

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Terminando el proceso de reacción, las moléculas se secaron y purificaron. El aspecto de estas, es de un polvo blanco muy fino, que se llevó a caracterización por las técnicas de FTIR y RMN para verificar la pureza de la molécula, así como también UV y SEM que proporcionaron información acerca del anillo aromático y la morfología de las fibras formadas por los oligómeros en presencia de los disolventes, respectivamente.

El cálculo de las relaciones a utilizar en esta experimentación está basada en el número de moles del reactivo limitante y el excedente; conociendo así la masa para obtener las cantidades correspondientes de cada uno de los reactivos a las concentraciones molares ya indicadas en el capítulo anterior.

Finalmente, el sólido blanco obtenido (oligoéter) se colocó en un desecador para eliminar la humedad (producto de los lavados) y determinar el rendimiento de la reacción. Dicho proceso se monitorea de la siguiente manera: por cada 4 gramos de muestra deseado teóricamente, se obtuvieron 3.5 gramos, lo cual da un rendimiento promedio del 87% en cada muestra sintetizada.

#### 3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas C1C12, C1C14 y C1C18 se observan en las figura 3.1; las elongaciones de los enlaces C-H, se observan en el rango de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a los grupos metilo y metileno corroborándose estos con las flexiones a 1497-1350  $\text{cm}^{-1}$ ; el efecto de las cadenas alquílicas largas (vibraciones en cadenas de más de cuatro grupos metileno) se observa una banda 761  $\text{cm}^{-1}$ ; el grupo éster a 1718  $\text{cm}^{-1}$ , el anillo aromático a 1611  $\text{cm}^{-1}$  cuya banda corresponde a la elongación de C=C del grupo éter vinílico, el grupo éter se ubica en el rango de 1310-1000  $\text{cm}^{-1}$ ; una fuerte banda desdoblada de elongación asimétrica del grupo C-O-C en los éteres vinílicos aparecen en el rango de los

1275-1230  $\text{cm}^{-1}$  y se corrobora con la aparición de la señal de elongación simétrica a los 1075-1020  $\text{cm}^{-1}$  (Pretsh y col, 1996).

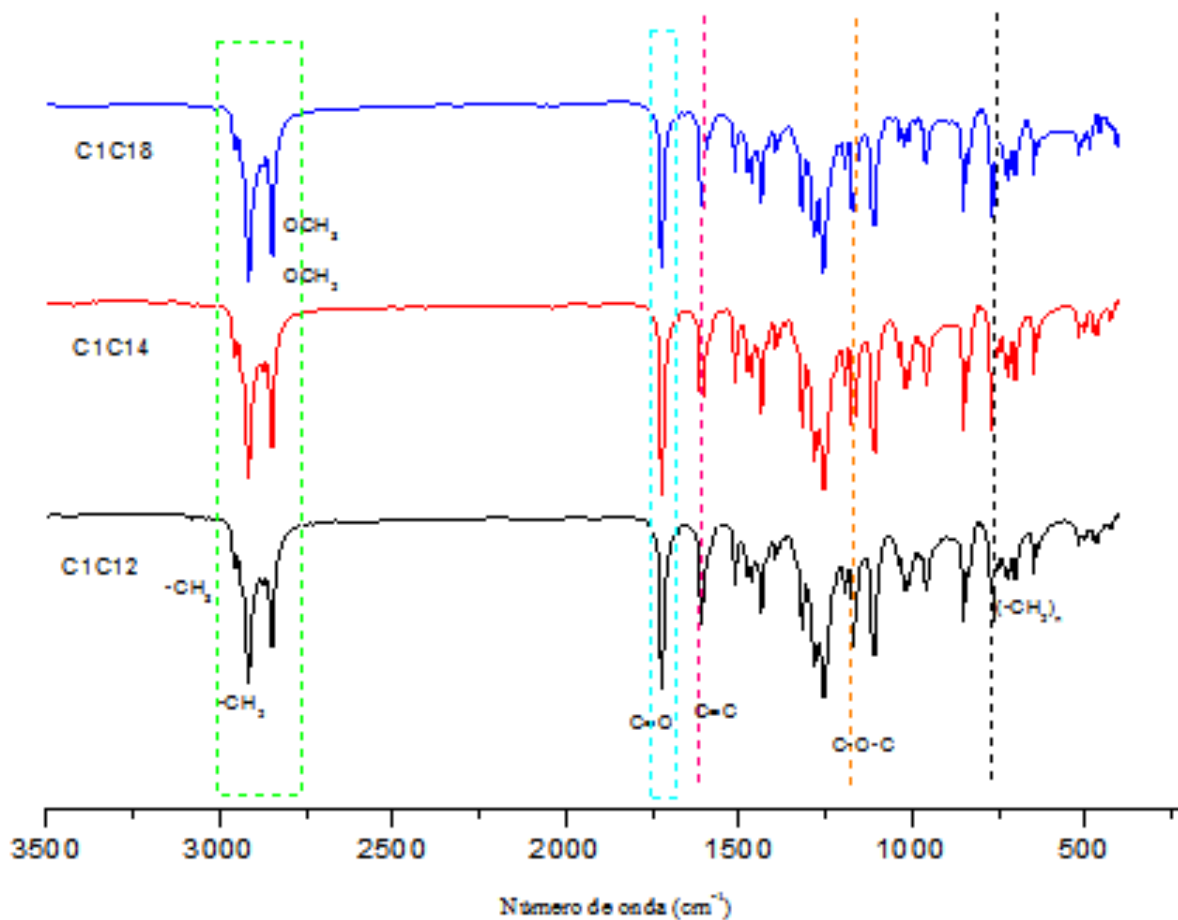


Figura 3.1 Espectro IR de grupos funcionales en C1C12, C1C14 y C1C18.

La presencia de los grupos alqueno que se encuentran a  $961 \text{ cm}^{-1}$ , del mismo modo las vibraciones de deformación fuera del plano que sufren los enlaces C-H en el rango de  $900\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, la resonancia que resulta de un fuerte enlace de C-O, es responsable del desplazamiento de las bandas de absorción asimétrica de los éteres arilo, alquilo y vinílicos; es notoria también la influencia a  $834\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$  de átomos de H vecinos entre sí en compuestos con anillos aromáticos (Pretsh y col., 1996)

La figura 3.2 muestra los espectros infrarrojos de las moléculas C3C12 y C3C18, se observa que el tamaño de la banda aumenta conforme aumenta la longitud de la cadena en el oligoéter, la banda característica de los grupos metilos y metilenos a  $3048\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ , a  $1712$

$\text{cm}^{-1}$  el grupo éster y el doble enlace del anillo aromático  $1609 \text{ cm}^{-1}$ ; a  $1511$  y  $1475 \text{ cm}^{-1}$  se observa un desplazamiento de las flexiones para metilos y metilenos, esto se atribuye al incremento en el tamaño de la cadena alquílica para el grupo éster. La banda atribuida a los grupos éter se observa en el rango de los  $1150\text{-}1085 \text{ cm}^{-1}$  que se genera por los estiramientos asimétricos. Esta banda usualmente se observa cercanamente a  $1125 \text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, la banda del grupo éter se presenta a  $1280$  y  $1264 \text{ cm}^{-1}$ . Es notorio en los tres espectros que a medida que aumenta la cadena alquílica la banda espectral se desplaza de  $1255$  a  $1259 \text{ cm}^{-1}$ .

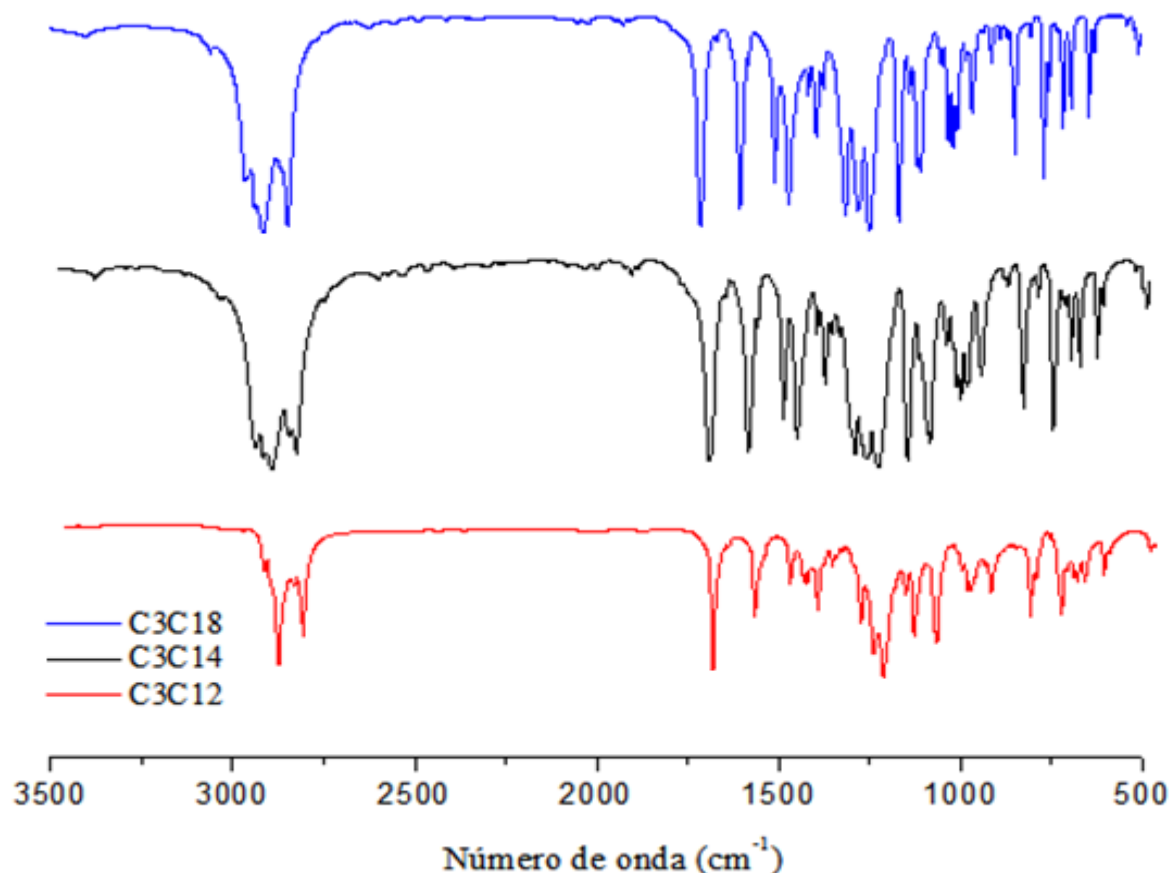


Figura 3.2 Espectro IR de grupos funcionales en C3C12, C3C14 y C3C18.

En el espectro de los oligómeros C4C12, C4C14 y C4C18 de la figura 3.3 se observan las bandas de los grupos funcionales correspondientes a los metilos y metilenos,  $2919$  y  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , el grupo carbonilo perteneciente al éster ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ )  $1690 \text{ cm}^{-1}$ , el grupo vinilo del anillo  $1602 \text{ cm}^{-1}$  y finalmente el grupo éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) con bandas de  $1323\text{-}1329 \text{ cm}^{-1}$ . En comparación con los oligómeros anteriores el pico de éster y del éter se alargan de manera significativa,

corroborándose el aumento en la longitud de la cadena alquílica, ya que el desplazamiento inducido por este es de  $1259\text{-}1283\text{ cm}^{-1}$  comparado con el espectro de la figura 3.2 (Pretsh y col, 1996).

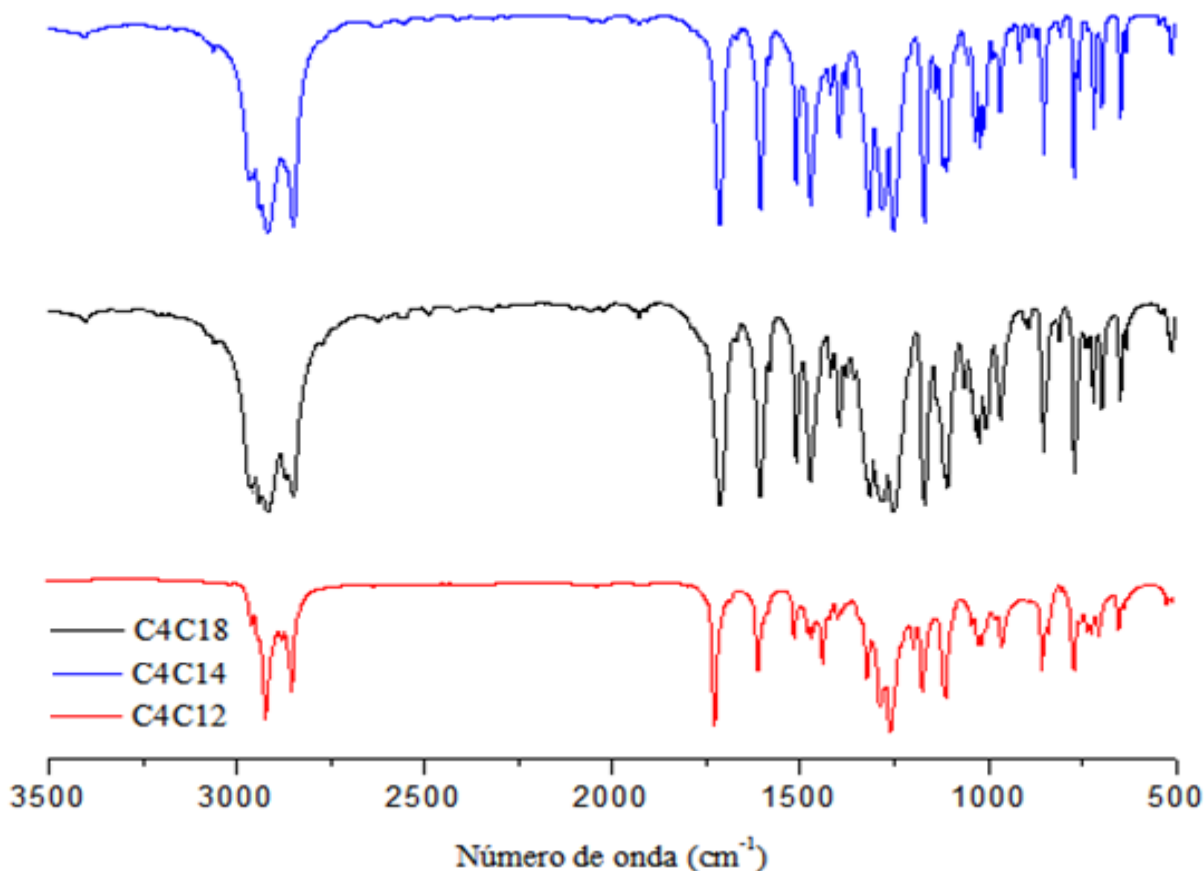


Figura 3.3 Comparación de los espectros infrarrojos de C4C12, C4C14 y C4C18.

En las figuras observadas a lo largo de este texto, es posible notar un aumento significativo de las bandas de absorción, siendo esto atribuido a las cadenas alquílicas largas de los grupos éteres que producen un notorio desplazamiento. La tabla 3.1 muestra un resumen de los grupos funcionales más importantes, y un promedio en la longitud de onda en las que aparecen.

Tabla 3.1 Resumen de datos en IR para oligoéteres.

Número de onda en $\text{cm}^{-1}$	Grupos funcionales
3000-2800 $\text{cm}^{-1}$ y 1497-1350 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>
1690 $\text{cm}^{-1}$	O = C – O
1636 $\text{cm}^{-1}$ y 1553 $\text{cm}^{-1}$	estiramiento (grupo carbonilo)
1602 $\text{cm}^{-1}$	C=C (anillo aromático)
1310-1000 $\text{cm}^{-1}$	C-O-C (elongación asimétrica del éter)
761 $\text{cm}^{-1}$	vibraciones por más de cuatro -CH <sub>2</sub>
900-650 $\text{cm}^{-1}$ .	vibraciones de deformación fuera del plano C-H

### 3.2 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es complementaria a la de  $^1\text{H}$ . Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  determina el entorno magnético de los átomos de carbono (Shapiro, 2011).

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

Las moléculas analizadas corroboraron la pureza y la existencia del número de hidrógenos cuya estructura propuesta se mostrará en la tabla 3.2. La cuantificación de hidrógenos y carbonos de los oligómeros sintetizados, así como las interacciones de los enlaces de hidrógeno se observan en la figura 3.4 de la molécula C1C12.

Las resonancias magnéticas de las moléculas C1C12, C1C14, C1C18 (figuras 3.4-3.6) se estudiarán a continuación; pero en el caso de las muestras C3C12, C3C14, C3C18, C4C12, C4C14 y C4C18, solo se muestra la cuantificación de hidrógenos y los espectros se observarán en el anexo 1 de este trabajo, utilizando las mismas claves anteriormente citadas.

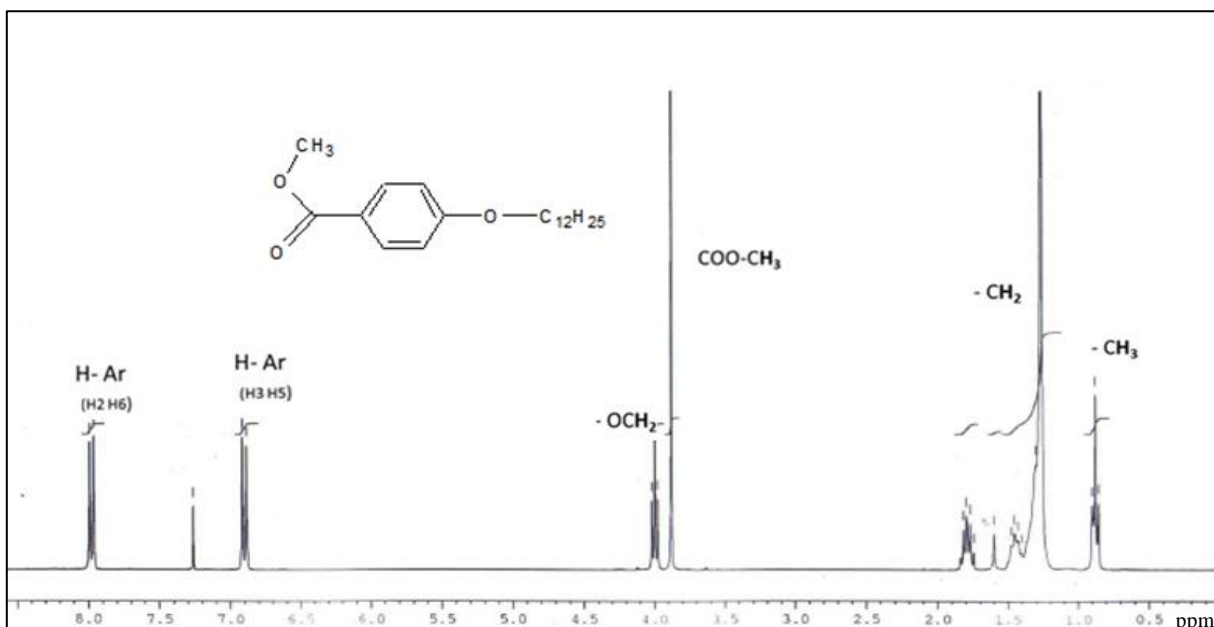


Figura 3.4. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C1C12.

En la figura 3.4 para C1C12 se cuantificó lo siguiente  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$  DMSO- $d_6$ /CDCl $_3$   $\delta\text{H}$  [300MHz]: 7.97 (2H, d, **H2 H6**); 6.91 (2H, d, **H3 H5**); 3.99 (2H, t, **OCH<sub>2</sub>**); 3.88 (3H, s, **COOCH<sub>3</sub>**); 1.79 (2H, m, **OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**); 1.26 (18H, t, **CH<sub>2</sub>**); 0.88 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**).

Para C1C14 (figura 3.5) se cuantificó lo siguiente:  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$  CDCl $_3$   $\delta\text{H}$  [300MHz]: 7.98 (2H, d, **H2 H6**); 6.90 (2H, d, **H3 H5**); 3.99 (2H, t, **OCH<sub>2</sub>**); 3.87 (3H, s, **COOCH<sub>3</sub>**); 1.79 (2H, m, **OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**); 1.26 (22H, m, **CH<sub>2</sub>**); 0.88 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**).

La resonancia que se muestra en la figura 3.6, la señal que se detecta a 7.25 ppm se atribuye a la presencia de protón residual de cloroformo, confirmado esto mediante bibliografía de espectroscopia por Silverstein, 2005. Esto mismo, se aprecia en las figuras 3.4 y 3.5, estudiadas anteriormente.

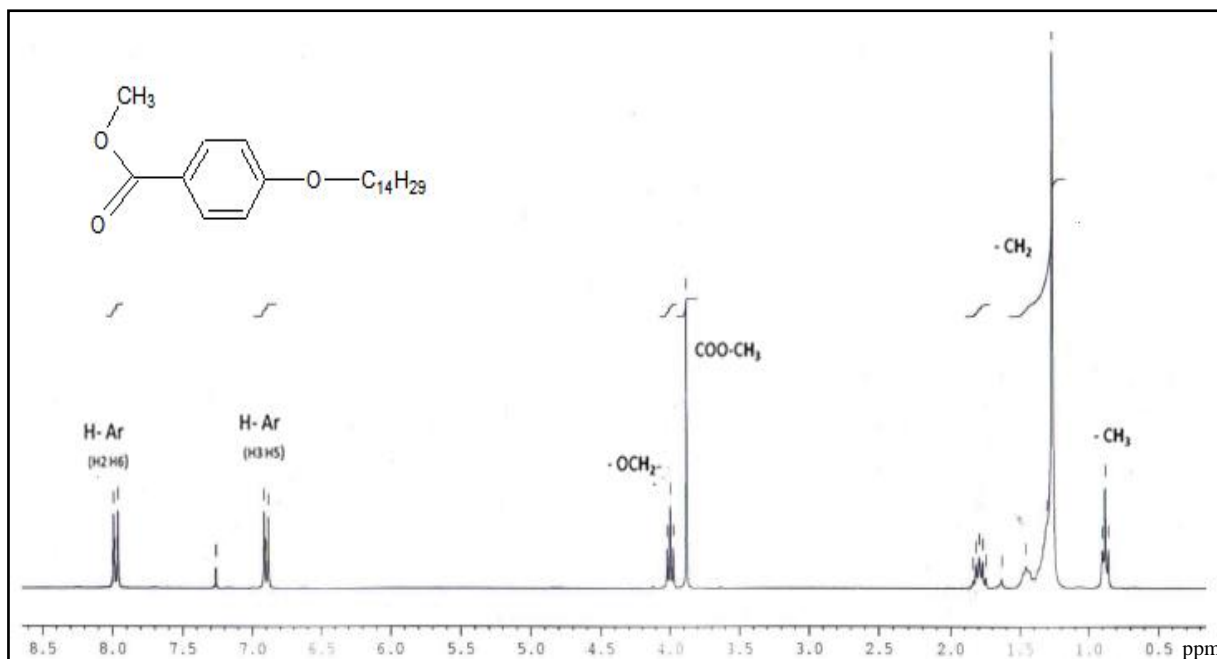


Figura 3.5. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C1C14

En el oligómero C1C18 de la figura 3.6, la cuantificación de hidrógenos resultó:  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$   $\text{CDCl}_3$   $\delta\text{H}$  [300MHz]: 7.97 (2H, d, H2 H6); 6.89 (2H, d, H3 H5); 3.99 (2H, t,  $\text{OCH}_2$ ); 3.88 (3H, s,  $\text{COOCH}_3$ ); 1.79 (2H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 1.26 (30H, t,  $\text{CH}_2$ ); 0.88 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ).

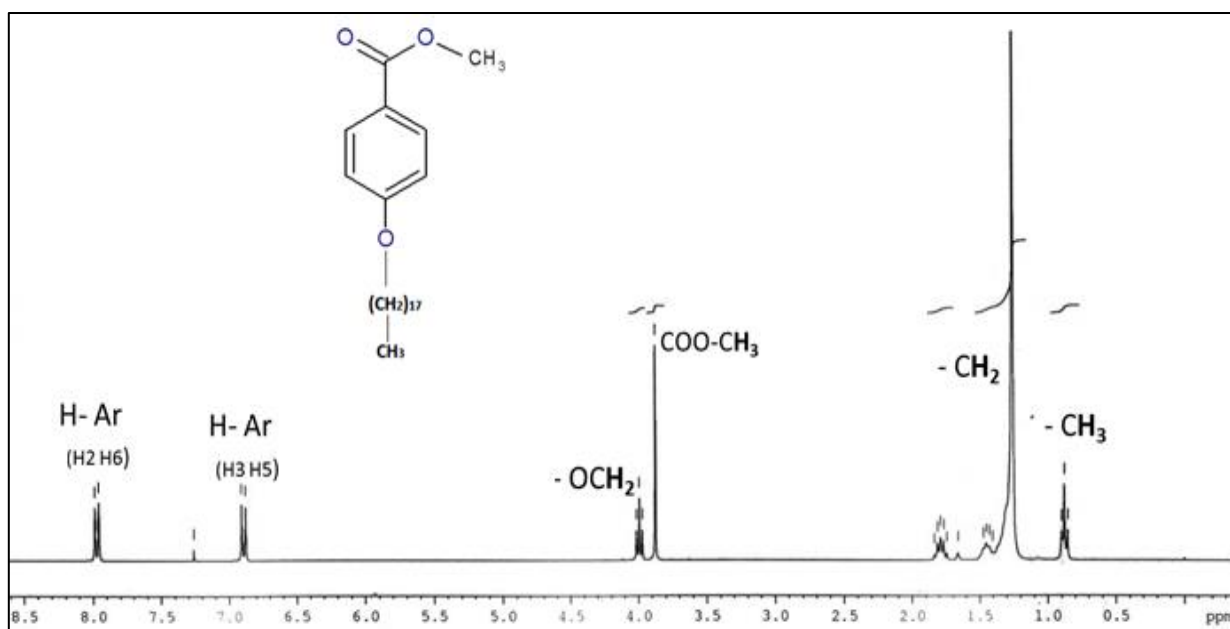


Figura 3.6. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C1C18.

Por otro lado, los oligoéteres obtenidos de la serie C3C12, C3C14 y C3C18, mostraron los siguientes resultados en su cuantificación: en la figura 3.7 se tiene **C3C12**-C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> δH [300MHz]: 7.77 (2H, d, **H2 H6**); 6.70 (2H, d, **H3 H5**); 4.04 (2H, t, OCH<sub>2</sub>); 3.79 (2H, t, COOCH<sub>2</sub>); 1.60 (4H, q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.07 (18H, m, CH<sub>2</sub>); 0.83 (3H, t, CH<sub>3</sub>); 0.69 (3H, t, CH<sub>3</sub>)

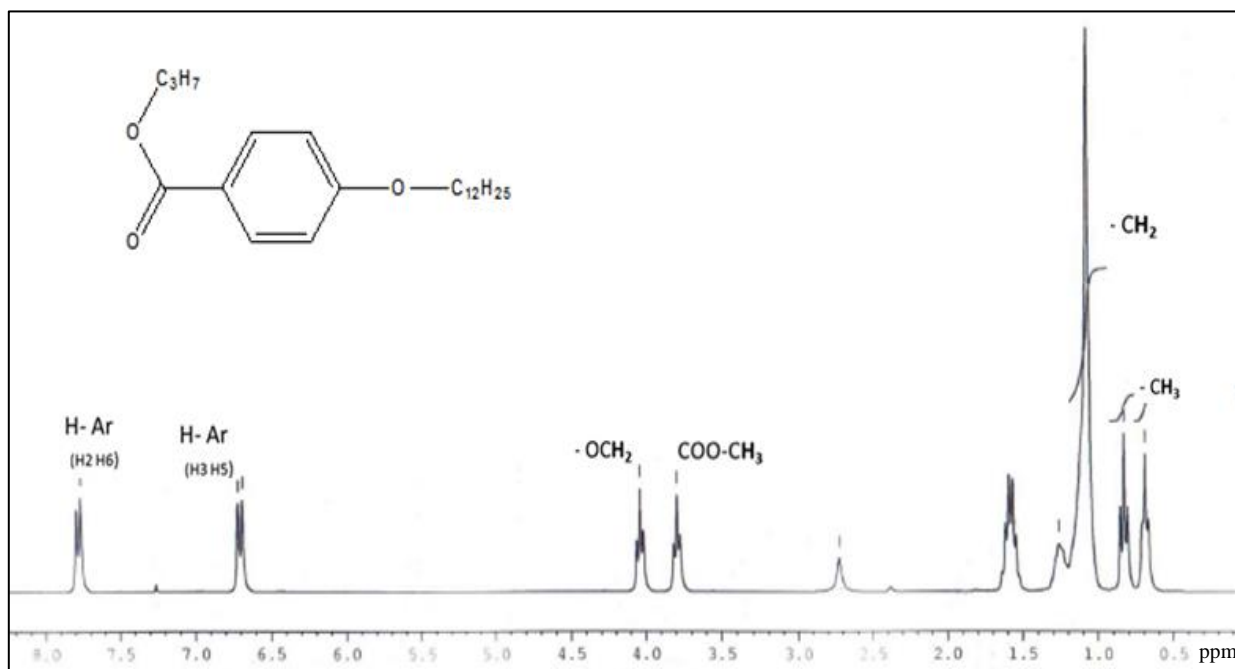


Figura 3.7 Espectro RMN <sup>1</sup>H del oligómero C3C12.

Para el oligoéter de C3C14 (figura 3.8) se obtuvo lo siguiente: C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> δH [300MHz]: 7.88 (2H, d, **H2 H6**); 6.82 (2H, d, **H3 H5**); 4.14 (2H, t, OCH<sub>2</sub>); 3.91 (2H, t, COOCH<sub>2</sub>); 1.69 (4H, m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.17 (22H, m, CH<sub>2</sub>); 0.93 (3H, t, CH<sub>3</sub>); 0.79 (3H, t, CH<sub>3</sub>). Finalmente, la cuantificación de hidrógenos para C3C18 (figura 3.9) se obtuvo: C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> CDCl<sub>3</sub> δH [300MHz]: 7.98 (2H, d, **H2 H6**); 6.89 (2H, d, **H3 H5**); 4.24 (2H, t, OCH<sub>2</sub>); 3.99 (2H, t, COOCH<sub>2</sub>); 1.80 (4H, m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.26 (30H, m, CH<sub>2</sub>); 1.05 (3H, t, CH<sub>3</sub>); 0.90 (3H, t, CH<sub>3</sub>).



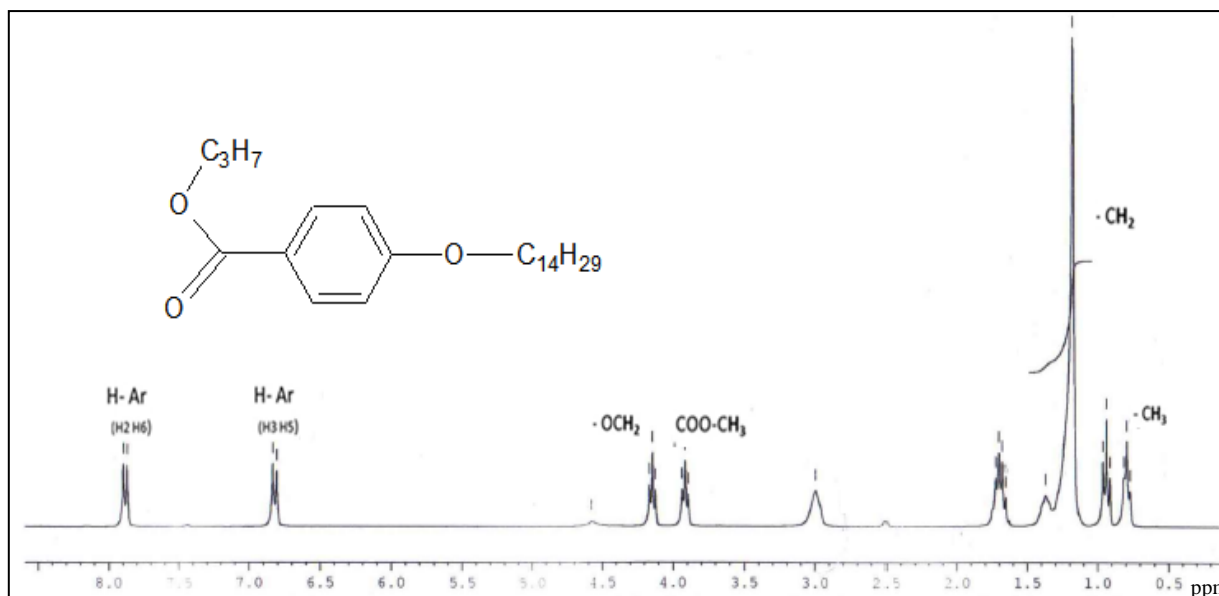


Figura 3.8 Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C3C14.

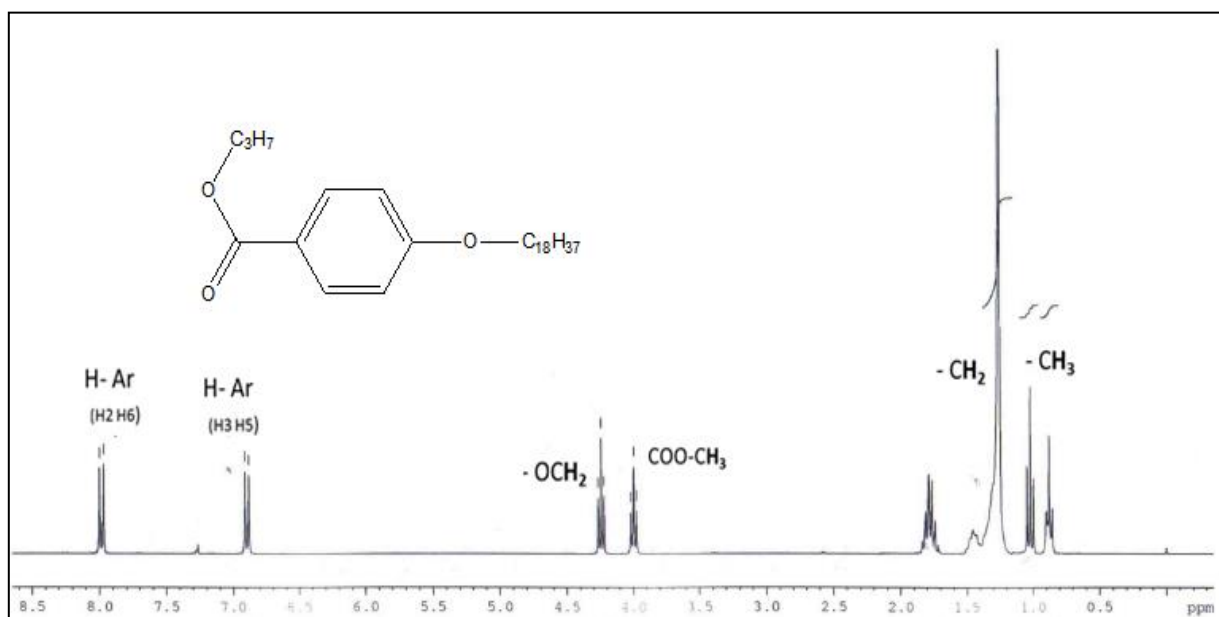


Figura 3.9 Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C3C18.

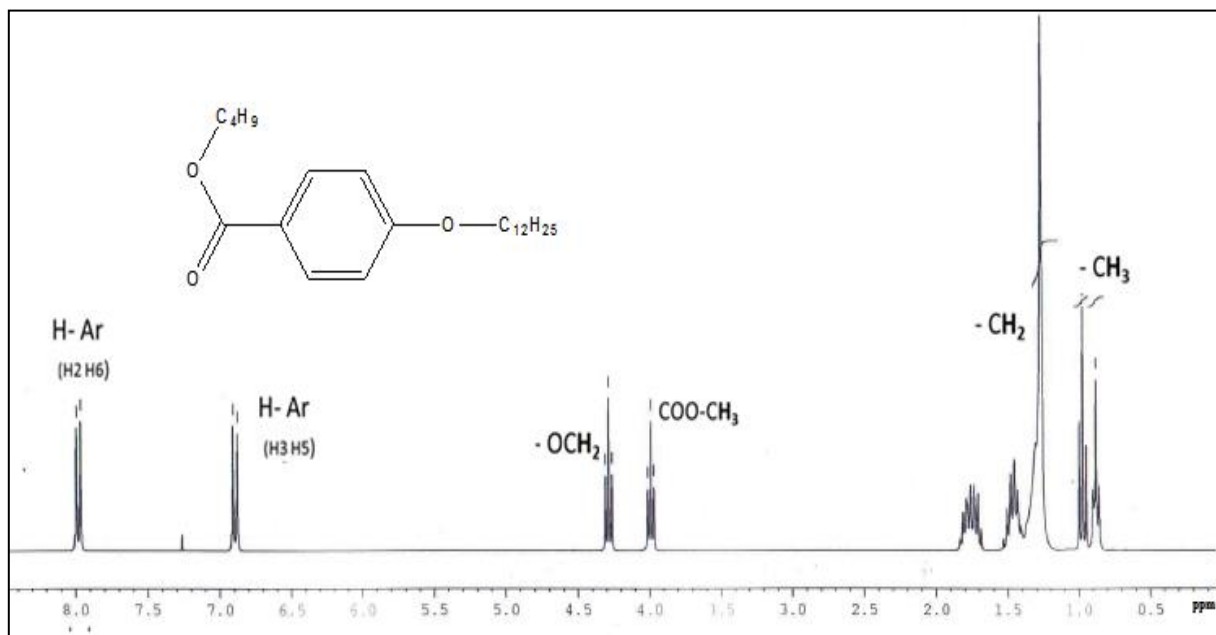
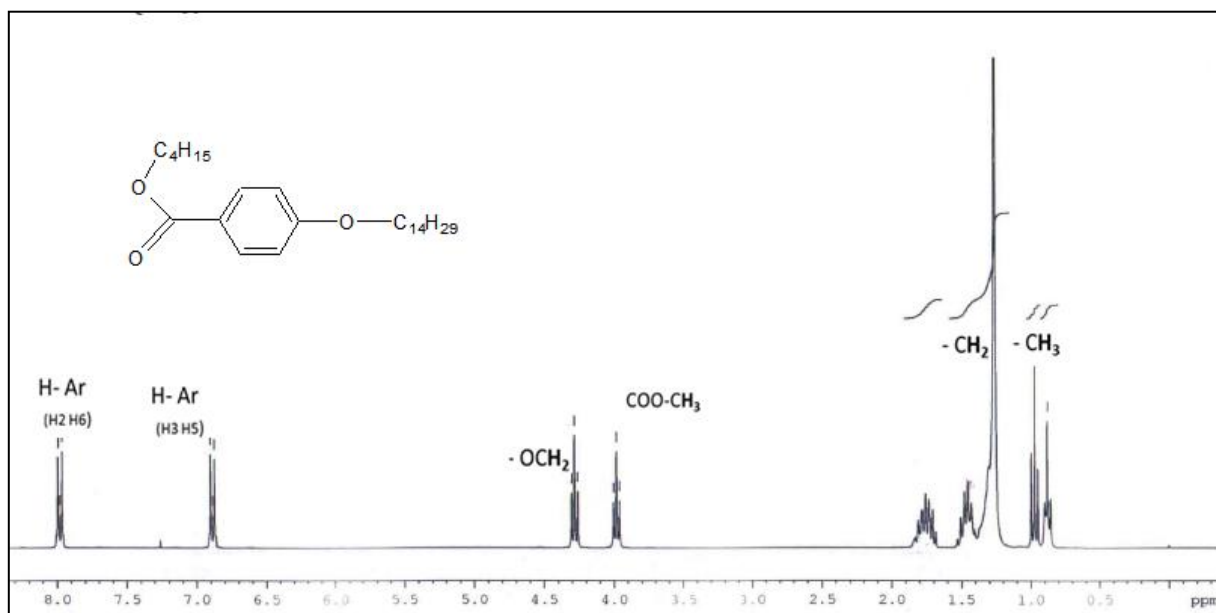
Shapiro y col., (2011) reportaron el espectro RMN -  $^1\text{H}$  de organogeladores de piridina y bisurea, encontrando que las señales del aromático a 6.89 y 7.98 ppm, arrojan la presencia de los enlaces  $\pi$ -  $\pi$  del anillo de benceno, las cuales contribuyen al proceso de gelación. La figura 3.6, proporciona la evidencia de los enlaces hidrógeno presentes en cada parte de la molécula,

y fue posible apreciar que las fuertes señales presentes alrededor de 1.17 ppm, son evidencia de los hidrógenos presentes en las cadenas de 12, 14 y 18 átomos de carbono.

Por último, los oligómeros cuyo grupo éster que contiene 4 carbonos, es decir la familia de los Butil-4-hidroxibenzoato de dodecilo, tetradecilo y octadecilo, fueron evaluadas y cuantificadas, obteniéndose los siguientes resultados.

Para **C4C12** (figura 3.10)  $C_{23}H_{38}O_3$  DMSO- $d_6$ /CDCl<sub>3</sub>  $\delta H$  [300MHz]: 7.98 (2H, d, **H2 H6**); 6.89 (2H, d, **H3 H5**); 4.29 (2H, t, **OCH<sub>2</sub>**); 3.99 (2H, t, **COOCH<sub>2</sub>**); 1.75 (4H, m, **OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**); 1.07 (20H, m, **CH<sub>2</sub>**); 0.97 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**); 0.88 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**). En **C4C14** (figura 3.11)  $C_{25}H_{42}O_3$  CDCl<sub>3</sub>  $\delta H$  [300MHz]: 7.98 (2H, d, **H2 H6**); 6.89 (2H, d, **H3 H5**); 4.28 (2H, t, **OCH<sub>2</sub>**); 3.98 (2H, t, **COOCH<sub>2</sub>**); 1.75 (4H, m, **OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**); 1.26 (24H, m, **CH<sub>2</sub>**); 0.97 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**); 0.88 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**). Finalmente para **C4C18** (figura 3.12)  $C_{29}H_{50}O_3$  DMSO- $d_6$ /CDCl<sub>3</sub>  $\delta H$  [300MHz]: 7.96 (2H, d, **H2 H6**); 6.90 (2H, d, **H3 H5**); 4.27 (2H, t, **OCH<sub>2</sub>**); 4.00 (2H, t, **COOCH<sub>2</sub>**); 1.75 (4H, m, **OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**); 1.26 (32H, m, **CH<sub>2</sub>**); 0.98 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**); 0.88 (3H, t, **CH<sub>3</sub>**).

Cabe mencionar que se presentó una banda de intensidad relevante a 3.05 ppm, misma que se atribuye a la presencia de protón residual de DMSO. Esto se corroboró mediante bibliografía de espectroscopía (Silverstein, 2005), cuyo valor teórico es a 2.49 ppm, generándose un ligero desplazamiento hacia la izquierda, puesto que la muestra fue solubilizada en CDCl<sub>3</sub> y que se enmarca para su observación en la figura 3.12.

Figura 3.10 Espectro RMN <sup>1</sup>H del oligómero C4C12.Figura 3.11 Espectro RMN <sup>1</sup>H del oligómero C4C14.

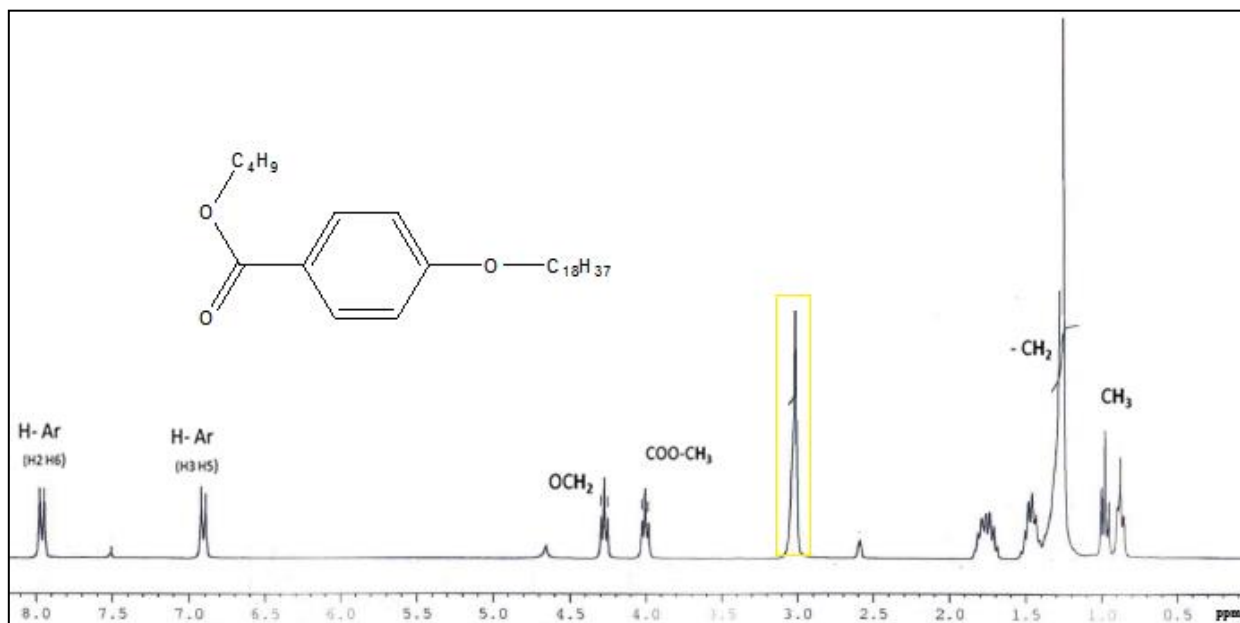


Figura 3.12 Espectro RMN  $^1\text{H}$  del oligómero C4C18

### 3.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes. Además, las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamiento de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de  $^{13}\text{C}$  esté adyacente a otro núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

La cuantificación de carbonos en los oligoéteres se realizó en este apartado y solo se mostraron 3 de las 9 moléculas, ya que las pruebas de RMN  $^1\text{H}$ , proporcionaron la información detallada de cada una de ellas; los RMN  $^{13}\text{C}$  restantes fueron anexados al final de este trabajo.

Para C1C12 (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6 + \text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  [ppm] 166.9 (COO), 162.9 (C3, C5), 131.5 (C1), 122.3 (C2, C6), 114.0 (C4), 68.2 ( $\text{ArOCH}_2$ ), 51.8 ( $\text{COOCH}_3$ ), 31.9-22.6 ( $\text{ArOCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{ArOCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ ). Para C3C12 se obtuvo: (300 MHz,

DMSO-d<sub>6</sub>+CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  [ppm] 165.8 (COO), 162.3 (C3, C5), 130.9 (C1), 122.0 (C2, C6), 113.5 (C4), 67.6 (ArOCH<sub>2</sub>), 65.5 (COOCH<sub>2</sub>), 31.3 (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>), 29.1-21.6 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>), 13.6 (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.02 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>).

Finalmente la resonancia de la molécula C4C12 cuantificó lo siguiente: C4C12 (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  [ppm] 166.4 (COO), 162.8 (C3, C5), 131.4 (C1), 122.6 (C2, C6), 113.9 (C4), 68.1 (ArOCH<sub>2</sub>), 64.4 (COOCH<sub>2</sub>), 31.8 (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.8 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>), 29.6 (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.3-19.2 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>), 14.0 (COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.7 (ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>).

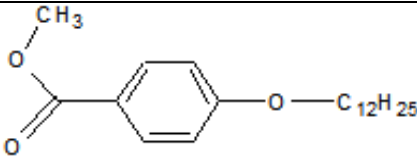
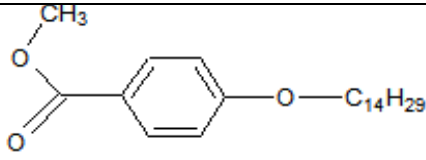
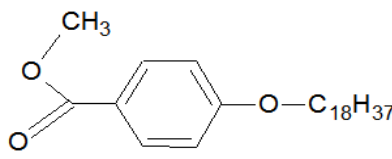
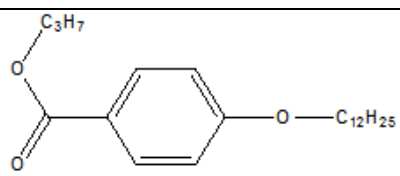
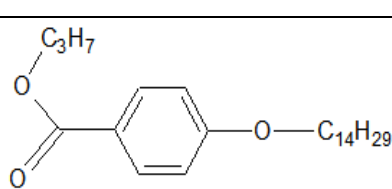
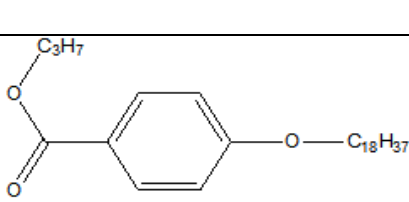
A continuación se presenta un resumen de los resultados que se obtuvieron en las 9 moléculas sintetizadas. La tabla 3.2 presenta los valores teóricos y los encontrados en los oligoéteres sintetizados.

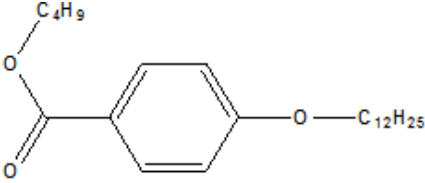
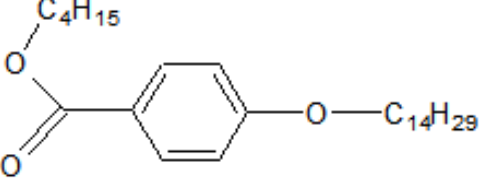
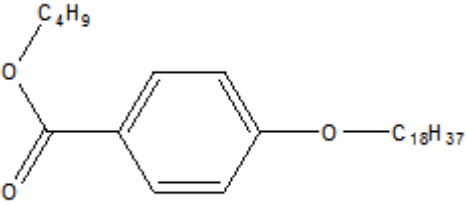
Tabla 3.2 Modelos propuestos para los oligoéteres

<b>Teorico (ppm)</b>	<b>Real (ppm)</b>
<b>0.9</b>	0.8-1 ppm metilo (-CH <sub>3</sub> ).
<b>1.3 y 1.5 ppm</b>	1-2 ppm metileno (CH <sub>2</sub> -).
<b>3.4 - 4 ppm</b>	4 ppm metileno del éter (-CH <sub>2</sub> -O).
<b>3.4-4.2 ppm</b>	4.25 ppm metileno cercano al grupo éster (-CH <sub>2</sub> -COO).
<b>6-8.5ppm</b>	6.8-8 ppm protons en el anillo (H-Ar).

Las estructuras propuestas en la tabla 3.3 para los todos los oligómeros sintetizados, corroboran las espectroscopías de resonancia magnética, revelando que las moléculas tienen los hidrógenos esperados tanto en la cadena del oligoéter, el anillo aromático y el éster presente en la molécula, además de evidenciar a los grupos funcionales que fueron estimados en las espectroscopías de infrarrojo.

Tabla 3.3 Modelos propuestos para los oligoéteres.

<p>C1C12 (Metil-4-hidroxibenzoato de dodecilo)</p>	
<p>C1C14 (Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo)</p>	
<p>C1C18 (Metil-4-hidroxibenzoato de octadecilo)</p>	
<p>C3C12 (Propil-4-hidroxibenzoato de dodecilo)</p>	
<p>C3C14 (Propil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo)</p>	
<p>C3C18 (Propil-4-hidroxibenzoato de octadecilo)</p>	

<p style="text-align: center;">C4C12 (Butil-4-hidroxibenzoato de dodecilo)</p>	
<p style="text-align: center;">C4C14 (Butil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo)</p>	
<p style="text-align: center;">C4C18 (Butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo)</p>	

#### a. Pruebas de gelificación y diagramas de fases

Las pruebas de gelificación se realizaron en 17 solventes, usando viales de vidrio de 3 ml y el oligómero al 5% en peso.

Usando el método de vial invertido (Lin y col., 2010) se verificó la formación del mismo. En el caso de las moléculas que contienen el grupo éster más pequeño (3 carbonos) puede observarse que tiende a gelificar en solventes ligeramente polares, al aumentar un grupo metileno en la cadena mencionada (4 carbonos), se presenta precipitación o llega a mantenerse en solución (figura 3.13).

En la figura 3.8 se observan las características físicas que exhiben estos oligómeros, que a medida que se aumentaba la concentración, la apariencia física cambiaba, obteniendo así materiales transparentes, opacos y blancos. Es notoria la formación del gel ya que la

morfología macroscópica deja ver algunas capas muy cristalinas y en algunos casos el gel se torna completamente blanco.

Algunas de las moléculas se solubilizaron en decanol por ser un disolvente de baja polaridad, formó geles débiles y en otros sinéresis. Esto es de esperarse, ya que al aumentar la cadena de carbonos en el alcohol el efecto polar disminuye y por ende, la constante dieléctrica también.

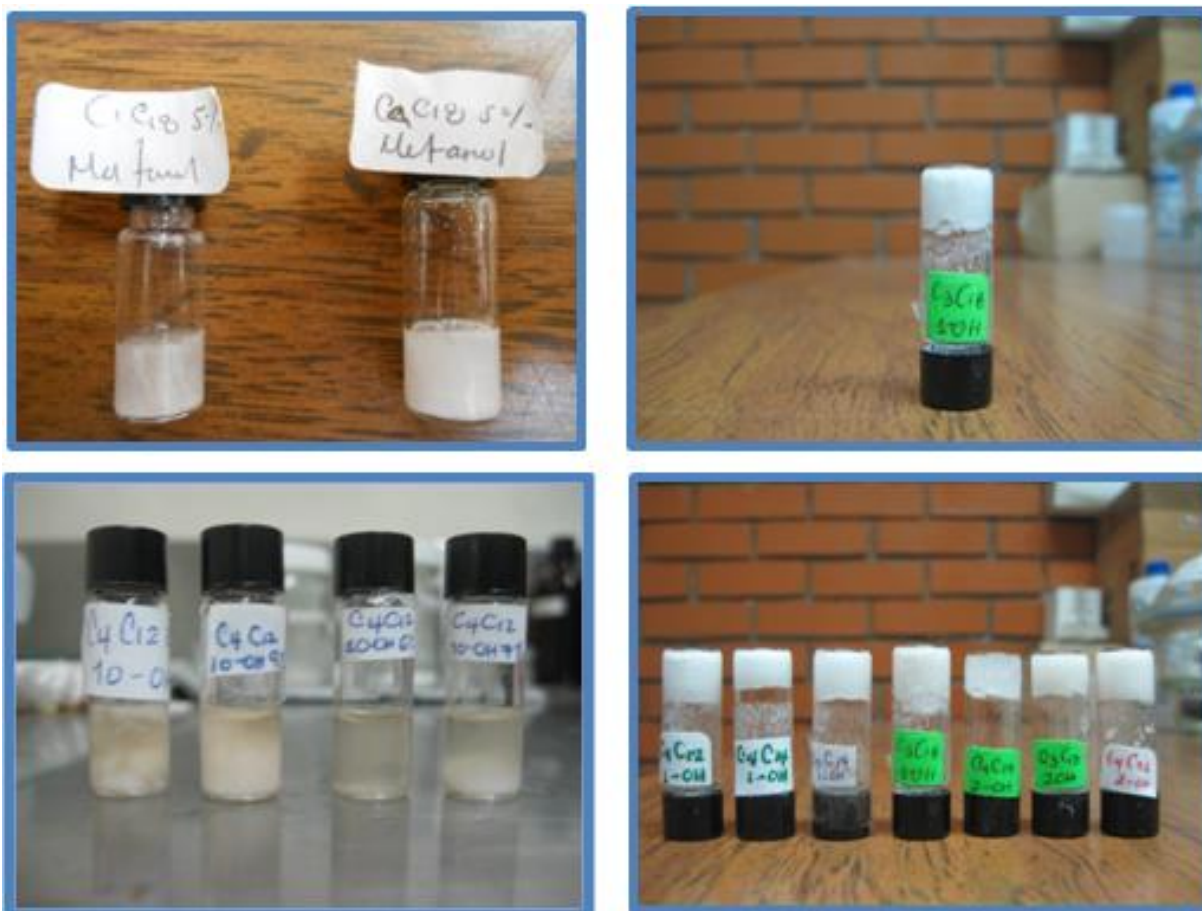


Figura 3.13 Pruebas de solubilidad y efecto de los solventes polares y no polares en la formación de gel.

En la tabla 3.4 se observa que enciclohexano, tolueno, pentano, hexano, dietil éter, las moléculas formaron una solución isotrópica, variando las concentraciones de los disolventes; los oligómeros no presentaron gelificación, atribuyendo esto a la nula polaridad de los disolventes empleados y a la similitud de la estructura por parte del aromático frente al



oligómero sintetizado. En solventes como el hexano, el pentano y el éter, se formaron soluciones homogéneas.

Con los datos obtenidos, se establece que existen 3 factores determinantes o favorecedores a la gelificación, el primero se atribuye a las interacciones de Van der Waals que existen en las cadenas largas de la molécula y que además contiene un grupo éter, la segunda es el grupo éster que otorga una ligera polaridad a la molécula, tercero a que los anillos aromáticos tienen la facultad de interactuar generando un acomodamiento entre ellas, cuyo resultado se corrobora con los espectros en UV (Sangeentha y Maitra, 2005).

En la tabla 3.4, se presentan los resultados obtenidos de los oligómeros gelificados en solventes polares y no polares, es importante resaltar que en este trabajo, además de la síntesis de las moléculas, se estudió el efecto que induce a dichos materiales a gelificar, mediante correlaciones lineales ajustado a un modelo de Van't Hoff y espectroscopía UV-visible.

Es posible observar a lo largo de la experimentación de las moléculas referente a la gelificación, que resulta más conveniente en solventes polares. En esta sección se han seleccionado algunos de ellos para su estudio, en particular la familia de grupos éster de un carbono, C1C12, C1C14 y C1C18 en metanol, etanol, propilencarbonato, dietilentriamina y acetonitrilo (Clavier y col, 1999), ya que en las pruebas realizadas para la obtención de las temperaturas de fusión se observó una temperatura de fusión más alta y que sin duda esto marcará la pauta para la futura aplicación de las moléculas ya mencionadas en la obtención de resinas orgánicas, cuya función de los oligómeros es como matriz polimérica.

La molécula C1C12 presentó sinéresis, que es una formación parcial de gel y que al ir variando la concentración de los oligómeros, este efecto disminuía ya que la gelificación en etanol, isopropanol, propilencarbonato y dietilentriamina, a concentraciones de 6 a 10% mostraron efecto gelante real, esto se comprueba con el método del vial invertido. Por otro lado, en propilencarbonato el rango de temperaturas y concentraciones fue más estrecho, ya que solo se observó gelificación en concentraciones de un 7 a 10% cuyo intervalo es  $\sim 40.5$  a  $45.5^\circ \text{C}$ .

Tabla 3.4 Pruebas de gelificación de los oligómeros éter en solventes polares y no polares

SOLVENTE	C1C12	C1C14	C1C18	C3C12	C3C14	C3C18	C4C12	C4C14	C4C18
TOLUENO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
CICLOHEXANO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
PENTANO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
HEXANO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
ETER DIETÍLICO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
ACETATO DE ETILO	S	S <sup>i</sup>	S <sup>i</sup>	S	S	G <sup>o</sup>	S	S	S
ACETONA	S <sup>p</sup>	S <sup>p</sup>	S <sup>i</sup>	G <sup>d</sup>	S	G <sup>d</sup>	G <sup>d</sup>	S	S
METANOL	S <sup>i</sup>	G <sup>t</sup>	G <sup>t</sup>	S	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	S <sup>p</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>
ETANOL	S <sup>i</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>t</sup>	S	S	G <sup>b</sup>	S <sup>p</sup>	S	G <sup>b</sup>
ISOPROPANOL	G <sup>d</sup>	G <sup>t</sup>	S <sup>i</sup>	P	S	G <sup>d</sup>	G <sup>t</sup>	S	S
DECANOL	S	G <sup>o</sup>	G <sup>d</sup>	S	S	S	G <sup>o</sup>	S	S
HEXANOL	S	G <sup>t</sup>	S <sup>i</sup>	S	S	S	G <sup>b</sup>	S	S
OCTANOL	S	S	S	S	S	S	S	S	S
DM-FORMAMIDA	S <sup>i</sup>	S <sup>i</sup>	S <sup>i</sup>	S	S <sup>i</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>
PP-CARBONATO	G <sup>o</sup>	S <sup>t</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	P	G <sup>o</sup>	S
DIETILENTRIAMINA	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	G <sup>o</sup>	P	G <sup>o</sup>	S
ACETONITRILO	G <sup>t</sup>	G <sup>t</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	G <sup>b</sup>	P	G <sup>b</sup>	S

(S=soluble, P= precipita, S<sup>i</sup>= sinéresis, S<sup>p</sup>= soluble con precipitado, G<sup>d</sup>= gel débil, G<sup>t</sup>= gel translúcido, G<sup>b</sup>= gel blanco, G<sup>o</sup>= gel opaco)

Finalmente, en solventes tales como el etanol y el isopropanol, las temperaturas fueron mucho más bajas, esto se debió al efecto de la baja polaridad que incide directamente en el grupo éster contenidos en la molécula y que por ello afecta al proceso de gelificación. Se utilizaron otros alcoholes de bajo peso molecular: hexanol, octanol y decanol pero se observó que al aumentar el número de carbonos en la molécula del disolvente, los oligómeros ya no presentaron gelificación. También se utilizó al hexano, pentano, tolueno, ciclohexano, éter dietílico, entre otros, sometiendo a los oligómeros a las mismas condiciones de gelificación que los alcoholes, no se presentó actividad del proceso de autoensamblaje. Estos datos

coinciden con Tamiaki y col., 2010 que evaluaron el proceso de gelificación en alcoholes y agua con oligómeros derivados de ácido gálico y cadenas alquílicas de 12, 14 y 16 carbonos.

Los resultados obtenidos de la tabla de gelificación, indican que la gelación de algunos alcoholes es dependiente de la longitud de la cadena del oligómero; la molécula C1C12 no gelificó, en los alcoholes pero si en otros disolventes de mayor polaridad, mientras que las moléculas C1C14 y C1C18 por su parte, evidenciaron la relación directa que existe entre la cadena del éster, éter y el fenómeno de gelificación.

Estos diagramas describen el comportamiento de oligómeros frente a disolventes polares, ya que al aumentar la concentración gradualmente en la solución, la temperatura tiene un incremento significativo, evidenciando que esta relación es directamente proporcional, de acuerdo al trabajo de Vintiloui y col. (2008), en donde se diseñaron moléculas con cadenas alquílicas largas que dentro de la estructura contenían grupos carboxilo, favoreciendo esto el efecto de gelificación. Con ello se obtuvieron, micelas cilíndricas, producto de una red tridimensional.

Las temperaturas de fusión más altas para algunas moléculas fueron las siguientes: en metanol C1C14  $T \sim 54^{\circ} \text{C}$  y en metanol C1C18  $T \sim 67^{\circ} \text{C}$ ; etanol C1C14 a  $T \sim 42$  y C1C18  $T \sim 56^{\circ} \text{C}$ ; en propilencarbonato C1C14  $T \sim 57.5^{\circ} \text{C}$ , C1C18  $T \sim 60^{\circ}$ ; acetonitrilo C1C14  $T \sim 51^{\circ}\text{C}$ , C1C18  $T \sim 57^{\circ}\text{C}$ , y en dietilentriamina C1C14  $T \sim 68^{\circ}\text{C}$ , C1C8  $T \sim 68^{\circ}\text{C}$ , estas temperaturas se observan en las figuras 3.14- 3.24

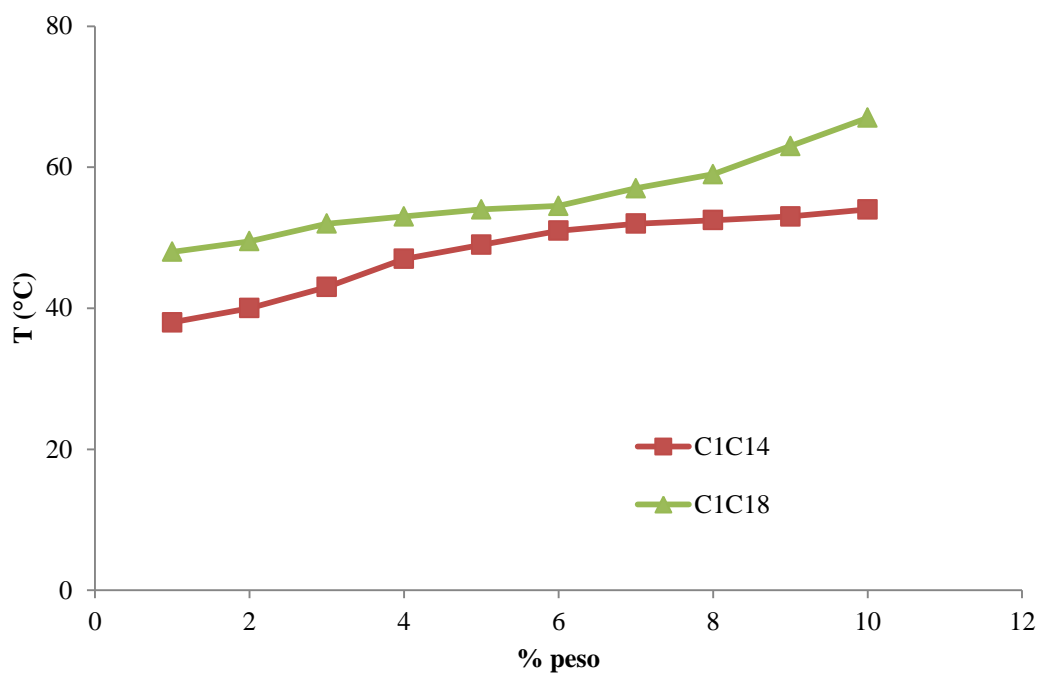


Figura 3.14 Diagrama de fase de C1C14 y C1C18 en metanol.

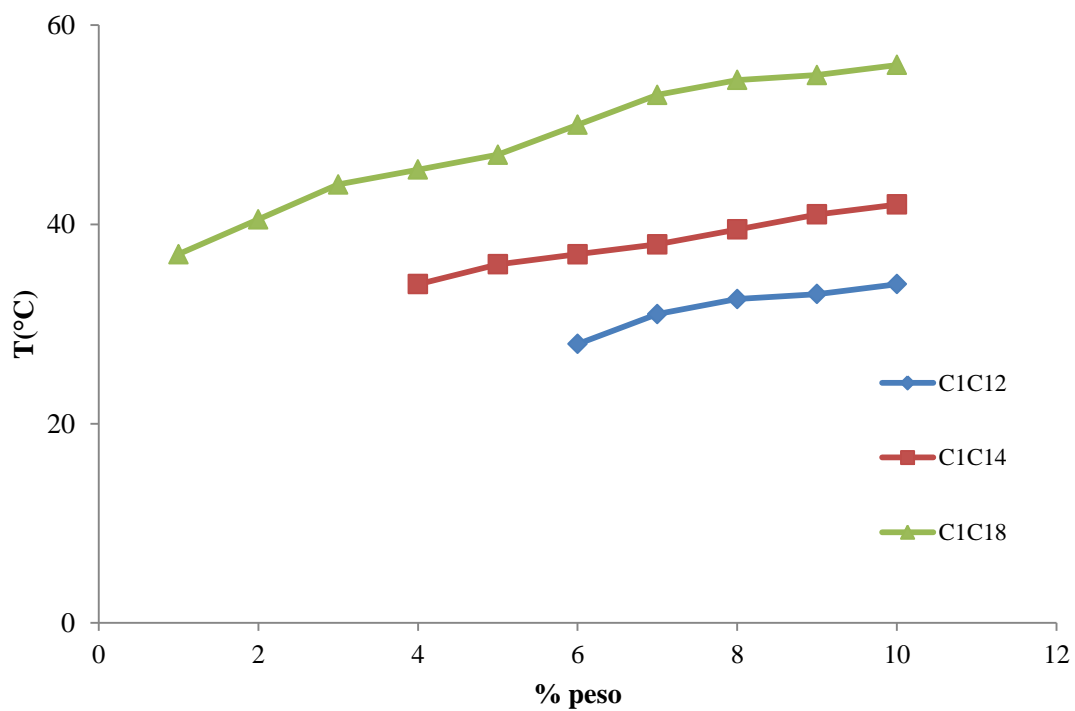


Figura 3.15 Diagrama de fase de C1C12, C1C14 y C1C18 en etanol.

El comportamiento de la molécula C1C18 en todos los disolventes, resulta ser el más favorecedor en relación a temperatura y concentración, así como también en las propiedades físicas del material, ya que los materiales obtenidos en la fase gel son casi transparentes. Es importante mencionar, que la molécula C1C12, no presentó gelificación en este disolvente y se atribuye al efecto que generan las cadenas éter de mayor longitud, que favorezcan el autoensamblaje.

En la figura 3.16 se muestra el diagrama de la molécula C1C14 y C1C18 en acetonitrilo, C1C12 no se graficó, debido a que el efecto gelante solo se llevó en 4 concentraciones, pero solo por debajo de la temperatura ambiente. Esos resultados no juegan un parámetro trascendental para esta investigación, ya que los valores de temperatura más bajos para son de 38° C hasta 57° C en C1C18 comparados con los valores de C1C14 desde 55° C hasta 64° C y C1C18 en propilencarbonato, dietilentriamina, y los alcoholes.

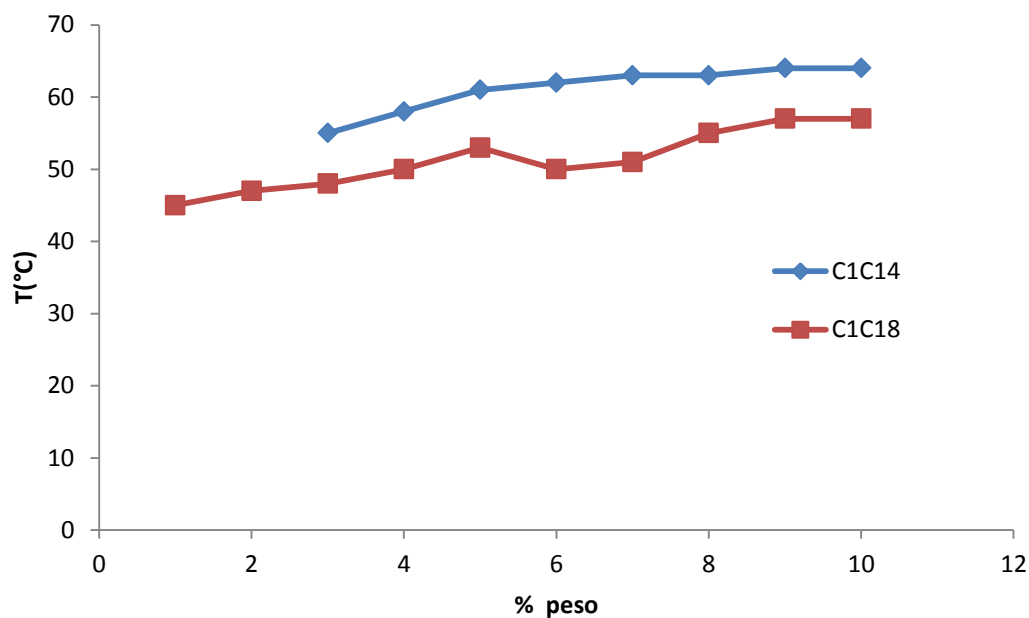


Figura 3.16 Diagrama de fase de C1C14 y C1C18 en acetonitrilo.

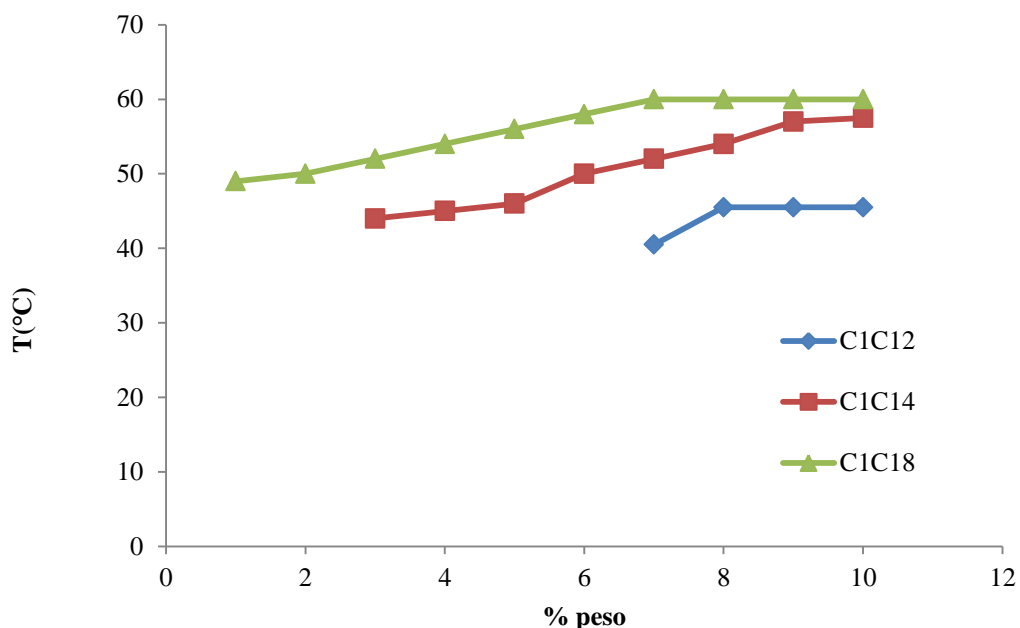


Figura 3.17 Diagrama de fase de C1C12, C1C14 y C1C18 en propilencarbonato.

En las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 se observa que al ir variando el tamaño de la cadena del oligoéter, el efecto de gelificación y su temperatura de fusión, incrementa obteniéndose las temperaturas de transición, más altas en el caso de C1C18. La longitud de las cadenas alquílicas ocasionaron una clara diferencia en la compatibilidad del solvente y la eficiencia de la gelación. De acuerdo con Clavier y col., (1999), las temperaturas de transición sol-gel se graficaron en función de la concentración y claramente se observó que los geles son termorreversibles y se formaron en un amplio rango de concentraciones, siendo en los oligoéteres el 1% en peso de la concentración mínima requerida para la formación de estas estructuras. Con esto se asume que la cadena alquílica de 18 carbonos en el grupo éter fue el causante de los elevados puntos de fusión en la figura 3.17 comparativamente a C1C12 y C1C14.

En la figura 3.18 se observa, que conforme al aumento en la longitud de la cadena y el incremento del número de carbonos en el grupo éter como en el éster, la temperatura de fusión disminuye, esto se observa en C1C12 para dietilentriamina, etanol e isopropanol  $T \sim 34^\circ\text{C}$ ,  $34^\circ\text{C}$  y  $47^\circ\text{C}$ , respectivamente;  $T \sim 43$  y  $45^\circ\text{C}$ ; en metanol y acetonitrilo no gelificó. Además, es visible que conforme aumenta el número de carbonos en la cadena del éster, la temperatura de fusión, va disminuyendo, esto se debe a que los carbonos minimizan la polaridad de la molécula y por ende, impide al disolvente generar las fuerzas físicas que conducen al efecto de ensamblamiento.

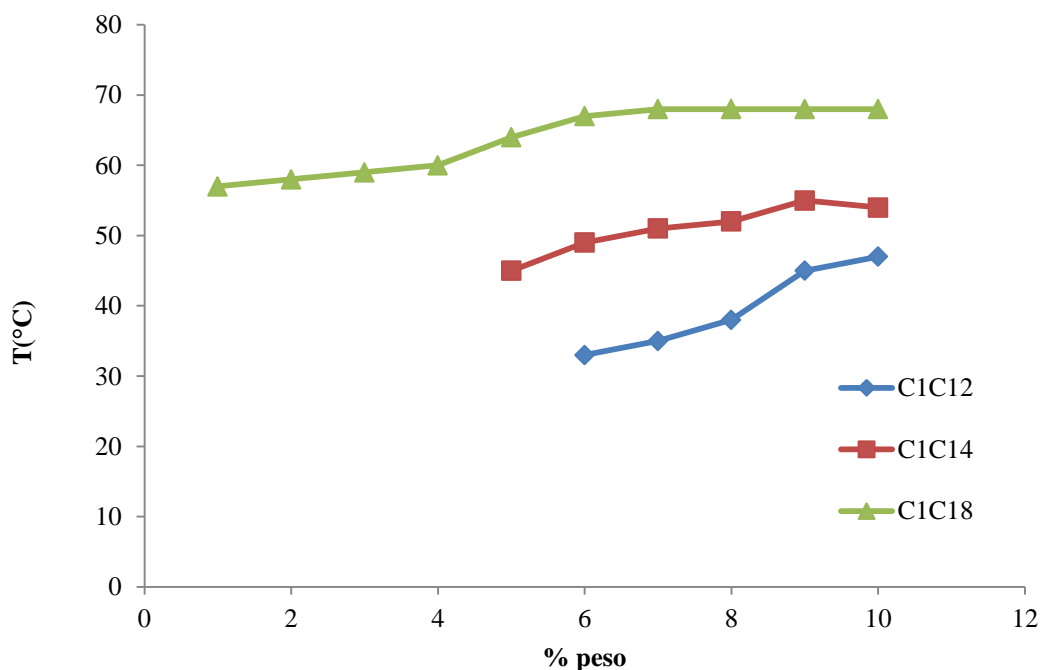


Figura 3.18 Diagrama de fase de C1C12, C1C14 y C1C18 en dietilentriamina.

La molécula C1C12 presentó gelificación en etanol, isopropanol, propilencarbonato y dietilentriamina, en donde los diagramas de fase mostraron que alcanzó el valor de temperatura de fusión en dietilentriamina en concentraciones de 6 al 10% con temperaturas  $\sim 33$  a  $47^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por otro lado, en propilencarbonato el rango de temperaturas y

concentraciones fué más estrecho, ya que solo se observó gelificación en concentraciones de un 7 a 10% cuyo intervalo es  $\sim 40.5$  a  $45.5^\circ\text{C}$ .

En las figuras 3.19 y 3.23 se observa como la longitud de la cadena influye en el valor de la temperatura de fusión, así como también el efecto polar del solvente. Por otro lado, cuando se aumenta el número de carbonos en el solvente polar, esta tiene un efecto negativo en el proceso de gelificación para las cadenas de éteres más largas (Yabuuchi y col., 2007) que a su vez contiene un grupo éster.

En la figura 3.19 y 3.20, se observa que la tendencia de las moléculas, al 5% en peso alcanzan una temperatura estable a  $T\sim 34^\circ\text{C}$  para C1C14, mientras que para el oligómero C1C18 en metanol, la temperatura fue mayor a  $T\sim 37^\circ\text{C}$ , cuya concentración en la cual comienza la gelificación por encima del 5%, esto se atribuye a que la gelificación en moléculas cuyo grupo éter es más largo, es decir, que en los procesos de fusión las temperaturas aumentan a medida que crece el número de carbonos. Además, los procesos de fusión requieren vencer las fuerzas intermoleculares entre un líquido y un sólido, ya que dichas fuerzas se intensifican conforme el tamaño de la cadena aumenta.

En la figura 3.20 se observa que conforme aumenta la cadena de éster, su temperatura de fusión disminuye, si se comparan los oligómeros de C1C18, C3C18 y C4C18 van desde  $56^\circ\text{C}$ ,  $41^\circ\text{C}$  y  $34^\circ\text{C}$ , respectivamente, lo cual se atribuye a que hay mayor resistencia en las cadenas a fluir debido a su peso molecular y disminuyen el efecto polar necesario para el autoensamblaje.



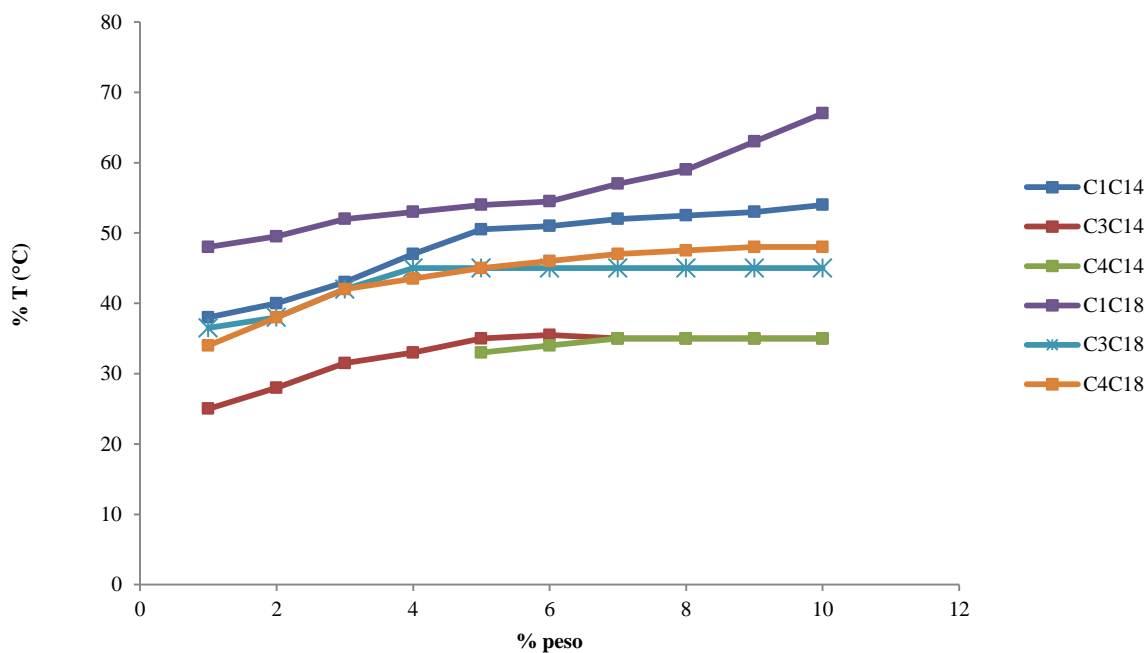


Figura 3.19. Diagramas de fase de oligómeros en metanol.

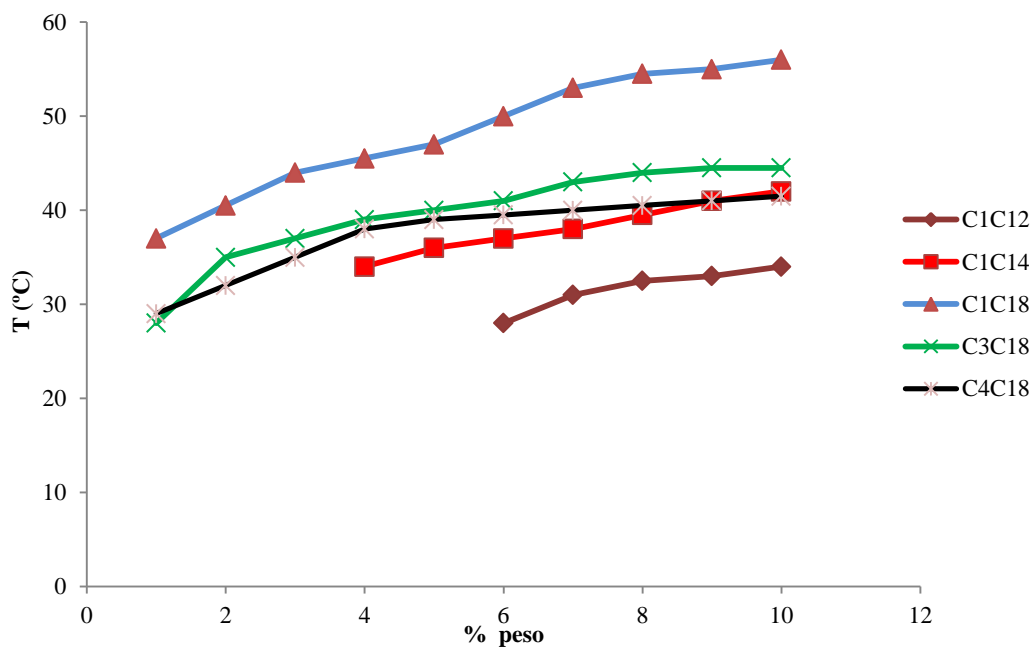


Figura 3.20 Diagramas de fase de oligómeros en etanol.

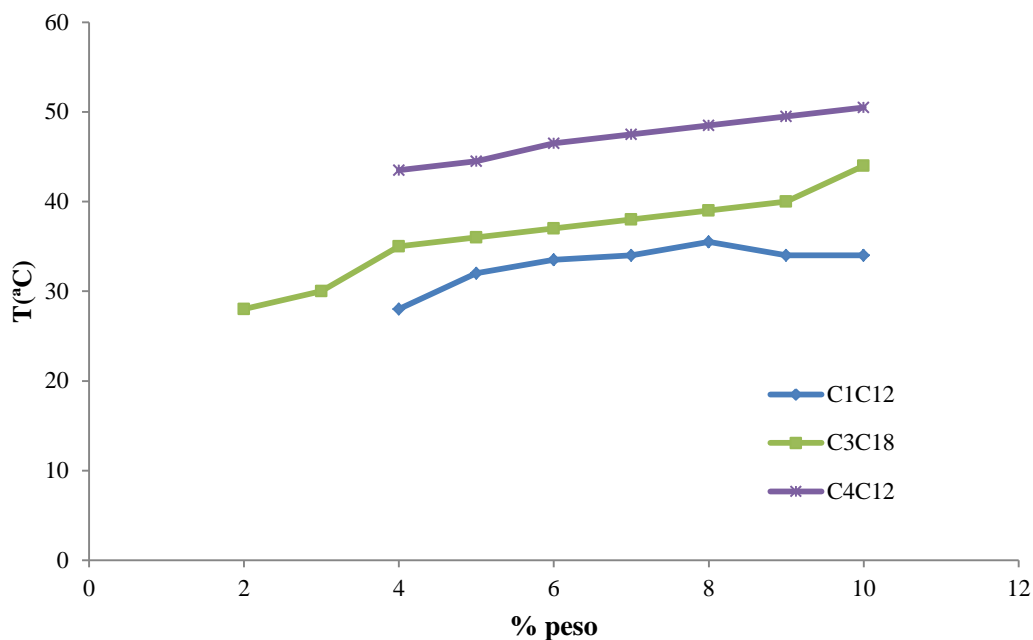


Figura 3.21 Diagramas de fase de oligómeros en isopropanol.

Es notorio en las figuras 3.21 y 3.22 que el efecto del solvente polar favorece a la molécula C1C18 de manera significativa y que ésta, a su vez, presenta mejores valores de temperatura de fusión de  $68^{\circ}\text{C}$  y se atribuyó al reforzamiento e interacción que se generan por las cadenas más largas del grupo éter en conjunto con el efecto de autoensamblaje de anillos.

Cabe recordar, que debido a que los sistemas son binarios, solo se tiene un comportamiento, por debajo de la temperatura de fusión se tiene un gel y por encima de esta una solución. Esto significa que cuando la muestra fluye, se ha alcanzado la  $T_f$ , cuando aumenta la concentración del gelador, la temperatura del gel alcanza su máximo valor de fusión, estas medidas demuestran que el efecto de las fuerzas de Van der Waals interviene en la termoestabilidad.

Con esto se deduce que, si aumenta la cadena del éster la temperatura de fusión disminuirá y es preferible oligómeros cuya cadena alquílica es larga pero con un grupo éster pequeño, ya que este es el punto central por donde se llevan a cabo las interacciones de carácter polar que propician la interacción de cada oligómero.

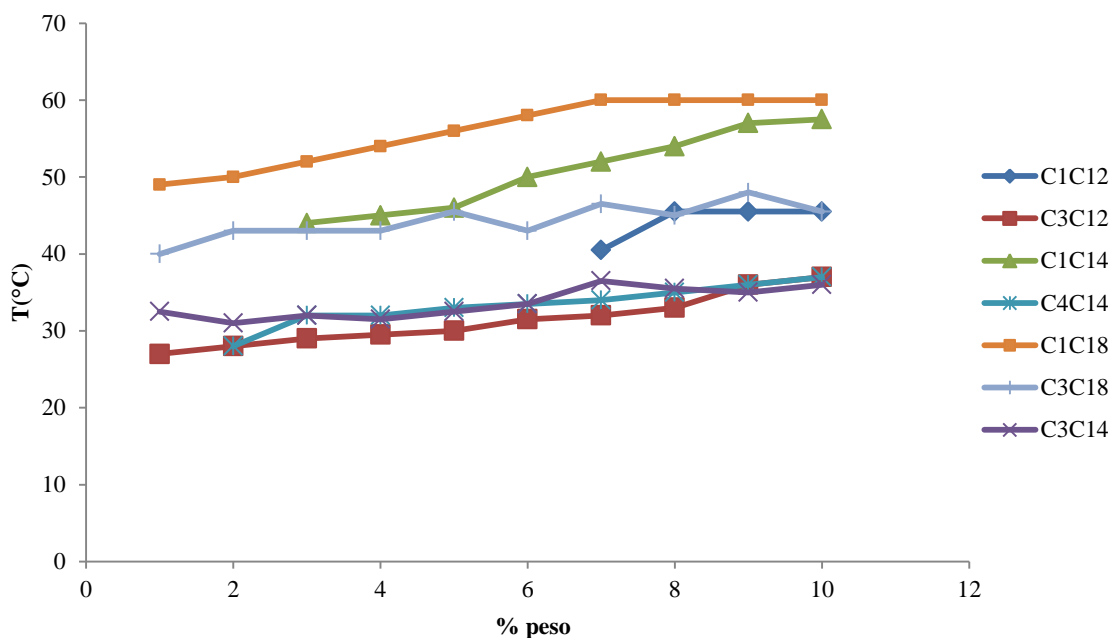


Figura 3.22 Diagramas de fase de oligómeros en propilencarbonato.

En la figura 3.23, es posible apreciar el efecto que se produce al aumentar el tamaño de la cadena éter, la gelificación se ve favorecida en C1C18 y C3C18, obteniéndose valores de fusión a 57°C y 53°C, respectivamente. Este efecto se atribuye al aumento en el número de carbonos en el grupo éter como en el éster y además que el acetonitrilo posee un marcado momento dipolar; se debe tomar en cuenta que en la estructura se tienen cargas negativas atribuidas a los oxígenos del éster y éter.

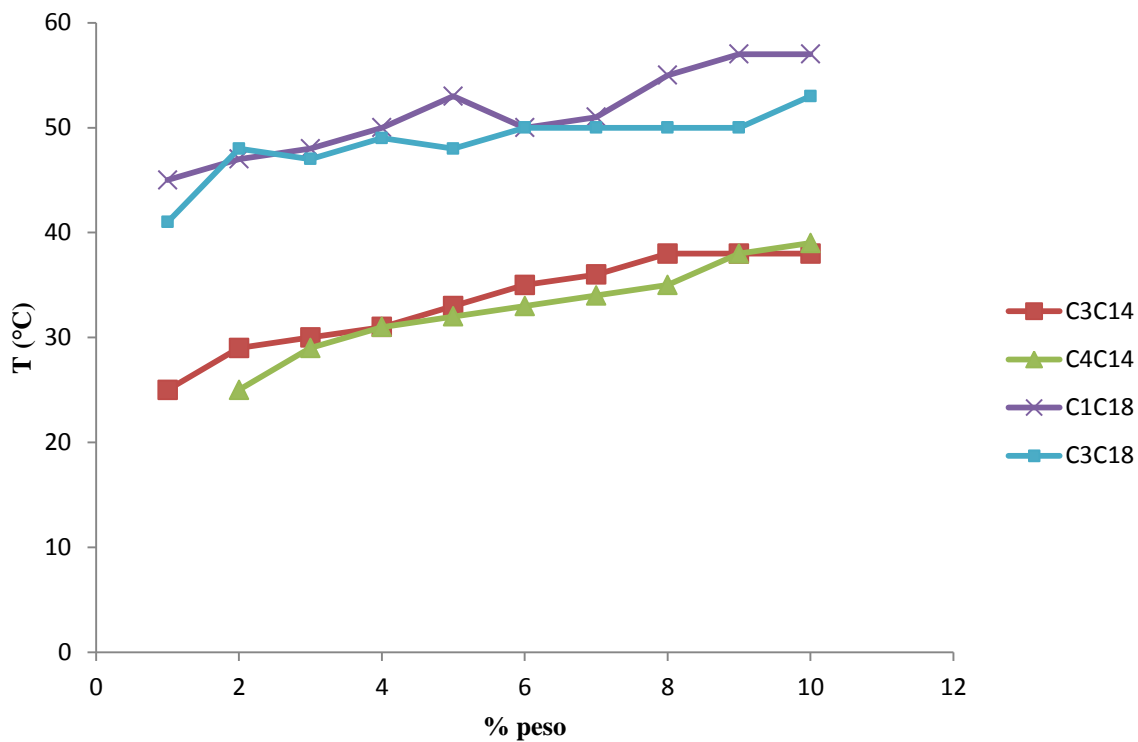


Figura 3.23 Diagramas de fase de oligómeros en acetonitrilo

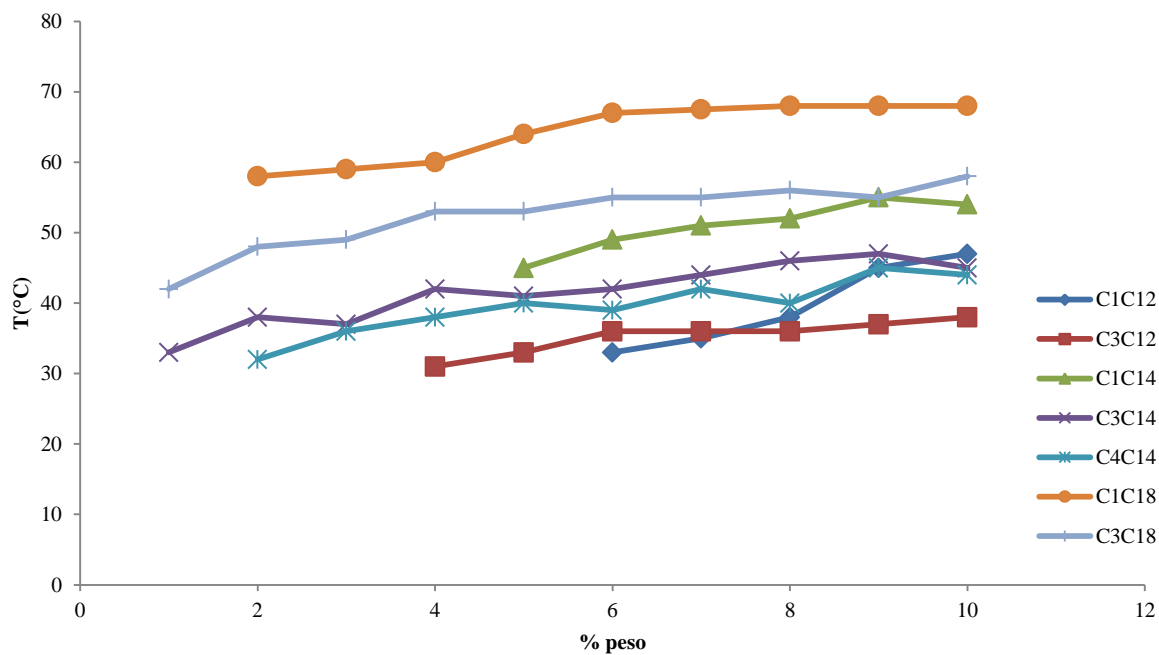


Figura 3.24 Diagramas de fase de oligómeros en dietilentriamina.

De acuerdo a los estudios anteriores, se determinó que en un solvente dado, ocurre la gelación, cuando se alcanza una concentración de gelación crítica, (Wang y col., 2011).

Las temperaturas de fusión obtenidas de los diagramas de fase y los calores latentes obtenidos cuyos gráficos de regresión se obtuvieron mediante la ecuación de Van't Hoff, proporcionaron información sobre las fuerzas supramoleculares que originan el autoensamblaje.

Para el cálculo de estos valores fue necesario elaborar correlación lineal mediante la ecuación de Van't Hoff, cuya correlación se determina con el logaritmo natural de las concentraciones y el inverso de la temperatura, obteniéndose los siguiente datos: 136.09 kJ/mol de C1C18 en metanol y 191.61 kJ/mol para C1C18 en dietilentriamina, siendo estos los geles más fuertes con temperaturas de fusión  $\sim 67^{\circ}\text{C}$  y  $68^{\circ}\text{C}$ . No obstante, es necesario recalcar que los oligómeros de C1C18 en presencia de propilencarbonato) tuvieron firmeza y buenas temperaturas de fusión ( $60^{\circ}\text{C}$  en propilencarbonato).

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \dots \dots \dots \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

En este trabajo se ha considerado a dicho proceso de transición de primer orden, asumiendo que el gel es una mezcla en una solución ideal (Aldalder y col, 2010).

En las figuras 3.25 a 3.27 se presenta la correlación y el cálculo de  $\Delta H$  en una de las series sintetizadas (C1C12, C1C14 y C1C18). Cuando los valores de estas son superiores a 100 kJ/ mol, se atribuye a las interacciones  $\pi - \pi$ , esto se corrobora con los desplazamientos batocrómicos que se observaron en las caracterizaciones de Espectroscopía UV.

En la figura 3.25 se obtuvo el calor latente de la molécula C1C18 en presencia del metanol, etanol, propilencarbonato, acetonitrilo y dietilentriamina. Wang y col., (2011), realizaron estudios de la estabilidad de los geles mediante el método de la esfera que cae. Los estudios de estabilidad térmica (temperaturas de fusión) incrementaron conforme aumentó la

concentración del gelador. En estos casos se indica la que en las moléculas se presentó un autoensamblaje en el estado gel que fue conducido por fuertes interacciones de tipos supramoleculares como fuerzas de Vander Waals (cadenas alquílicas largas), momentos dipolares (grupos éter y éster) así como las interacciones de anillos aromáticos.

Baez y col., (2009), reportaron que existen disolventes apróticos con un marcado momento dipolar llamados *disolventes dipolares apróticos*, como la dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfotriamida, trimetilpirrolidona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, propilencarbonato, entre otros; es por ello que los organogeles en acetonitrilo y propilencarbonato obtenidos en este trabajo manifestaron altas temperaturas de fusión y por ello altos valores de  $\Delta H$  que asociados a la constante dieléctrica reportados en esta sección, se producen geles más firmes y de estructuras más definidas que se observaron en las caracterizaciones por SEM. El valor de la constante dieléctrica, proporciona información teórico sobre el nivel de polaridad que tiene el disolvente, es por ello que se asocio este parámetro al fenómeno de gelificación.

En el estudio de la molécula C1C18 en los diagramas de fases en metanol y dietilentriamina, los valores de temperatura de fusión fueron los más altos ( $T \sim 67^\circ \text{C}$  y  $68^\circ \text{C}$ ) y demostraron que la temperatura de fusión es proporcional a los valores de la concentración en peso, siendo de 10% en peso (llamado concentración crítica). Es por ello que en la siguiente sección, en la que se determinaron los  $\Delta H$ , solo se tomaron los valores de regresión lineal para las moléculas C1C18, C1C14 y C1C12, ya que estos exhibieron mejores propiedades de gelación (prueba de vial invertido) y además valores altos de  $T_f$ .

Esto concuerda con los resultados obtenidos de Wang, (2011), cuyos materiales 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.

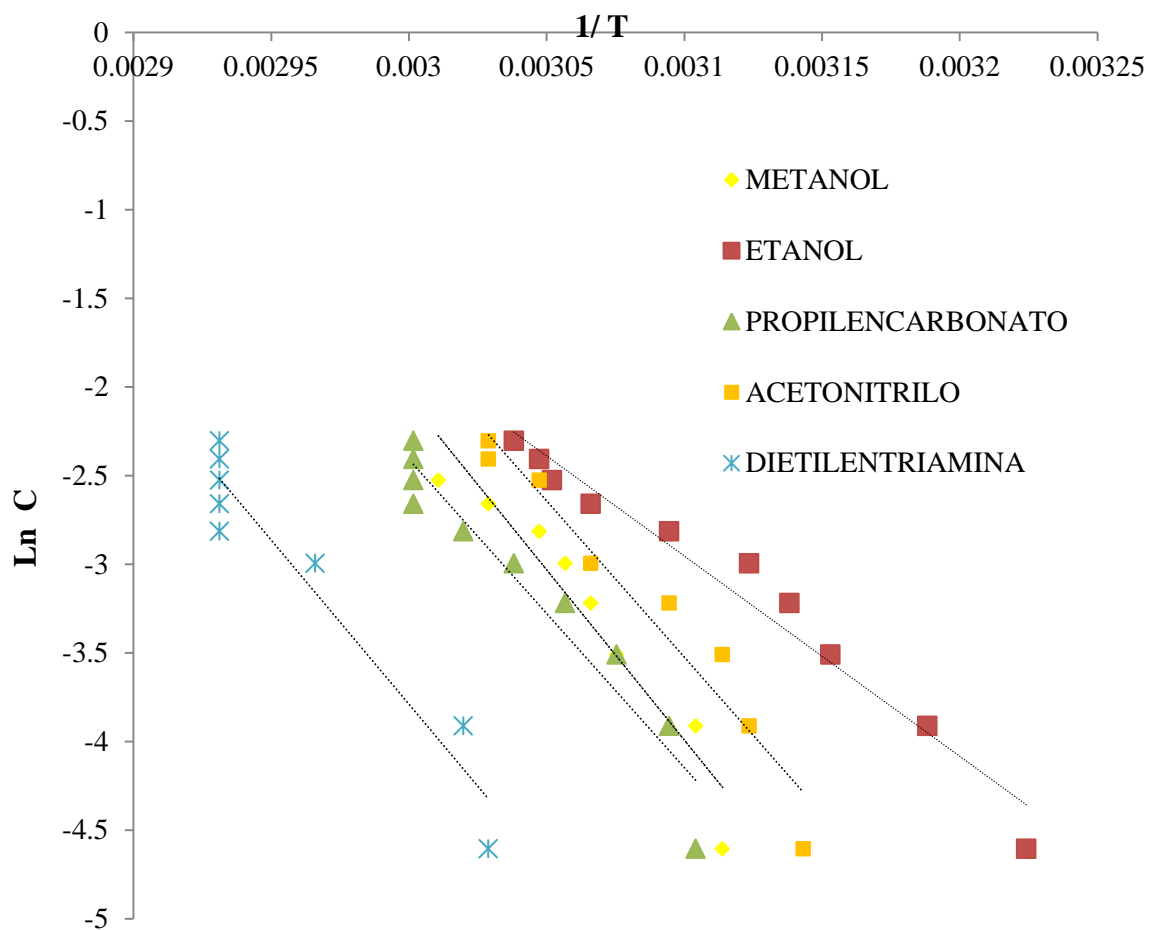


Figura 3.25 Correlación de  $1/T$  vs  $\ln C$  para el cálculo de  $\Delta H$  de C1C18.

Los valores tabulados y graficados en las figuras 3.25 a 3.27, se ajustaron a una  $R$  muy cercano a 1 y con ello, se estableció que los valores obtenidos para el calor latente son confiables. Debido a esto, el  $\Delta H$  obtenido para C1C18 en presencia de dietilentriamina, generó un valor de 136.09 kJ/mol, además se observó también que el oligómero presentó una estabilidad térmica a los 68°C, que corresponde a uno de los puntos de fusión más altos. Con esto, se consideró que es un gel más fuerte que el obtenido en metanol cuyo valor resultante de  $\Delta H$  es 99.46 kJ/mol y esto se corroboró con la temperatura de fusión cuyo valor máximo fue 67°C.

De la misma manera, la figura 3.26 muestra la relación de las temperaturas de fusión y la concentración correspondiente para calcular la entalpía de transición sol-gel ( $\Delta H$ ) de la molécula C1C14 en metanol, etanol, isopropanol, propilencarbonato y dietilentriamina. Las correlaciones  $\Delta H$  de C1C12 y C1C14 están representadas en las figuras 3.26-3.27. Dichos resultados de  $\Delta H$  están resumidos en la tabla 3.4.

Se observó, que los  $\Delta H$  calculados para el

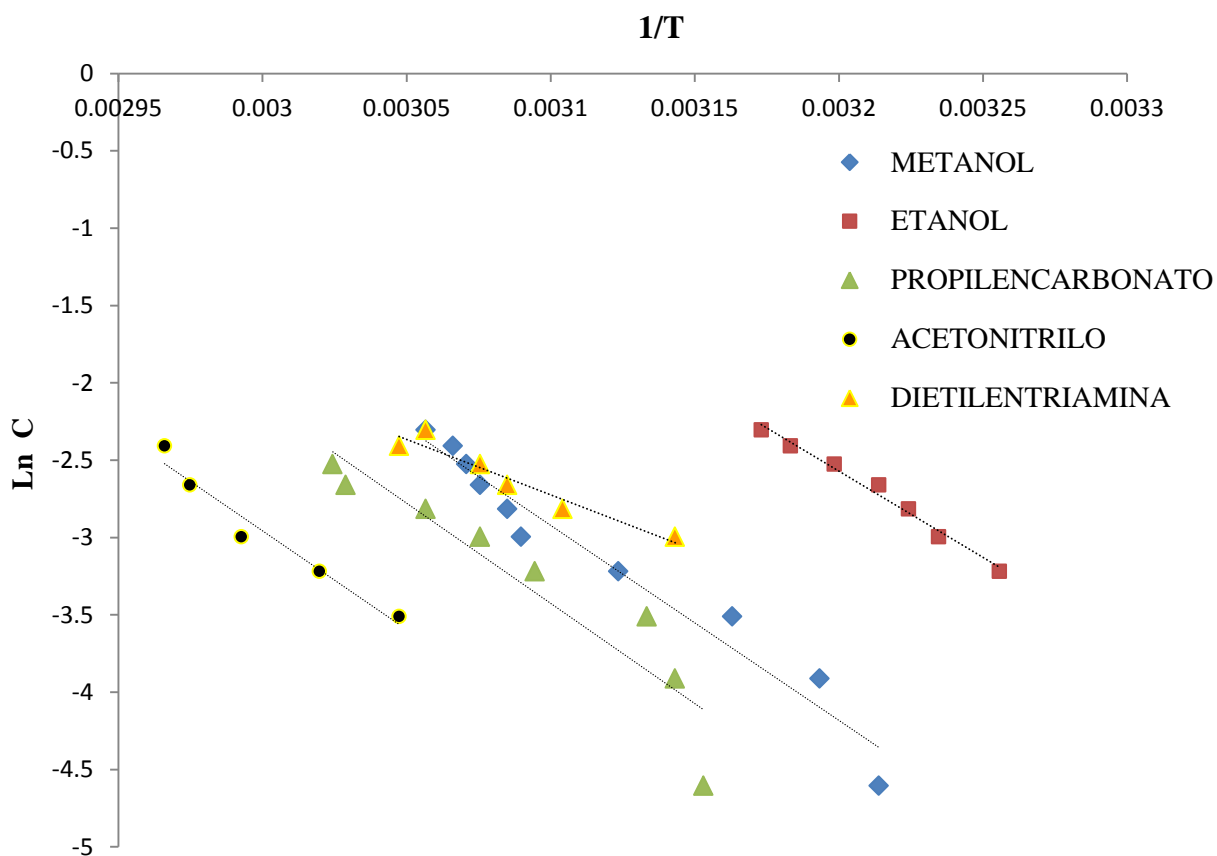


Figura 3.26. Correlación de  $1/T$  vs  $\ln C$  para el cálculo de  $\Delta H$  de C1C14.

En la figura 3.27 los  $\Delta H$  de fusión de las cadenas homólogas de C1C12 con un solo carbono en el grupo éster y 12 carbonos en la cadena del éter, se observa que las tendencias de calores son mucho más bajas comparadas con las otras moléculas, pero logran estabilizarse frente a un aumento en la concentración del gel y la temperatura máxima en etanol e



isopropanol fue 34° C, mientras que en dietilentriamina el valor máximo de temperatura fue de 47° C. Sin embargo, a pesar de que la cadena del oligómero C1C12 es más corta y resultan temperaturas de fusión más bajas, se asumió que los geles formaron una solución ideal, interpretando los resultados con la correlación de Van't Hoff.

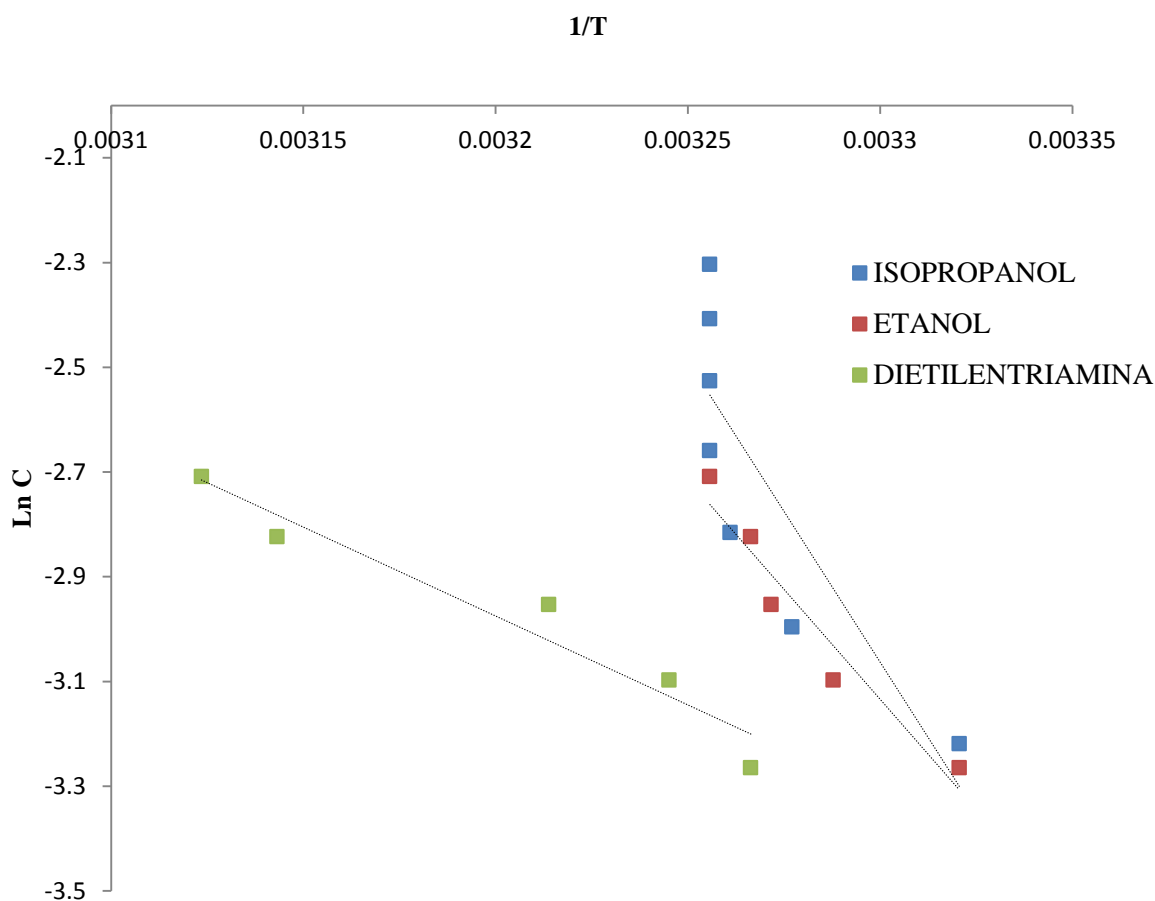


Figura 3.27 Correlación de 1/T vs Ln C para el cálculo de  $\Delta H$  de C1C12

En la tabla 3.4 se resumen los calores latentes en las moléculas C1C12, C1C14 y C1C18 con diferentes disolventes, en ellas se aprecia que es mayor en metanol que en etanol debido a que las constantes dieléctricas son 31 (metanol), 24 (etanol), 37.5 para acetonitrilo y 64 para propilencarbonato Pickering, (2010) y 12.2 (Trademark of The Dow Chemical Company).

A nivel macroscópico, esto se ve reflejado en las propiedades físicas del gel, tales como la temperatura y la apariencia. Los datos de constantes dieléctricas para la

dietilentriamina no se reportan debido a que no se tiene bibliografía para ellos, sin embargo, es sabido por Baez y col. (2009) que las aminas con propiedades protofílicas o de carácter básica, específicamente las poliaminas, presentan cargas parciales positivas que son atraídas por las cargas parcialmente negativas de los oligoéteres.

Para la molécula C1C18 en la tabla 3.4, se observa que el valor de  $\Delta H$  es mayor cuando se usa propilencarbonato (144.50 kJ/mol), acetonitrilo (144.49 kJ/mol) y dietilentriamina (136.09 kJ/mol), esto se atribuye al efecto que produce la constante dieléctrica y la polaridad del disolvente, frente al grupo éster del oligómero. En el caso de la constante dieléctrica, el efecto inducido se debió a que guarda una estrecha relación con la polaridad y el momento dipolar de un disolvente; esto ayudó a predecir que tan fuertes serían las uniones supramoleculares en los organogeles, sin la presencia de enlaces covalentes. Estos resultados se resumen a la familia de moléculas que tienen un solo carbono en el grupo éster, ya que en ellos se observaron los mejores valores de temperatura de fusión y por ende el calor latente resulto elevado para algunas de ellas.

Tabla 3.4 Resumen de Calores latentes para los oligoéteres C1C12, C1C14 y C1C18

<b>Disolvente (M/m)</b>	<b>C1C12 <math>\Delta H</math> (kJ/mol)</b>	<b>C1C14 <math>\Delta H</math> (kJ/mol)</b>	<b>C1C18 <math>\Delta H</math> (kJ/mol)</b>
<b>METANOL</b>	-	<b>109.86</b>	<b>99.46</b>
<b>ETANOL</b>	95.72	92.73	<b>93.89</b>
<b>ISOPROPANOL</b>	59.68	-	-
<b>DIETILENTRIAMINA</b>	28.25	59.68	<b>136.09</b>
<b>PROPILENCARBONATO</b>		66.038	<b>144.50</b>
<b>ACETONITRILO</b>	-	114	<b>144.49</b>

### **3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Para estudiar la morfología de los organogeles de la familia éster de un solo carbono, fue necesario evaporar el solvente a temperatura ambiente quedando un xerogel muy cristalino. Las formas fibrilares obtenidas de dichos xerogeles cambiaban su longitud según el tipo de disolvente y las longitudes de cadena alquílica; la formación de fibras cortas fueron obtenidas de metanol, etanol, isopropanol, propilencarbonato.

Las figuras 3.28 a 3.39 muestran algunas micrografías de xerogeles cuyas familias no solo pertenecen a ésteres de un solo carbono (C1C12, C1C14 y C1C18), sino que también se agregaron moléculas similares variando de 3 y 4 carbonos en el grupo, esto es con la finalidad de comparar la formación de fibras cortas o largas, dependiendo de la longitud de este y el tipo de disolvente utilizado.

Se han observado diversas morfologías: en alcoholes por ejemplo, se formaron fibras cortas y de mayor ordenamiento, mientras que en acetonitrilo y propilencarbonato se encontraron fibras o listones de mayor tamaño o espesor

El xerogel se estudió mediante SEM; las formas fibrilares obtenidas de dichos xerogeles cambiaba su longitud según el tipo de disolvente; la formación de fibras cortas fueron obtenidas en alcoholes de cadenas pequeñas como metanol, etanol, isopropanol mientras que las más largas se obtuvieron en propilencarbonato. En este trabajo, los análisis de SEM determinaron la morfología (fibras, listones, nanotubos, laminas) Markovic, (2003). Las morfologías que se esperaban de los oligómeros eran de listones o fibras, sin embargo, la formación de láminas en presencia de propilencarbonato, rompe con el esquema de las morfologías esperadas.

En la figura 3.28 se observan las fibras formadas en propilencarbonato, estas fibras no presentan una regularidad comparadas con las obtenidas a partir de etanol. Esto se atribuyó a que la estructura del disolvente tiene una estructura conformacional no plana a diferencia del

metanol y etanol, y que en conjunto con la molécula, generan un ordenamiento de fibras poco regulares. El tamaño de la fibra de C1C18 en propilencarbonato es de 15  $\mu\text{m}$ .

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 alquílica corta. Las líneas amarillas punteadas, encierran las morfologías principales, que son detectadas 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.

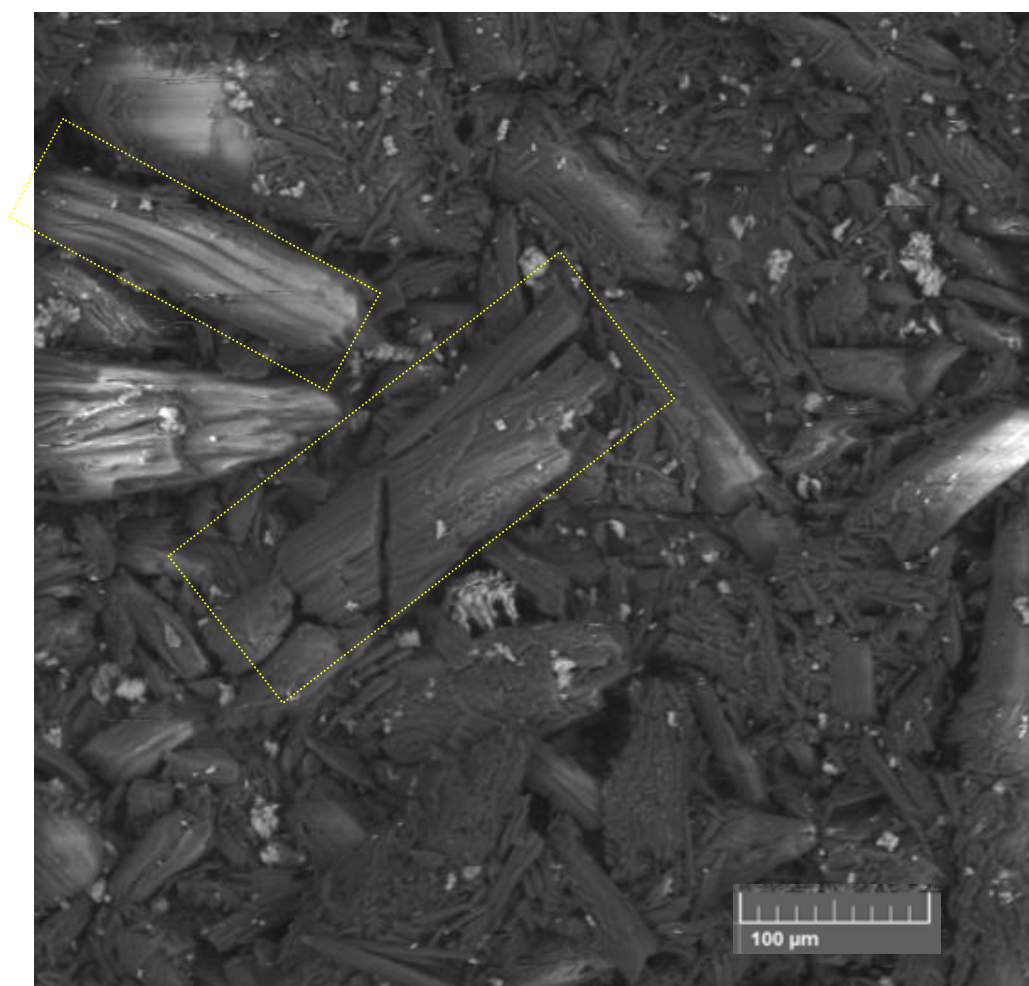


Figura 3.28 Micrografía SEM de C1C18 en propilencarbonato al 10% en peso a 502 X.

La figura 3.29 presenta las morfologías que el oligómero de C4C18 formó en etanol, en ella se aprecia un ordenamiento de fibras con mayor uniformidad que en la micrografía de C1C18 en propilencarbonato, esto se atribuyó a que el metanol es un alcohol primario cuya polaridad se encuentra solamente en una parte de la molécula, es decir tiene un grupo hidroxilo y es de conformación lineal, en el caso del propilencarbonato, los puntos polares son más de uno, generando con esto estructuras menos regulares en solventes apróticos de momento dipolar, Pickering (2010). En conclusión, comparando polaridades, metanol vs propilencarbonato, este último, es de una elevada polaridad y se observó a lo largo de los diagramas de fase que es mayor el calor latente en propilencarbonato. La longitud de las fibras fue de  $21\mu\text{m}$ , para C4C18 en etanol.

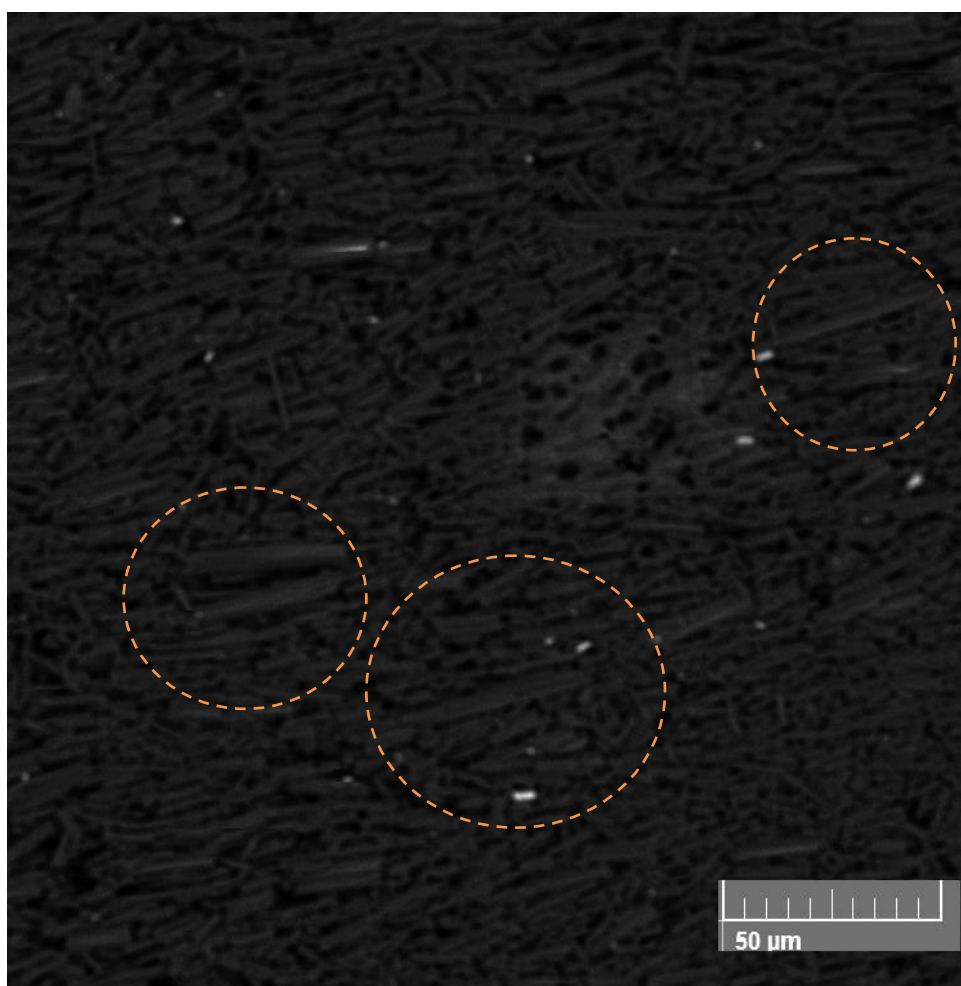


Figura 3.29 Micrografía SEM de C4C18 en etanol al 10% en peso y 998 X.

En la figura 3.30, se presenta la micrografía para C3C18 en isopropanol, al 5% en peso, en la figura se observan listones de una longitud aproximada a 50  $\mu\text{m}$ . La micrografía refleja poca regularidad en su morfología, ya que se tiene un carbono secundario en el disolvente y que sin lugar a dudas, dicha conformación afecta la regularidad y el ordenamiento en el autoensamblaje del organogel.

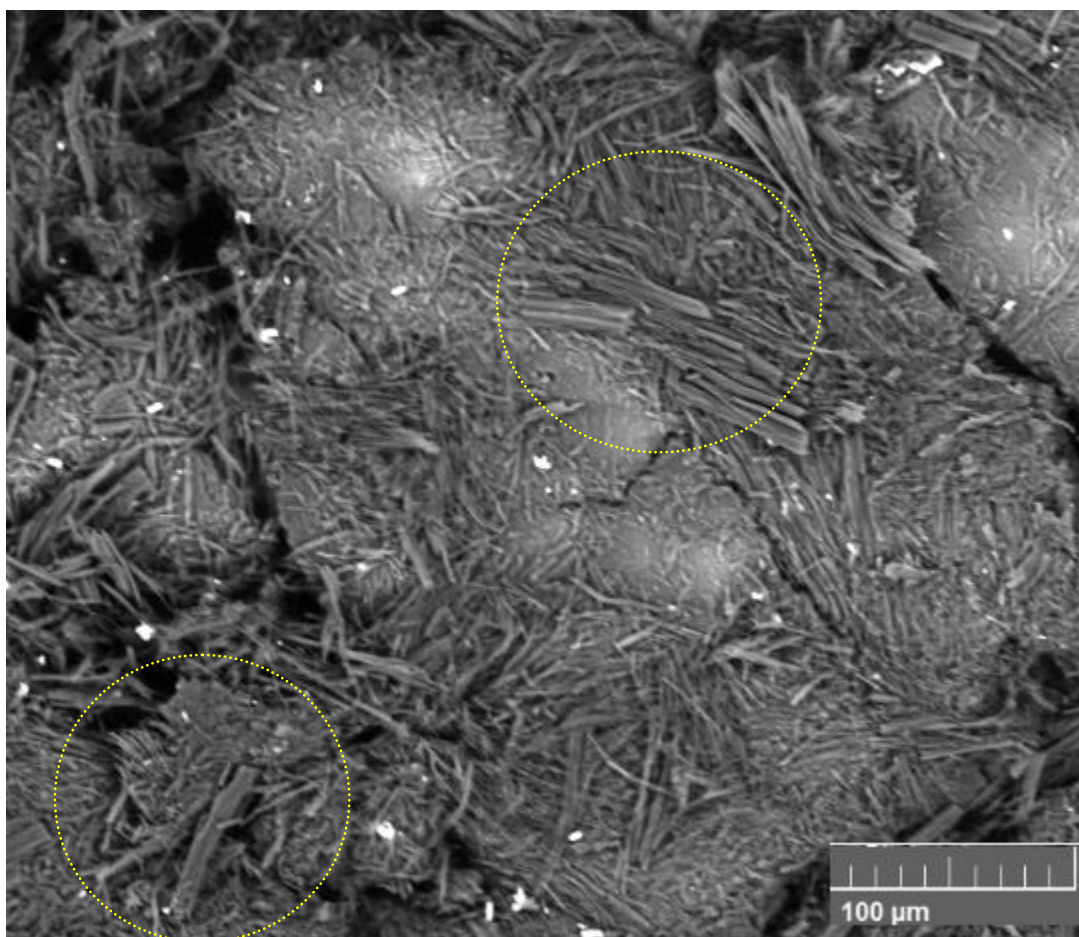


Figura 3.30. Micrografía SEM de C3C18 en isopropanol al 5% en peso y 500 X.

La trascendencia de estos materiales, se suscita porque existen pocos trabajos en los cuales se hayan estudiado los efectos que producen las cadenas alquílicas del oligómero en presencia de solventes polares apróticos y próticos. Cabe resaltar que la existencia de los disolventes próticos favorece al reordenamiento y la interacción entre moléculas de bajo peso molecular, mientras que los apróticos como el propilencarbonato y el acetonitrilo, generan

geles de uniones supramoleculares con fibras más largas pero con menor ordenamiento. También se produjeron otras estructuras tridimensionales diferentes a las esperadas como se observan las micrografías de las figuras 3.31, se formaron algunas láminas de C31C18 en presencia de propilencarbonato. Atribuyendo esto, a la estructura química del solvente y al empaquetamiento que se generó producto de los momentos dipolares, que Baez y col. (2009). Siendo este un disolvente polar, no genera las mismas estructuras comparadas con las de C3C18 en metanol, y esto se atribuye a las diferencias estructurales del disolvente. El tamaño de las laminas es semejante a  $2.63\mu\text{m}$ .

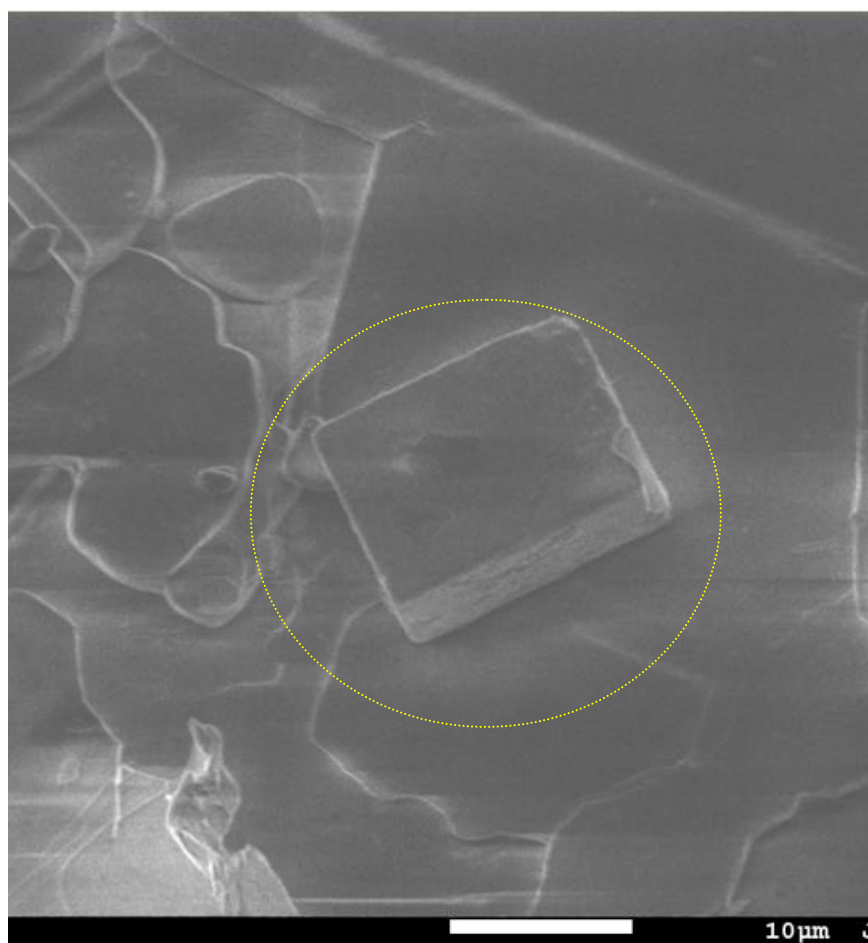


Figura 3.31 Micrografía SEM de C3C18 en propilencarbonato al 10 % en peso y 1800 X.

La figura 3.32 y 3.33 son micrografías de xerogeles de C3C18 y C1C18 en presencia de acetonitrilo y propilencarbonato, respectivamente. Es notoria una tendencia más ordenada en acetonitrilo comparada con propilencarbonato, cuya estructura del acetonitrilo contiene solamente un elemento altamente polar de conformación lineal. Las líneas amarillas de la figura 3.32, encierran la sección de formación de listones. El tamaño de los listones generados en este estudio son de alrededor de los 1.6  $\mu\text{m}$ .

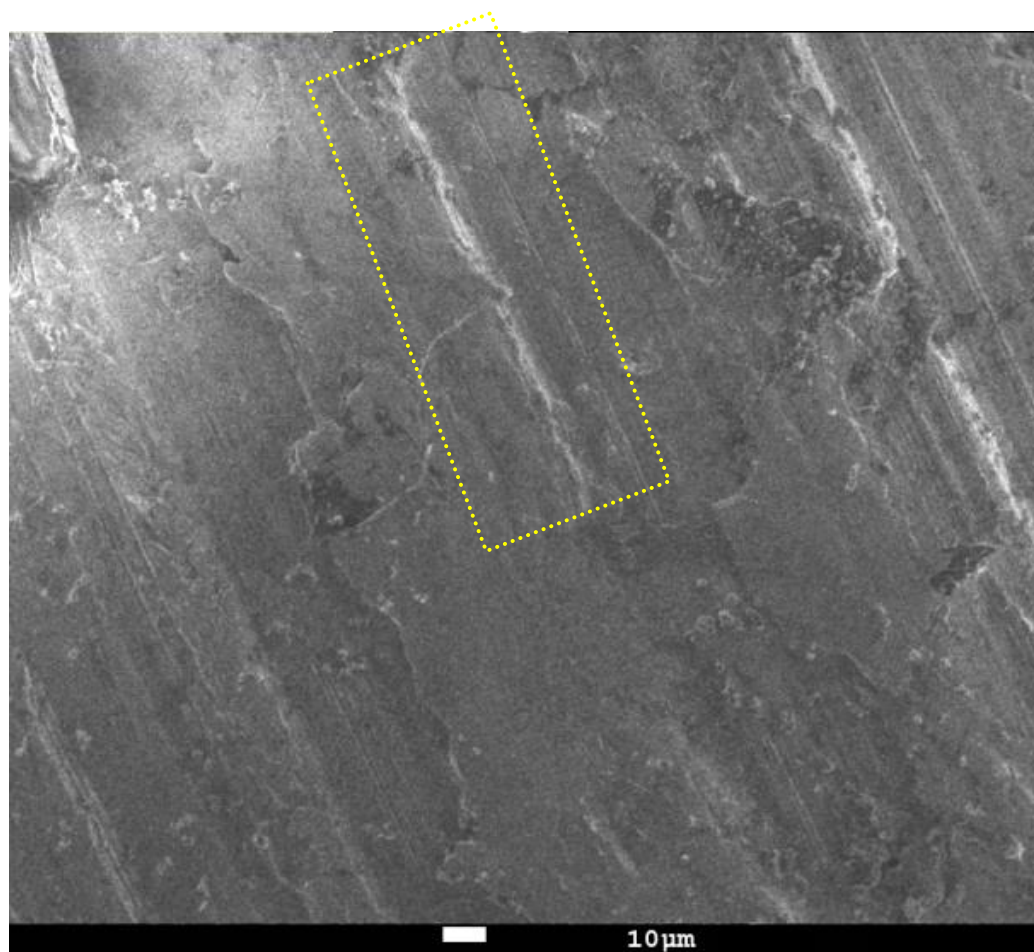


Figura 3.32 Micrografía SEM de C3C18 al 5% en acetonitrilo, 400 X.

Mientras que en la micrografía de la figura 3.33, se observaron listones de C1C18 en propilencarbonato. En las secciones señaladas se observan las morfologías, cuya regularidad se ve afectada por el tipo de disolvente, sin embargo se formaron geles firmes y con altos puntos de fusión. El tamaño de los listones que se observaron son del orden de 3.5  $\mu\text{m}$



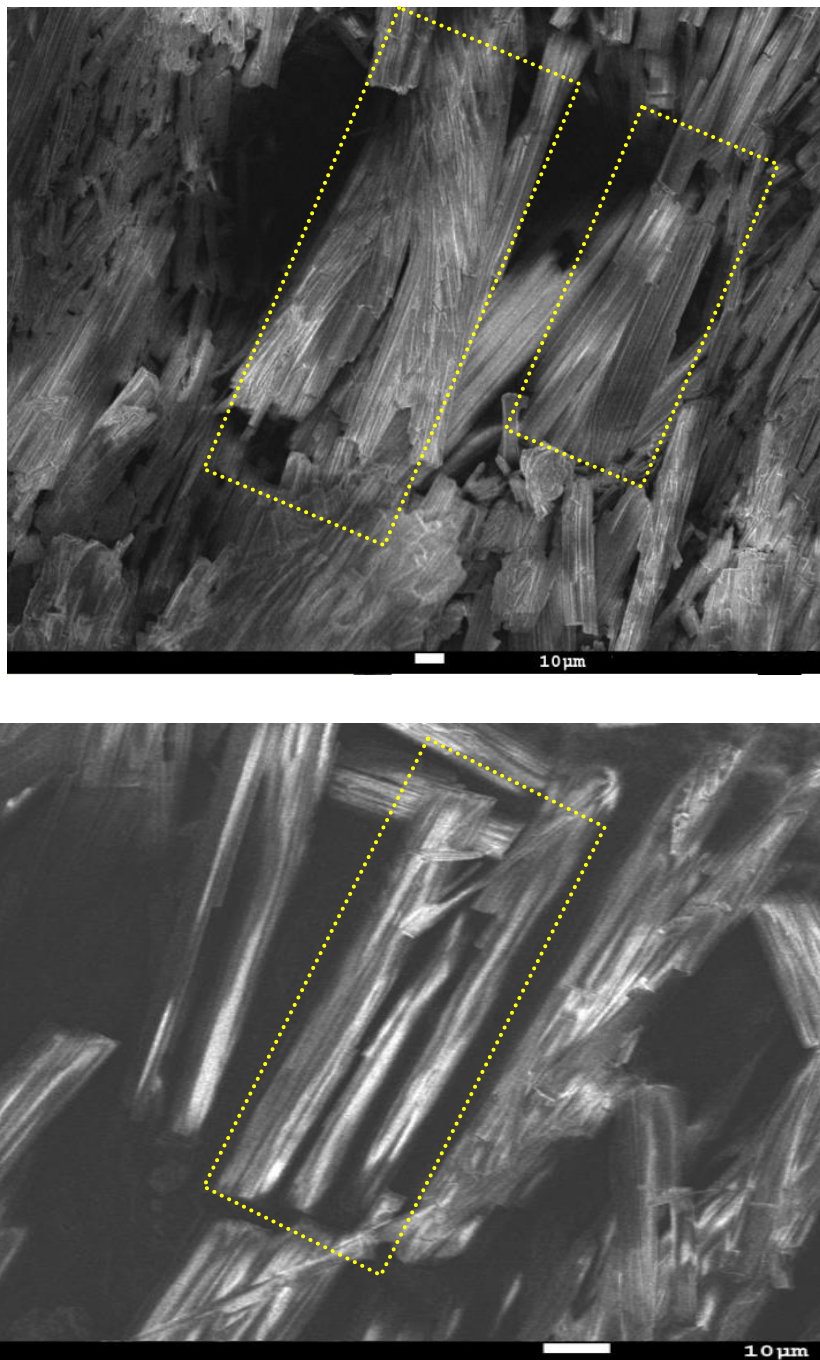


Figura 3.33 Micrografía SEM de C1C18 al 5% en propilencarbonato, a) 650 X.y b) 400 X.

### **3.5 Espectroscopía UV**

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 empilamiento entre ellos, en las figuras 3.34 a 3.37 se observan los desplazamientos batocrómicos que presentan las moléculas C1C12 , C1C14 y C1C18 en los solventes que gelificaron y en los que solubilizaron.

En solventes próticos como el metanol e isopropanol (Clavier y col., 1999), se observa que las bandas de absorción en alcoholes se desplazan a 259 nanómetros y en solventes no polares como el n-hexano y el n-pentano las bandas aparecen a 255 nanómetros. Pratihari y col., 2010, obtuvieron oligotiofenos con cadenas alquílicas de 12 átomos de carbono, en ellas se encontraron que las bandas de UV-visible tenían desplazamientos batocrómicos en presencia de solventes polares como el cloroformo a 400 nm, no siendo así para el n-heptano cuya banda de absorción fue a los 377 nm.

Lo anterior implica que en solventes polares, el efecto de gelificación se mantiene debido a las interacciones de los anillos aromáticos y esto se atribuye a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ ; la apariencia del mismo varía de cristalino a un gel blanco, dependiendo de la concentración y del tipo de disolvente en el que fue evaluado.

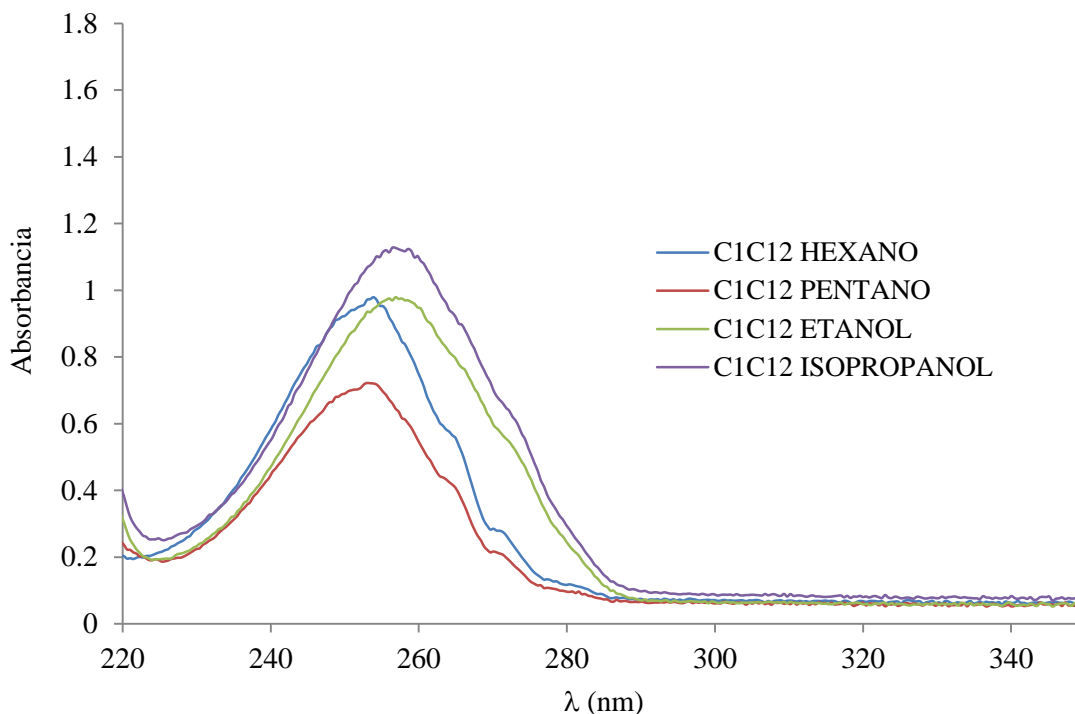


Figura 3.34 Espectro UV-vis de C1C12 en hexano y pentano ( $\lambda = 255$  nm), etanol e isopropanol ( $\lambda = 258.56$ ).

En las figuras 3.35 y 3.36 se observan los desplazamientos batocrómicos producto de la interacción de anillos aromáticos que se encuentran en los oligómeros sintetizados. En el espectro 3.35 las moléculas C1C12, C1C14 y C1C18 se comparan frente a solventes polares y no polares para poder determinar el principio de autoensamblaje que estas moléculas presentan. De acuerdo al estudio realizado por Pratihari y col., 2010 las cadenas alquílicas en los oligotiofenos sintetizados, poseen 12 carbonos gelificando frente a disolventes polares y se atribuye, a la interacción de fuerzas físicas y al carácter de empaquetamiento que presentan las estructuras que poseen anillo y cadenas alquílicas largas.

Las molécula C1C12 en hexano no gelificó, ocurriendo lo mismo para las moléculas C1C14 y C1C18, como se mostró en la tabla 3.3. Sin embargo la existencia de un medio prótico en el cual fue gelificado, generó el proceso de autoensamblaje, observándose a nivel macroscópico un gel débil, que al aumentar la concentración del oligómero en el medio disolvente, el gel se tornaba firme y de apariencia translúcida a opaca.

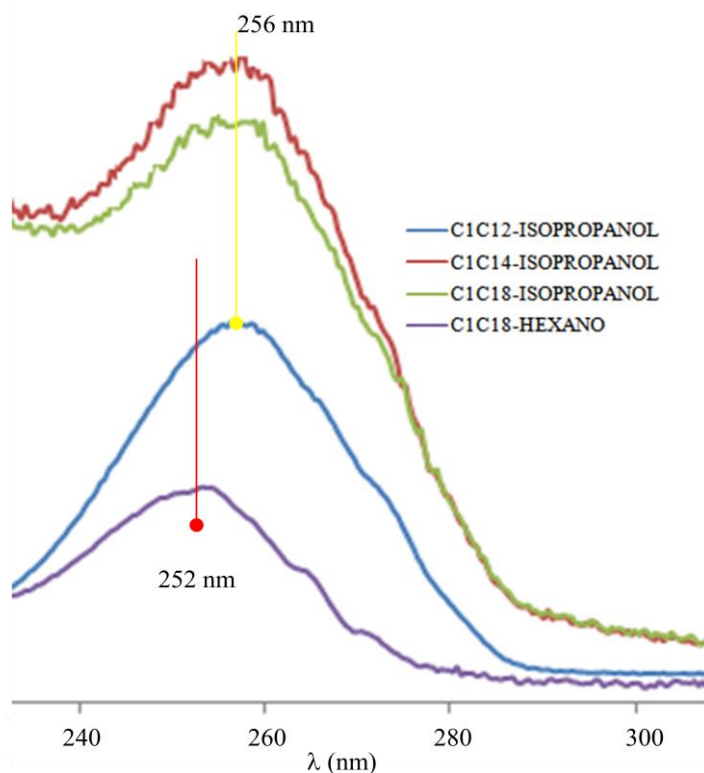


Figura 3.35 Espectro UV-vis de C1C12, C1C14 y C1C18 en isopropanol y hexano.

Nótese también, que C1C12, C1C14 y C1C18 en isopropanol frente a hexano, presentan desplazamientos batocrómicos que van desde los 252 nm (hexano) a los 256 nm en (isopropanol),

En la figura 3.36 se observaron los desplazamientos a 256 nm que se genera por la interacción de los dobles enlaces, esto se corrobora con los estudios de RMN que revelaron en la cuantificación del oligómero, la presencia de los hidrógenos pertenecientes al anillo aromático.

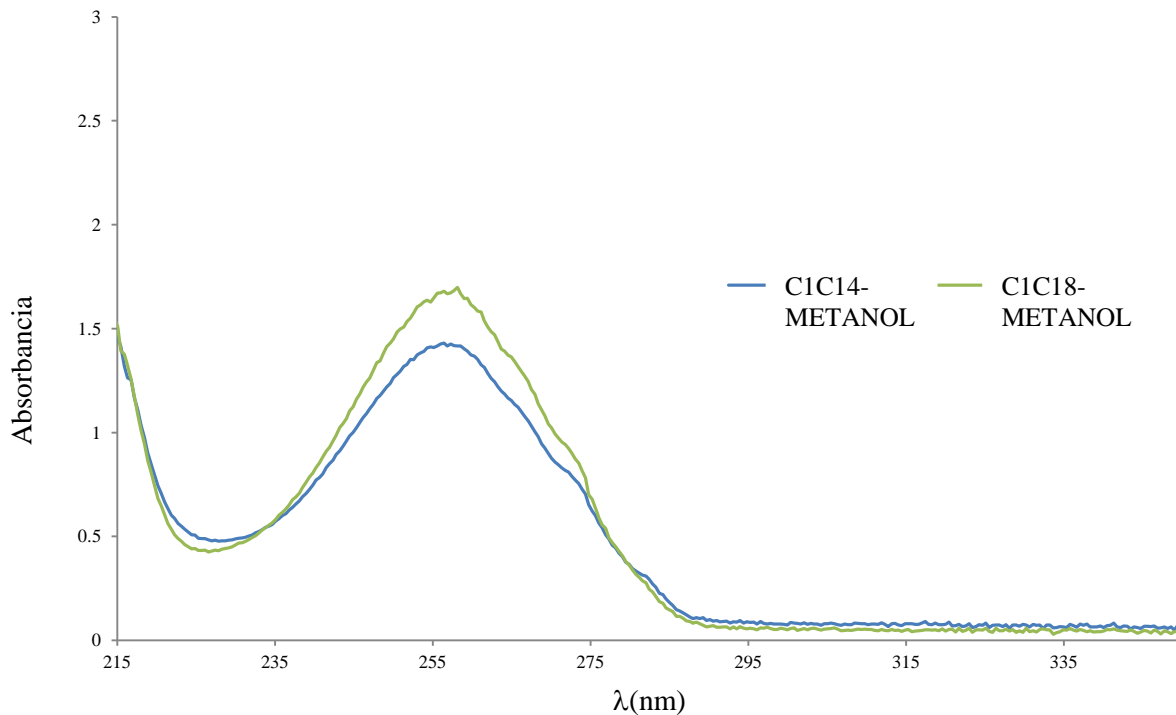


Figura 3.36 Espectro UV-vis de C1C14 y C1C18 en metanol ( $\lambda = 256$ ).

En estas moléculas (C1C12, C1C14 y C1C18) debido a la longitud de la cadena alquílica y a la similitud de esta frente a solventes no polares, los oligómeros no gelificaron. Esto se relaciona con las pruebas de gelificación realizadas para solventes como en el pentano y hexano, otros de carácter no polar, o anillo aromático, como el tolueno que no presentaron efecto gelante a ninguna de las concentraciones evaluadas (1-10%).

Por otro lado, las micrografías de barrido, mostraron que la longitud de la cadena alquílica de solvente influye de manera importante sobre la morfología, ya que estas indican que siendo un solvente polar, benefician y se obtiene geles físicos de temperaturas de transición elevadas, hasta de 68° C como lo fue en las pruebas de fusión en metanol y dietilentriamina.

Nótese que en la figura 3.37, se presentan dos moléculas en un solvente que no propicia la formación del gel, por lo tanto no existe desplazamiento originado como respuesta a la presencia de anillos interactuando en la gelificación. Clavier y col. (1999) establecieron la importancia de los grupos polares atrayentes de hidrógenos para llevar a cabo la formación del gel.

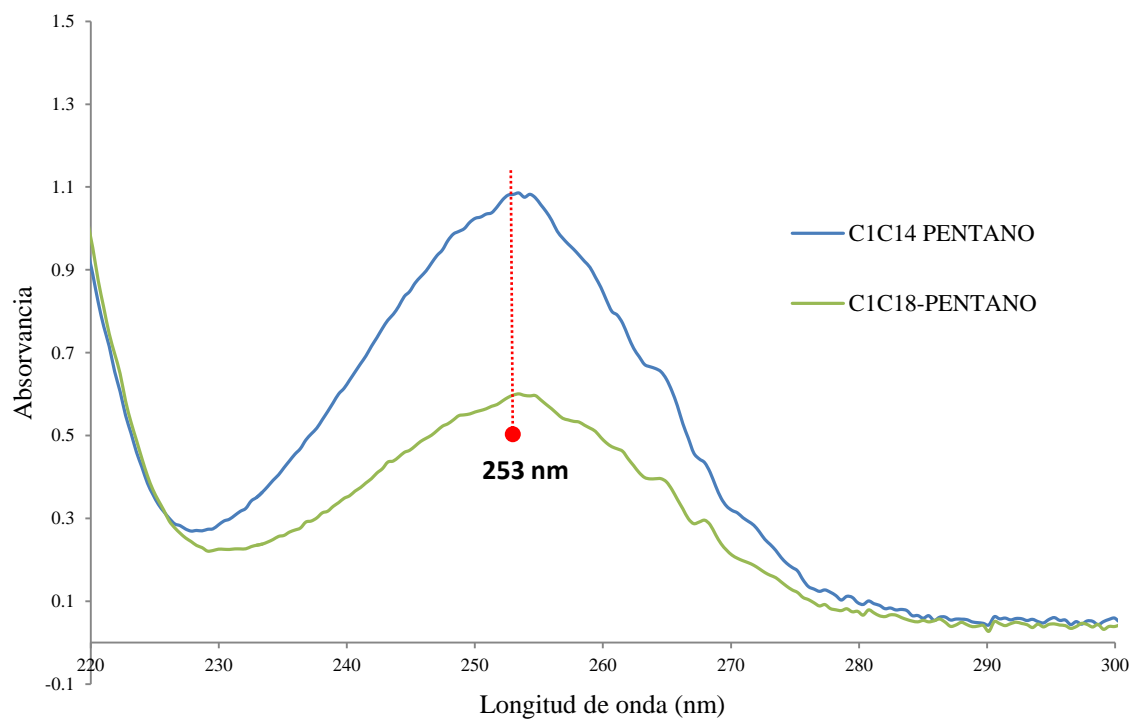


Figura 3.37 Espectro UV-vis de C1C14 y C1C18 en pentano ( $\lambda = 254$ ).

La figura 3.38 muestra un efecto comparativo entre la molécula C1C14 y la C1C18 en presencia de metanol y pentano, observándose en ambos casos, desplazamientos batocrómicos de 4 nm entre ellos.

Como se explicó anteriormente, las espectroscopías UV muestran las interacciones que se presentaron en un compuesto que contienen dobles enlaces, es por ello que se verifica la presencia de estos en ambas gráficas y debido a esto, 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 C1C18 presentaron desplazamientos en metanol, producto de la

interacción entre los aromáticos, atribuyéndose esto a un incremento en el orden conformacional en el estado de ensamblaje de manera preferente en solventes próticos o altamente polares, cuyo respuesta no existe en solventes apolares.

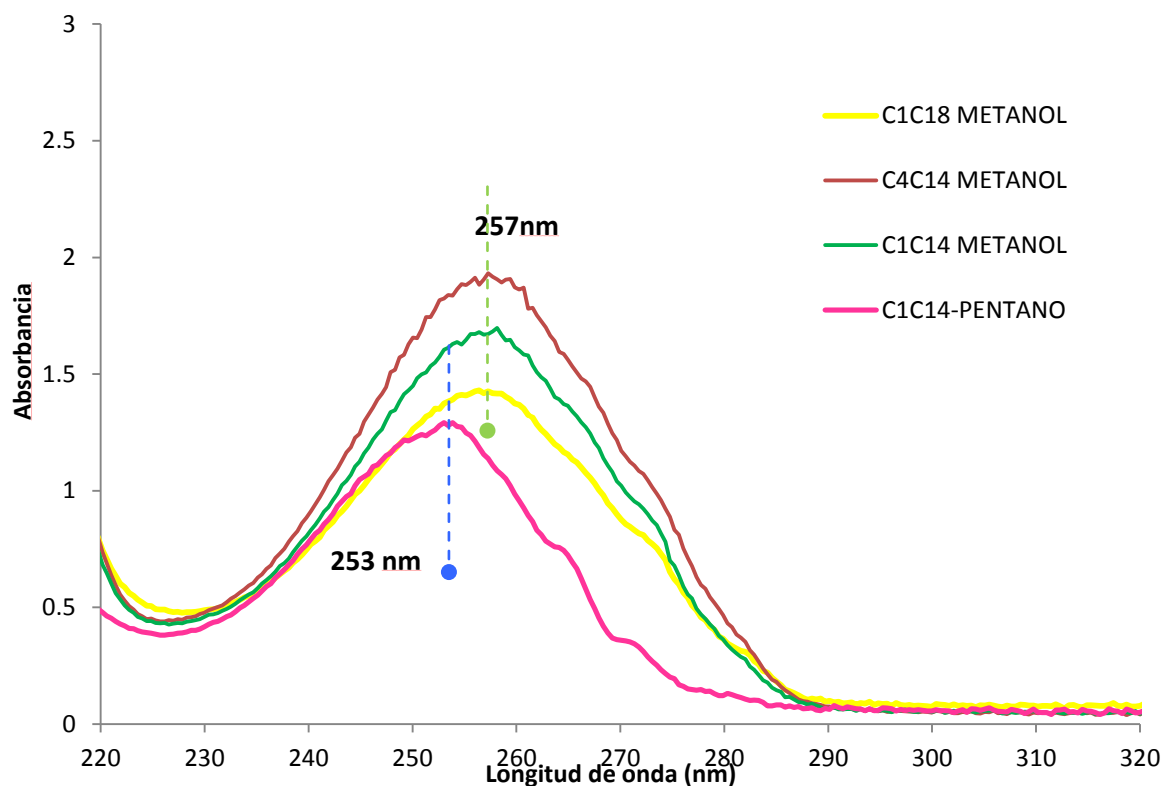


Figura 3.38 Espectro UV-vis comparativa de C1C14, C1C18 y C4C14 en metanol vs pentano.

De manera simplificada, la figura 3.39 muestra un espectro de UV visible para la molécula C1C18, indicando el valor de los desplazamientos de 253 nm a 257 nm. Se corrobora que este oligómero presenta autoensamblaje en disolventes polares, no siendo así en hexano y esto se observó en las pruebas de gelificación citadas aquí, en el apartado 3.3.

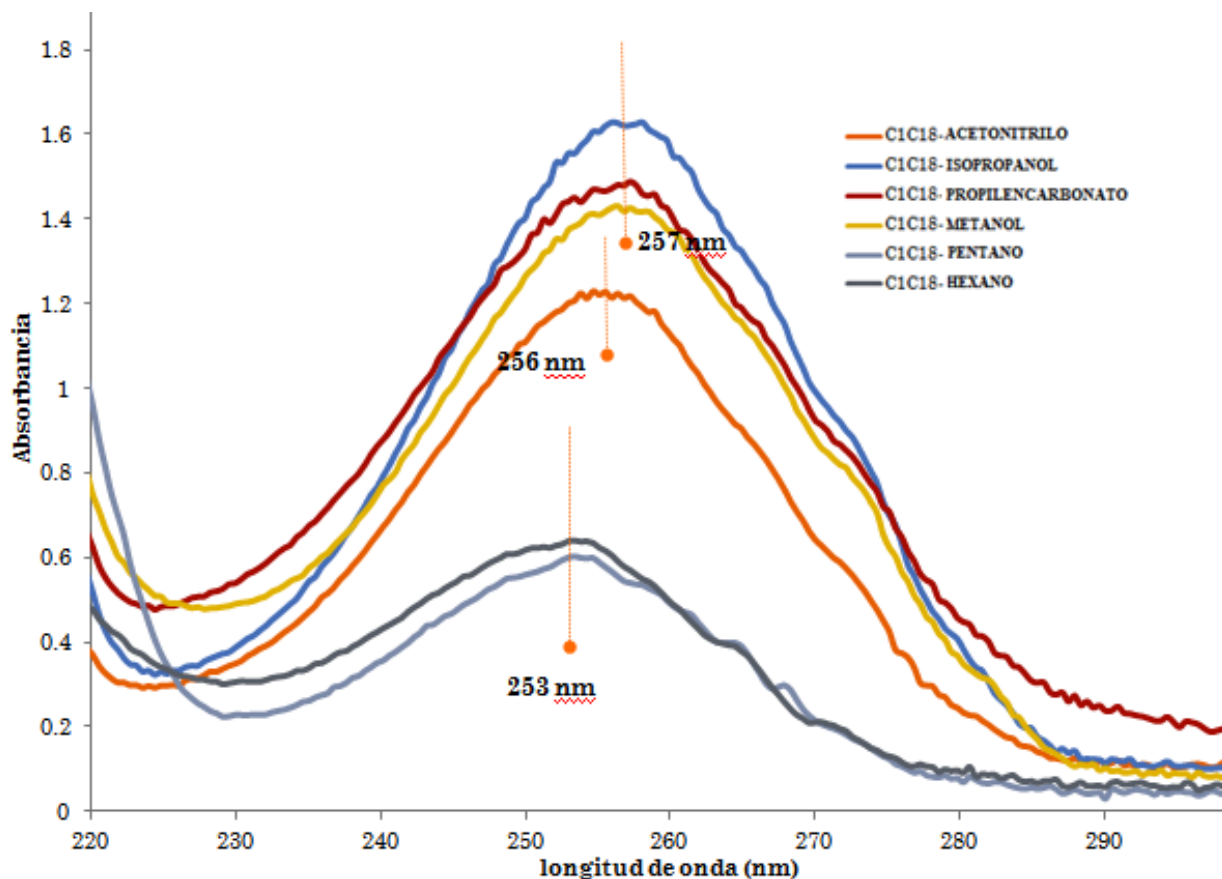


Figura 3.39 Espectro UV-vis comparativo de C1C18 en diferentes disolventes.

El espectro Uv anterior, muestra un efecto comparativo con desplazamientos pronunciados hacia la derecha por parte del isopropanol, propilencarbonato y el metanol (257 nm), mismos que corroboran el elevado punto de fusión por parte del metanol en los diagramas de fase y los calores latentes obtenidos en las correlaciones de Van't Hoff. Sin embargo, el acetone, se desplazó un nanómetro menos que los mejores geladores (256 nm). Por lo tanto, se observó que los movimientos de las bandas de 3 nm para acetone y 4 nm para isopropanol, propilencarbonato y el metanol son atribuidos al efecto que producen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  durante el proceso de autoensamblaje. Si se comparan las figuras 3.37, 3.38 y 3.39, se observó el mismo comportamiento del oligoéter frente a disolventes no polares. Corroborando con esto que el efecto polar de la molécula de disolvente influye grandemente en la del organogel, para efectuarse la gelificación