

I. MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

En los últimos años se ha introducido un nuevo término llamado *Química Suave*, el cual permite nuevas estrategias de procesamiento químico de nuevos materiales, con esto, se tiene el nacimiento de una ingeniería de nanomateriales. Algunas de los principales logros de la investigación que se tienen son el diseño y las propiedades de: sol-gel híbridos derivados, nanoestructuras, materiales híbridos en bloques, materiales porosos nanoestructurados procedentes de películas delgadas ultrafinas, polvos en aerosol y materiales mesoporosos procesados. La importancia de estos avances también radica en el estudio de la interfase entre los materiales híbridos y los procesos de autoensamblaje (Sanchez y col., 2009).

Hinze y col., (1996), estudiaron organogeles con especies surfactantes aniónicas y catiónicas, específicamente de bis (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio. Ellos revelaron que en términos de aplicaciones, el uso de organogeles puede ser una buena opción para atrapar físicamente e inmovilizar enzimas. También diseñaron las posibilidades de estos organogeles como membranas selectivas de una gran variedad de procesos de separar y de purificación. Esto se debe a la habilidad de inmovilizar diferentes especies.

Durante el proceso de elaboración de organogeladores se tienen tres situaciones posibles, Sangeetha y Maitra, (2005), presentaron esquemáticamente: la Cristalización, Precipitado y el proceso de agregación, véase figura 1.1.

1. Cristalización: Un alto ordenamiento da lugar al aumento de cristales.
2. Precipitado amorfo: Una agregación aleatoria resulta un precipitado.
3. Proceso de agregación intermedio entre los dos anteriores.

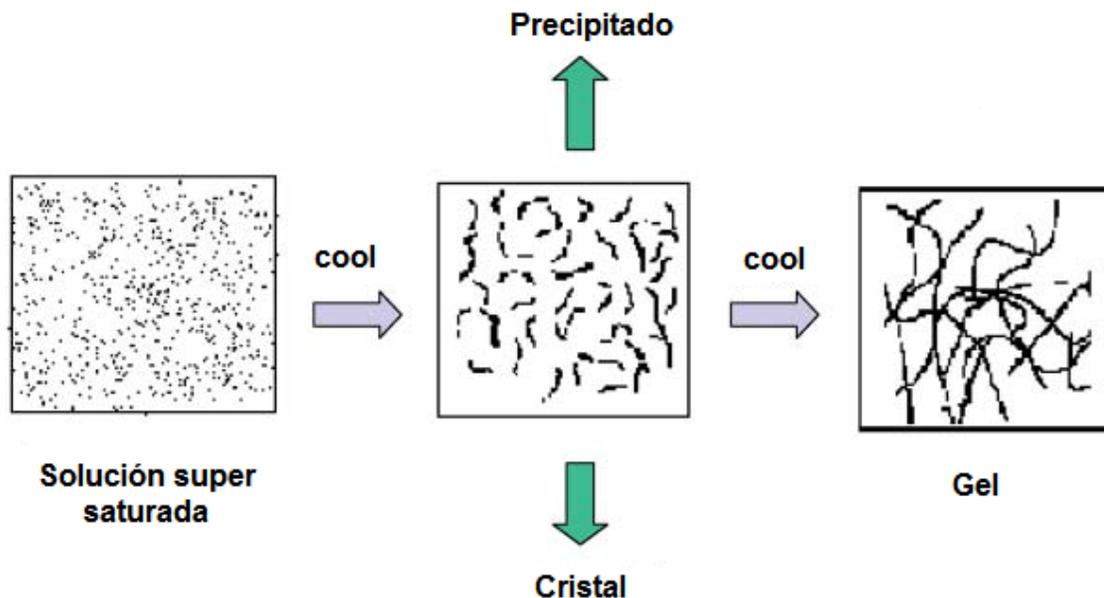


Figura1.1 Representación esquemática de los modos de agregación.

Los materiales mesoporosos con tamaño de poro bien definido son de gran importancia en la vida diaria; así como, en aplicaciones industriales tales como catálisis, adsorción o filtración de membranas. Estos materiales han sido desarrollados ampliamente para materiales inorgánicos haciendo uso de patrones orgánicos (Moreau y col., 2001). Los materiales mesoporosos orgánicos han sido desarrollados en menor escala a partir de surfactantes anfífilicos o copolímeros en bloque resultando principalmente en poros en forma cilíndrica o esférica.

Placin, (2001) y Feringa, (2002), establecieron que los organogeladores han recibido mucha atención no solamente a causa de sus propiedades de organogelación sino también por la formación de superestructuras en solventes orgánicos y organogeles. Una de las aplicaciones de los organogeles es su uso como patrones orgánicos para la fabricación de materiales poliméricos mesoporosos y materiales inorgánicos a nanoescala. Varios organogeladores han sido utilizados como patrones orgánicos. La polimerización sol-gel de varios alcóxidos metálicos (Si, Ti, Ta, V, Ge, etc.) en disolventes conteniendo

organogeladores autoensamblados resulta en fibras porosas de óxidos metálicos una vez calcinado. Otras aplicaciones es su uso en sensores y reconocimiento molecular.

Terech y Weiss, (1997) establecieron que los organogeladores han sido aplicados en áreas tales como cosméticos, cuidado dental, textil, alimentos y lubricantes. Los organogeladores son más económicos, simples y efectivos de sintetizar, además, estos materiales son ambientalmente amigables presentando características tales como biodegradación y no toxicidad.

Se han estudiado diferentes tipos de organogeles a partir de centros quirales, sin embargo en el presente trabajo se sintetizaron materiales que no contienen este tipo de moléculas. Con ello se pretende reducir el efecto de colapso en la matriz de los materiales y tener una estructura autoensamblada, pudiendo esta ser utilizada como plantilla para la formación de fibras de sílice.

Cuando un patrón es usado para formar mesoporos en una red polimérica, la principal dificultad a resolver consiste en la remoción de la resina patrón. Los sistemas autoensamblados espontáneamente pueden formar objetos fibrilares en varios solventes y en algunos monómeros. Los agregados que dan origen al patrón pueden ser disociados en otros solventes y por lo tanto ser extraídos de la matriz del polímero.

Reyes, (2008), estableció que los geles moleculares se definen como aquellos geles formados por moléculas orgánicas de bajo peso molecular que se autoensamblan en un disolvente orgánico (organogeles) o en agua (hidrogeles) para dar un polímero supramolecular y en consecuencia dar una respuesta a un estímulo químico o físico. Las moléculas sencillas se autorganizan en polímeros supramoleculares de naturaleza fibrilar, cuya estructura se mantiene debido a las interacciones no covalentes. Los organogelantes autoensamblados tienen dimensiones del orden de los nanómetros y es por eso que los geles moleculares también se les conoce como nanogeles.

Sangeetha y Maitra, (2005), estudiaron las funciones y usos de geles supramoleculares, estableciendo que los geles han sido elaborados sensibles a factores externos como estímulos de luz y de entidades químicas por incorporación espectroscópicamente activa o una unidad receptora como parte de la molécula geladora. La diversidad de las arquitecturas de los geles ha permitido que sean utilizadas como plantillas para preparar superestructuras inorgánicas para posibles aplicaciones en catálisis y separación.

Ihara y col., (2002), establecieron que un lípido de doble cadena alquílica derivado de la L-glutamida (figura 1.2) gelificó en benceno, ciclohexano y mezclas de ciclohexano-etanol. Las pruebas de TEM mostraron que la gelificación se lleva a cabo a través de la formación de una red fibrilar. Además fue confirmado que la quiralidad y la morfología de los agregados son perturbados por los cloruros metálicos. En el caso del CuCl_2 la quiralidad se incrementa pero en el caso del CoCl_2 y ZnCl_2 ocurre lo contrario.

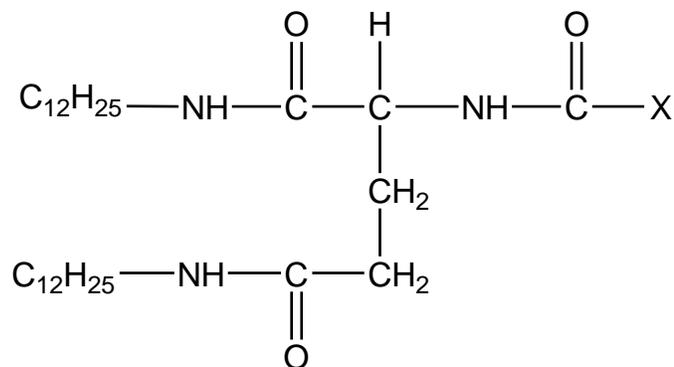


Figura 1.2 Estructura de una gluconamida funcionalizada donde R: C_8H_{17} .

Simon y col., (2006) encontraron series de hélices autoensambladas que fueron utilizadas como patrones para formar poros helicoidales en matrices orgánicas a partir de un gel termorreversible derivado de una bisamida (figura 1.3) en etilenglicol diacrilato (EGDA) a concentraciones de 5% en peso. Las plantillas fueron obtenidas con alta resolución mediante fotoiniciación para evitar un tratamiento térmico que tenga por consecuencia la disociación de los nanotubos.

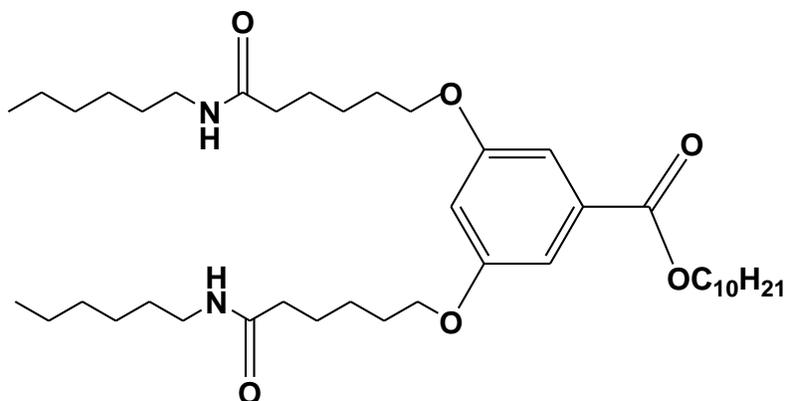


Figura 1.3 Estructura química de 3,5-bis(hexilcarbamoilpentoxi) benzoato de decilo.

Para determinar las propiedades de autoensamblaje en listones sintetizados a partir de ester-diamidas, Simon y col. (2013), modificaron las cadenas alquílicas de estos materiales variando la longitud desde 5 a 16 carbonos. Ellos encontraron que estos oligómeros gelificaban a bajas concentraciones en alcanos, formando tubos y listones, atribuyendo esto a los puentes de hidrógeno que se forman por los grupos amida, también determinaron el tamaño de los listones, así como también el diámetro del mismo

Feringa y Esch, (2000) analizaron a los organogeles que tienen en común con otros sistemas gel que el agente gelificante 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, empilamiento π - π y efectos solvofóbicos. El proceso de autoensamblamiento 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. A pesar de que la formación de organogeles a partir de moléculas de bajo peso molecular es un ejemplo de un proceso de autoensamblaje 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. El descubrimiento y desarrollo de organogeladores de bajo peso molecular, son importantes, debido a las numerosas aplicaciones de los geles como agentes direccionales de estructuras, estabilizantes de materiales orgánicos fotocromáticos, formación y estabilización de nanopartículas, materiales recolectores de luz, sistemas de liberación de fármacos, compositos de piezas dentales y en la preparación de tintes sensibles de celdas solares (Palui y col., 2008).

También prepararon péptidos auto ensamblados basados en moléculas dendríticas el ácido L-aspártico como la unidad de ramificación y el ácido succínico / ácido tereftálico. Estos péptidos dendríticos forman geles en diferentes disolventes orgánicos como el n-hexanol, benceno, tolueno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, o-xileno, tetralina, y nitrobenzeno. Ellos encontraron que un solo componente de la unidad dendrítica geladora se auto-organiza para formar ensamblajes supramoleculares en disolventes orgánicos apróticos. Para ambos dendrímeros después de la transición, muchos enlaces hidrógeno se conservan en el sol, lo que sugiere que estos enlaces son intramoleculares y una segunda transición a altas temperaturas la asociaron a la ruptura de una parte de los enlaces hidrógeno entre amidas.

Rambaud y col., (2009), sintetizaron fibras híbridas mesoporosas multifuncionales de organosilica con formas helicoidales. Estas fibras híbridas se prepararon sin elementos quirales y funcionalizadas con una gran variedad de funciones orgánicas como los alquiltioles o fenilsulfonatos, alquilfosfonatos entre otros. Trabajaron con estas fibras funcionales mostrando que pueden ser empleadas en los filtros para eliminar las moléculas indeseables. Por otra parte, las fibras de híbridos funcionalizados con unidades dansilo (los compuestos que contienen un grupo 1-dimetilaminonaftaleno-5-sulfonilo) mostraron fluorescencia solvocrómica fuerte. El resultado de las muestras anisotrópicas funcionalizadas con una variedad de organosilanos mostraron transferencia buena y versátil en diferentes disolventes, lo que los hace procesables y, por tanto, útil para diversas aplicaciones.

Llugar 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. Además, las interacciones moleculares o supramoleculares entre los organogeladores y el crecimiento de la red organosiloxano, tiene un efecto importante en las morfologías, resultando fibras altamente entrelazadas o alineadas. Estos resultados confirmaron que el carácter flexible o universal se enfoca al diseño de organosílicas fibrosas para aplicaciones de tipo catalizador, membrana, sensores, fotónica, etc. Los organogeles obtenidos se presentan en las micrografías de la figura 1.4.

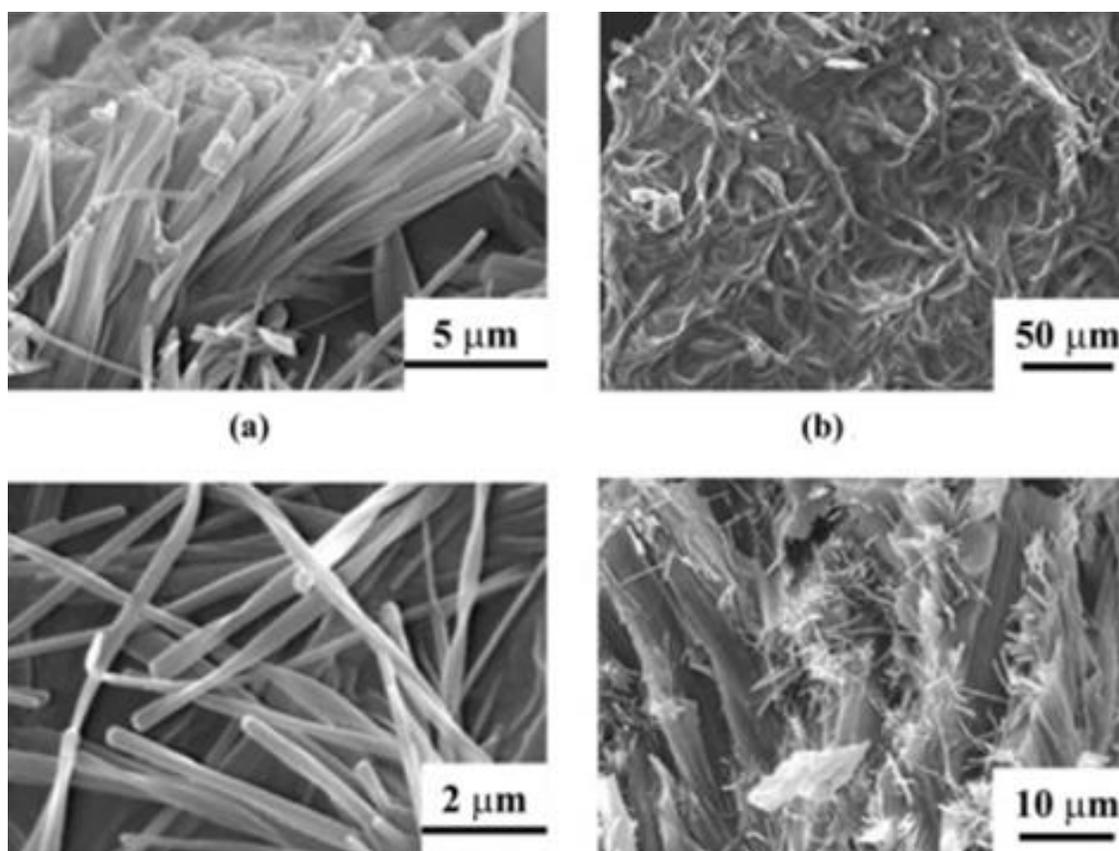


Figura 1.4 Xerogeles híbridos de organosílica preparadas a través de procesos hidrolíticos, antes de la remoción de los organogeles, (Llugar 2003).

Sánchez y col., (2009), sintetizaron materiales híbridos orgánicos - inorgánicos por el método de sol-gel o de “química suave”. Se prepararon fibras de sílice órgano funcionalizadas en forma de haces fibrosos dirigiendo la co-condensación de alcóxidos y

organotrialcóxidos de Si mediante el empleo de organogeladores como agentes de texturización. La funcionalidad y/o accesibilidad de los grupos mercapto (-SH) se ha demostrado anclando nano-partículas de oro en la superficie de las fibras por reducción de una disolución acuosa de oro con nitrato sódico. Estos materiales fibrosos tienen diversas aplicaciones en el campo de las nanotecnologías como lo son dispositivos de optoelectrónica con propiedades de óptica no lineal sensores, circuitos nano-electrónicos, entre otras. Algunas micrografías de dichos materiales se muestran en la figuras 1.5 a y 1.5 b.

Estos organogeladores tienen una capacidad de coensamblaje que ha sido utilizada con éxito para la preparación de fibras de organo sílica funcionalizadas con grupos orgánicos de naturaleza diversa como fenil, aminopropil, mercaptopropil, metacriloxipropil etilendiamino y dinitrofenil.

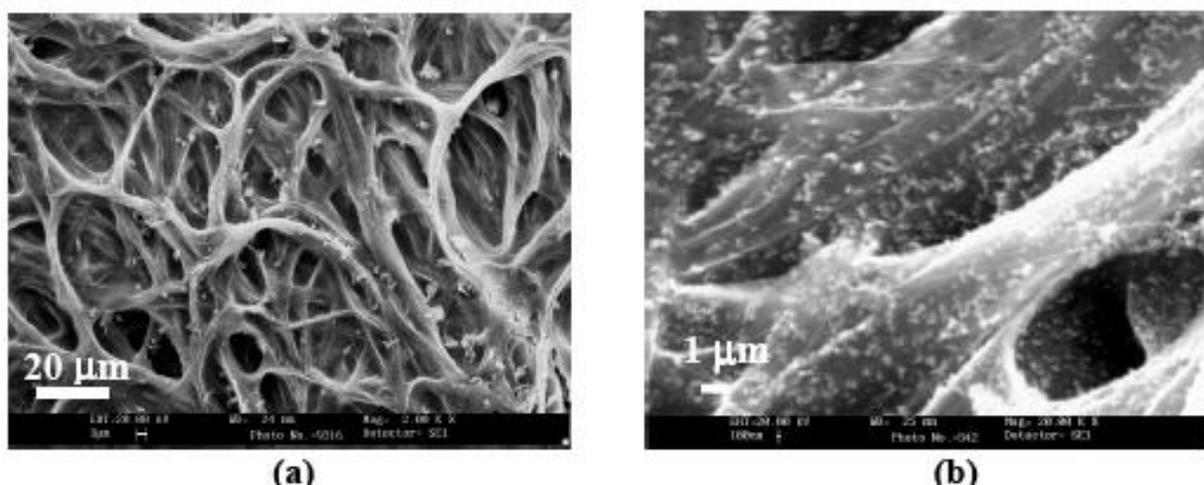


Figura 1.5 Fibras de mercaptopropil-silica texturizadas con organogeladores de tipo fenacínico, a) 20 μm y b) 1 μm.

Terech y col., (2006), trabajaron con geladores orgánicos de baja masa molecular las cuales en sus estructuras químicas tienen en común un ortodialcoxisilano que fueron preparadas para comparar la forma fibrilar de las redes. Todas las muestras sintetizadas presentaron una tendencia pronunciada al agrupamiento por fusión de las fibras aisladas en paquetes largos de un diámetro promedio mayor a 500 Å. Diseñaron organogeladores de

DDOA (2,3-dideciloxiantraceno), Cl₂DDOA (6,7-dicloro-2,3-dideciloxiantraceno) y 2,3-dodeciloxi-9,10-antraquinona a través de modificaciones estructurales de la parte aromática y de la longitud de cadena pero no de la naturaleza ni el número (dos grupos alcoxi), ni el de posición mutua (orto sustituidos a lo largo del eje molecular) de los sustituyentes. La característica común de esta clase de organogeladores es la alta proporción de fuertes empaquetamientos entre las redes que fueron corroboradas mediante Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM, ver figura 1.6).

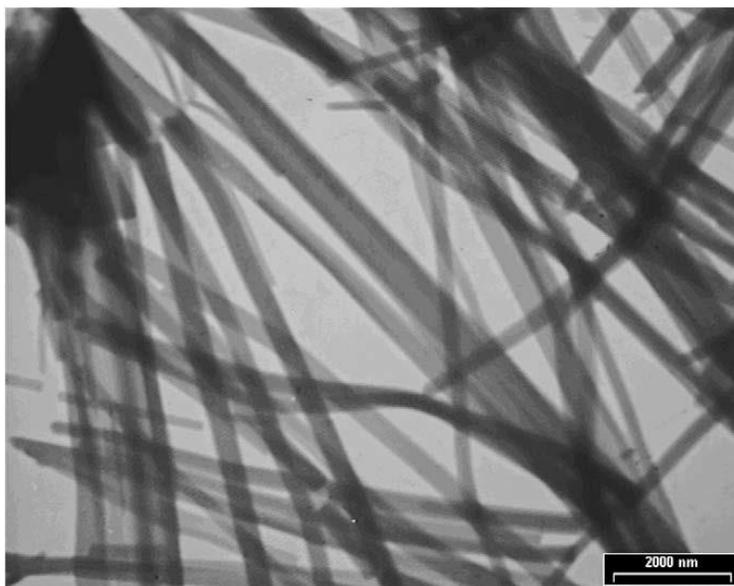


Figura 1.6 Micrografía de transmisión electrónica muestra la naturaleza filamentaria del gel 2,3-hexadeciloxinaftaleno preparado en etanol.

Luo y col., (2008), sintetizaron organogeles supramoleculares formados por monocadenas derivadas de ácido succínico, ellos obtuvieron materiales de cadena monoalquílica derivadas de ácido succínico autoensambladas en agregados de dos capas, ordenadas por la formación de ácido carboxílico enlazados por hidrógenos, en disolventes orgánicos y finalmente gelatinizar en ellos. Los resultados obtenidos revelaron que los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las moléculas vecinas, son el factor crítico en el proceso de organogelación.

La figura 1.7 describe los compuestos simples de la cadena monoalquílica derivadas del ácido succínico que no contienen centros quirales y que son capaces de

autoensamblarse para formar agregados tipo bicapas en líquidos orgánicos y finalmente gelatinizarlos. Estos materiales fueron sintetizados por Luo y col., en 2008.

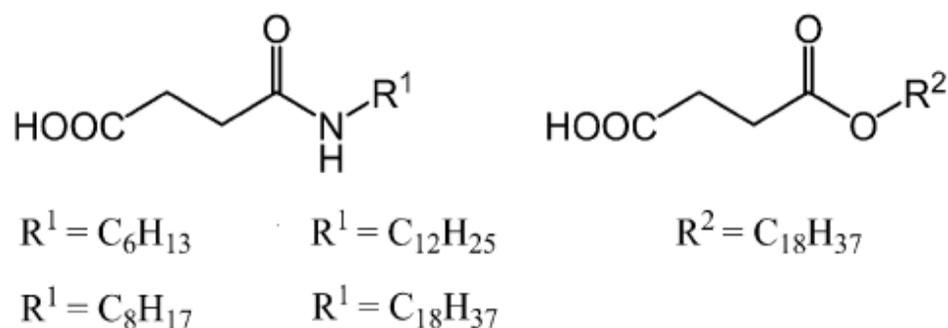


Figura 1.7 Estructuras químicas de los derivados de ácido succínico.

En muchos casos, los centros quirales son el requisito durante el proceso de gelación mientras que los compuestos ramificados sin centros quirales, usualmente no muestran habilidad para la gelación. Se reportaron compuestos de cadena simple monoalquílica derivadas de ácido succínico, sin centros quirales, los cuales son capaces de autoensamblarse para llegar a formar agregados de bicapa en diversos líquidos orgánicos.

Las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido (figura 1.8), mostraron que las moléculas organogeladoras crean complejas redes tridimensionales por el enmarañamiento de numerosas y pequeñas fibras atrapadas en un líquido orgánico abundante en los espacios intermedios por tensión superficial y fuerzas capilares, resultando en la formación de organogeles.

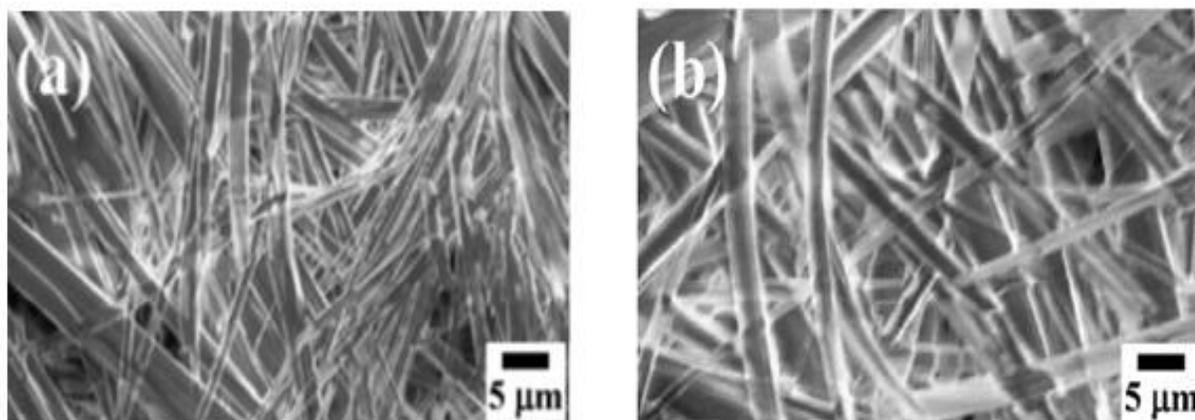


Figura 1.8 Micrografías SEM de los xerogeles (a) CCl_4 y (b) tolueno.

Wang y col., (2011), obtuvieron organogeles de derivados L-alanina que se autoensamblaron en diversos disolventes orgánicos, entre ellos, aceite de soya, aceite de ricino, aceite de oliva, benceno, tolueno, etc., convirtiéndose térmicamente reversibles a organogeles supramoleculares físicos en concentraciones extremadamente bajas (<2% en peso). La figura 1.9 muestra el proceso de obtención del organogelador.

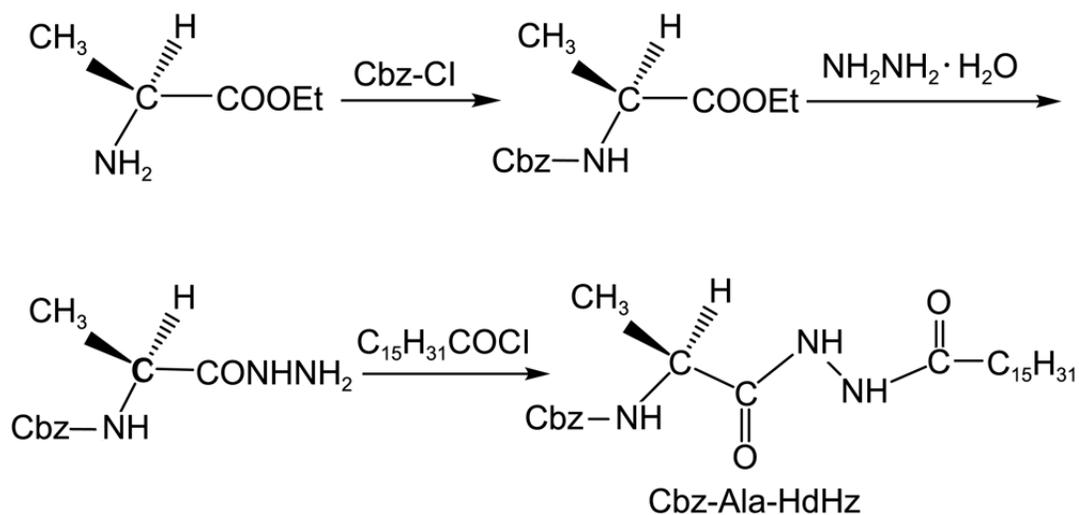


Figura 1.9 Esquema de la síntesis de organogeladores de L-alanina

Los solventes utilizados son de diferente naturaleza desde aceites vegetales hasta solventes con cadena aromática. La arquitectura de autoensamblaje resultó en nanofibras y los estudios de FTIR indicaron que las fuerzas que dirigen el autoensamblamiento son el enlace de hidrógeno y las interacciones hidrofóbicas. Los materiales que gelificaron en aceites vegetales tuvieron una mayor temperatura de transición sol-gel e inferior en el punto de concentración de gelación crítica, observándose un proceso de gelación termorreversible. Los geladores basados en aminoácidos son en su mayoría biocompatibles y biodegradables en la naturaleza. De este modo los organogeles tienen aplicaciones en la administración de fármacos.

Lupi y col., (2011), prepararon organogeles a base de aceite de oliva y también manteca de cacao, una grasa vegetal rica en componentes naturales saturados, y monoglicéridos de ácidos grasos como agente organogelador. En este trabajo, estudiaron el efecto de la fuente grasa de un organogelador a base de aceite de oliva en las propiedades reológicas; además encontraron que con la temperatura de cristalización, se establece el control de la concentración del organogelador mientras que los módulos dinámicos se pueden cambiar modificando adecuadamente los ácidos grasos saturados a insaturados. Los resultados confirmaron que la manteca de cacao contribuye tanto a la consistencia y a la estructuración de la red, incluso aunque una especie de “*tiempo de recocido*” podría ser necesario para alcanzar el módulo final de equilibrio.

Markovic y Dutta, (2004), sintetizaron una serie de geles de hidrocarburos (en base a la gasolina con plomo y decalina) utilizando redes físicamente reticuladas los cuales han sido preparados usando sales de aluminio de ácido graso como el agente de gelificación física. Ellos, investigaron los efectos de las estructuras de las redes del gel sobre el mecanismo y la cinética de evaporación y la microscopía electrónica de barrido se usó para sondear tanto al gelificante seco y a la red de gel después de la evaporación del disolvente, encontrando que se formaron largas y finas fibrillas cristalinas entrelazadas de organogeles base aluminio, con esto dedujeron la estructura fibrilar y la consistencia de las mismas estableciendo que la red de gel aumenta con el aumento de la concentración del agente

gelificante como se observó y además de esto, que los materiales presentan uniones físicas en organogeles base aluminio.

Luo y col., (2008), sintetizaron cadenas de derivados de ácidos succínico autoensambladas en el orden de bicapas, para formar dímeros enlazados por hidrógenos del grupo carboxilo en diferentes solventes orgánicos, tales como tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, xileno, tetralina y éter isopropílico. Las morfologías de sus geles reflejaron que las estructuras poseen uniones físicas de tipo van der Waals y que finalmente estas inmovilizan a los líquidos orgánicos.

Por su parte, Pratihari y col., (2010), sintetizaron un derivado cuatertiofeno de bis-(trialcoxibenzamida) funcionalizada y estudiaron sus propiedades de autoensamblaje. En solventes no polares tales como el ciclohexano, tolueno, benceno, metilciclohexano, n-heptano, n-hexano entre otros, este sistema- π cuatertiofeno formó agregados fibrilares con un arreglo molecular de enlaces hidrógeno.

Lin y col., (2010), establecieron que la gelación representa una manifestación macroscópica del autoensamblaje de las moléculas. En sus trabajos reportaron arquitecturas impresionantes en las cuales el autoensamblaje molecular inmoviliza el solvente para producir la fase gel; dichos organogeladores iminas de 2-metilbenzaldehído y fenilglicinamida son ramificados en presencia de 1,8-diazabicyclo-undec-7-eno. Los materiales obtenidos fueron organogeladores quirales ramificados. Las de los organogeles exhibieron formación de redes fibrilares muy enmarañadas en octano, cuyos diámetros de fibra son de 60 ± 10 nm y a medida que aumenta la concentración en la disolución el tamaño de la fibra aumenta.

Suzuki y col., (2006) sintetizaron organogeladores a partir de poli(dimetilsiloxano) con derivados de L-lisina. En los organogeles, los polímeros geladores construyeron una estructura mesoporosa cuyo tamaño de poro es de alrededor de 1 micrómetro formados por el enmarañamiento de las nanofibras autoensambladas, cuyo ensamblamiento se originó por las interacciones de los enlaces de hidrógeno.

Díaz y col., (2005), estudiaron nanotubos autoensamblados de diamidas en solventes orgánicos, siendo una de las características principales de estos materiales, que no presentan carbonos quirales a diferencia de la mayoría de los trabajos aquí citados, ya que la quiralidad favorece en gran medida la formación de estructuras fibrilares y /o helicoidales.

La idea de diseñar organogeles a partir de carbonos no quirales surge por la necesidad de crear moléculas que presenten resistencia al colapsamiento al momento de realizar las plantillas, cuya futura aplicación es un área de oportunidad en donde puedan incursionar estos materiales.

1.2 Gelificantes de Bajo Peso Molecular

1.2.1 Definición

Los geles son sistemas coloidales que comprenden una fase de sólido dispersa en un líquido en los cuales se usan disolventes orgánicos. Son sólidos viscoelásticos que constan de una red entrecruzada y un disolvente. Son capaces de autoensamblarse y poseen fuerzas no covalentes: iónica, puente de hidrógeno, dipolares, de Van der Waals.

Los geles moleculares se clasifican como hidrogeles y organogeles, en los primeros los LMOGs (*Low Molecular Mass Organic Gelators por sus siglas en inglés*) gelifican en agua y en los últimos los LMOGs se adicionan a un disolvente orgánico (figura 1.10).

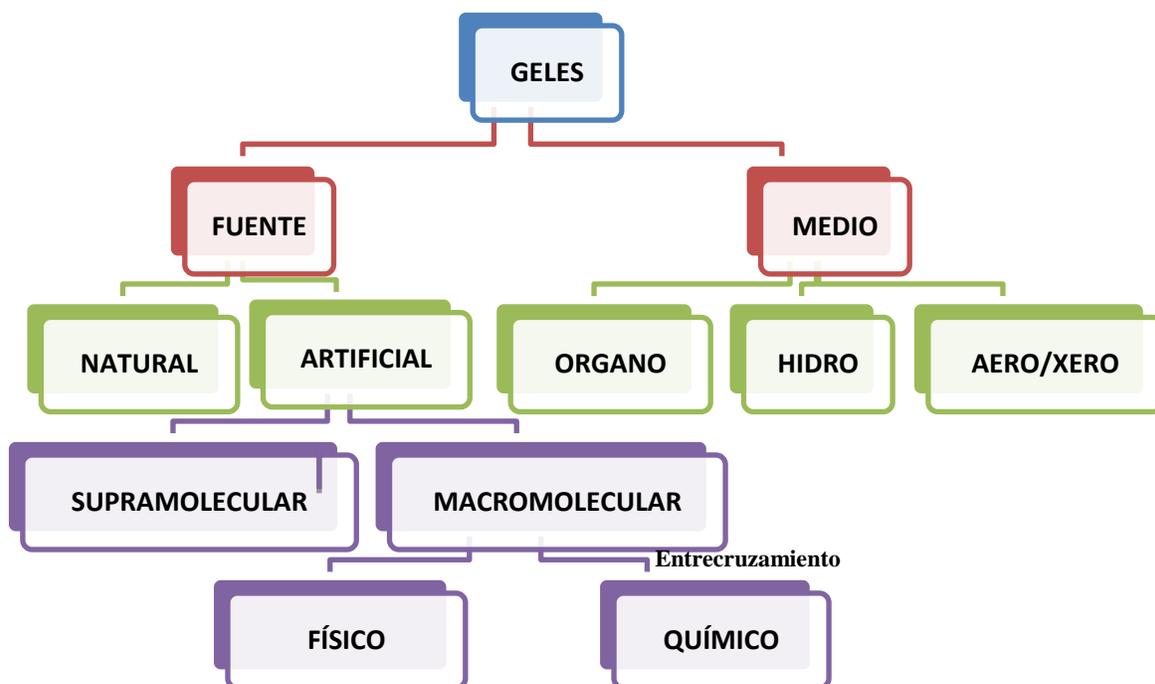


Figura 1.10 Clasificación de los hidrogeles (Sangeetha y Maitra, 2005).

En los últimos años existe un creciente interés en estos sistemas, lo cual es motivado no sólo por las muchas aplicaciones potenciales de geles, así como propiedades que estos sistemas presentan con respecto al fenómeno autoensamblaje. Estos LMOGs se autoensamblan con el enfriamiento de la solución caliente en fibras, que posteriormente se agrupan para formar una red fibrosa 3D, atrapando así el disolvente y se forma un gel (figura 1.11).

La formación de estos geles se produce a muy bajas concentraciones (<1 % en peso) y comúnmente se presenta por el proceso de autoensamblaje que se origina de las interacciones anisotrópicas presentes entre estos materiales (Zweep, 2006).

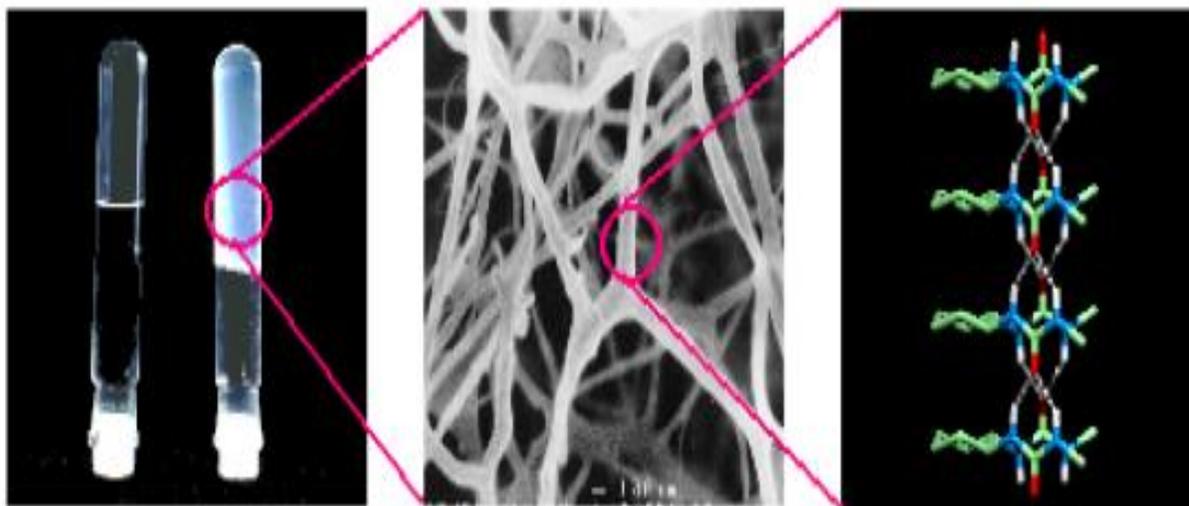


Figura 1.11 El disolvente orgánico es atrapado para la formación de una red fibrosa 3D (van Esch y Feringa, 2000).

Un organogel se prepara usualmente por calentamiento de un gelificante en un líquido orgánico hasta que el sólido se disuelve, y entonces la solución se enfría por debajo de la temperatura de transición. El material resultante es un gel o jalea dependiendo de su endurecimiento o la capacidad espesante; la descripción formal y la clasificación se basa de las propiedades reológicas. Los agregados coloidales en el gel se enlazan en un complejo tridimensional de redes que inmovilizan el líquido componente a un grado variable principalmente por tensión superficial.

1.2.2 Geles basados en diferentes tipos de Interacciones Intermoleculares (Zweep, 2006)

En temperaturas elevadas las moléculas gelificantes se disuelven completamente, estas temperaturas son requeridas para superar la fuerza impulsora de agregación a causa de las fuertes interacciones intermoleculares. Tras el enfriamiento de la solución, estas interacciones proporcionan la capacidad de autoensamblarse. Debido a una anisotropía, se ve favorecida el autoensamblaje en una dimensión y conduce a la formación de fibras finas que a su vez, nuevas fibras pueden crecer o ensamblarse, creando de ese modo haces de varias fibras delgadas. Con ello llegan a crecer de tal modo que llegan a dividirse,

formándose redes tridimensionales que a nivel macroscópico se pueden apreciar con la formación del gel.

Se ha demostrado que la anisotropía es necesaria para la formación de una fibra de gel, ya que las interacciones generadas por esta misma, dirigen al autoensamblaje de moléculas gelificantes. Dichas interacciones pueden ser: dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo iónico iónico, enlace de hidrógeno, Van der Waals y las interacciones π - π .

Por otro lado, también se sabe que existe un equilibrio entre la estructura gelificante, las interacciones intermoleculares y las propiedades de gelificación. Un pequeño cambio en la estructura molecular del gelificante convierte la molécula, en un no gelador.

Los geles se forman bajo control cinético y debido a la presencia de fibras largas de gel, existe una gran superficie de energía libre, la cual hace al estado gel un estado metaestable.

Termodinámicamente el estado más estable es el cristalino, pero se considera que debe haber una fuerza impulsora anisotrópica en la agregación, que inhibe la cristalización y conduce a la formación de un gel. Se encontró que las cadenas de alquilo flexibles o ramificadas pueden impedir la cristalización, aunque sigue siendo difícil de evitarla.

Existen muchos compuestos que pueden formar geles a causa de varios tipos de interacciones moleculares, como se observa en la figura 1.12.

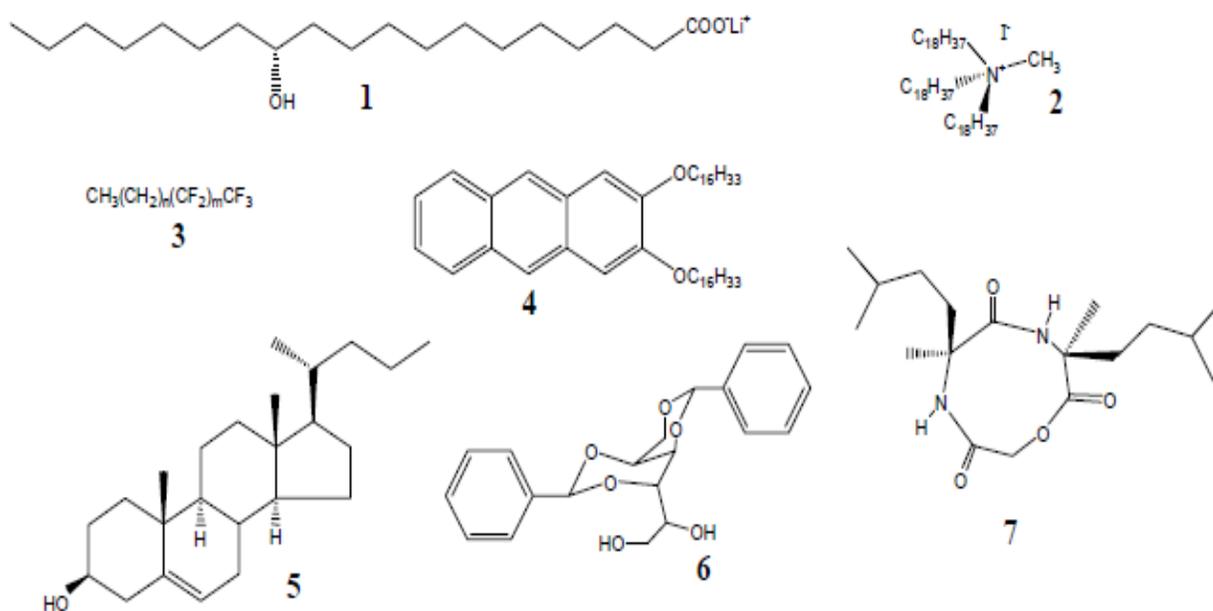


Figura 1.12. Estructuras de diversos tipos de geladores de bajo peso molecular.

1.2.2.1 Diagramas de fase

Todos los geles de bajo peso molecular necesitan de una mínima cantidad de material para ser capaz de formar una red tridimensional. Todos los compuestos son solubles en cierta medida en un disolvente; la cantidad necesaria de un compuesto para la formación del gel se llama concentración de gelificación crítica (CGC). Este valor consta de dos componentes: la concentración de gelificante en el disolvente (C_{sol}) y la concentración de gelificante agregada, (C_{agg}) como se muestra en la figura 1.13. Las fibras de gel se forman a través de interacciones no covalentes y estos agregados se vuelven menos estables a temperaturas elevadas, por lo que se incrementa la solubilidad del compuesto.

La temperatura a la que el gel pierde su integridad estructural se llama la transición de fase sol-gel o T_{gs} , dependiendo ésta de la estructura del gelificante, la naturaleza del disolvente y la concentración. La T_{gs} puede determinarse mediante diversas técnicas de inspección visual, por ejemplo, por la técnica de "caída de la esfera". En la T_g de los geles,

ya no son capaces de soportar el peso de la esfera y ésta cae a la parte inferior del vial. En el método de inversión del tubo, la muestra se calienta y el tubo se invierte de vez en cuando. Es bien sabido que, la temperatura a la cual el sol-gel sufre una transición de fase.

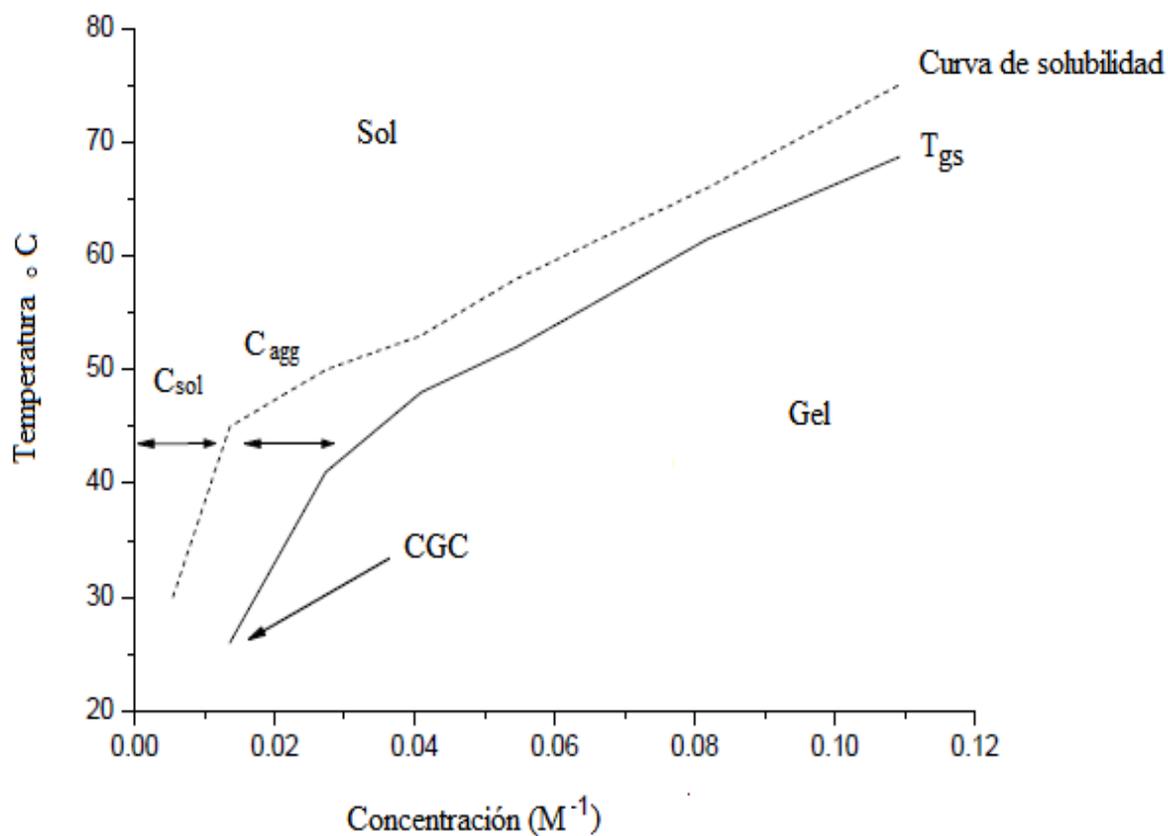


Figura 1.13. Estructuras de diversos tipos de geladores de bajo peso molecular.

1.2.3 Clases de organogeladores (Terech y Weiss, 1997)

Los descubrimientos de nuevos gelificantes o espesantes siguen siendo fortuitos. Como una ayuda para la definición de estrategias del diseño molecular de nuevos organogeladores, muchos de los geladores conocidos se han agrupado por separado según desde el punto de vista de los autores que han sintetizado este tipo de materiales algunos de los cuales se enuncian a continuación.

1.2.3.1 Derivados de ácidos grasos

1.2.3.1.1 Derivados de ácidos grasos sustituidos y sales metálicas monovalentes

Las redes monovalentes tridimensionales de agregados de moléculas de ácidos grasos, actúan como una esponja, manteniendo el componente aceitoso en el lubricante graso cerca de las regiones de fricción en superficies metálicas en diversos sistemas mecánicos. Uno de los más utilizados en la industria de lubricantes es el Ácido 12-Hidroxiotadecanoico y sus relativas sales (figura 1.14), las cuales se conocen para crear fuertes materiales en líquidos orgánicos. Por décadas, las dispersiones semisólidas de sales de ácidos grasos en aceites han sido utilizados en la industria de los lubricantes.

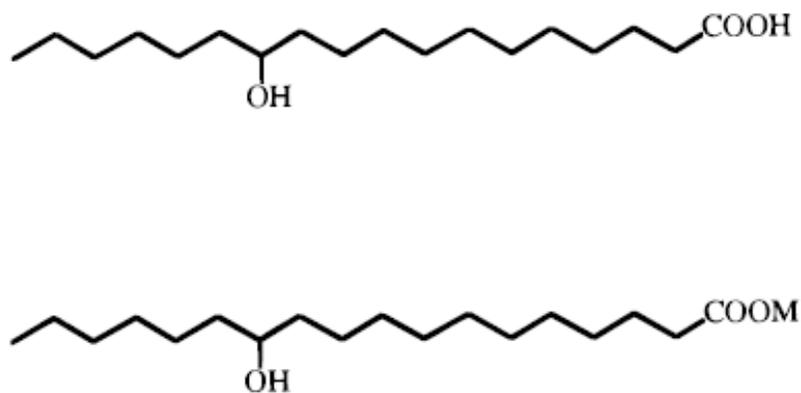


Figura 1.14 Moléculas de ácidos grasos y sus sales derivadas.

1.2.3.1.2 Sales metálicas divalentes o trivalentes derivadas de ácidos grasos

Las propiedades espesantes de diversos jabones metálicos divalentes o trivalentes, tales como C16DP-Al y 2 (figura 1.15), se han utilizado durante muchos años en aplicaciones como lubricantes.

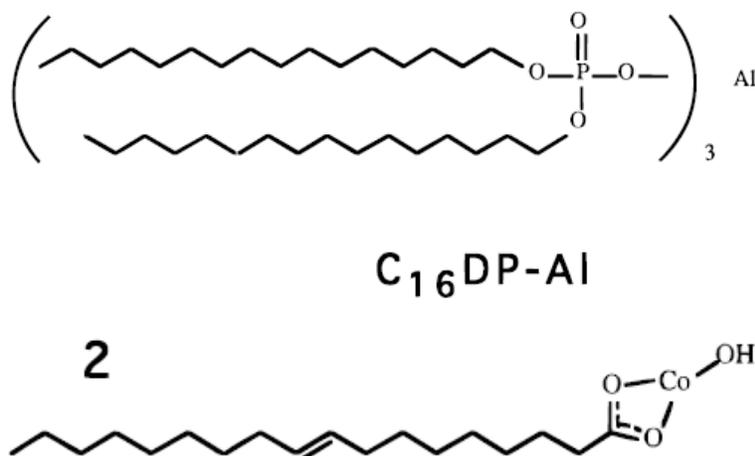


Figura 1.15 Moléculas de ácidos grasos y sus sales metálicas derivadas divalentes y trivalentes.

El grado de insaturación y la longitud de la cadena lipofílica en el gelador, las transiciones de fase líquido-cristalino en la solubilidad del componente líquido en función de la temperatura, la naturaleza del ion metálico, y el tipo del líquido, son algunos de los parámetros que pueden influenciar en la solubilidad de los jabones del ion metálico en los líquidos orgánicos. Los resultados obtenidos de viscosidad, fluorescencia, despolarización, medidas de presión osmótica, medidas de estrés óptico, muestran que los jabones de aluminio forman muchas y largas micelas y sugieren la existencia de un mecanismo de interacción específica.

1.2.3.2 Derivados esteroideos

Algunos derivados esteroideos tales como el ácido deoxicólico, apocólico, cólico y litocólico, así como sus sales, espesan en soluciones salinas. Similarmente, algunos ésteres colestéricos y sus derivados, a causa de la quiralidad de las moléculas, forman mesofases colestéricas termotrópicas. Estos datos pueden inferir en que los esteroideos adecuadamente funcionalizados deben gelificar líquidos orgánicos. Un ejemplo muy simple es el dihidrolanosterol (DHL) del 1-10% en peso, diferentes geles minerales, sintéticos, de animal y aceites de silicona. Al 5% en peso, algunos ésteres simples de colesterol, fenilacetato de colestero, y, a extensiones menores, laureato de colestero y cinamato.

La característica principal de estos geles es que forman superestructuras filamentosas de tipo helicoidal bien definidas (figura 1.16) en disolventes orgánicos, ya que poseen carbonos quirales en las estructuras. Se ha encontrado que la habilidad de gelación de estos materiales se debe al grupo hidroxilo presentes en las moléculas esteroideas.

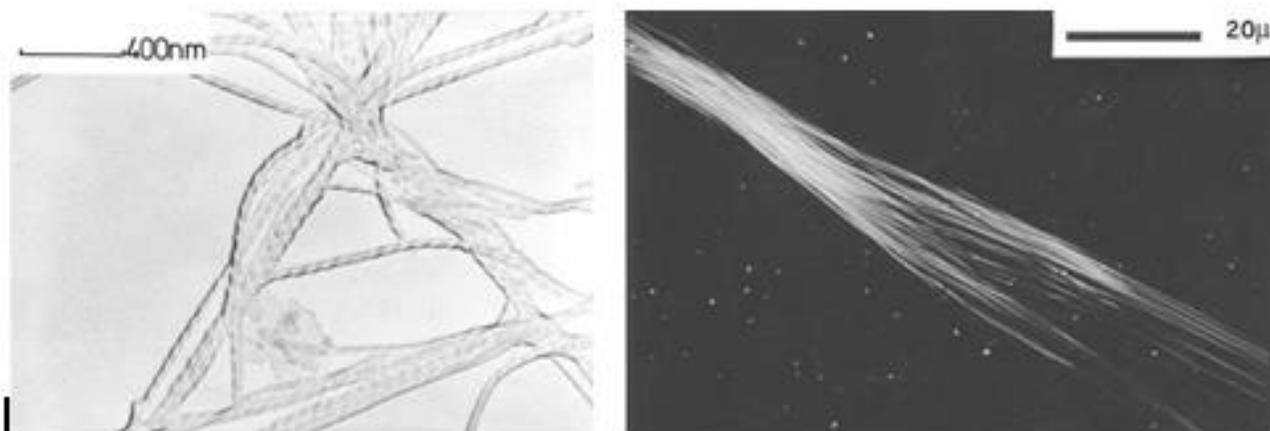


Figura 1.16 a) Micrografías electrónicas de geles de colesterol y b) Micrografías ópticas en ciclohexano.

1.2.3.3 Derivados antracenos

Este tipo de moléculas de (figura 1.17) son buenos gelificantes en alcanos, alcoholes y aminas alifáticas.

La estructura de la red y los relativos hinchamientos o enmarañamientos del gel, son el resultado de un balance en las fuerzas, incluyendo su elasticidad, afinidad de los agregados, adicionalmente la posibilidad de una influencia en la presión osmótica.

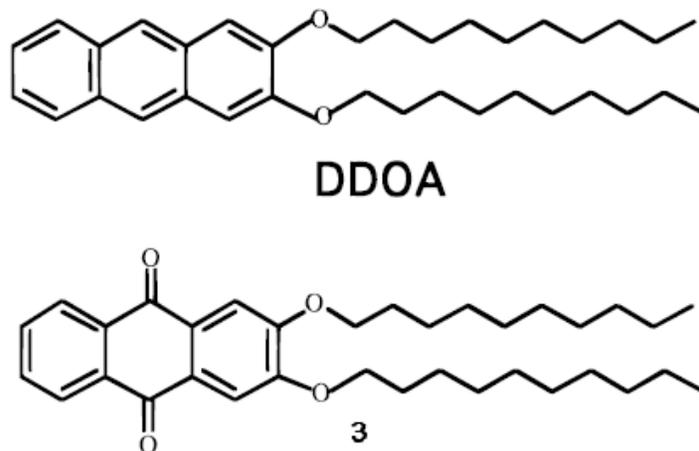


Figura 1.17 Estructura molecular de geles antracénicos DDOA (2,3-Bis-n-deciloxyantraceno) y la antraquinona.

En este tipo de moléculas, las interacciones de los enlaces π - π , en parte son quienes propician el efecto gelante e inmovilizan al solvente.

1.2.3.4 Geladores de esteroides y anillos aromáticos

Existe otra clase moléculas que han sido funcionalizadas con anillos aromáticos conectadas con un grupo esteroide, cuyo proceso de enlace sucede a través de uno de los grupos funcionales. En muchos de los casos, el grupo aromático contiene diversos anillos fusionados, estos materiales han sido sintetizados con la finalidad de evaluar qué contribuye o compite en el proceso autoasociativo de las moléculas, que imparten al gel luminiscencia e interacciones quirales.

1.2.3.5 Organogelador de tipo aminoácidos

Existen diversos grados de complejidad en cuanto a sus estructuras se refiere, sin embargo, es importante señalar que se tienen geladores de oligómeros de α -aminoácidos. La eficiencia de estos depende del grado de oligomerización, la hidrofobicidad de grupos de carbonos terminales y nitrógenos terminales y del átomo de carbono α . Además de las oligoamidas, existen otros tipos de organogeladores, perteneciendo a este mismo tipo de

sistemas; los ciclodipéptidos, aminas terciarias, y sus respectivas sales, entre otros. Algunas sales cuaternarias de amonio contienen grupos colestéricos que también presentan buenas propiedades de gelificación en alcoholes, alcanos, tetrahidrofurano y aceites de silicona. Siendo estos buenos materiales, ya que en concentraciones pequeñas (menores a 1-5% en peso) se observaron buenos procesos de autoensamblaje.

1.2.3.6 Organogelador de compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos tienen en sus estructuras metales como el cobre y el zinc, en donde la parte polar del diquetonato de cobre interactúa con moléculas vecinas en agregados fibrilares que liberan una interacción secundaria a partir de los sustituyentes aromáticos. Este tipo de estructuras se conectan a través de enlaces de coordinación entre el cobre y el oxígeno (Cu-O) o empleando también Zinc o Rodio, generándose con ellos estructuras semisólidas, exhiben también equilibrio térmico.

1.2.3.7 Sistemas misceláneos y de dos componentes

En este rubro se encuentran los geladores macrocíclicos derivados de polioles y sorbitol, octadecanoato de celulosa, alcanos fluorinados, geles de piridina y β -ciclodextrina, fosfato Bis-(2-etilhexil) de sodio, así como en sistemas binarios la piridina con ácido dialquilbarbitúrico, revelan buenas propiedades de gelificación que se propicia por fuerzas de van der Waals, fuerzas dipolo o bien interacciones π - π .

1.3 Efectos de la quiralidad (Vintiloui y col., 2008)

Vintiloui y col., (2008), establecieron que la quiralidad no es necesaria para los efectos de la gelación. A pesar de no tener una fuerte relación con dicho fenómeno, la quiralidad está íntimamente relacionada con el crecimiento y la estabilidad de redes fibrilares autoensambladas. Aunque la explicación exacta sigue siendo todavía formulada, una regla empírica general es que una molécula tiene una mejor posibilidad de ser un buen

gelificante si es quiral. De hecho una gran mayoría de los organogeladores existentes poseen al menos un centro estereogénico.

Además, se especifica que la quiralidad es el único factor determinante en el caso de fibras sólidas debido a su marcada rigidez, mientras que rara vez tiene efecto en las fibras de fluido. De hecho, la quiralidad molecular es más a menudo transferida a la morfología de las fibras autoensambladas. Un ejemplo de ello son la corona de ftalocianina éter, constituidos por fibras helicoidales superenrolladas.

El empaquetamiento molecular inicial, es impulsado por enlaces π debido al apilamiento entre anillos sustituyentes aromáticos y la transferencia molecular de quiralidad individual de las fibras, que se enrollan aún más alrededor de la otra, para maximizar interacciones de van der Waals, formando así superestructuras helicoidales. A diferencia de los agregados planos, el área de contacto entre tales estructuras enrolladas se reduce debido a su curvatura, el cual las hace menos propensas a la agregación no controlada y para una precipitación resultante.

No obstante en estructuras de mezclas racémicas no ocurre este comportamiento. La mayoría de las veces se formarán agregados planos que son más propensos a generar cristalización; mientras que algunas moléculas racémicas tienden a producir geles débiles, otras mezclas racémicas se reportan como cristalizaciones o precipitados como hojuelas o pelets.

1.4 Oligómero

Un oligómero se define como un polímero de bajo peso molecular. En la oligomerización, un proceso químico convierte solamente los monómeros a un grado finito de polimerización. Tienen un peso molecular de 3000 o menos y la longitud molecular del polímero de no más de 5 nanómetros. Los oligómeros se pueden disolver para formar sustancias cristalinas o amorfas. Las propiedades físicas y químicas del oligómero varían

con el peso molecular. En esta investigación se sintetizaron oligómeros tipo éter que a su vez contienen un grupo éster en dicha molécula.

1.5 Éteres

Los éteres son compuestos de fórmula $R-O-R'$ en la que R y R' son grupos alquilo o arilo (fenilo). Los éteres podrían considerarse derivados del agua, por simple sustitución de los átomos de hidrógeno por grupos alquilo. Estos, carecen del grupo hidroxilo polar de los alcoholes pero siguen siendo compuestos polares. El momento dipolar de un éter es la suma de cuatro momentos dipolares individuales. Cada uno de los enlaces $C-O$ está polarizado y los átomos de carbono llevan una carga positiva parcial. Además, los dos pares de electrones no compartidos contribuyen al momento bipolar general.

Los éteres se caracterizan por su falta de reactividad química lo que les hace ser muy empleados como disolventes en un gran número de reacciones orgánicas. Poseen momentos dipolares grandes que causan atracciones volátiles que los alcoholes con pesos moleculares semejantes dipolo-dipolo. Sin embargo, estas atracciones son mucho más débiles que las interacciones de puentes de hidrógeno. Los éteres, al no formar enlaces de hidrógeno entre sí, son más volátiles que los alcoholes con pesos moleculares semejantes.

En este trabajo el uso de los éteres radica en la formación del oligómero con una cadena alquílica de diversas longitudes, esto es con la finalidad de obtener un oligómero gelificante en diversos disolventes orgánicos.

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.

1.5.1 Síntesis de Williamson

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 hidroxialquil reacciona para generar un ion alcóxido, que desplaza a un ion haluro. El método de Williamson tiene la ventaja de permitir la preparación de éteres dialquílicos no simétricos y éteres arilalquílicos. Además los reactivos iniciales pueden derivarse de alcoholes y fenoles de fácil adquisición (Wingrove y Caret, 2001).

La conversión directa de un alcohol al éter correspondiente presenta dos limitaciones bastante severas. La primera consiste en que en tal conversión solo se produce éteres simétricos que contienen grupos alquilo, y la segunda, en que da lugar a reordenamientos moleculares con ciertos alcoholes secundarios, como se muestra en la figura 1.18 que esquematiza como ocurre una reacción de este tipo.



Figura 1.18. Esquema de la Síntesis de Williamson (Morrison, 1998).

La síntesis de Williamson implica la sustitución nucleofílica de un ion alcóxidos o fenóxido por un ion halogenuro, y es estrictamente análoga a la preparación de alcoholes por tratamiento de halogenuros de alquilo con hidróxido acuoso. En general, no se utilizan los halogenuros de arilo, debido a su poca reactividad hacia la sustitución nucleofílica. (Morrison, 1998).