

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen las actividades realizadas para la obtención de los oligómeros. La síntesis constó de nueve moléculas y tres repeticiones de cada una de ellas. Se sintetizaron a partir de alcóxidos y halogenuros de alquilo. Los cálculos necesarios se llevaron a cabo mediante la relación estequiometría del reactivo limitante y el reactivo excedente. Siendo el halogenuro de alquilo el reactivo limitante en esta reacción.

En puntos posteriores se revisarán los resultados obtenidos de FTIR y RMN para el oligómero, mientras que las pruebas de gelificación, diagramas de fase, el cálculo de calores latentes, UV y SEM, se enfocan al estudio del autoensamblaje de las moléculas.

2.1 Reactivos utilizados

En la tabla 2.1 se enlistan los reactivos utilizados en la síntesis de oligómeros y se muestran algunas de las propiedades de los mismos tales como su fórmula condensada y el peso molecular.

Tabla 2.1 Reactivos usados en la síntesis de los oligoéteres.

<i>REACTIVO (M/m)</i>	<i>MARCA</i>	<i>FÓRMULA CONDENSADA/PUREZA</i>	<i>PESO MOLECULAR</i>
Metil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	C ₈ H ₈ O ₃ , >99%	152.15 g/mol.
Propil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ , > 99%	180.2 g/mol.
Butil-4-hidroxibenzoato	Sigma-Aldrich	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ , > 99%	194.23g/mol.
1-Bromododecano	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₂₅ Br, >99.5%	249.23 g/mol.
1-Bromotetradecano	Sigma-Aldrich	C ₁₄ H ₂₉ Br, >99.5%	277.28 g/mol.
1-Bromooctadecano	Sigma-Aldrich	C ₁₈ H ₃₇ Br, >99.5%	333.39 g/mol.
Dimetilformamida (DMF)	J.T. Backer	HCON(CH ₃) ₂ , 99.9%	73.10 g/mol.
Carbonato de Potasio	Riedel-de-Häen	(K ₂ CO ₃), > 99.9 %	138.21 g/mol.
Nitrógeno	Praxair	N ₂ , > 99.998%	14 g/mol

2.2 Metodología

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 (Aldrich), fórmula $C_8H_8O_3$, peso molecular de 152.15 g/mol 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. Finalmente, se dejó en un desecador para pérdida de humedad aproximadamente tres días. El mecanismo de reacción se observa en la figura 2.1:

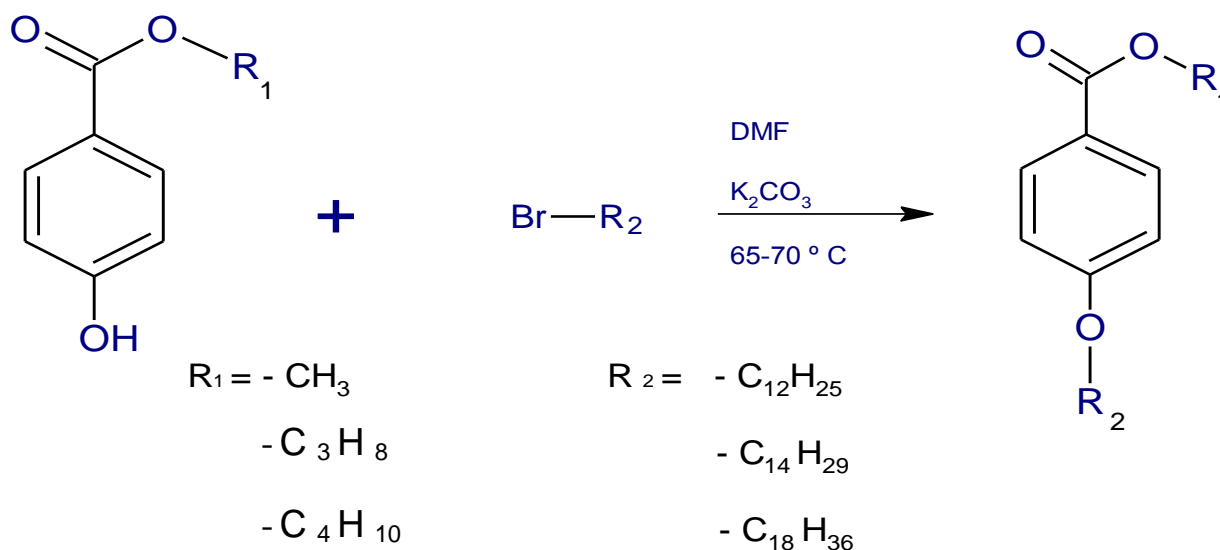


Figura 2.1. Esquema de la reacción general que ocurre entre el alcóxido y un halogenuro de alquilo.

Para el fácil manejo de los nombres de cada molécula, se enlistaron claves y nombres que corresponden a cada oligómero sintetizado en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Claves y nomenclaturas usados para los oligoéteres

MOLÉCULA	CLAVE
C1C12	Metil-4-hidroxibenzoato de dodecilo
C1C14	Metil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo
C1C18	Metil-4-hidroxibenzoato de octadecilo
C3C12	Propil-4-hidroxibenzoato de dodecilo
C3C14	Propil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo
C3C18	Propil-4-hidroxibenzoato de octadecilo
C4C12	Butil-4-hidroxibenzoato de dodecilo
C4C14	Butil-4-hidroxibenzoato de tetradecilo
C4C18	Butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo

2.3 Técnicas de caracterización

Los organogeles se caracterizan como todas las moléculas orgánicas, por métodos espectroscópicos, pero los geles moleculares requieren de otras metodologías tales como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (RMN H y ^{13}C), Microscopía electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía UV-vis (UV-vis), entre otras. En este trabajo y en las siguientes líneas se describen cada una de las técnicas utilizadas de manera detallada.

Los datos que se generan a partir de los diagramas de fase y pruebas de gelificación en solventes polares y no polares, son utilizados para medir a través de calores latentes (ΔH) de los geles obtenidos en los solventes probados.

2.3.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo dan una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. Las pruebas de FTIR permiten la localización e identificación, virtualmente, de todos los grupos funcionales, pues muestran absorciones específicas y características en la región del infrarrojo.

El efecto de la cadena hidrocarbonada del grupo éster en el organogel será examinado utilizando espectroscopía FTIR. Las moléculas analizadas presentaron grupos funcionales tales como los dobles enlaces del anillo aromático, -COOR, -CH₃, -CH₂. 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 y una resolución de 4 cm⁻¹ y 16 escaneos.

2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹H y ¹³C.

Esta técnica se basa en la medida de la absorción electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. A diferencia de las técnicas de UV-vis e infrarroja, en dicho proceso de absorción se involucran los átomos de carbono e hidrogeno y no los electrones externos.

El núcleo de hidrógeno, que es representativo de los otros núcleos con propiedades magnéticas, presenta una distribución uniforme de carga. Como resultado del giro alrededor de un eje, el núcleo de hidrógeno genera un pequeño momento magnético nuclear a lo largo del eje del spín, y se comporta como una pequeña barra magnética. La rotación y el momento magnético del núcleo de hidrógeno se pueden presentar como vector. El desplazamiento químico desde el punto de vista cualitativo permite predecir fácilmente las posiciones en compuestos simples.

Los espectros obtenidos de los oligoéteres corresponden a los RMN de ¹H y ¹³C, que se encuentran presentes en la estructura de las moléculas de los derivados; dichas pruebas se prepararon a 25° C y 1 atmósfera de presión en triclorometano (CDCl₃) y

dimetilsulfóxido (DMSO), ambos deuterados obtenidos de un espectrómetro Bruker AVANCE III a 300 MHz.

2.3.3 Pruebas de solubilidad

El comportamiento de gelificación de los oligoéteres, se examinó en un número de disolventes que van desde apolar a polar. Los disolventes utilizados se enlistan en la sección de resultados y las concentraciones de gelificación críticas (CGC) podrán observarse en los diagramas de fase para los diferentes organogeladores. En la mayoría de los disolventes examinados, los compuestos son insolubles a temperatura ambiente, sin embargo tras el calentamiento, estos se disuelven y al enfriarse a temperatura ambiente, se forma un gel.

Las pruebas de gelificación se realizaron en 17 solventes, al 5% en peso. Primeramente, se calentó el oligómero en la concentración señalada hasta formar una solución homogénea, quedando una solución transparente dentro del vial y se dejó enfriar por unos segundos (en algunas muestras por minutos) a temperatura ambiente, observándose diferentes comportamientos: gel, precipitados y soluciones homogéneas.. Al obtenerse el estado gel, se utilizó el método de vial invertido y se verificó la formación del mismo.

2.3.4 Diagramas de Fase

La termoestabilidad de los geles, se evaluaron mediante la técnica de la esfera. En las mediciones, la esfera se deja caer dentro del vial y se coloca en la parte superior del gel; los geles se calientan lentamente y a una cierta temperatura, estos ya no son capaces de soportar el peso de la misma y esta cae a la parte inferior del vial.

La temperatura a la que la esfera llega a la parte inferior del vial, se considera la temperatura de transición de fase sol-gel (T_f). Si la T_f de la molécula se mide durante un intervalo de concentración, se puede construir su diagrama de fase.

2.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas del SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 100.000 X) y mayor profundidad de campo.

Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utiliza principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica.

En el presente trabajo, la microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre las estructuras cristalinas, la morfología (fibras, listones, nanotubos) y aglomerados, además de las separaciones de fase de los xerogeles.

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.

2.3.6 Espectroscopía Ultravioleta visible (UV-vis)

La Espectroscopía UV es un método instrumental que mide las transiciones electrónicas en las moléculas; por lo regular la espectroscopía UV comprende la absorción de la energía que no es visible a simple vista. La espectroscopia ultravioleta comprende los cambios electrónicos entre los niveles de energía pero esta vez tales cambios se realizan por

la aplicación de luz UV y generalmente involucran pares de electrones no compartidos o electrones en los enlaces π . La cantidad de energía requerida para la excitación electrónica, varía de acuerdo con la naturaleza del enlace químico y la estructura molecular. Los disolventes típicos para el UV son el metanol, etanol, hexano y el agua, que son transparentes a la radiación UV.

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.