14 presentaron un comportamiento similar al de las estructuras de Wang, debido a que los disolventes contienen un grupo polar, además de constantes dieléctricas elevadas, favoreciendo el grupo éster. El efecto gelante disminuyó frente a cadenas alquílicas largas.

Conclusiones

En este trabajo, se obtuvieron moléculas termorreversibles, cuya capacidad de autoensamblaje condujo a la formación de un gel, esto se atribuyó a la interacción entre las fuerzas físicas de la molécula que contiene cadenas alquílicas en su estructura y al grupo amida de M1 y MO2 a concentraciones del 5% en peso. Díaz y col. (2005 y 2013), sintetizaron y estudiaron las propiedades de autoensamblaje de series de éster-diamidas de cintas a nanotubos y de algunas series homólogas. Las pruebas de gelificación se realizaron en solventes orgánicos, en los cuales se observó el autoensamblaje de M1 y MO2 para formar agregados fibrilares por medio de interacciones de hidrógeno. De la misma forma se evaluó el comportamiento de MO14 frente a solventes polares y no polares, presentando propiedades de termotropicidad en metanol, etanol, etilenglicol, acetonitrilo, propilencarbonato y dietilentriamina. Los organogeles formados, presentaron suficiente firmeza cuando se realizó la prueba del vial invertido. La morfología de los materiales será estudiada en trabajos subsecuentes mediante Microscopía Electrónica de Barrido

SOLVENTE	M1	MO2	MO14
Metanol	S	S	G ^c
Etanol	P	S ₁	G ^b
Isopropanol	S	S	G ^d
Butanol	S	P	G ^a
Etilenglicol	P	S ₁	G ^b
N-Hexano	G ^c	S ₁	S
Tetrahidrofurano	S	P	S ₁
Acetonitrilo	P	P	G ^c
Gasolina	S	P	S
Propilencarbonato	G ^b	G ^b	G ^b
Dietilentriamina	G ^b	G ^a	G ^b

Cuadro 1. Pruebas de Gelificación para M1, MO2, MO14 (S=soluble, P= precipita, S₁= sinéresis, G^d= gel débil, G^c= gel translúcido G^b= gel blanco, G^a= gel opaco).

Recomendaciones

Después de sintetizar la molécula patrón (MO2), se recomienda continuar con los diagramas de fase para verificar la termotropicidad de cada molécula y poder obtener los calores latentes. Usando la ecuación de Van't Hoff o Arrhenius se determina el tipo de fuerza que unen a los organogeles.

Agradecimientos

Se agradece al programa PRODEP por el financiamiento otorgado al proyecto ITCMAD-PTC-012 para los NPTC.

Referencias

- Clavier G., Mistry M., Fages F., Pozzo J.L., "Remarkably simply small organogelators: di-n-alkoxy-benzene derivatives", Tetrahedron letters, 40, 9021-9024, 1999.
- Díaz N., Simon F.X., Schmutz M., Rawiso M., Decher G., Jestin J., Mésici P. J., "Self-assembled diamida nanotubes in organic solvents", Wiley-VCH, 2005, 2013.
- Hanabusa, K., Matsumoto, M., Kimura, M., Kakehi, A., Shilai, H. J. (2000). Colloid Interface Sci. (224) pp. 231-244.
- Jung, J. H., Lee, S. S., Shinkai, S., Iwama, R. and Shimizu, T. (2004). Novel silica nanotubes using a library of carbohydrate gel assemblies as templates for sol-gel transcription in binary systems. Bul. Korean Chem. Soc. (25) pp. 61-68.
- Van Esch, J. H., Scholtenbeck, F., de Loos, M., Kooijman, H., Spek, A. L., Kellogg, R. M., Feringa, B. L. (1999). "Cyclic bis-urea compounds as gelators for organic solvents", Chemistry A European Journal. (5) pp. 937-950
- Vollhardt, P., Neil, E., "Traité de Chimie Organique"(1987), Ed. W.H Freeman and Co., 836, 837.
- Wang, G. Yang, H., Cheuk, S. y Coleman, S., (2010), "Synthesis And Self-Assembly Of 1-Deoxycelucose Derivatives As Low Molecular Weight Organoelators", Beilstein J. Org. Chem., (7), 234-242.

-Wingrove A.S. y Caret R. L. "Química orgánica", (1999), Ed. Oxford, 709-723.

-Zhao, Y. and Guan, L., (2003), Use of a Gelator in a Ferroelectric Liquid Crystal: Pitch Compensation and Nanofibers. (30) pp. 83-86.

Notas biográficas

La Dra. Beatriz Eugenia Moreno Martínez es Ingeniero Químico de Procesos, con maestría y Doctorado en el área de polímeros y biopolímeros, egresada del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Actualmente, se desempeña como profesora investigadora en el área de Ingeniería Ambiental en el Departamento de Ingeniería Industrial del Instituto Tecnológico de Nuevo León en Apodaca, Nuevo León.

El MC. Carlos Ismael Madrazo Armenteros es Ingeniero Mecánico con posgrado en Ingeniería Mecánica y especialidad en ingeniería nuclear. Realiza la inspección y ensayos no destructivos a diversos equipos de plantas químicas e imparte cursos en temas de corrosión, seguridad, calidad entre otros. Se desempeña como Director de operaciones en Tecno-Inspecc empresa de servicios de inspección y asesoría técnica.

La Dra. Erika Alarcón Ruiz se desempeña como profesora de tiempo completo en la carrera de Ingeniería Ambiental del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y es investigadora en la línea de Informática ambiental. Realiza proyectos que involucren problemáticas medioambientales y geolocalización.

El Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco se desempeña como profesor e investigador de tiempo completo en el área de Ingeniería ambiental y sistemas computacionales del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Además, realiza proyectos de relacionados con la línea de informática ambiental y registros de inventarios de contaminantes.

Elvira Anabel González Juárez es alumna residente de la carrera de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, realizó sus residencias profesionales en el centro de investigación en petroquímica del ITCM, su investigación se centró en la síntesis de oligómeros éter y oligoamidas para una posible aplicación como patrones de resinas.

La Dra. Virginia Ramírez Sillas es Ingeniero Químico de Procesos con maestría y doctorado en el área de polímeros; es profesora de tiempo completo en el departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y desarrolla proyectos relacionados con problemáticas medioambientales y química supramolecular.

ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DE OLIGOAMIDAS A PARTIR DE ALCOXIDOS Y N-HEXIL-11-BROMO UNDECAMIDA

Virginia Ramírez Salas Dra.¹, Dra. Beatriz Adriana Moreno Martínez², Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala¹, Dra.
Erika Alarcón Ruiz¹, Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco, Dr. Ulises Páramo García¹, Elvira Anabel González Juárez

Resumen—Los oligómeros poseen propiedades de autoensamblaje y forman objetos fibrilares en diferentes disolventes orgánicos. En este trabajo se desarrollaron moléculas de tipo amida a partir de N-hexil-11-bromo undecamida y alcohibenzoatos de diferente tamaño de cadena alquílica. Las moléculas obtenidas se estudiaron mediante Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con la finalidad de identificar los grupos funcionales característicos y la pureza de la molécula. Estas oligoamidas fueron probadas como organogeladores en una variedad de líquidos orgánicos para determinar las propiedades termotrópicas. Este tipo de moléculas son empleadas como matrices poliméricas para la obtención de resinas, ya que al no poseer carbonos quirales en la estructura se disminuye el riesgo de colapsamiento de la matriz.

Palabras clave—quiral, amida, organogeles, colapsamiento.

INTRODUCCIÓN

Las amidas son abundantes en la naturaleza y se encuentran en los aminoácidos, las proteínas, el ADN y el ARN, hormonas, vitaminas. Las amidas permiten formar geles en una variedad de solventes orgánicos formando organogeladores.

Los organogeles tienen en común con otros sistemas de geles que el agente gelificante forma una cadena continua enredada de tres dimensiones en el disolvente lo que impide el flujo de un líquido. Los geles derivados de componentes de baja masa molecular son llamados geles supramoleculares. Aunque, la formación de organogeles de pequeñas moléculas orgánicas es un excelente ejemplo del proceso de autoensamblaje supramolecular, la mayoría de los organogeladores han sido descubiertos por azar y no por diseño y muchos aspectos de los organogeles son todavía poco conocidos.

En los últimos años, estas moléculas de bajo peso molecular atraen gran interés debido a la gran diversidad estructural en sus moléculas su descubrimiento y desarrollo son particularmente importantes debido a las potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, catálisis y petrolera.

Los organogeladores derivados de grupos amida (Zao y Guan, 2003), urea (van Esch y col., 1999), péptidos (Hanabusa y col., 2000) y carbohidratos (Jung y col., 2004) originan interacciones intermoleculares a través de puentes de hidrógeno, también existen otros organogelantes que se unen a través de fuerzas dipolo-dipolo, de van der Waals y de London.

Clavier y col., (1999), sintetizaron materiales con diferentes longitudes de cadena (n=8-16) di-n-alcóxibenceno que formaron soluciones isotrópicas en: heptano, acetato de etilo, tolueno, dietil éter o cloroformo. En contraste, resultaron escasamente solubles en dimetilformamida, dimetilacrilamida, acetonitrilo y propilencarbonato. Fueron disueltos gradualmente en calentamiento y la formación del gel ocurrió al enfriarse dicha solución. Las propiedades de gelación se investigaron a concentraciones de 5×10^{-2} M, usando la prueba del vial invertido. Los geles que se obtuvieron fueron de translúcidos a opacos y mostraron estabilidad durante varias semanas. Con esto se sabe que las cadenas alquílicas largas provenientes de grupos éteres, favorecen la compatibilidad en los solventes y la eficiencia de la gelación.

Metodología de síntesis para amidas

En trabajos previos al presente, se sintetizaron oligoéteres cuya finalidad consistía en modificar el número de cadenas éter y éster para evaluar el fenómeno de autoensamblaje. También, se sintetizó una tercer molécula denominada N- hexil, 11-bromo undecamida, llegando a formar oligoamidas frente un alcóxido metálico.

Obtención de la N- hexil, 11-bromo undecamida (M1).

Síntesis de N- hexil, 11-bromo undecamida. Esta síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera, primero se pesó un milimol de ácido 11-bromo undecanoico y un milimol de hexilamina, cada uno disuelto en diclorometano a manera que quedaran las soluciones en concentración 0.25 molar. Las soluciones se agregaron a un matraz, enseguida se añadieron EDCI y HOBT en exceso y se agitó durante dos horas a 0°C con baño con hielo. La reacción se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas; el producto fue neutralizado utilizando una solución al 10% peso

NaHCO_3 , para ser decantado y secado en un lapso de 3 horas. Libre de humedad, la molécula se se purificó con una solución de acetato de etilo y hexano (1:1). Finalmente se filtra en sílica-gel, ver figura 1.

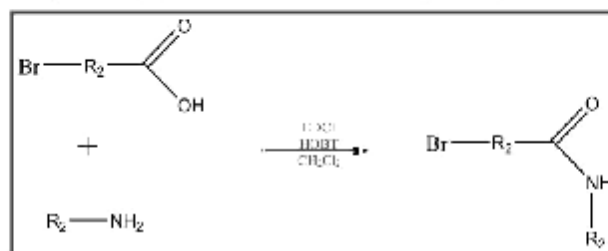


Figura 1. Reacción de síntesis de N- hexil, 11-bromo undecanida.

Síntesis de la oligoamida, Vollhardt and Schore (MO2)

Esta reacción (ver figura 2) se llevará a cabo de la siguiente manera, se agregó el 4-hidroxibenzoato de alquilo (metoxi, propoxi y butoxibenzoato de alquilo) disuelto en 100 mililitros de dimetilformamida agregando un exceso de carbonato de potasio. La mezcla se agitará y calentará durante 2 horas. Se agregará la N- hexil, 11-bromo undecanida, dejar reaccionar por un periodo de tiempo y purificar.

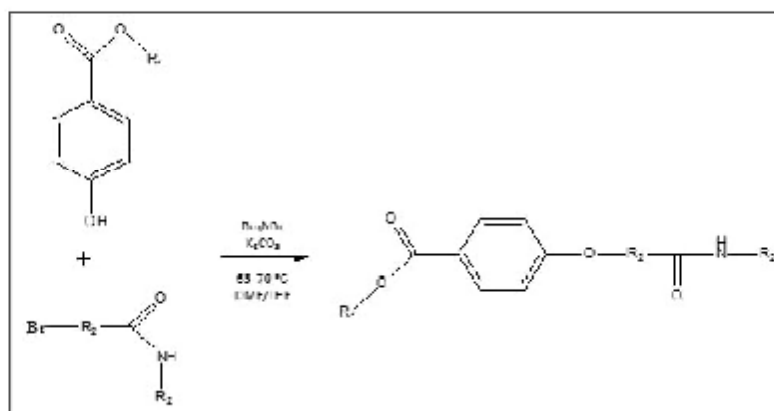


Figura 2. Reacción de síntesis de la oligoamida.

Resultados y discusión

Espectroscopia infrarroja

Los moléculas sintetizadas se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR con unidad de reflexión de diamante. La espectroscopia infrarroja permite la apreciación de las regiones I y II correspondientes al grupo amida).

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas pueden apreciarse en la figura 1; principalmente, las elongaciones de los enlaces C-H, que se observan generalmente a 2960 y 2850 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno que experimentalmente se obtuvieron en el rango de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y de $1497\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$. Por tanto, la resonancia que resulta de un fuerte enlace de C-O, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción del grupo carbonilo; es notoria también la influencia a $834\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con cadenas alquílicas largas.

Con lo anterior se establece que las cadenas largas alquílicas se encuentran presentes. La figura 2, muestra el grupo característico de la amida a 3288 cm^{-1} (N-H), las amidas asociadas a los estiramientos del grupo carbonilo (N-C=O) se encuentra a 1636 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} , ver figura 3.

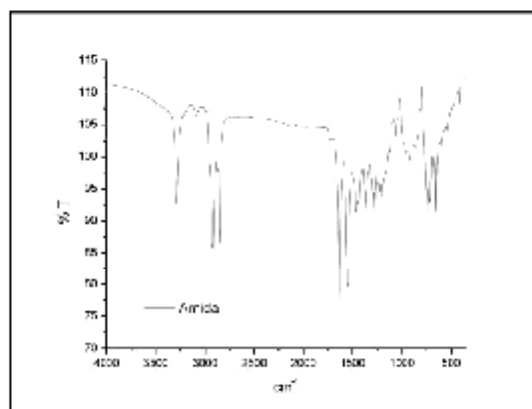


Figura 3. Espectro infrarrojo de M1.

Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$)

La pureza de la amida se determinó mediante la técnica de Resonancia magnética Nuclear; con ello se determinó el número de hidrógenos para verificar la estructura orgánica de la muestra. Las moléculas se analizaron en un equipo Bruker avance III DE 300 MHz. Los resultados obtenidos se observan en la figura 4, las señales detectadas corresponde a la molécula $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Br}$ DMSO- d_6 + CDCl_3 δH [300MHz]: 5.80 (1H, s, NH); 3.4 (2H, t, BrCH_2); 3.25 (2H, q, NHCH_2CH_2); 2.18 (2H, t, COCH_2); 1.85 (2H, m, BrCH_2CH_2); 1.28 (22H, m, CH_2); 0.88 (1H, t, CH_3).

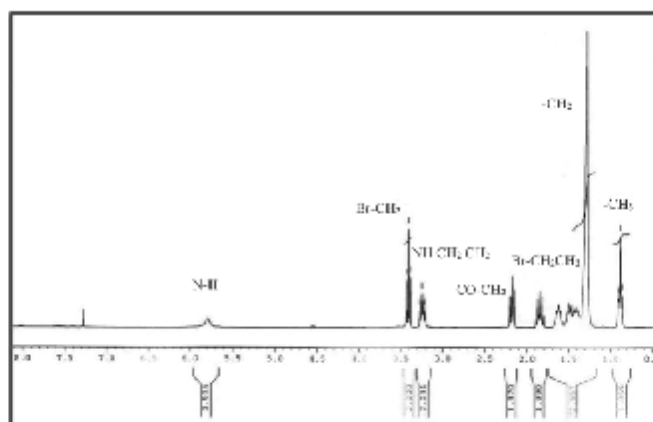


Figura 4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-RMN}$) de la N-hexil,11-bromoundecamida (M1).

Pruebas de gelificación

Las propiedades de gelificación de las amidas y oligoamidas se estudiaron en diversos solventes orgánicos. Los compuestos fueron calentados en el solvente deseado hasta disolución completa. Posteriormente, la solución obtenida se dejó reposar a temperatura ambiente y se observaron diferentes comportamientos. El estado de la fase fue confirmada visualmente, ver cuadro 1. La molécula M1, presenta gelificación en n-hexano y propilencarbonato, mientras que MO2, solo gelifico en propilencarbonato, esto se atribuye a que la estructura del solvente tiene grupos altamente polares que originan una fuerte atracción ante los grupos amida del oligómero.

SOLVENTE	M1	MO2
Metanol	Disolvió	Disolvió
Etanol	Precipita	Sinéresis
Isopropanol	Disolvió	Disolvió
Butanol	Disolvió	-
Etilenglicol	Precipitó	Sinéresis
N-Hexano	Gel Translúcido	Sinéresis
Tetrahidrofurano	Disolvió	-
Acetonitrilo	Precipitó	-
Gasolina	Disolvió	-
Propilencarbonato	Gel Opaco	Gel Blanco

Cuadro 1. Pruebas de Gelificación para M1 y MO2 en solventes polares y no polares

Conclusiones

En este trabajo, se obtuvieron moléculas termoreversibles, cuya capacidad de autoensamblaje condujo a la formación de un gel, esto se atribuyó a la interacción entre las fuerzas físicas de la molécula que contiene cadenas alquílicas en su estructura y al grupo amida de M1 y MO2 a concentraciones del 5% en peso. Díaz y col. (2005 y 2013), sintetizaron y estudiaron las propiedades de autoensamblaje de series de éster-diamidas de cintas a nanotubos y de algunas series homólogas. Las pruebas de gelificación se realizaron en solventes orgánicos, en los cuales se observó el autoensamblaje de M1 y MO2 para formar agregados fibrilares por medio de interacciones de hidrógeno.

Recomendaciones

Después de sintetizar la molécula patrón (MO2), se recomienda continuar con los diagramas de fase para verificar la termotropicidad de cada molécula y poder obtener los calores latentes, usando la ecuación de Van't Hoff o Arrhenius se determina el tipo de fuerza que unen a los organogeles.

Referencias

- [1] Zhao, Y. and Guo, L., (2003). Use of a Gelator in a Ferroelectric Liquid Crystal: Pitch Compensation and Nanofibers. **(30)** pp. 81-86.
- [2] Van Hest, J. H., Schenck, F., de Loos, M., Krijnman, H., Spek, A. L., Kollag, R. M., Feringa, B. L.
- [3] (1999). Cyclic bis-urea compounds as gelators for organic solvents. *Chemistry - A European Journal*, **(5)** pp. 937-950.
- [4] Hamada, K., Matsumoto, M., Kimura, Y., Kikuchi, A., Saito, H. I. (2000). *Colloid Interface Sci.* **(224)** pp. 231-244.
- [5] Jung, J. H., Lee, S. S., Shinkai, S., Iwazawa, R. and Shimizu, T. (2004). Novel silica nanotubes using a library of carbohydrate gel assemblies as templates for sol-gel transcription in binary systems. *Bull. Korean Chem. Soc.* **(25)** pp. 63-68.
- [6] Clavier, G., Mistry, M., Fages, F., Pozzo, J.L., "Remarkably simple small organogelators: di-n-alkoxy benzene derivatives", *Tetrahedron letters*, **40**, 9021-9024, 1999.
- [7] Vollmuth, P., Noll, E., "Traité de Chimie Organique", Ed. W.H. Freeman and Co., 836-837, 1987.
- [8] Wirginie A.S. y Carter R. L. "Química orgánica", Ed. Oxford, 709-723, 1999.
- [9] Diaz N., Sancen F.X., Schmalz M., Rawiso M., Docher G., Jesin J., Mösmann P. J., "Self-assembled diamide nanotubes in organic solvents", *Wiley-VCH*, 2006.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ORGANOGELADORES TIPO ÉTER A PARTIR DE ALCÓXIDOS Y HALUROS DE ALQUILO

Virginia Ramírez Salas Dra.¹, Dra. Erika Alarcón Ruiz¹, Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco, Dra. Nancy Patricia
Díaz Zavala¹, Dr. Ulises Páramo García¹, Elvira Anabel González Juárez¹,

Resumen— Se sintetizaron oligoéteres de cadenas homólogas a partir de bromotetradecano, en presencia de Metil-4-hidroxibenzoato obteniéndose moléculas sin carbonos quirales. Las moléculas se purificaron y caracterizaron para observar los principales grupos funcionales en cada una de ellas mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹H. Se realizaron pruebas de gelificación en disolventes orgánicos próticos y apróticos, mostrando que la molécula C14 (Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo) presenta autoensamblaje en solventes polares metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo y propilencarbonato. Durante las pruebas de termorreversibilidad, se obtuvieron los diagramas de fases y las correlaciones lineales, que en conjunto con la ecuación de Van't Hoff se calcularon los calores latentes (ΔH), proporcionando información acerca de las fuerzas de unión físicas. La Espectroscopia UV-visible mostró el efecto del anillo aromático de las oligómeros frente al solvente. La morfología de los xerogeles fue de tipo fibrilar y se obtuvo mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Palabras clave— oligómero, oligoéter, autoensamblaje, organogelación, gelificación.

Introducción

Los organogeladores han recibido notable atención no solamente a causa de sus propiedades de organogelación, sino también por la formación de superestructuras en solventes orgánicos. Una de las aplicaciones de los organogeles es su uso como patrones orgánicos para la fabricación de materiales poliméricos mesoporosos y materiales inorgánicos diseñados a nanoscalas. Además de esto, se han aplicado como cristales líquidos, fotoquímica, electroquímica además de incursionar en la industria de la cosmetología, el cuidado de la salud, alimentos, textiles y en la tecnología del petróleo. Las moléculas orgánicas sencillas se auto organizan en polímeros supramoleculares de naturaleza fibrilar, cuya estructura se mantiene debido a las interacciones no covalentes como el enlace de hidrógeno, las interacciones C-H... π , C-H...N, C-H...O, C-H...O, π - π , fuerzas de Van der Waals, etc (Sasaki y col, 2007). Una de las características constantes en todas las moléculas gelificantes es que pueden formar enlaces supramoleculares y en todo caso permitir la formación de estructuras fibrilares o en forma de barras (Wang y col, 2011).

Las moléculas de la matriz pueden estar unidas entre sí por la unión intermolecular por cadena o la asociación del gel entre los elementos estructurales, a su vez el proceso de gelación es acompañado por el crecimiento unidimensional de un gelador en diversos tipos desde lamelas, listones, esferas, cilindros, fibras, hélices y nanotubos, ofreciendo una gran variedad de estructuras autoensambladas. La gelación representa una manifestación macroscópica del autoensamblaje de las moléculas. Se han reportado impresionantes arquitecturas en las cuales el autoensamblaje molecular inmoviliza el solvente para producir la fase gel (Nam y col, 2008). La formación de organogeles deriva de un espontáneo, pero controlado autoensamblaje de compuestos de bajo peso molecular, que forman a su vez redes tridimensionales enmarañadas atrapando las moléculas del solvente (Lin y col, 2010).

Durante el proceso de elaboración de organogeladores se tienen tres situaciones posibles. Sangeetha y Maitra, (2005), presentaron esquemáticamente: 1)Cristalización: Un alto ordenamiento da lugar al aumento de cristales, 2)Precipitado amorfo: Una agregación aleatoria resulta un precipitado y 3)Proceso de agregación intermedio entre los dos anteriores. Lo anterior se representa en la figura 1. Díaz y col.(2005 y 2013), Sintetizaron y estudiaron las propiedades de autoensamblaje de series de éster-diamidas de cintas a nanotubos y de algunas series homólogos. Las

¹ Virginia Ramírez Salas Dra. es Profesora del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Ciudad Madero, Tamaulipas, vickysalas@gmail.com (autor correspondiente)

² Dra. Erika Alarcón Ruiz es Profesora del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica de, Ciudad Madero, Tamaulipas erika.alarcon.ruiz@gmail.com

³ Dr. Luis Daniel Ordoñez Pacheco es Profesor Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Ciudad Madero, Tamaulipas, npatdiaz@hotmail.com

⁴ Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala es Profesor de Posgrado en Ingeniería Química, Ciudad Madero, Tamaulipas, npatdiaz@hotmail.com

⁵ Dr. Ulises Páramo García es Profesor de Posgrado en Ingeniería Química, Ciudad Madero, Tamaulipas, ulpaga@hotmail.com

⁶ Elvira Anabel González Juárez es alumna residente de la carrera de Ingeniería Química y Bioquímica, Ciudad Madero, Tamaulipas.

pruebas de gelificación se realizaron en solventes orgánicos, en los cuales se observó el autoensamblaje de los oligómeros para formar agregados fibrilares por medio de interacciones de hidrógeno.

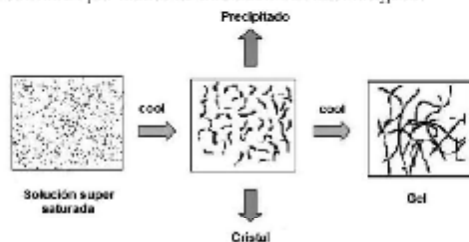


Figura1. Representación esquemática de los modos de agregación.

Descripción del Método

Síntesis del oligómero

La síntesis de ciertos éteres cíclicos puede lograrse mediante el método de Williamson. El ión alcóxido se genera en la molécula que contiene un halógeno. Un haluro hidroalquílico reacciona para generar un ion alcóxido, que desplaza a un ión haluro. (Wingrove y Caret, 2001). El oligómero éter fue sintetizado por el método de Williamson a partir de un derivado fenólico y un haluro de alquilo. Se preparó una solución de metil-4-hidroxibenzoato en dimetilformamida (DMF) a la que se agregó el carbonato de potasio (K_2CO_3) en exceso (2-3 equivalentes masa). Esta solución, se dejó reaccionar por 2 horas a una temperatura oscilante de 65-70°C y agitación constante en medio inerte (atmósfera de N_2); transcurrido este tiempo, se le agregó el 1-Bromododecano y se dejó reaccionar por 8 horas más a la misma temperatura. Al término de la reacción, el contenido del matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente e inmediatamente se vertió en un vaso que contenga agua fría. Para la recuperación del producto, se cristaliza inmediatamente y se filtra para obtener un polvo blanco muy fino denominado Metoxi-4-hidroxibenzoato de tetradecilo (C1C14), figura 2. Finalmente, se dejó en un desecador para pérdida de humedad aproximadamente tres días.

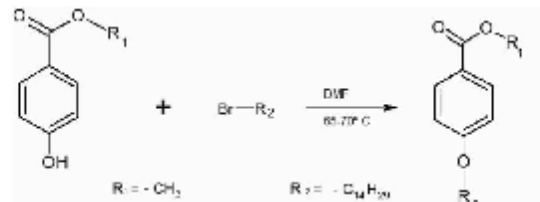


Figura 2. Representación esquemática de los modos de agregación

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

El sólido blanco obtenido mediante la síntesis del éster (C1C14), se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas para además determinar la pureza de los mismos. Los oligómeros sintetizados se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR con unidad de reflexión de diamante. La espectroscopia IR permite visualizar las bandas de las amidas en las regiones I y II [Palui y col., 2008].

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La pureza del oligómero se determinó mediante la técnica de Resonancia magnética Nuclear; con ello se determinó el número de hidrógenos y carbonos que permite predecir la estructura orgánica de la muestra. El número de hidrógenos y carbonos del oligoéter se analizaron en un equipo Bruker avance III DE 300 Mhz.

Pruebas de gelificación

Las propiedades de gelificación de las oligoamidas se estudiaron en diversos solventes orgánicos. Los compuestos fueron calentados en el solvente deseado hasta disolución completa. Posteriormente, la solución obtenida se dejó reposar a temperatura ambiente y se observaron diferentes comportamientos. El estado de la fase fue confirmada visualmente.

Diagramas de fase

Las temperaturas de transición de gel-sol fueron determinadas por el método —dropping ball (Tan y col., 1983). Los geles se prepararon a diferentes concentraciones (1-10% en peso) en viales sellados herméticamente y dejando

caer una esfera en la superficie de los geles, comenzó el proceso de fusión en un baño de temperatura regulada. La esfera fue monitoreada hasta caer al fondo del vial. La temperatura que se alcanza en este, se registró como punto de fusión.

Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-visible)

Las mediciones se llevaron a cabo en solución en una celda de cuarzo de 1 mm de espesor en un equipo UV-vis Cintral 303 GBC, con el fin de observar los desplazamientos de los grupos aromáticos y determinar si existe interacción debido a los enlaces π de la molécula.

Morfología de los xerogeles

Es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. La microscopía permite una determinación rápida de la forma y el tamaño de las fibras formadas. En esta técnica se utilizó un equipo VEGA3- TESCAN, las muestras fueron preparadas a partir de los xerogeles formados en cada disolvente y colocadas en cinta de cobre utilizando una aceleración de voltaje 15 kV.

Resumen de resultados

En este trabajo, se sintetizaron cadenas homologas de oligoéteres sin carbonos quirales, para estudiar la influencia en el tamaño de la cadena éster sobre el tipo de solvente en donde se llevó a cabo el proceso de autoensamblaje. Se estudiaron los oligómeros obtenidos en solventes orgánicos de naturaleza polar y no polar. Sin embargo, el empilamiento entre los oligoéteres y el solvente solo se presentó en: metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo, propilencarbonato y dietilentriamina. Los geles obtenidos presentaron translucidez y opacidad.

FTIR: Los grupos funcionales característicos de cada molécula así como la cuantificación de los átomos de carbono, hidrógenos y oxígeno que ayudan a predecir la estructura de C1C14, se observan en la figura 3. Los grupos característicos de las cadenas homologas a C1C14 presentan las elongaciones de los enlaces C-H y se observan en el rango de 3000-2800 cm^{-1} atribuidas a los grupos metilo y metileno corroborándose estos con las flexiones a 1497-1350 cm^{-1} ; el efecto de las cadenas alquílicas largas (vibraciones en cadenas de más de cuatro grupos metilenos) se observa una banda 761 cm^{-1} ; el grupo éster a 1718 cm^{-1} , el anillo aromático a 1611 cm^{-1} cuya banda corresponde a la elongación de C-C del grupo éter vinílico, el grupo éter se ubica en el rango de 1310-1000 cm^{-1} ; una fuerte banda desdoblada de elongación asimétrica del grupo C-O-C en los éteres vinílicos aparecen en el rango de los 1275-1230 cm^{-1} y se corrobora con la aparición de la señal de elongación simétrica a los 1075-1020 cm^{-1} (Pretish y col., 1996)

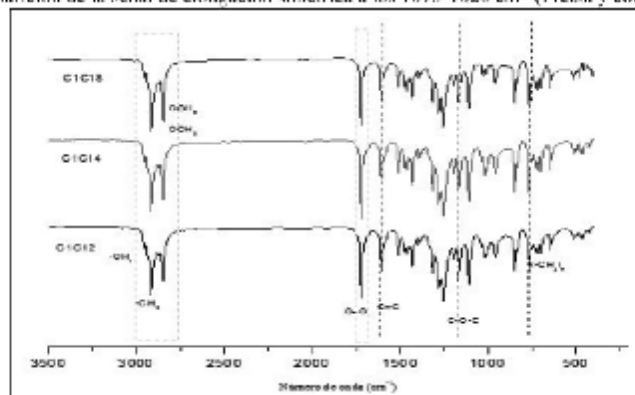


Figura 3. Espectro IR de oligómeros homologos a C1C14

Resonancia Magnética Nuclear: La molécula propuesta corresponde a un oligómero llamado Metoxi-4-hidroxibenzoato de tetradecilo, esto se debe a que las señales que se detectaron corresponden a los hidrógenos característicos de la molécula y se cuantificó lo siguiente: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_5$; CDCl_3 ; 6H [300MHz]: 7.98 (2H, d, H2 H6); 6.90 (2H, d, H3 H5); 3.99 (2H, t, OCH_2); 3.87 (3H, s, COOCH_3); 1.79 (2H, m, OCH_2CH_2); 1.26 (22H, m, CH_2); 0.88 (3H, t, CH_3). (Shapiro y col., 2011).

Pruebas de gelificación y Diagramas de fase: Con las pruebas de gelificación (cuadro 1) y la técnica de dropping ball, se realizaron los diagramas de fase para el Metoxi-4-hidroxibenzoato de tetradecilo en metanol, etanol, propilencarbonato, acetonitrilo y dietilentriamina, utilizando concentraciones del oligómeros del 1% al 10% en peso, encontrándose los calores latentes para estudiar el efecto que induce el autoensamblaje, el tipo de fuerza de unión entre solvente y oligómero, mediante correlaciones lineales. La contribución de los enlaces hidrógeno y las

interacciones de tipo π entre los anillos, favorecen la formación del gel, además del efecto que puede ser discutido en términos de energía [Terech y col., 1999].

SOLVENTE	C1C14
TOLUENO	S
CICLOHEXANO	S
HEXANO	S
ETTER DIETILICO	S
ACETATO DE ETILO	S ^a
ACETONA	S ^a
METANOL	G ^b
ETANOL	G ^b
ISOPROPANOL	G ^d
DIMETILFORMAMIDA	S ^c
PROPILENCARBONATO	G ^e
DIETILENTRIAMINA	G ^e
ACETONITRILLO	G ^f

Cuadro 1. Pruebas de gelificación de C1C14 al 5% en peso.
(S=soluble, P=precipita, S^a=sinéresis, S^a=soluble con precipitado, G^b=gel débil, G^c=gel transúcido G^d=gel blanco, G^e=gel opaco)

El calor asociado con la transición gel-solución fue encontrado del orden de la relación de las temperaturas de fusión y la concentración correspondiente para calcular la entalpía de transición sol-gel (ΔH), la ecuación de Arrhenius, proporciona dicha información, véase figura 3 y cuadro 2:

$$\ln c = -\frac{\Delta H}{RT_{GS}} + \text{cte}$$

Wang, 2011, sintetizó materiales que gelificaron en disolventes como el clorobenceno, aceite de ricino, aceite de soya entre otros, en donde las características principales de los materiales es que contenían grupos polares en la estructura y que estos favorecen el efecto gelante, mientras que en solventes con cadenas alifáticas como el n-hexano, dichos oligómeros de dihidrazida L-Alanina no gelificaron. En este trabajo, se ha presentado un comportamiento similar al de las estructuras de Wang, debido a que los disolventes presentan un efecto polar y además de constantes dieléctricas elevadas, lo cual favorece al grupo éster de la estructura oligomérica presentándose afinidad entre estos grupos, ya que al ser comparados con cadenas homólogas de alcoóxibenzoatos con 3 y 4 carbonos en el éster, disminuyen el efecto gelante y por ende el autoensamblaje no es posible.

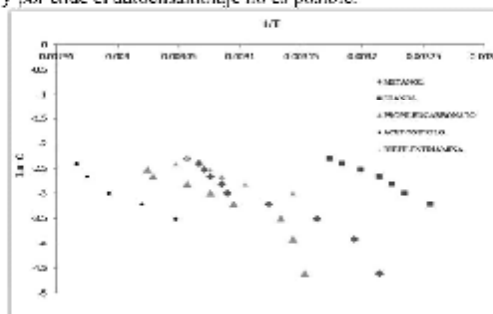


Figura 3. Correlación de $1/T$ vs $\ln C$ para el cálculo de ΔH de C1C14.

Disolvente (M/m)	C1C14 ΔH (kJ/mol)
Metanol	109.86
Etolol	92.73
Diétilentriamína	59.68
Propilencarbonato	66.038
Acetonitrilo	114

Cuadro 3. Resumen de Calores latentes para los oligómeros C1C14.

Espectroscopía UV-vis

Los efectos del autoensamblaje de algunos oligómeros se monitorean mediante espectroscopía UV; estas pruebas fueron realizadas tanto en solventes polares como en los no polares. Los anillos aromáticos tienen la facultad de interactuar generando un empujamiento entre ellos, en la figura 4, se observa el desplazamiento batocrómico que presenta la molécula C1C14 y sus homólogos en metanol y pentano, observándose en ambos casos, desplazamientos batocrómicos de 4 nm entre ellos. En la espectroscopía UV-vis es posible observar interacciones que se presentan en un compuesto que contienen dobles enlaces; las bandas de transición $\pi-\pi^*$ aparecen a 253 nm y 257 nm para C1C14 en pentano y metanol, respectivamente. Además, a 257 nm se observó que C1C14 y su homólogo C1C18, se desplaza en metanol, producto de la interacción entre los aromáticos, atribuyéndose esto a un incremento en el orden conformational en el estado de ensamblaje de manera preferente en solventes próticos o altamente polares, cuyo respuesta no existe en solventes apolares.

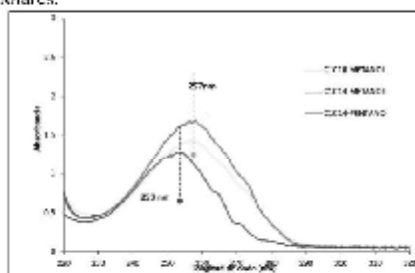


Figura 4. Espectro UV-vis comparativo de C1C14 en Metanol vs pentano

Microscopía Electrónica de Barrido

Morfologías previas a esta, fueron reportadas por Kim y col., (2011), cuyas estructuras similares se formaron en etanol y 1-butanol, así como en acetonitrilo, encontrando mayor regularidad en el autoensamblaje, en el uso de alcoholes lineales y de cadena alifática corta. La morfología de las fibras, es detectada en las micrografías de esta sección, no descartando las estructuras que se encuentran cercanas a ellas, esto es con la finalidad de observar la tendencia del oligómero en el proceso de gelificación y que al ser evaporado el solvente se genera un xerogel con tendencia a formar listones, fibras, o láminas (figura 5). Hai y col., (2016) han reportado que la longitud de la cadena aromática en un organogel influye en la estabilidad del organogel y la estructura supramolecular. Diseñaron dos componentes de geladores ramificados, basados en una combinación de poliuretano-amida y un espaciador rígido aromático (1,4-diazina, 4,4'-Piridina, etc). Las estructuras gelificaron en tolueno y p-xileno, notando que al aumentar la longitud de la cadena espaciadora aromática, la temperatura de transición del gel aumentaba. Demostraron que la estabilidad y la arquitectura supramolecular se pueden controlar regular por medio de la cadena aromática espaciadora en un gelador de dos componentes

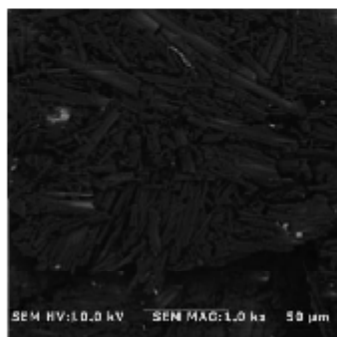


Figura 5. Micrografía SEM de C1C14 en metanol al 5% en peso

Conclusiones

A partir de moléculas no quirales, se obtuvieron oligómeros éter con alcoóxidos y halógenos de alquilo, variando las longitudes de las cadenas de los mismos. La capacidad de termotropicidad de la molécula C1C14, se ve afectada en gran medida por las propiedades de la estructura, particularmente en estos materiales se observó que al aumentar la cadena hidrocarbonada del solvente polar, el proceso de gelificación disminuía, además de la esterequímica helicoidal en el presente trabajo se lograron obtener morfologías fibrilares que fueron corroboradas con la microscopía de barrido. En las moléculas estudiadas en este trabajo, las fuerzas que dirigen el autoensamblaje pueden ser originadas a través de interacciones π - π , dipolo-dipolo y Van der Waals. Las constantes dieléctricas poseen un fuerte efecto inductivo en la polaridad de los disolventes, ya que la constante ϵ y el momento dipolar son propiedades complementarias de una sustancia y ambas constantes físicas se utilizan para caracterizar la polaridad de un disolvente. Es por ello que, cuando se dice que un disolvente tiene una elevada constante dieléctrica es "polar". Esta información ayudó a corroborar que solo si, el disolvente es polar, el fenómeno de gelificación, en las moléculas sintetizadas se visualizará.

Referencias

- Suzuki, M., C. Setoguchi, H. Shiro y K. Hanabusa "Organogelation by Polymers Organogelators with a L-Lysine Derivative: Formation of a Three-Dimensional Network Consisting of Supramolecular and Conventional Polymers, *Chem. European Journal*, Vol. 13, 8191 – 8200, 2007.
- Wang C.S., X.H. Wang, Z.N. Li, W. Wei, Z.L. Shi, Z.L. Shi, "Self-assembly and Mechanism of *L-Alanine*-based Dihydrate Derivative as Excellent Gelator of Organic Solvents", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 32, p. 1258-1262, February 2011.
- Reyes A., "Gels Molecular y Organogelantes", *III Revista Ciencias Químico-Biológicas*, vol.11, (2), p. 102-104, Noviembre 2008.
- Markovic, N., N.K. Dutta "Physical Organogels: Mechanism and Kinetics of Evaporation of the Solvents Entrapped Within Network Straddling", *Elsevier Science Direct Thermochimica Acta* 477, p. 297-319, Septiembre 2004.
- Nam S.R., H. Y. Lee, J.L. Hong, "Self-Assembled Organogels Based on Two Component System", *E. Science Direct Tetrahedron* 64, p. 10531-10537, Septiembre 2008.
- Lin J.H., D.S. Dasgupta, S. Canickin, A. Schenck, "Towards Racemizable Chiral Organogelators", *Beilstein J. Org. Chem.*, Vol.5, p. 960-965, Octubre 2009.
- Samaratha, N. M. and Mantra, U. (2005), "Supramolecular gels: Functions and uses," *Chem. Soc. Rev.* (34), pp. 821-826.
- Hatz, N.Y, Franco-Xavier Simon, Marc Schreitz, Michel Rawiso, Gero Jaeger, Jacques Jestin, and Philippe J. M. Jini⁹
- Liz-Kuan Y., W. Xiao-Xiao, Y. Yu-Kun, "Two-component dendritic gel: Influence of the aromatic chain length on the organogel stability and supramolecular architecture", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 497 (2016) 72-80.

VI.- BIBLIOGRAFÍAS

- [1] Moreno, J., Bayo, B. Diseño de bioractores y emzimologia. Universidad de Murcia. 1996.
- [2] Ramírez, S.V. y colaboradores. Formulación de Resinas a partir de Organogeladores. México 2012.
- [3] Esquivel, M. D. Síntesis, Caracterización y Aplicación de Materiales periódicos Mesoporosos Organosilícicos. Córdoba 2011
- [4] Martínez, M. Oligomeros Reactivos con grupos terminales Acetileno. Madrid 1993.
- [5] Ramirez, S.V., Obtención de materiales mesoporosos a partir de organogeles autoensamblados. Mexico 2008.
- [6] Di, Y. Hong, W.& Dai, J. Investigation of self-Assembly of two- Component Organogel System Based on trigonal Acids and Aminobenzothiazole Derivatives. Journal of Nanomaterials. China 2013
- [7] www.SafetyEmporium.com
- [8] www.Orgsyn.org
- [9] <https://kiea2629.wordpress.com-ever>
- [10] Espiñeira, K.A. Síntesis, caracterización y propiedades de polimeros obtenidos a partir de aminofenil ésteres. Chile 2010
- [11] Reyes, A. A. Geles moleculares y Organogelantes. Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas 101-104, Mexico 2008.
- [12] www.quimicaorganica.org
- [13] Babatunde, O., Okesola and Smith, D. Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting-self- assembled gels as smart materials for pollutant removal. Royal Society of Chemistry. New York 2016 .

[14] Ramírez S.V., Moreno M. A., Díaz Z. P, & Colaboradores. estudios espectroscópicos de oligoamidas a partir de alcóxidos y n- hexil-11-bromo undecamida. Journals Academy. Mexico 2017.

[15] Daganli, R. Chem. & Eng. News 1997, 23, 26.

[16]Zhao, Y. and Guan, L., (2003). Use of a Gelator in a Ferroelectric Liquid Crystal: Pitch Compensation and Nanofibers. **(30)** pp. 81–86.

[17]Van Esch, J. H., Schoonbeek, F., de Loos, M., Kooijman, H., Spek, A. L., Kellogg, R. M., Feringa, B. L.(1999). Cyclic bis-urea compounds as gelators for organic solvents. Chemistry –A European Journal. **(5)** pp. 937-950.

[18]Hanabusa, K.; Matsumoto, M.; Kimura, M.; Kakehi, A.; Shirai, H. J. (2000). Colloid Interface Sci. (224) pp. 231-244.

[19]Jung, J. H., Lee, S. S., Shinkai, S., Iwaura, R. and Shimizu, T. (2004). Novel silica nanotubes using a library of carbohydrate gel assemblies as templates for sol-gel transcription in binary systems. Bull. Korean Chem. Soc. **(25)** pp. 63-68.

[20]Clavier G., Mistry M., Fages F., Pozzo J.L., “Remarkably simply small organogelators: di-n-alcoxy-benzene derivatives”, Tetrahedron letters, 40, 9021-9024, 1999.

[21]Vollhardt, P., Neil, E., “Traité de Chimie Organiqué”, Ed. W.H Freeman and Co., 836,- 837, 1987.

[22]Wingrove A.S. y Caret R. L. “Química orgánica”, Ed. Oxford, 709-723, 1999.

Diaz N., Simon F.X., Schmutz M., Rawiso M., Decher G., Jestin J., Mésini P. J., “Self-assembled diamida nanotubes in organic solvents”, Wiley- VCH, 2005