



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL ANHÍDRIDO MALEICO Y DIAMINAS
COMO PROPUESTA A UN MODELO DE REACCIÓN PARA POLIMEROS
FUNCIONALIZADOS Y MODIFICADOS

LUIS PATIÑO

TRABAJO DE ASCENSO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR ALACATEGORÍA DE AGREGADO

CUMANÁ, 2022

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
ÍNDICE DE TABLA.....	v
ÍNDICE DE FIGURA.....	vi
RESUMEN.....	viii
INTRODUCCIÓN.....	1
METODOLOGÍA.....	8
Materiales.....	8
Reacción de condensación.....	8
Caracterización de productos por FTIR.....	9
Caracterización de productos por resonancia magnética nuclear de protones (RMN ¹ H).....	9
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
Caracterización por FTIR de algunos materiales de partida.....	10
Anhídrido maleico (MAH).....	10
2- aminopiridina(2-Ampy).....	12
4-Aminopiridina (4-Ampy).....	13
1,12-diaminododecano (1,12-DADD).....	15
Esquema de reacción.....	17
Caracterización por FTIR de los productos.....	20
Caracterización por RMN de los productos.....	25

CONCLUSIONES.....	34
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
APÉNDICE	37
METADATOS	40

DEDICATORIA

Deseo dedicar este trabajo a mis personas más queridas:

A mi madre Ysabel de Patiño por su gran apoyo para seguir siempre adelante.

A la memoria de mi padre Hugo Patiño que desde el cielo me acompaña siempre.

A mis hijas Luicelys y Migdalys por darme la fuerza para seguir adelante.

A mi nieta Victoria por su ternura e inocencia, brindándome gran alegría.

A mi esposa Carla por su compañía, inspiración y apoyo para continuar cumpliendo mis metas, que al final serán nuestras.

AGRADECIMIENTO

Quisiera agradecer infinitamente a:

Dios y la Virgen del Valle primeramente, por estar presente en cada momento de mi vida y darme la fe y fuerza necesaria para seguir adelante en este camino, donde cada día me planteo nuevas metas y alcanzar cada una de ellas es el estímulo para otra nueva.

Al Departamento de Química, especialmente al antiguo Laboratorio EC-316 de la Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre por aceptarme en su grupo de trabajo.

A todos mis colegas por el apoyo incondicional.

A mis amigos que de una u otra forma, en todo momento me brindaron su ayuda y colaboración.

A todos... mil gracias

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1. Reactivos utilizados durante la investigación.....	8
Tabla 2. Milimoles de anhídrido maleico y de las aminas utilizadas.....	9
Tabla 3. Bandas de absorciones características del anhídrido maleico (MAH).	11
Tabla 4. Bandas de absorción características de la 2-aminopiridina.....	13
Tabla 5. Bandas de absorción de 4-ampinopiridina	15
Tabla 6. Bandas de absorción de 4-ampinopiridina	16
Tabla 7. Rendimiento porcentual de la reacción entre el anhídrido maleico y las diaminas.....	17

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1. Reacciones de condensación: (a) aminación e (b) imidación.	1
Figura 2. Estabilización por resonancia del anhídrido	2
Figura 3. Reacción entre PP-g-MAH y una diamina alifática (Rojas, M; 2013).	4
Figura 4. Posibles estructuras formadas durante la reacción de 1,4-diaminobutano injertadas a PP-g-MAH.....	4
Figura 5. Aminas aromáticas utilizadas en la modificación de PP-g-MAH:a) Aminometilpiridina b) Derivado de aminopireno.	5
Figura 6. (a) 1,12-diaminododecano y (b) 4,4-metilen-bis-(2,6-dietilanilina).	6
Figura 7. Espectro infrarrojo del anhídrido maleico (MAH).....	10
Figura 8. Reacción de hidrólisis del MAH.....	12
Figura 9. Espectro infrarrojo de la 2-aminopiridina.	13
Figura 10. Espectro de infrarrojo de 4-aminopiridina	14
Figura 11. Espectro infrarrojo de la 1,12-diaminododecano.	16
Figura 12. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina	18
Figura 13. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina	18
Figura 14. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano	19
Figura 15. Espectros IR del producto obtenido del anhídrido maleico y la 2-aminopiridina....	21
Figura 16. Ampliación de la zona 2000 – 1500 cm ⁻¹ de los espectros IR del anhídrido maleico, la 2-aminopiridina y del producto obtenido del MAH y 2-ampy	21
Figura 17. Espectros IR del producto obtenido del anhídrido maleico y la 4-aminopiridina....	23
Figura 18. Espectros IR del anhídrido maleico, la 1,12-diaminododecano y del producto obtenido del MAH y 1,12-DADD.	24
Figura 19. Ampliación de la zona 2000 – 1300 cm ⁻¹ de los espectros IR del anhídrido maleico, la 1,12-diaminododecano y del producto obtenido del MAH y 1,12-DADD	25
Figura 20. Espectro RMN ¹ H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 2-	

aminopiridina.....	26
Figura 21. Estructura detallada con los hidrogeno de la molécula propuesta de la reacción entre el anhídrido maleico y 2-aminopiridina.....	27
Figura 22. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ¹ H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 2-aminopiridina	27
Figura 23. Espectro RMN ¹ H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 4-aminopiridina (solvente (DMSO)).	28
Figura 24. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ¹ H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 4-aminopiridina	29
Figura 25. Espectro RMN ¹ H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 1,12-diaminododecano	30
Figura 26. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ¹ H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 1,12-diaminododecano	31
Figura 27. Espectro de RMN ¹ H (CDCl ₃) de una mezcla de reacción de MeSA y exceso de HEDA (MeSA/HEDA = 1:5 mol/mol) después de calentar a 180 °C durante 3 min. (Lu <i>et al.</i> , 2005).....	32
Figura 28. Esquema propuesto por Lu <i>et al.</i> , 2005 para la reacción entre anhídrido metilsuccínico (MeSA) y N-hexiletildiamina (HEDA).....	32

RESUMEN

El objetivo de esta investigación se fundamentó en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos que puedan actuar como una alternativa como monómeros y utilizarlos en la funcionalización de un polímero. En este sentido estudió las reacciones de condensación entre el anhídrido maleico y las aminas: 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano. Los productos fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR y RMN ^1H . Estequiométricamente se colocó una relación molar especificada del grupo anhídrido con las aminas utilizadas, más un exceso de esta última. Los resultados confirman la importancia de la estructura de la amina utilizada, ya que se aprecia que el mayor rendimiento (67%) lo presenta la 1,12-diaminododecano, una diamina alifática, en comparación con las aminas aromáticas que presentaron menores rendimientos (26 % para la 2-aminopiridina y 17% para la 4-aminopiridina), lo cual corrobora que la rapidez de la reacción se encuentra influenciada por el tipo de amina que se utilizada. En general, Se propusieron las interacciones entre el anhídrido maleico y las aminas en estudio y se propuso que la reacción pueden conducir primero a la formación de una amida de ácido y a partir de allí, la reacción puede proceder de dos maneras: (1) el ácido carboxílico libre sigue la reacciona con otro resto de amina, dando como resultado una diamida, o (2) hay más condensación entre el grupo carboxílico y la amida formada, lo que conduce a la formación de una imida, en este paso el agua se elimina durante el proceso debido a la alta temperatura. En el espectro FTIR de la reacción entre los grupos de anhídrido maleico (MAH) y 2-aminopiridina (2-Ampy) se aprecia la desaparición de la absorción de estiramiento de anhídrido carbonilo 1780 cm^{-1} , lo que indica un grado considerable de reacción; además, la formación de los grupos imida a través de la ciclación del ácido y la amida a través de la identificación de la nueva banda de absorción a 1809 cm^{-1} . Se visualizó en el espectro infrarrojo del producto obtenido entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina ocurrió desplazamiento de todas las bandas características. Por ejemplo, aparece una señal en 3355 cm^{-1} que debe corresponder a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H, lo cual es

indicativo de amida secundaria. Para el producto obtenido de la reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano, se aprecia desplazamiento en todas las bandas características, destacando la presencia de una señal a 3367 cm^{-1} característica de la formación de una amida secundaria (CONHR). Aunque, los resultados obtenidos por RMN ^1H no son concluyentes, se puede inferir que en las tres reacciones estudiadas existe una correlación en cuanto a las multiplicidades de los hidrógenos, por lo cual se puede inferir que los productos obtenidos se encuentran con impurezas.

INTRODUCCIÓN

Una reacción de condensación es un tipo de reacción donde dos moléculas se combinan para formar una de mayor tamaño, conjuntamente con la pérdida de una molécula pequeña, como por ejemplo: H₂O, NH₃, CO₂, entre otras. En general, se puede considerar como una reacción de adición seguida de una eliminación. Este tipo de reacción ocurre en organismos vivos y en síntesis de polisacáridos y proteínas (Marechalet *et al.*, 1995; Holum, 2000; Garnovskii, 2003. Aldabe *et al.*, 2003)

Un ejemplo de estas reacciones es la que ocurre entre anhídridos (RCO–O–COR') y aminas (NR₃); en la cual se produce una amida o imida y se elimina una molécula de agua. La aminación es el proceso de introducir el grupo amino (-NH₂) dentro de un compuesto orgánico. En particular, estas reacciones tienen alta reactividad, por tal razón son de especial interés. Si el anhídrido se encuentra en equilibrio con su forma hidrolizada (ácido carboxílico), el resultado de la aminación son amidas e imidas, tal como se representa en la Figura 1 (Jiang, *C. et al.*, 2003).

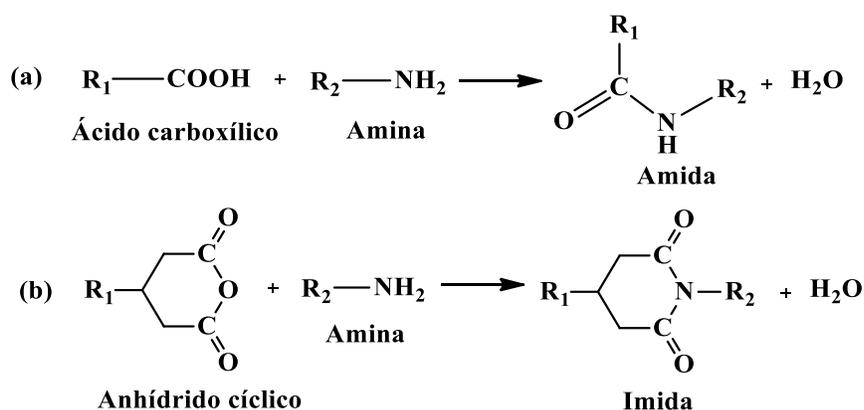


Figura 1. Reacciones de condensación: (a) aminación e (b) imidación.

Los anhídridos son compuestos de tipo binario que surgen al combinarse un elemento no

metálico con oxígeno, por lo cual son llamados óxidos no metálicos u óxidos ácidos. Estructuralmente, son derivados de ácidos carboxílicos, de allí que son denominados también anhídridos ácidos. El grupo anhídrido poseen una gran estabilización por resonancia al igual que los ésteres

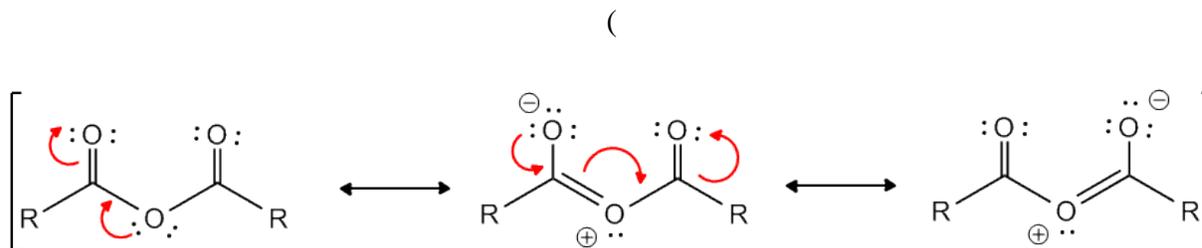


Figura 2), pero el aporte de densidad electrónica del oxígeno se tiene que distribuir entre los dos grupos carbonilo; y por lo tanto, cada grupo está menos estabilizado que el grupo carbonilo de un éster y en consecuencia, son más reactivos que éstos e inclusive que las amidas, otro de los derivados de los ácidos carboxílicos.

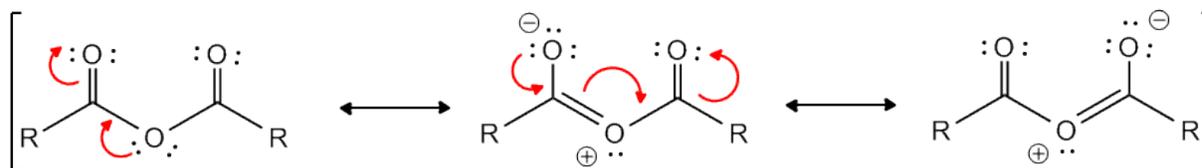


Figura 2. Estabilización por resonancia del anhídrido

Las aminas son derivados del amoníaco (NH_3), por sustitución de uno, dos o tres de sus hidrógenos, obteniéndose así aminas primarias, secundarias y terciarias, respectivamente. Además, si los grupos sustituyentes son alquílicos o arílicos, las aminas serán alifáticas o aromáticas. Las aminas funcionan en los organismos vivos como biorreguladores, neurotransmisores, en mecanismos de defensa y en muchas funciones más. Debido, a su alto grado de actividad biológica, muchas se emplean como drogas y medicinas y son denominadas generalmente alcaloides. Las aminas son bases fuertes, por tener en el nitrógeno un par de electrones libres, por lo tanto, sus soluciones acuosas son básicas. En las reacciones con aminas, este par de electrones no enlazantes, atacan al grupo carbonilo con gran facilidad y

eficiencia, produciendo amidas e imidas (Wade, 2004).

Las reacciones entre anhídridos y aminas primarias se han utilizado ampliamente en el estudio de reacciones polímero-polímero (Lu et al., 2005). Este tipo de reacción se conoce como reacción de condensación y es donde dos moléculas se unen para dar una molécula de mayor tamaño, conjuntamente con la eliminación de una pequeña, como se mencionó anteriormente. En general, se pueden considerar como una reacción de adición seguida por una eliminación (Marechalet *al.*, 1995; Holum, 2000; Garnovskii, 2003).

Específicamente, en el caso de los polímeros, la reacción de condensación se ha utilizado para la modificación química de un polímeros previamente funcionalizados con ciertas moléculas, a fin obtener materiales nuevos con aplicaciones aún más específicas (Aldabeet *al.*, 2004). Hoy en día, las reacciones de injerto se consideran como un medio versátil para la modificación del polímero diseñado a la medida.

La preparación de polímeros funcionalizados con diaminas alifáticas de tipo secundarias ha sido reportado con la finalidad de reducir la formación reticular durante el proceso de reacción, demostrándose que de esa manera los aminoácidos formados son promotores de adherencia, muy eficaces con resinas polares como el poliuretano, poliéster, policarbonatos y poliamidas (Dekoninck, 2003, citado por Mocosko et al, 2005).

Así, se ha reportado la preparación de polipropileno funcionalizado con aminas primarias y secundarias por la reacción de mezcla de polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico y diaminas pequeñas (Macosko et al, 2005). También, se ha encontrado que la reacción entre polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) y una amina, conduce en una primera etapa a un polipropileno con grupos funcionales amido y carboxilato. El paso siguiente es la ciclación, que comparado con el anterior, es mucho más lento y reversible, pero

puede ser completada efectivamente a las temperaturas de procesamiento que funde el polímero. Si cada una de las moléculas de los PP-g-MAH, sólo contenía una unidad de anhídrido maleico (MAH), estas reacciones con la diamina deberían llevar únicamente a la extensión de la cadena (Figura 3). Sin embargo, en la medida en que el material PP-g-MAH contiene moléculas con más de una unidad de anhídrido maleico, la reacción puede llevar a la reticulación o entrecruzamiento y eso limita el proceso final. Un exceso de diamina, tiende a reducir la posibilidad de acoplamiento de dos moléculas de PP-g-MAH (Cui y Paul, 2007).

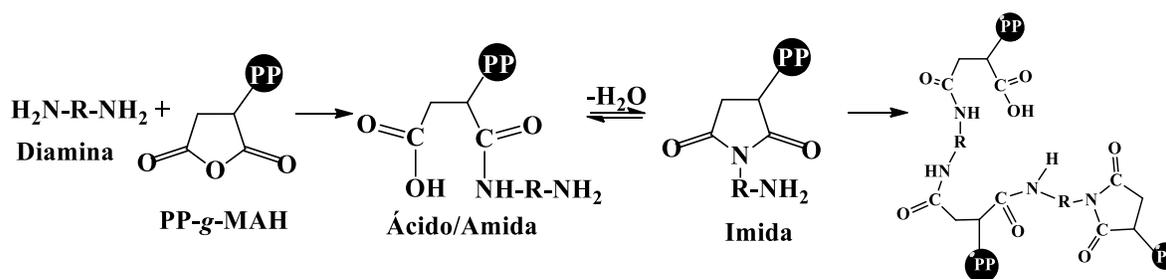


Figura 3. Reacción entre PP-g-MAH y una diamina alifática (Rojas, M; 2013).

También, han sido estudiadas una serie de estructuras posibles que pueden obtenerse mediante la modificación del PE-g-MAH, cuando se injertó unidades de 1,4-diaminobutano en la matriz del funcionalizado (Figura 4). El análisis de la espectroscopia infrarroja realizado evidenció la aparición de nuevas bandas a 1704 cm^{-1} correspondiente a la nueva imida formada a 803 , 1024 y 110 cm^{-1} correspondientes al enlace C-H y C-N de aminas primarias; y a 1264 cm^{-1} correspondientes a la amina secundaria (Semsarzadeh y Poursorkhabi, 2009).

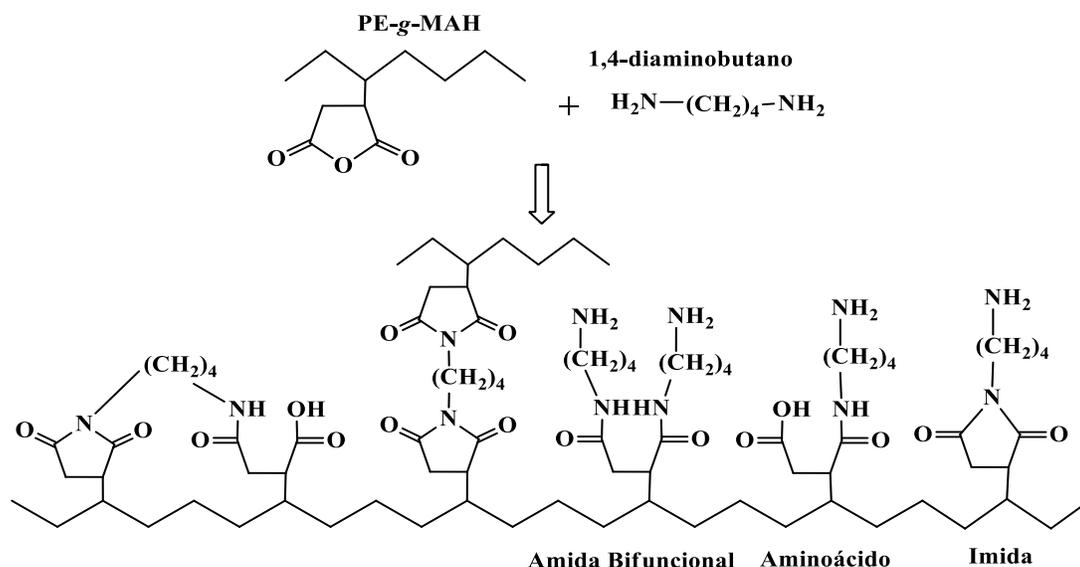


Figura 4. Posibles estructuras formadas durante la reacción de 1,4-diaminobutano injertadas a PP-g-MAH.

Se ha reportado reacciones de condensación entre anhídridos y aminas aromáticas, comparando la modificación del PP-g-MAH con aminometilpiridina y un derivado del aminopireno (Figura 5). La selección de las dos estructuras se realizó, fundamentalmente, porque éstas moléculas se relacionan mediante apilamiento con nanotubos de carbono y, que, sus grupos amino respectivos sirven para promover el enlace polipropileno (PP), mediante la reacción con las unidades de anhídrido maleico(MAH) del PP-g-MAH (Thomassin *et al.*, 2010).

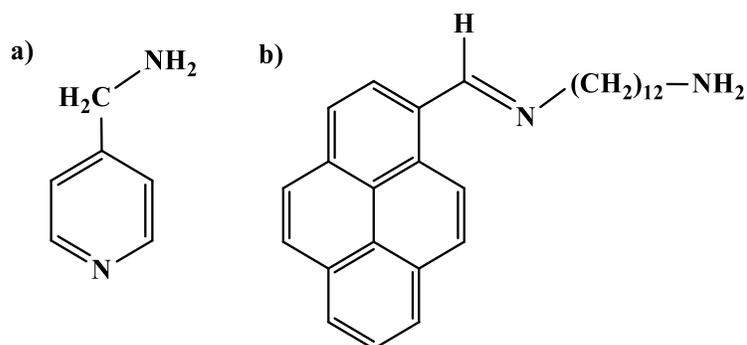


Figura 5. Aminas aromáticas utilizadas en la modificación de PP-g-MAH:a)

Aminometilpiridina b) Derivado de aminopireno.

Además, se ha comparado la reactividad de las reacciones de condensación ente el PE-g-MAH y una amina alifática (1,12-diaminododecano) y una amina aromática (4,4-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (Figura 6), a través de su cinética de reacción (Colbeaux, et al., 2005). Los resultados evidenciaron que la modificación con la amina alifática ocurrió de manera más rápida y efectiva, ya que la cinética de la reacción dependía de la proporción de la amina usada; es decir, cuanto mayor fue la cantidad de amina más rápido ocurrió la reacción de acoplamiento. En el caso de la reacción con la amina aromática, no sucedió así, ya que ésta era insoluble en el polímero, por lo que se asume, que la reacción de la amina con el anhídrido probablemente tuvo lugar en la interfaz del polímero, lo que conllevó a que las pocas unidades injertadas de anhídrido no se hidrolizaran completamente.

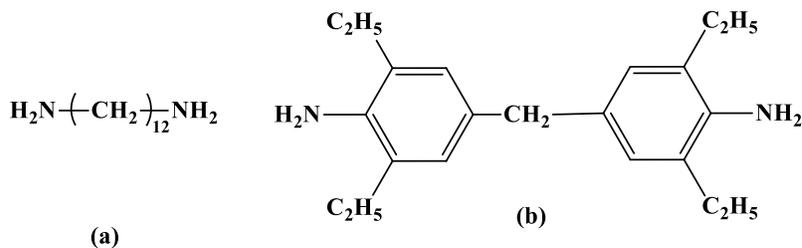


Figura 6. (a) 1,12-diaminododecano y (b) 4,4-metilen-bis-(2,6-dietilanilina).

Se han sintetizado agentes compatibilizantes a través de la reacción de condensación del PE-g-MAH y dos aminopiridinas (4-aminopiridina y 2-aminopiridina), reportándose la aparición de nuevas bandas de absorción, tales como: una banda a 1780 cm correspondiente al estiramiento del C=O de la imida y otra a 1720 cm, la cual es asignada al estiramiento simétrico de la amida, confirmando así, que la síntesis de los nuevos agentescompatibilizantes fue exitosa (Rojas *et al.*,2012; Rojas, 2013).

La funcionalización de poliolefinas con aminas primarias es una modificación química muy

atractiva debido a la alta reactividad del grupo (Huanget *al.*, 2000; Robles O. *et al.*, 2008; Semsarzadeh y Poursorkhabi, 2009). Sin embargo, existe poca disponibilidad de monómeros con grupos amina primario. En este sentido, promover una reacción de amidación-imidación entre amina y un grupo ácido (ácido acrílico o anhídrido maleico) antes de ser injertado en la estructura polimérica, representa una alternativa hoy en día.

La reacción entre los grupos amina primaria (diaminas) y anhídrido maleico conduce a la formación de enlaces covalentes tipo amida, con la posibilidad de formar anillo de imida si las condiciones de reacción lo favorecen (Colbeaux *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2005; Cui y Paul, 2007; Semsarzadeh *et al.*, 2008; Sánchez-Valdes *et al.*, 2010; Rojas *et al.*, 2012). Las aminas utilizadas, generalmente son de baja masa molar y pueden ser alifáticas o aromáticas (Robles O. *et al.*, 2008). Las reacciones de aminas alifáticas con anhídridos han sido reportadas como más rápidas que las aminas aromáticas, y pueden conducir a mayores grados de reacción (Cui y Paul, 2007).

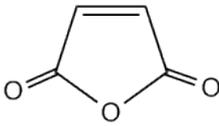
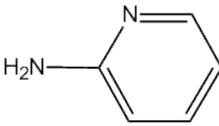
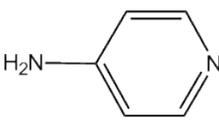
En tal sentido y en búsqueda de una alternativa para proponer y obtener monómeros que presenten funciones imidas previas a la funcionalización de un polímero, en el siguiente trabajo se estudió las reacciones de condensación entre el anhídrido maleico y las aminas: 2-aminopridina, 4-aminopridina y 1,12-diaminododecano.

METODOLOGÍA

Materiales

A continuación se presenta la lista de los reactivos utilizados durante la realización de la investigación, Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados durante la investigación.

Reactivo	T _f (°C)	M (g/mol)	Estructura Química
ÁnhídridoMaleico (MAH)	52,85	98,10	
2-aminopiridina (2-AMPy)	58,00	94,11	
4-aminopiridina (4-AMPy)	157,00	94,11	
1,12-diaminododecano (1,12-DADD)	68-70	200,37	NH ₂ -(CH ₂) ₁₂ -NH ₂

Reacción de condensación

En un balón de dos bocas se colocó el anhídrido maleico disuelto en etanol bajo agitación constante a temperatura ambiente. Luego estequiométricamente, se agregó la amina correspondiente con un exceso de la misma y se dejó reaccionar por 20 horas aproximadamente (Tabla 2) (Liu *et al.*, 2006; Thomassin *et al.*, 2010). Culinado el tiempo, el precipitado formado se filtró al vacío y se lavó con etanol. Por último, el producto se dejó secar para ser caracterizado por FTIR y RMN de ¹H.

Tabla 2. Milimoles de anhídrido maleico y de las aminas utilizadas

Nº	Reacción	mmoles MAH	mmoles amina
1	MAH + 2-AMPy	10,1886	10,1886 + exceso
2	MAH + 4-AMPy	10,1550	10,1550 + exceso
3	MAH + 1,12-DADD	10,2131	10,2131 + exceso

Caracterización de productos por FTIR

Se prepararon pastillas de anhídrido maleico y de las aminas empleando 0,0150 g de muestra y 0,450 g de bromuro de potasio (KBr), las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro FTIR, marca ThermoScientific modelo Nicolet iS10, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} .

Caracterización de productos por resonancia magnética nuclear de protones (RMN^1H)

Con la colaboración del Centro de Química Dr. Gabriel Chuchani en el Instituto Venezolana de Investigaciones Científicas (IVIC), se registraron los espectros de RMN^1H en un espectrómetro Bruker AVANCE- 500 MHz utilizando como solventes cloroformo deuterio (CDCl_3) o dimetilsulfóxido (DMSO), con la señal residual de disolvente como estándar interno a temperatura ambiente (25 °C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por FTIR de algunos materiales de partida

Anhídrido maleico (MAH)

La Figura 7 se muestra el espectro FTIR del anhídrido maleico (MAH), el cual presenta bandas características de anhídridos y ácidos carboxílicos. Se observa el estiramiento C-H cerca de los 3000 cm^{-1} , así como una absorción muy ancha entre $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la tensión vibracional del O-H en el grupo carboxílico; entre 2800 y 3200 cm^{-1} se ubica el patrón de sobretonos de la torsión del carboxilo.

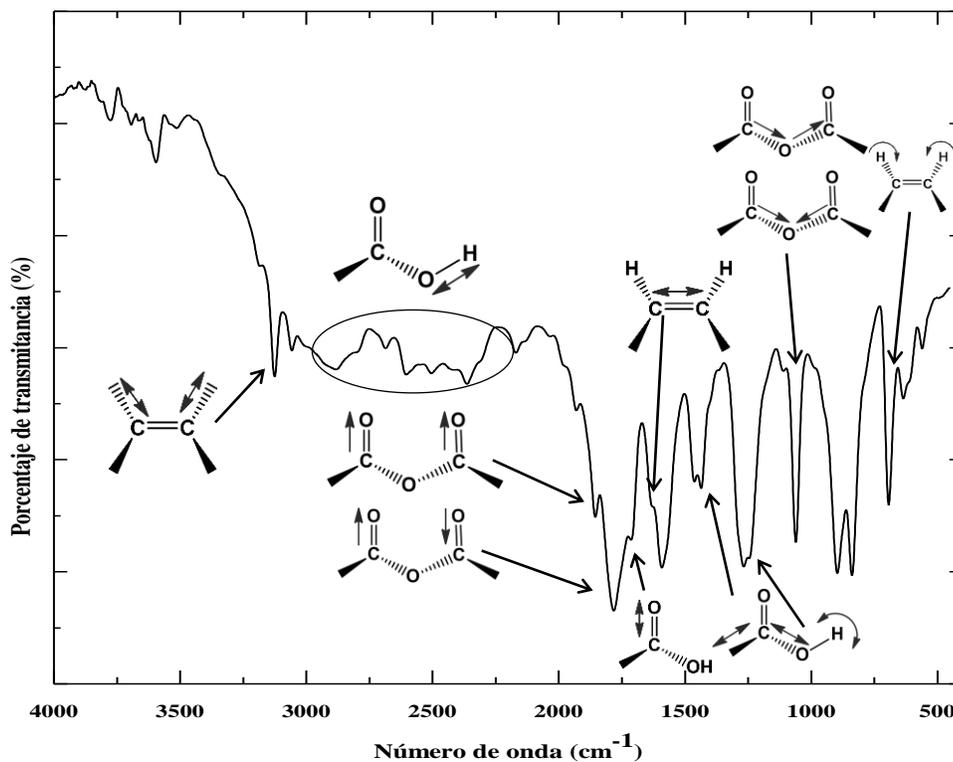


Figura 7. Espectro infrarrojo del anhídrido maleico (MAH)

También, pueden observarse tres absorciones atribuidos sólo a estiramientos C=O del grupo carbonilo: a 1857 y 1786 cm^{-1} , tensión asimétrica y simétrica en anhídridos y a 1711 cm^{-1} la

tensión en el ácido. Entre 1420 y 1200 cm^{-1} se ubican dos absorciones intensas y anchas que son de la torsión/estiramiento del carboxilo, a 1060 cm^{-1} se observa una banda aguda que corresponde a los estiramientos C-O del anhídrido. Por último, a 690 cm^{-1} se aprecia la deformación fuera del plano de los enlaces C-H. En la Tabla 3 se resumen cada una de éstas vibraciones características del MAH.

Es importante señalar que la banda detectada a 1711 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones de estiramiento de carbonilo (ν C=O) de los grupos carboxilo, ya que el MAH injertado pudo estar hidrolizado (Figura 8), y dicha absorción es característica de residuos de ácidos carboxilos saturados o dímeros de ácidos carboxílicos (Urrego *et al.*, 2016). Las vibraciones de estiramiento OH se pueden ver como una banda ancha entre 3200-3500 cm^{-1} . Todo esto se debe a que la humedad da como resultado la hidrólisis del anhídrido a residuos ácidos (Ranganathan *et al.*, 1999).

Tabla 3. Bandas de absorciones características del anhídrido maleico (MAH).

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3100-2980	$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$	Tensión
3000-2200	O-H en RCOOH	Tensión
1857 y 1786	C=O en R(CO)O(CO)R	Tensión asimétrica y simétrica
1711	C=O en RCOOH	Estiramiento
1650	C=C en <i>cis</i> -RCH=CHR	Tensión
1440-1390 1320-1200	R-CO-OH	Torsión/estiramiento del grupo carboxilo
1060	C-O en anhídridos	Estiramiento asimétrico y simétrico
960-875	RCOOH	Torsión fuera del plano del carboxilo
690	C-H	Torsión fuera del plano <i>cis</i>

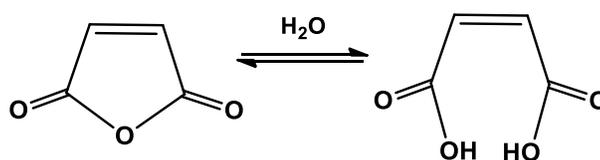


Figura 8. Reacción de hidrólisis del MAH

2- aminopiridina(2-Ampy)

El espectro infrarrojo de la 2-aminopiridina (amina primaria aromática), presenta las siguientes bandas características (Figura 9): Tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H del grupo amino a $3440\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Luego, entre 3100 y 3000 cm^{-1} se encuentra solapada la tensión y combinaciones de C-H aromático, probablemente con humedad, ya que se observa una banda muy ancha por encima de los 2500 cm^{-1} . También se evidencian las absorciones agudas e intensas en la zona llamada huella dactilar de la molécula, como lo son: a 1626 cm^{-1} estiramiento de C=N del anillo piridínico, a 1567 cm^{-1} deformación de tijera del enlace N-H en el NH_2 , a 1487 y 1441 cm^{-1} bandas de acoplamiento de C=C en el anillo y a 1324 cm^{-1} deformaciones del esqueleto C-N. Muy distante a 775 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C-H en el anillo aromático que confirma la posición *orto* del sustituyente amino y que corresponde a reflexiones fuera del plano cuando se disponen 4 hidrógenos vecinos. Estas bandas características están resumidas en la Tabla 4.

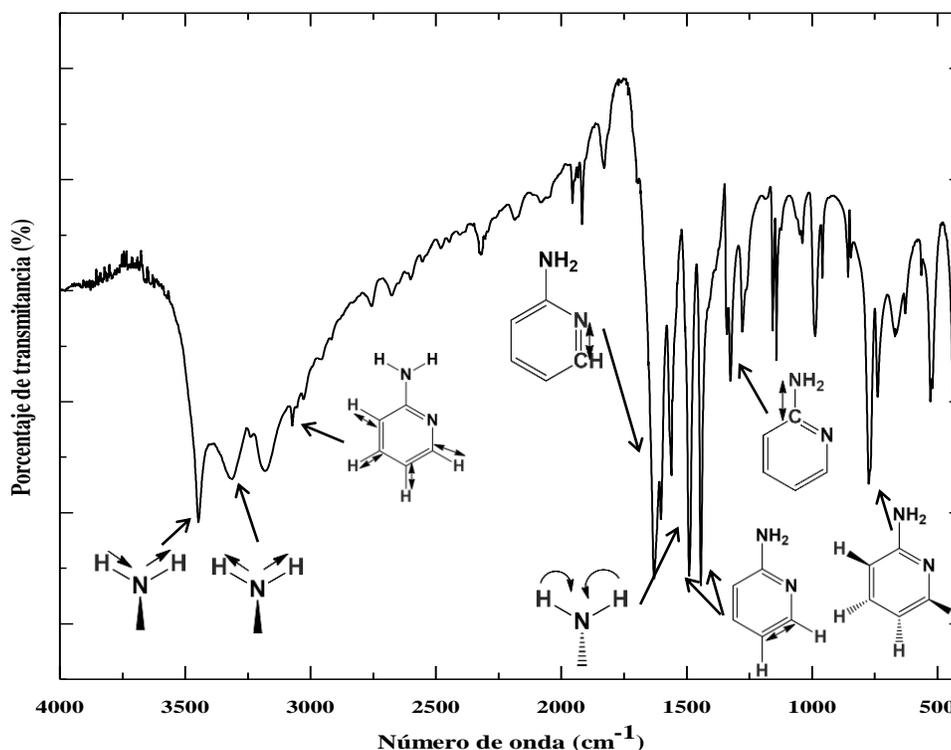


Figura 9. Espectro infrarrojo de la 2-aminopiridina.

Tabla 4. Bandas de absorción características de la 2-aminopiridina

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3440 y 3330	N-H en N-H_2	Tensión simétrica y asimétrica
3100-3000 (solapada)	C-H aromático	Tensión y combinaciones
1626	C=N en el anillo piridínico	Tensión
1567	N-H en NH_2	Deformación tijera
1487 y 1441	C=C en el anillo	Bandas de acoplamiento
1324	C-N	Deformación del esqueleto
775	C-H en el anillo	Flexiones fuera del plano posición <i>orto</i>

4-Aminopiridina (4-Ampy)

En la Figura 10, se visualiza el espectro infrarrojo de la 4-aminopiridina en el cual se observan bandas a frecuencias análogas a la 2-aminopiridina, excepto por la deformación C-H fuera del plano en el anillo para 2 hidrógenos vecinos a 825 cm^{-1} , indicando que este compuesto posee

el sustituyente amino en posición *para*. Se distinguen las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de N-H en NH₂ a 3434 y 3300 cm⁻¹, la tensión y combinaciones del enlace C-H aromático en la región comprendida entre 3100-3000 cm⁻¹, el estiramiento del grupo C=N en el anillo piridínico a 1650 cm⁻¹, la deformación tijera de N-H en el radical amino a 1604 cm⁻¹, las flexiones C=C fuera del campo C-H y combinaciones a 1508 cm⁻¹, banda conocida también como patrón del fenilo y, finalmente, la deformación del esqueleto C-N a 1329 cm⁻¹.

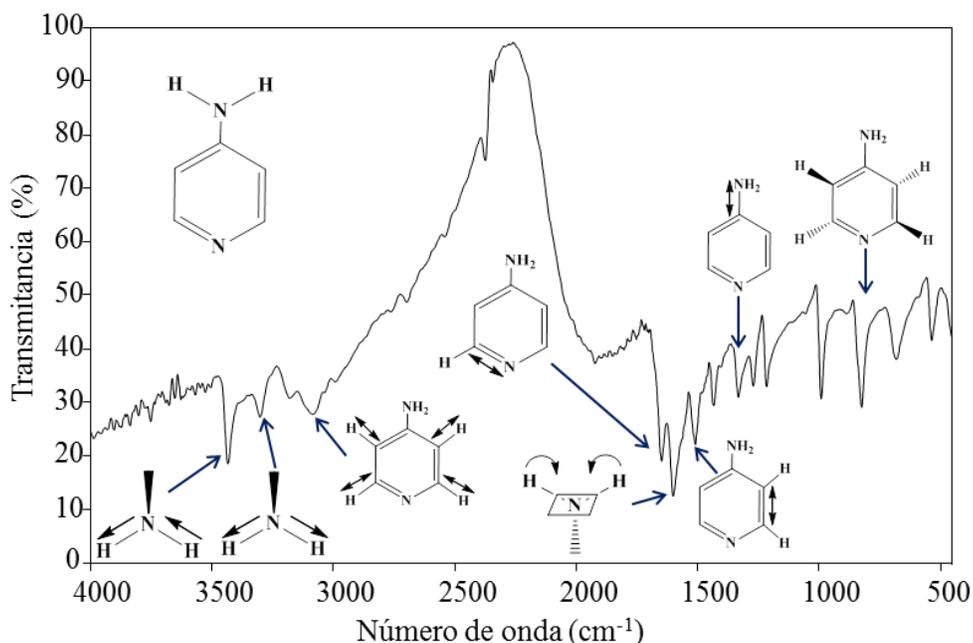


Figura 10. Espectro de infrarrojo de 4-aminopiridina

Es de hacer notar que los derivados de aminopiridina utilizados son isómeros de posición, por ello, el tipo de vibraciones observadas en el infrarrojo son semejantes para ambos compuestos. La diferencia más significativa se elucida en la huella dactilar, particularmente en la deformación fuera del plano de hidrógenos vecinos. En la tabla 9 se recopilieron concretamente las absorciones estudiadas.

Tabla 5. Bandas de absorción de 4-ampinopiridina

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3434 y 3300	N-H en NH_2	Tensión Simétrica y asimétrica
3100-3000	C-H aromático	Tensión y combinaciones
1650	C=N en el anillo piridínico	Tensión
1604	N-H en NH_2	Deformación tijera
1508	C=C	Flexiones fuera del campo C-H y combinaciones. Patrón del fenilo
1329	C-N	Deformación del esqueleto
825	C-H	Deformaciones fuera del plano 2 Hidrógenos vecinos (<i>para</i>)

1,12-diaminododecano (1,12-DADD)

En la Figura 11 se encuentra el espectro infrarrojo de la 1,12-diaminododecano (1,12-DADD), en donde se observa las bandas típicas de los grupos amina primaria de la diamina. A 3372 y 3327 cm^{-1} asociadas al estiramiento libre asimétrico y simétrico del hidrógeno enlazado al nitrógeno (N-H); a 1598 cm^{-1} la flexión N-H y la banda a 720 cm^{-1} la banda de flexión fuera del plano del enlace N-H (Rodríguez, 2004), la cual se encuentra solapada o superpuesta con el balanceo de los grupos metilenos (CH_2) para cadenas $(\text{CH}_2)_n$ de longitud $n \geq 4$. También, se aprecian los modos vibracionales de estiramientos simétrico y asimétrico del enlace C-H del grupo metileno a 2924 y 2852 cm^{-1} , y a 1462 cm^{-1} , deformación simétrica de C-H en CH_2 .

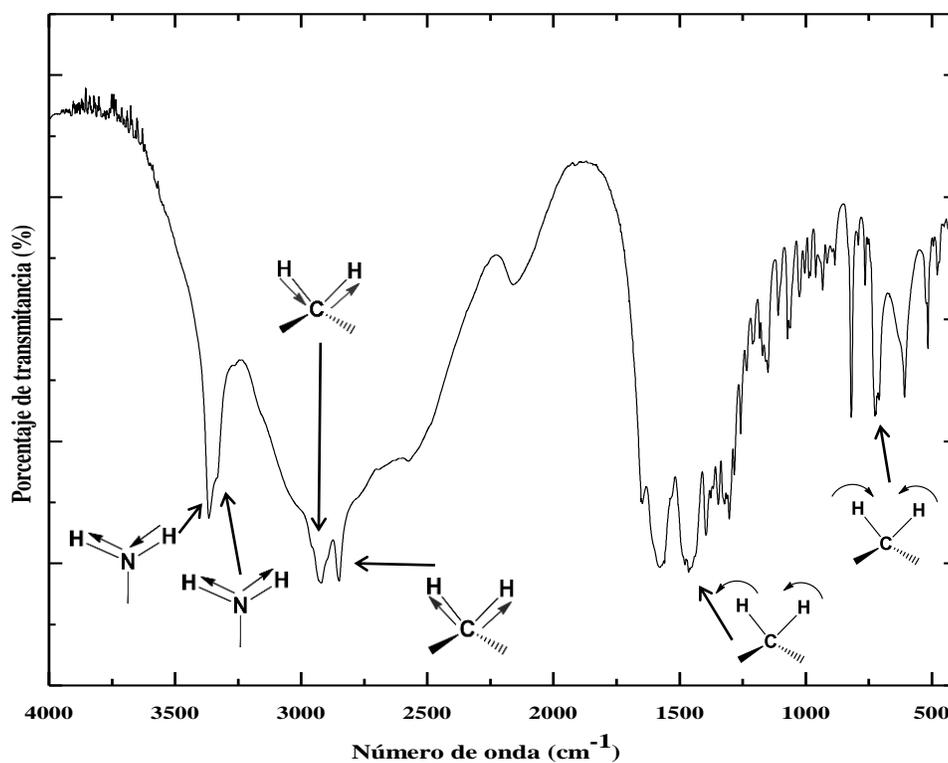


Figura 11. Espectro infrarrojo de la 1,12-diaminododecano.

Tabla 6. Bandas de absorción de 4-aminopiridina

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3372 y 3327	N-H en NH_2	Tensión simétrica y asimétrica
2924 y 2852	C-H en CH_2	Tensión simétrica y asimétrica
1598	N-H en NH_2	Flexión
1462	C-H en CH_2	Deformación simétrica
1329	C-N	Estiramiento en amina alifática
720	N-H	Flexión fuera del plano
720	C-H en CH_2	Balaceo para cadenas $(\text{CH}_2)_n$ de longitud $n \geq 4$

Esquema de reacción

Las reacciones entre anhídridos y aminas primarias se han utilizado ampliamente en el estudio de reacciones polímero-polímero, especialmente para la compatibilización reactiva de mezclas de polímeros, ya que la reacción de un anhídrido cíclico y una amina primaria alifática es extremadamente rápida (Lu *et al.*, 2005).

Esta investigación se realizó con la finalidad de proponer un tipo de reacción modelo entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano, para comparar la reactividad de estas aminas con el anhídrido; y así, plantear un mecanismo cuando un polímero funcionalizado con grupos anhídrido reacciona con aminas primarias (Cui *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2006; Thomassin *et al.*, 2010).

Como se mencionó en la metodología, estequiométricamente se colocaron en el medio de reacción una relación molar especificada del grupo anhídrido con las aminas utilizadas, más un exceso de esta última, obteniéndose los rendimientos de reacción que se encuentran reflejado en la Tabla 7. Los resultados confirman la importancia de la estructura de la amina utilizada, ya que se aprecia que el mayor rendimiento (67%) lo presenta la 1,12-diaminododecano, una diamina alifática con 12 átomos de carbonos, con estructuras tetraédricas y con hibridación sp^3 . En cambio, las aminas aromáticas presentaron menores rendimientos (26 % para la 2-aminopiridina y 17% para la 4-aminopiridina), lo cual corrobora que la rapidez de la reacción se encuentra influenciada por el tipo de amina que se utilizada.

Tabla 7. Rendimiento porcentual de la reacción entre el anhídrido maleico y las diaminas

Nº	Reacción	Rendimiento de la reacción (%)
1	Anhídrido maleico + 2-aminopiridina	27
2	Anhídrido maleico + 4-aminopiridina	18
3	Anhídrido maleico + 1,12diaminododecano	67

Cabe señalar, que antes de la adición de la amina respectiva al sistema de reacción, el líquido presente (anhídrido maleico disuelto en el solvente) fue de color amarillo pálido. Una vez agregada la amina y luego del tiempo de reacción, los sólidos producidos fueron de color marrón claro.

En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran los esquemas de reacción entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano, respectivamente. La elección de estas diaminas se debió a que las reacciones de las aminas alifáticas con anhídridos son más rápidas (cinéticamente) que las aminas aromáticas y pueden conducir a mayores niveles de reacción (Cui-2001; Colbeaux *et al.*, 2005). Además, de que el anhídrido maleico es un fuerte aceptor de electrones con una tendencia reactiva hacia la desproporción y la abstracción de hidrógeno que el acoplamiento o la unión con la parte amina (Semsarzadeh-2009).

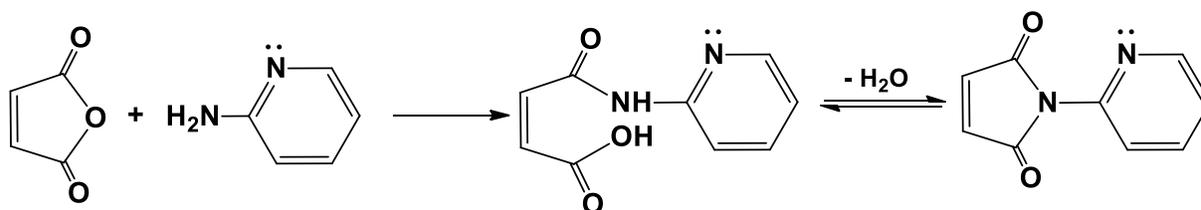


Figura 12. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina

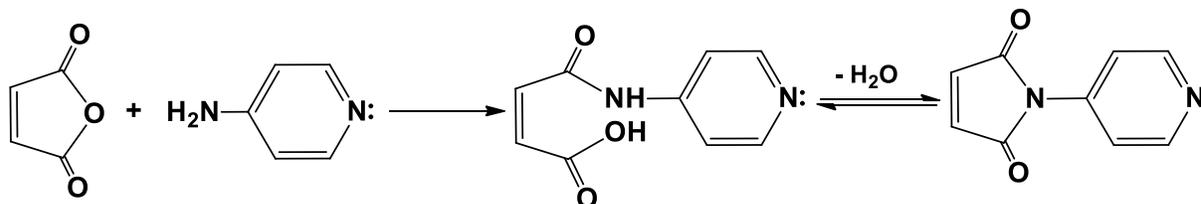


Figura 13. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina

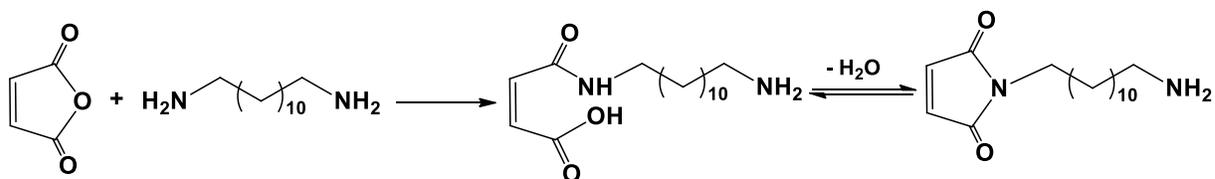


Figura 14. Esquema de reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano

La reacción entre una amina y una unidad de anhídrido primero conduce a una amida y un ácido carboxílico o ácido amídico, a través de un ataque nucleofílico del grupo amino al resto de anhídrido (Vasileiou-2013). Esta es una reacción muy rápida y puede ocurrir incluso a temperatura ambiente. Estas funciones posteriormente dan una imida (paso de ciclación), y se libera una molécula de agua, es un paso limitante que es comparativamente mucho más lento y es reversible, pero puede completarse efectivamente a temperaturas de procesamiento en estado fundido; además de que su rapidez va a depender de la temperatura de reacción (Cui,-2001; Colbeaux,-2005). Mediante este método, el segundo grupo amina en la diamina puede permanecer libre, el cual puede reaccionar con otro grupo ácido de la misma reacción quedando desprotegido para reaccionar con otra molécula (Semsarzadeh-2009).

En general, las reacciones propuestas en las Figuras 11, 12 y 13, pueden conducir primero a la formación de una amida de ácido y a partir de allí, la reacción puede proceder de dos maneras: (1) el ácido carboxílico libre sigue la reacción con otro resto de amina, dando como resultado una diamida, o (2) hay más condensación entre el grupo carboxílico y la amida formada, lo que conduce a la formación de una imida, en este paso el agua se elimina durante el proceso debido a la alta temperatura. Si se sigue la primera ruta o la segunda se determina por los parámetros de reacción, tales como temperatura, tiempo de reacción, concentración de amina, etc. Las temperaturas más altas y los tiempos de reacción favorecen la formación de la imida cíclica (Vasileiou-2013).

Caracterización por FTIR de los productos

Se caracterizó el producto obtenido de la reacción entre los grupos de anhídrido maleico (MAH) y 2-aminopiridina (2-Ampy) por FTIR, el cual se muestran en la Figura 15. Comparando este espectro con los espectros de los reactantes, se aprecia la desaparición de la absorción de estiramiento de anhídrido carbonilo 1780 cm^{-1} , lo que indica un grado considerable de reacción. Después de la reacción entre el MAH y la 2-Ampy, se observaron cambios característicos en el espectro FTIR: la banda de absorción a 1791 cm^{-1} , junto con dos hombros pequeños a 1714 y 1868 cm^{-1} , asignado al grupo carbonilo ($>C=O$) del anhídrido cíclico, reduce su intensidad. La formación de los grupos imida a través de la ciclación del ácido y la amida también puede identificarse por la nueva banda de absorción a 1809 cm^{-1} , como se aprecia en la ampliación de la zona de $2000 - 1500\text{ cm}^{-1}$, Figura 16. La absorción debido al estiramiento simétrico de carbonilo de los grupos imida se superpone a la fuerte absorción a 1710 cm^{-1} debido al estiramiento de carbonilo del ácido carboxílico (Cui-2007). Entre $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ se encuentran tensiones $C=C$ características de aromáticos monosustituídos, solapada con el estiramiento $C=N$ del anillo piridínico. Además, el desplazamiento de la señal a 775 cm^{-1} a 786 cm^{-1} indica la vibración del enlace $C-H$ en anillo aromático que confirma la posición *orto* del sustituyente amino, y corresponde a flexiones $C-H$ para 4 hidrógenos vecinos.

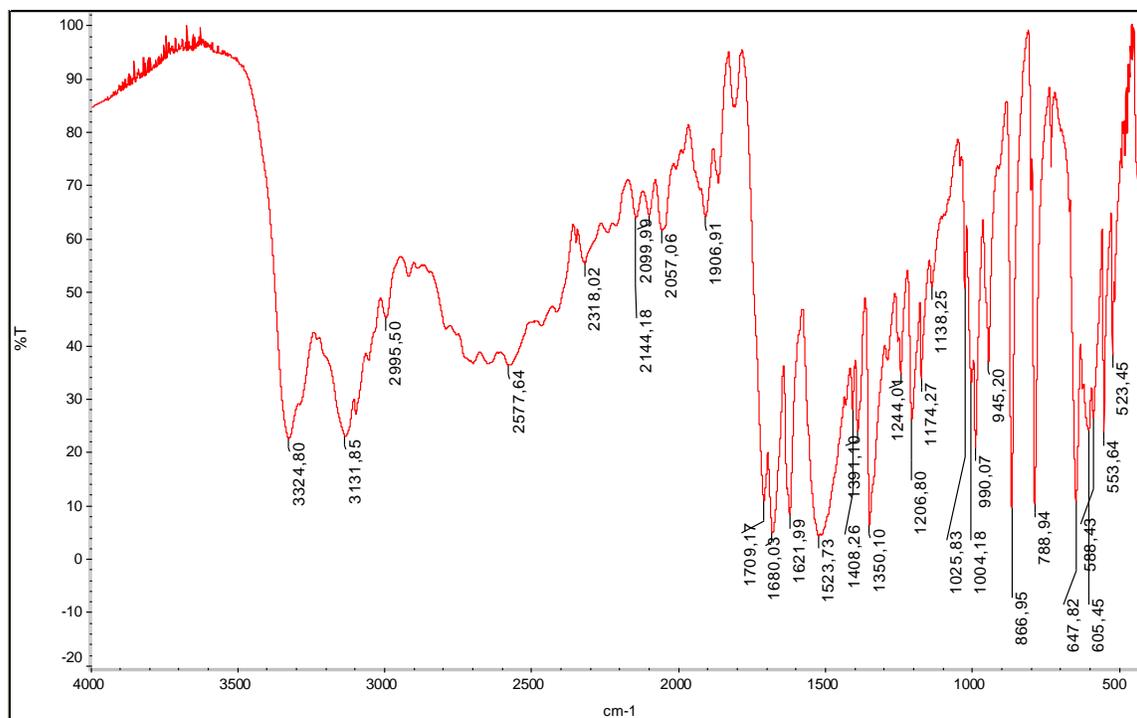


Figura 15. Espectros IR del producto obtenido del anhídrido maleico y la 2-aminopiridina.

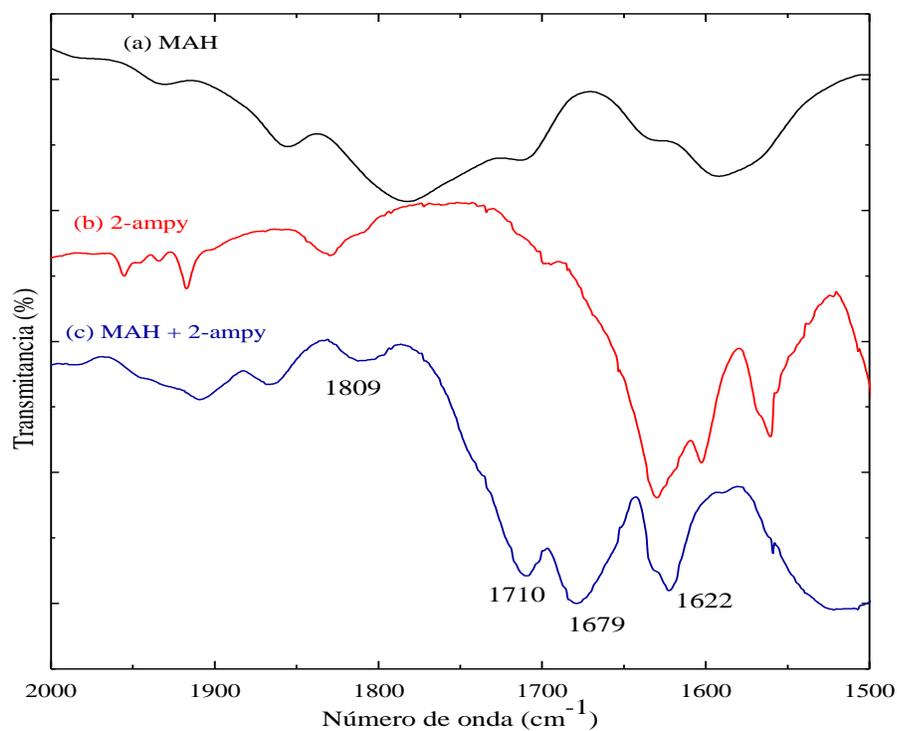


Figura 16. Ampliación de la zona 2000 – 1500 cm^{-1} de los espectros IR del anhídrido maleico, la 2-aminopiridina y del producto obtenido del MAH y 2-ampy.

En la Figura 17, se visualiza el espectro infrarrojo del producto obtenido entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina. Se aprecia desplazamiento de todas las bandas características. Por ejemplo, aparece una señal en 3355 cm^{-1} que debe corresponder a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H, lo cual es indicativo de amida secundaria. En 3200 y 3000 cm^{-1} aparecen dos bandas desplazadas en comparación al espectro del anhídrido maleico y la 4-aminopiridina y que pueden ser atribuido a una combinación entre el enlace C-H aromático y del anhídrido. La aparición de las señales en 2851 y 2701 cm^{-1} indica un desplazamiento de los sobretonos de la torsión del carbonilo. La banda no marcada en aproximadamente 1900 y 1800 cm^{-1} es indicativa de la presencia de grupos carbonilo. En general, se observa desplazamiento a número de onda más alto de: el estiramiento del grupo C=N en el anillo piridínico a 1650 cm^{-1} a 1666 cm^{-1} , las flexiones C=C fuera del campo C-H y combinaciones a 1508 cm^{-1} a 1535 cm^{-1} y, finalmente, la deformación del esqueleto C-N a 1329 cm^{-1} a 1354 cm^{-1} . La deformación tijera de N-H en el radical amino a 1604 cm^{-1} aparentemente desaparece y la deformación C-H fuera del plano en el anillo para 2 hidrógenos vecinos a 825 cm^{-1} se desplaza a 839 cm^{-1} , indicando que el compuesto posee el sustituyente amino en posición *para*.

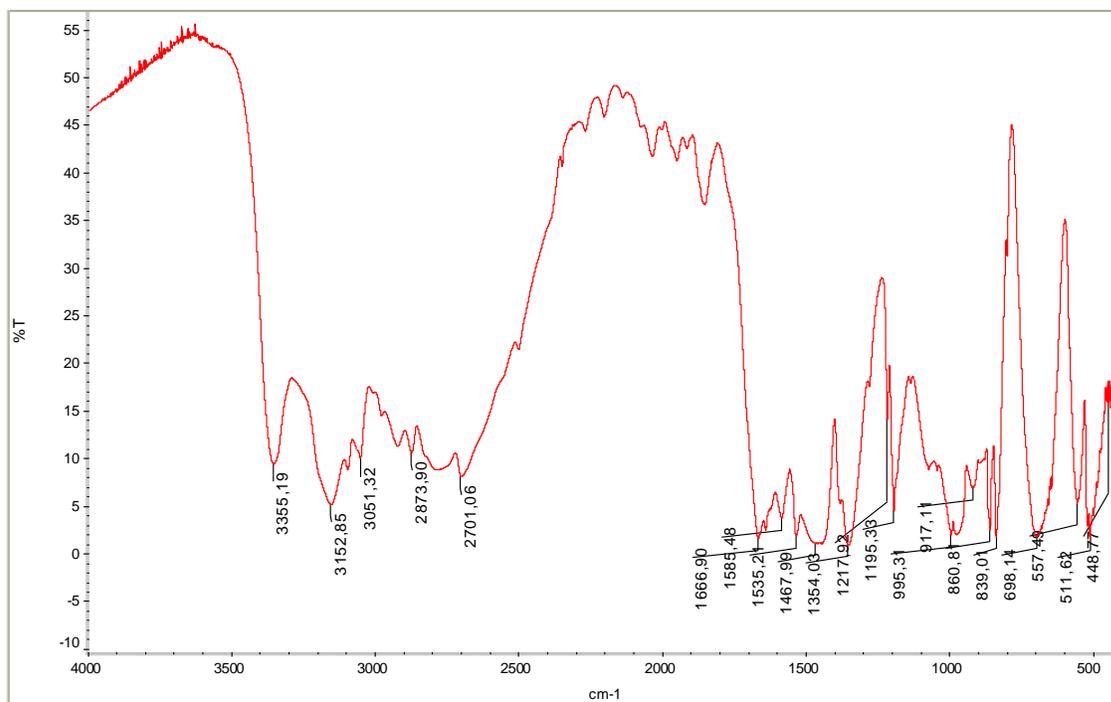


Figura 17. Espectros IR del producto obtenido del anhídrido maleico y la 4-aminopiridina.

En la Figura 18 se observa el espectro FTIR para el producto obtenido de la reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano. Se aprecia desplazamiento en todas las bandas características. Se destaca la presencia solamente una señal a 3367 cm^{-1} característica de la formación de una amida secundaria (CONHR). Se aprecian desplazamiento para los modos vibracionales de estiramientos simétrico y asimétrico del enlace C-H del grupo metileno a 2924 y 2852 cm^{-1} a número de ondas más bajo a 2917 y 2848 cm^{-1} ; mientras que la señal a 1462 cm^{-1} , correspondiente a la deformación simétrica de C-H en CH₂ permanece inalterada.

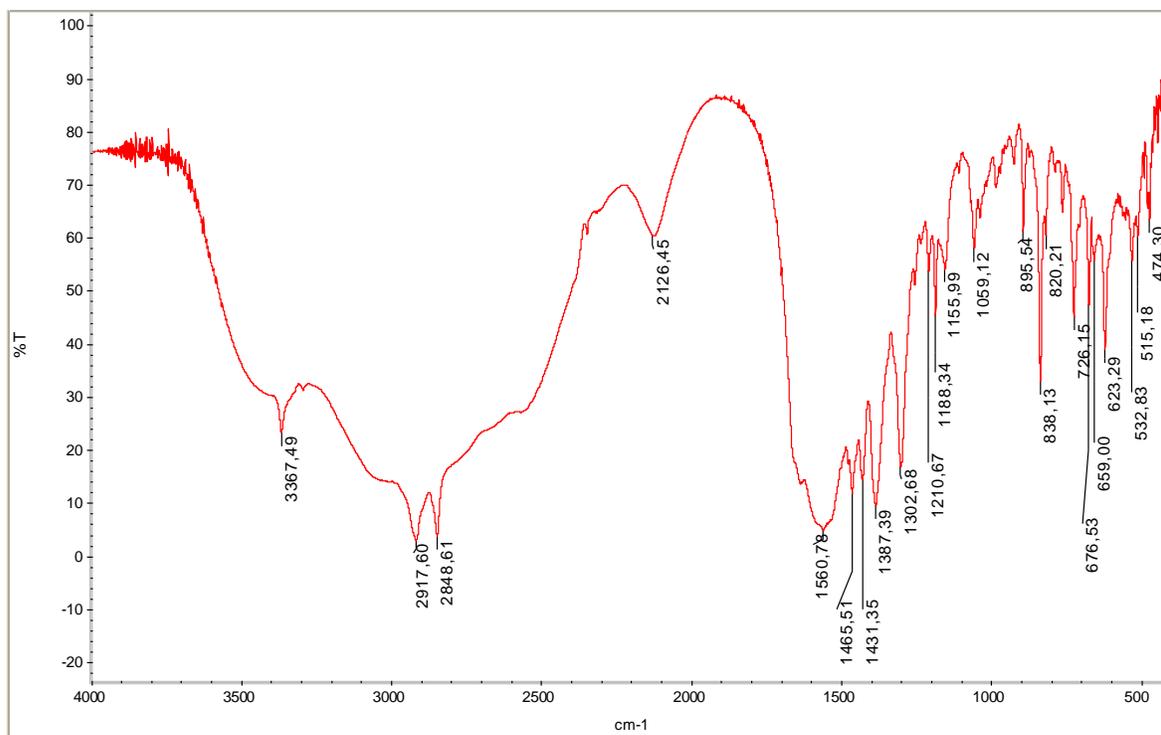


Figura 18. Espectros IR del anhídrido maleico, la 1,12-diaminododecano y del producto obtenido del MAH y 1,12-DADD.

Realizando un zoom en la región zona $2000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 19), no se aprecia la aparición de la banda del enlace imida en aproximadamente 1700 cm^{-1} . No obstante, la principal diferencia entre los tres espectros se localiza en la región de más alta frecuencia ($1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$). En esta región suele aparecer las señales típicas de las amidas así como de los grupos amina primaria.

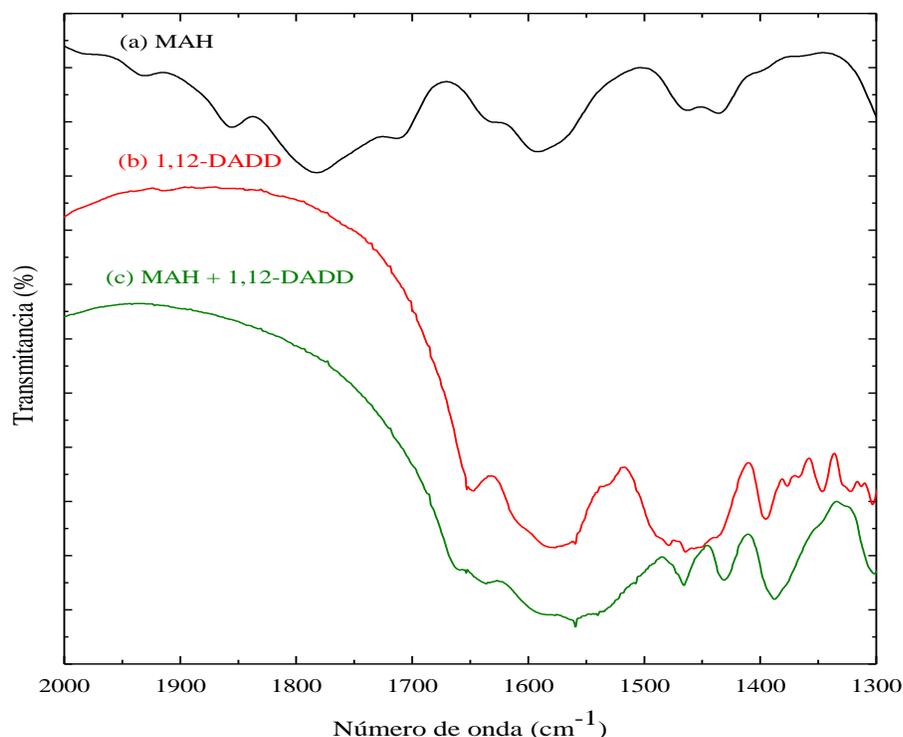


Figura 19. Ampliación de la zona 2000 – 1300 cm^{-1} de los espectros IR del anhídrido maleico, la 1,12-diaminododecano y del producto obtenido del MAH y 1,12-DADD

Caracterización por RMN de los productos

A los productos obtenidos de la reacción entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano, se analizaron por espectroscopia de RMN ^1H .

En la Figura 20 se observa el espectro RMN ^1H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 2-aminopiridina, utilizando como solvente cloroformo deuterio (CDCl_3). Se aprecia 4 señales en entre 6,3 y 8,0 ppm, las cuales son característica de los hidrógenos del doble enlace del grupo anhídrido y los hidrógenos del anillo piridínico. Las señales con mayor intensidad aparecen entre la región de 6,30 a 8,00 ppm como se observa en la ampliación y corresponden a: un singlete (6,34 ppm), un triplete (6,80 ppm), un doblete (6,9 ppm), un doblete (7,73 ppm) y un triple en 7,78 ppm.

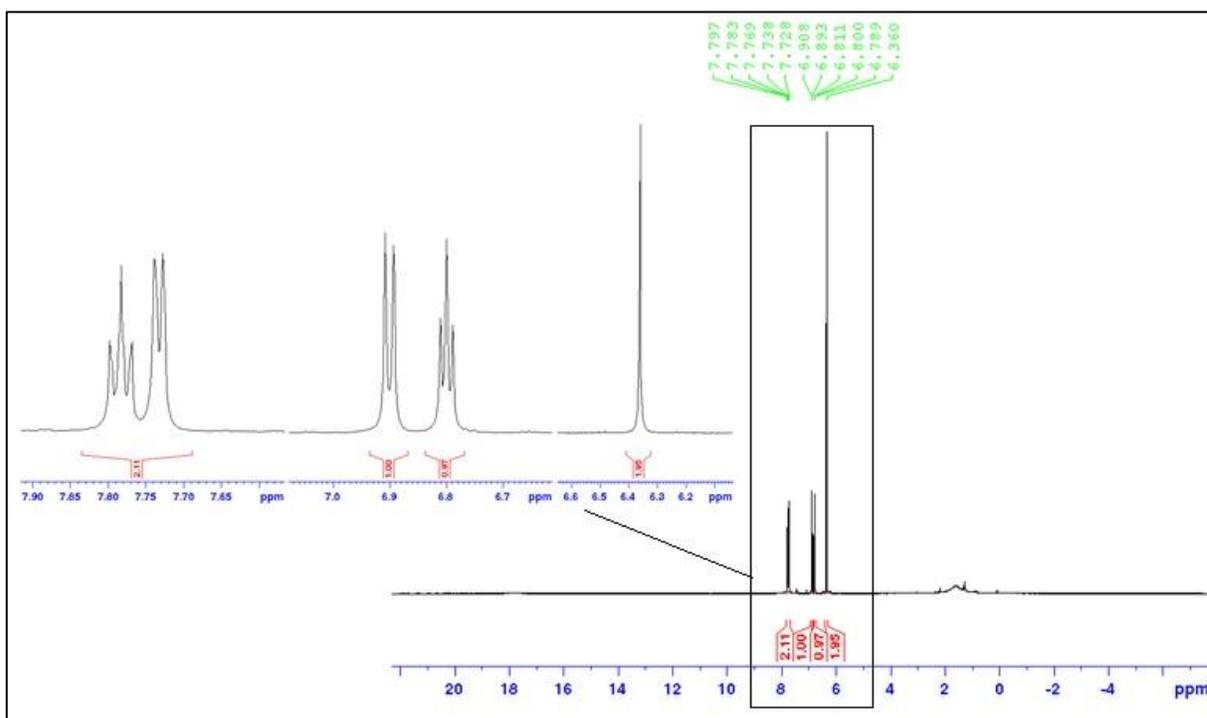


Figura 20. Espectro RMN ^1H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 2-aminopiridina

Para una mejor comprensión de las señales, en la estructura de la Figura 21 se muestran los hidrogeno de la molécula que se propone como producto de la reacción: el singlete que aparece en 6,34 ppm puede asignarse a los hidrógenos del C=C del anhídrido maleico (Ha); el triplete en 6,80 ppm puede asignarse al Hc porque está observando a dos hidrógenos vecinos; el doblete en 6,9 ppm se asigna al He ya que está observando sólo a un hidrógeno; el doblete en 7,73 ppm puede atribuirse al Hb que tiene como vecino a un solo hidrógeno; mientras que, el triple en 7,78 ppm puede asignarse al Hd por tener dos hidrógenos a su lado.

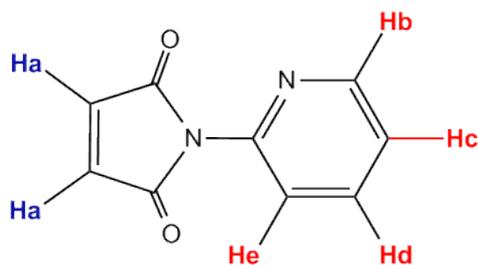


Figura 21. Estructura detallada con los hidrogenos de la molécula propuesta de la reacción entre el anhídrido maleico y 2-aminopiridina

La Figura 22 muestra la simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra en donde se aprecia que los desplazamiento para cada hidrogeno no concuerdan con los hidrógenos del producto obtenido. Sin embargo, existe una correlación, por decirlo así, en cuanto a las multiplicidades, por lo cual se puede inferir que el producto se encuentra con impurezas.

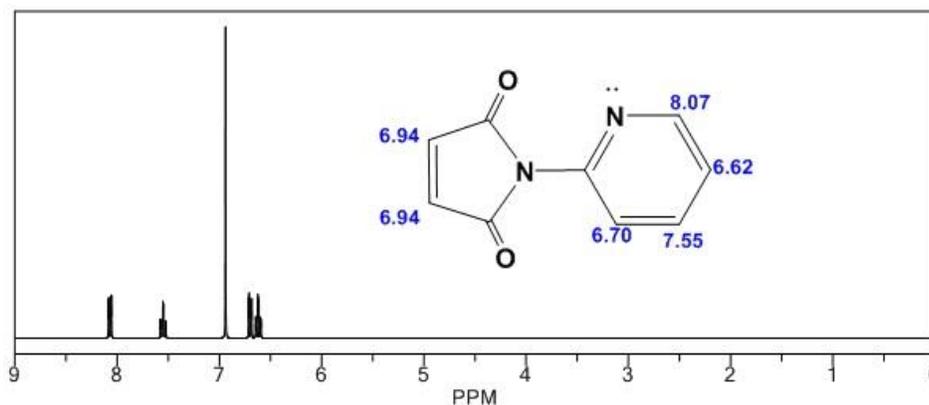


Figura 22. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ^1H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 2-aminopiridina

En la Figura 23. se observa el espectro RMN ^1H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 4-aminopiridina, utilizando como solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Se aprecia 4 señales en entre 6,0 y 8,0 ppm, las cuales son característica de los hidrógenos del doble enlace del grupo anhídrido y los hidrógenos del anillo piridínico.

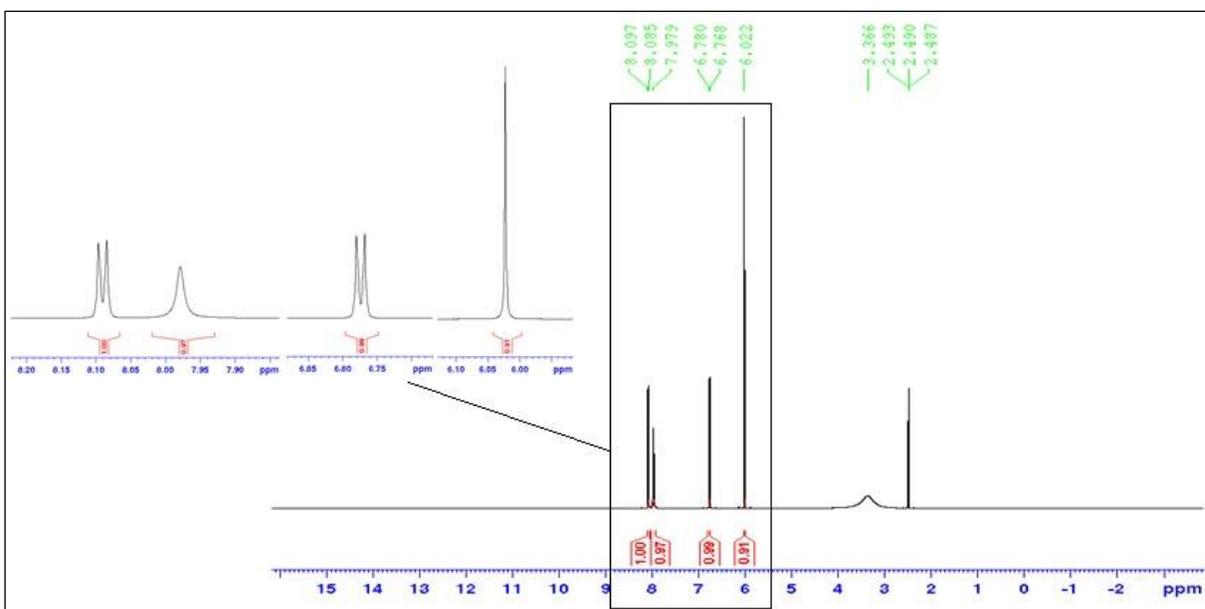


Figura 23. Espectro RMN ^1H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 4-aminopiridina (solvente (DMSO)).

Se aprecia cuatro señales: un singlete en 6,02 ppm; un doblete en 6,70 ppm; un singlete en 7,89 ppm y un doblete en 8,09 ppm. Aunque la espectroscopia de IR reveló el producto de la reacción entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina, las señales en el RMN ^1H no corresponden a los hidrógenos del producto ya deberían aparecer solamente tres desplazamientos según lo realizado en una simulación utilizando el programa ChemDraw Ultra, Figura 24.

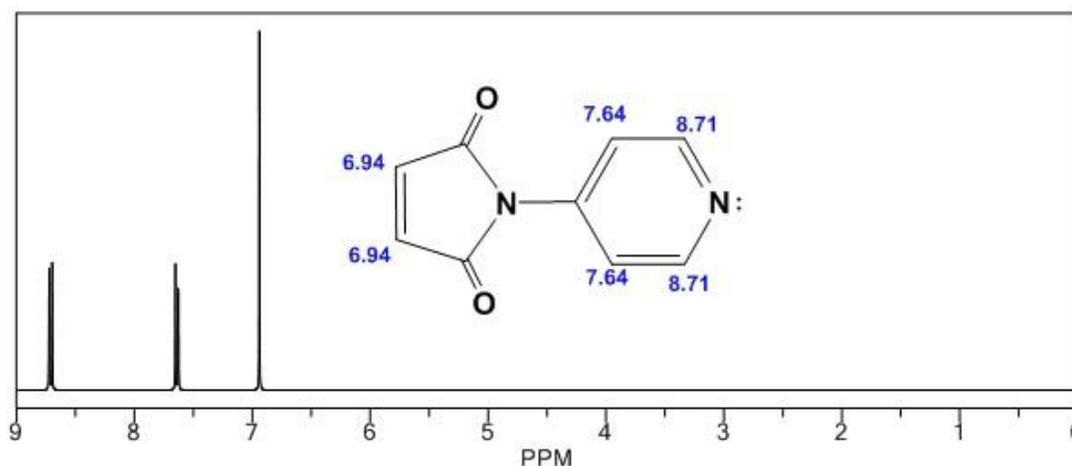


Figura 24. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ¹H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 4-aminopiridina

La Figura 24 muestra los desplazamientos para cada uno de los hidrógenos realizado con el programa ChemDraw Ultra, en donde los hidrógenos unidos al C=C del anhídrido deberían aparecer en 6,94 ppm como un singlete. Por su parte, los hidrógenos del anillo piridínico deben aparecer como dobletes por estar acoplados entre sí entre 8,80 ppm y 7,64 ppm, región característica para los hidrógenos de un anillo aromático. Este resultado sugiere que el producto probablemente presenta impurezas.

En la Figura 25 se observa el espectro RMN ¹H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 1,12-diaminododecano, utilizando como solvente cloroformo deuterio (CDCl₃). Se aprecia varias señales que pueden inferir que el producto se encuentra con impurezas. No obstante, las señales más importantes o de mayor intensidad son las que están en: 1,2 a 1,6 ppm y 2,7 ppm; las cuales corresponden a los hidrógenos alifáticos del grupo amino.

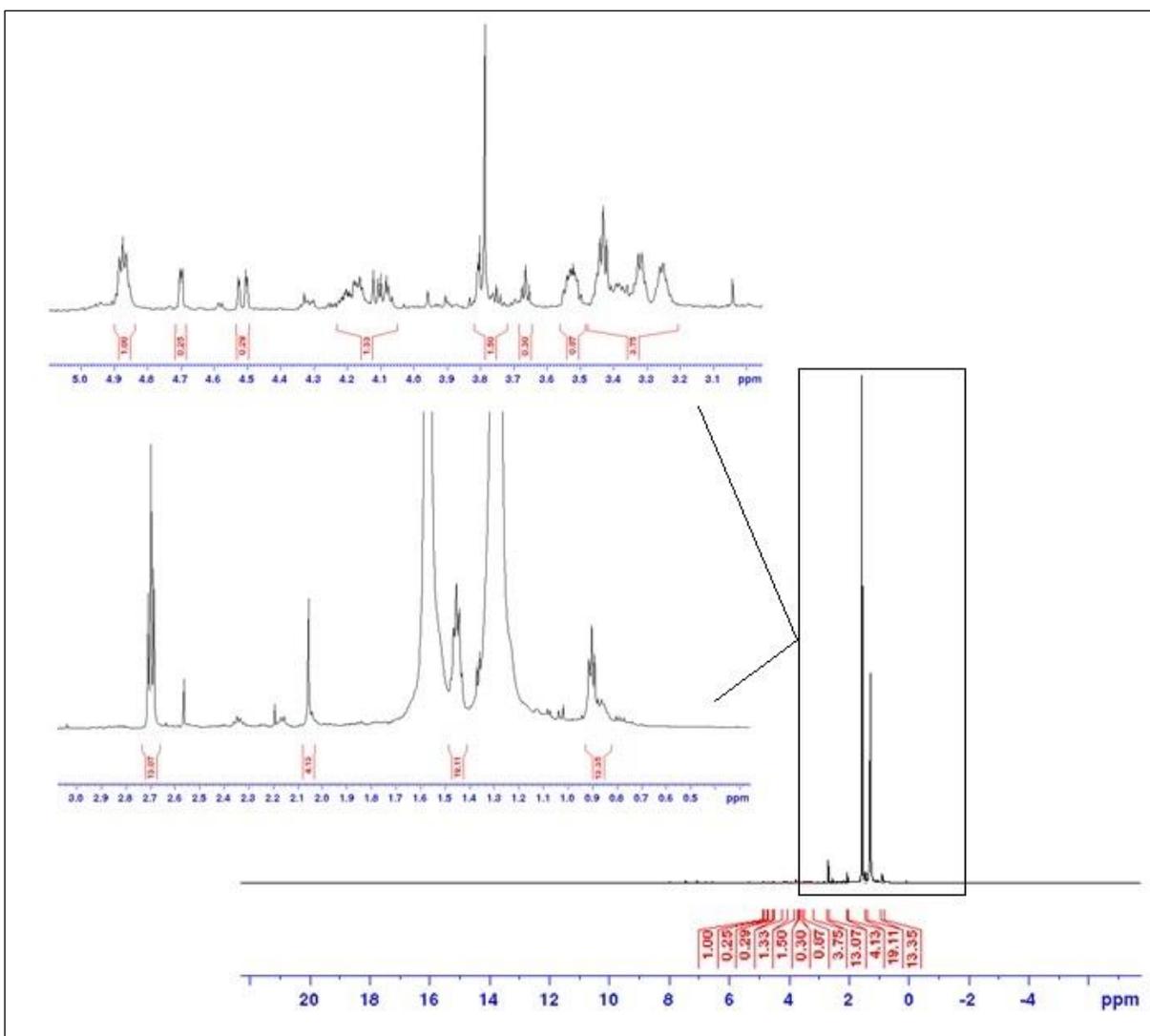


Figura 25. Espectro RMN ^1H del producto obtenido de la reacción de anhídrido maleico y 1,12-diaminododecano

Aunque la espectroscopia de IR reveló el producto de la reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano, las señales en el RMN ^1H no corresponde a los hidrógenos del producto ya deberían aparecer solamente siete desplazamientos según lo realizando en una simulación utilizando el programa ChemDraw Ultra, Figura 26.

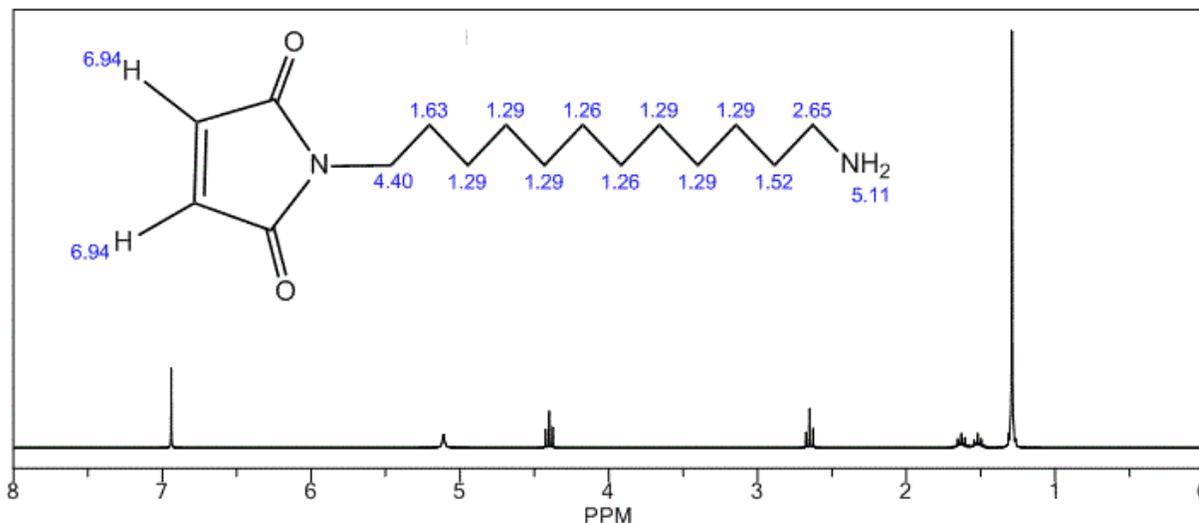


Figura 26. Simulación realizada en el programa ChemDraw Ultra del espectro de RMN ^1H del producto de la reacción entre el anhídrido maleico y 1,12-diaminododecano.

No obstante estos resultados concuerdan con los reportados por Lu *et al.*, 2005; en donde utilizaron la reacción modelo entre anhídrido metilsuccínico (MeSA) y N-hexiletildiamina (HEDA) para comparar la reactividad de las aminas primarias y secundarias con el anhídrido y así proponer un modelo compuesto modelo para PP-g-MA. En la reacción se encontró dos posibles isómeros de ácidos ámicos (II y III) debido a la estructura asimétrica de MeSA, dando como resultado el espectro de la Figura 27.

En este caso particular, la imida (I) y los ácidos ámicos (II y III) en equilibrio pueden transformarse entre sí por transposición (Figura 28), originando el análisis de las asignaciones en el espectro de RMN ^1H (Figura 27).

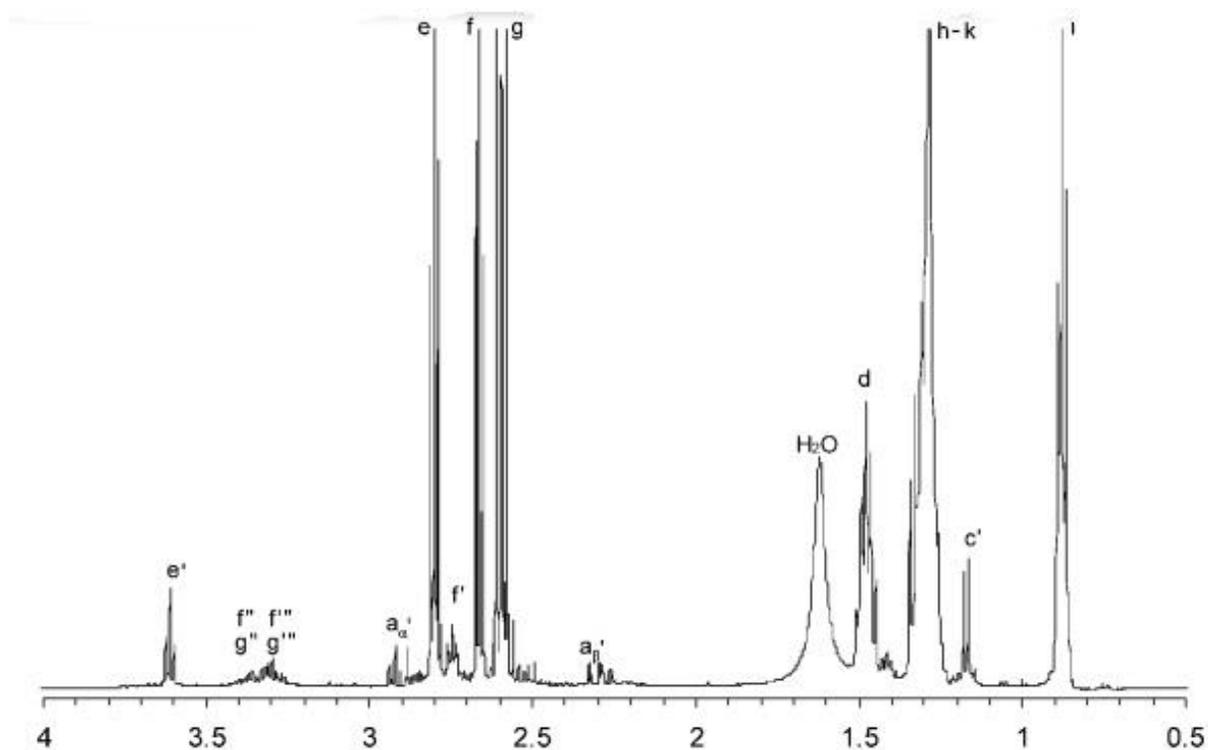


Figura 27. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) de una mezcla de reacción de MeSA y exceso de HEDA (MeSA/HEDA = 1:5 mol/mol) después de calentar a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 min. (Lu *et al.*, 2005)

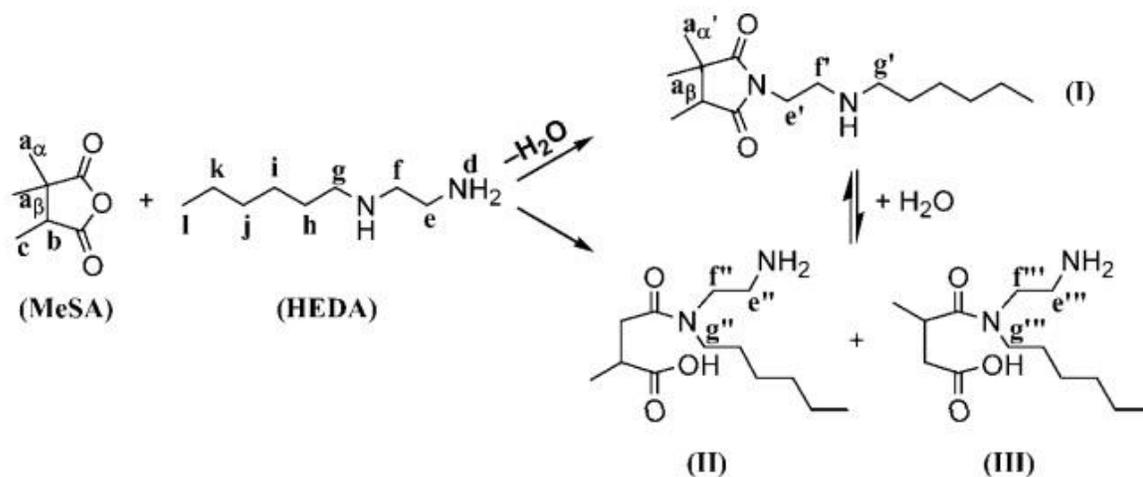


Figura 28. Esquema propuesto por Lu *et al.*, 2005 para la reacción entre anhídrido metilsuccínico (MeSA) y N-hexiletildiamina (HEDA).

En este sentido y de manera similar, se propone que la reacción entre anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano puede estar ocurriendo y originando algunos productos secundarios que interaccionan entre sí y originan el espectro de la Figura 25, ya que existen muchas señales superpuestas en la región 1,00 y 3,00 ppm características de los grupos metilo y metileno del tipo alifáticos.

CONCLUSIONES

El rendimiento porcentual de la reacción entre el anhídrido maleico y la 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano confirmaron la importancia de la estructura de la amina utilizada, ya que se aprecia que el mayor rendimiento con la 1,12-diaminododecano, una diamina alifática en comparación con las aminas aromáticas.

Se corroboró mediante los rendimientos porcentuales de la reacción, que la rapidez de reacción entre un grupo anhídrido y un grupo amino se encuentra influenciada por el tipo de amina que se utilizó.

El análisis de FT-IR reveló la existencia de un nuevo enlace covalente entre anhídrido maleico y las aminas utilizadas (2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano), lo que indicó, en algunos casos, que el anillo anhídrido se abre mediante la inclusión del grupo amino primario.

Los resultados de FT-IR permitieron confirmar que la reacción entre el grupo anhídrido y el grupo amino se produce mediante un ataque nucleofílico, donde la primera etapa de la reacción condujo a la formación de un ácido carboxílico y una amida (o ácido amónico); y posteriormente, puede ocurrir el paso de ciclación con la formación de una imida con la liberación de una molécula de agua.

Aunque los resultados obtenidos por RMN ¹H no son concluyentes, se puede inferir que en las tres reacciones estudiadas existe una correlación en cuanto a las multiplicidades de los hidrógenos, por lo cual se puede inferir que los productos obtenidos se encuentran con impurezas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aldabe, S.; Aramendía, P.; Bonazzola, C. y Lacreu, L. 2004. *Química 2: química en acción*. Primera edición. Colihue. Buenos Aires.

Colbeaux, A.; Fenouillot, F.; Gerard, J.; Taha, M. y Wautier, H. 2005. Diamine coupling of maleic-anhydride-modified polyethylene. *Polymer International*, 54: 692-967.

De Gooijer, J. M.; Scheltus, M. y Koning, C. E. 2001. Amine modified polyethylenes, prepared in near critical propane, as adhesion promoting agents in multilayered hdpe/pet films. *Polymer Engineering and Science*, 41(1): 86-94.

Garnovskii, A.D. 2003. *Reacciones orgánicas*. Ciencia UANL, VI (2): 177-189.

Holum, J. R. 2000. *Fundamentos de química general, orgánica y bioquímica para la ciencia de la salud*. Editorial Limusa, S. A. de C. V. John Wiley & Sons, Inc.

Jiang, C.; Filippi, S. y Magagnini, P. 2003. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes. *Polymer*, 44:2411-2422.

Lu, Q.-W., Macosko, C. W. y Horrión, J. 2005. Melt amination of polypropylenes. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43: 4217-4232.

Macosko, C. W.; Lu, Q. W. y Horrión, J. 2005. Melt amination of polypropylenes. *Polymer*, 48(1):4217-4232.

Marechal, F.; Coppens, G.; Legras, R. y Dekoninck, JM. 1995. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 33: 757-766.

Ranganathan, S.; Baker, W. E.; Russell, K. E. y Whitney, R. A. 1999. Peroxide-initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37: 3817-3825.

Robles O.; J. L.; Vázquez R., S; Leal Z.; A. R. y Sánchez V., S. 2008. Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando una amina alifática en estado fundido. *Ingenierías*; XI(40): 47-53.

Rodríguez, S. (2004). *Estudio de la adhesión entre capas de polímero-polímero utilizando un polipropileno modificado con diamina*. Tesis de Grado de Doctor en Polímeros. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.

Rojas, Maria. 2013. *Síntesis y caracterización de nuevos agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico y derivados de aminopiridina*. Trabajo de Grado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná.

Rojas, M.; Rojas de Gáscue, B. y Tenía, R. 2012. Síntesis y caracterización de un agente compatibilizante a partir de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y 4-aminopiridina. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*,5: 43-46.

Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; López, F.; Puig, C. y Muller, A. 2005. Síntesis y caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares. *Interciencia*, 30(7): 388-394.

Russell, K. E. 1995. Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33: 555-561.

Semsarzadeh, M. y Poursorkhabi, V. 2009. Synthesis and kinetics of non-isothermal degradation of amide grafted high density polyethylene. *Polymer degradation and stability*,94: 1860-1866.

Thomassin, J.; Huynen, I.; Jerome, R. y Detrembleur, C. 2010. Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix; application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials. *Polymer*, 51:115–121.

Urrego Y., W.; Posada, J. C.; Jaramillo, L. Y. y Sierra, J. D. 2016. Study of mechanical and physical properties of LLDPE-g-MA injection grade reinforced with coffee husk post-industrial waste. *Journal of Composite Materials*, 0(0): 1-11.

Vasileiou, A. A.; Docoslis, A.; Kontopoulou, M.; Xiang, P. y Ye, Z. 2013. The role of non-covalent interactions and matrix viscosity on the dispersion and properties of LLDPE/MWCNT nanocomposites. *Polymer*, 54: 5230-5240.

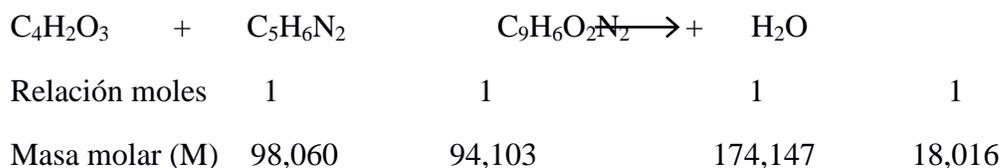
Wade, L. G. 2004. Química Orgánica. Quinta Edición. Pearson Prentice-Hall. Madrid.

APÉNDICE

Cálculos para determinar masa, cantidad de reactivos, productos y rendimientos de las reacciones entre anhídrido maleico (MAH), 2-aminopiridina (2-Amp), 4-aminopiridina (4-Amp) y 1,12-diaminododecano (1,12-DDA):

Experimento N 1:

Reacción entre MAH y 2-Amp



Primera experiencia:

Masa reaccionante de MAH: 0,991gramos

$$\text{moles MAH} = \frac{\text{gramos de MAH}}{\text{masa molar de MAH}} = \frac{0,9991\text{g}}{98,060\text{g/mol}} = 0,01018866 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles MAH} = 0,01018866 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 10,1887 \text{ mmol}$$

Relación molar de los reactivos: 1:1.

$$\text{mmoles MAH} = \text{mmol 2 - Ampy}$$

$$\text{gramos 2 - Amp} = (0,01018866\text{mol}) \times (94,103\text{g/mol}) = 0,95877347 \text{ g}$$

Se hicieron reaccionar $1,0535\text{g} = 0,95877347\text{g} + \text{Exceso}$

$$\text{moles 2 - Ampy} = \frac{1,0535 \text{ g}}{94,103\text{g/mol}} = 0,0111952 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles 2 - Ampy} = 0,0111952 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 11,1952 \text{ mmol}$$

Masa producida de $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = 0,4728\text{gramos}$.

$$\text{moles producido de } \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \frac{0,4728 \text{ g}}{174,147\text{g/mol}} = 0,0027149 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles } \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = 0,0027149 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 2,7149 \text{ mmol}$$

Porcentaje de Rendimiento de la reacción % R = 26,65%

Segunda experiencia:

Masa reaccionante de MAH= 1,0012g.

$$\text{moles MAH} = \frac{1,0012\text{g}}{98,060\text{g/mol}} = 0,0102101 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles MAH} = 0,01018866 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 10,2101 \text{ mmol}$$

Relación molar de los reactivos: 1:1.

$$\text{mmoles MAH} = \text{mmol 2 - Ampy}$$

$$\text{gramos 2 - Amp} = (0,0102101\text{mol}) \times (94,103\text{g/mol}) = 0,9607987 \text{ g}$$

Se hicieron reaccionar 1,0643 g = 0,9607987 g + Exceso

$$\text{moles 2 - Ampy} = \frac{1,0643 \text{ g}}{94,103\text{g/mol}} = 0,0113099 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles 2 - Ampy} = 0,0113099 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 11,3099 \text{ mmol}$$

Masa producida de $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = 0,4736 \text{ g}$

$$\text{moles producido de } \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \frac{0,4736 \text{ g}}{174,147\text{g/mol}} = 0,0027195 \text{ mol}$$

$$\text{mmoles } \text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = 0,0027195 \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 2,7195 \text{ mmol}$$

Porcentaje de rendimiento % R = 26,64%. Rendimiento Promedio = 27%

METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL ANHÍDRIDO MALEICO Y DIAMINAS COMO PROPUESTA A UN MODELO DE REACCIÓN PARA POLIMEROS FUNCIONALIZADOS Y MODIFICADOS
--------	--

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Luis Patiño	CVLAC	10.195.131
	e-mail	ljphernandez@yahoo.es
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Anhídrido Maleico, Diaminas. Funcionalizados, Modificados

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Química Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias Básicas	Química

Resumen (abstract):

El objetivo de esta investigación se fundamentó en la síntesis y caracterización de nuevos compuestos que puedan actuar como una alternativa como monómeros y utilizarlos en la funcionalización de un polímero. En este sentido estudió las reacciones de condensación entre el anhídrido maleico y las aminas: 2-aminopiridina, 4-aminopiridina y 1,12-diaminododecano. Los productos fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR y RMN 1H. Estequiométricamente se colocó una relación molar especificada del grupo anhídrido con las aminas utilizadas, más un exceso de esta última. Los resultados confirman la importancia de la estructura de la amina utilizada, ya que se aprecia que el mayor rendimiento (67%) lo presenta la 1,12-diaminododecano, una diamina alifática, en comparación con las aminas aromáticas que presentaron menores rendimientos (26 % para la 2-aminopiridina y 17% para la 4-aminopiridina), lo cual corrobora que la rapidez de la reacción se encuentra influenciada por el tipo de amina que se utilizada. En general, Se propusieron las interacciones entre el anhídrido maleico y las aminas en estudio y se propuso que la reacción pueden conducir primero a la formación de una amida de ácido y a partir de allí, la reacción puede proceder de dos maneras: (1) el ácido carboxílico libre sigue la reacciona con otro resto de amina, dando como resultado una diamida, o (2) hay más condensación entre el grupo carboxílico y la amida formada, lo que conduce a la formación de una imida, en este paso el agua se elimina durante el proceso debido a la alta temperatura. En el espectro FTIR de la reacción entre los grupos de anhídrido maleico (MAH) y 2-aminopiridina (2-Ampy) se aprecia la desaparición de la absorción de estiramiento de anhídrido carbonilo 1780 cm⁻¹, lo que indica un grado considerable de reacción; además, la formación de los grupos imida a través de la ciclación del ácido y la amida a través de la identificación de la nueva banda de absorción a 1809 cm⁻¹. Se visualizó en el espectro infrarrojo del producto obtenido entre el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina ocurrió desplazamiento de todas las bandas características. Por ejemplo, aparece una señal en 3355 cm⁻¹ que debe corresponder a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H, lo cual es indicativo de amida secundaria. Para el producto obtenido de la reacción entre el anhídrido maleico y la 1,12-diaminododecano, se aprecia desplazamiento en todas las bandas características, destacando la presencia de una señal a 3367 cm⁻¹ característica de la formación de una amida secundaria (CONHR). Aunque, los resultados obtenidos por RMN 1H no son concluyentes, se puede inferir que en las tres reacciones estudiadas existe una correlación en cuanto a las multiplicidades de los hidrógenos, por lo cual se puede inferir que los productos obtenidos se encuentran con impurezas.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
<p>Rita Tenia</p> <p>Fernando Mago</p>		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> <div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px;"></div> </div>
	email	rtenia@gmail.com
	email	magofernandoa@gmail.com

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

--	--	--

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TA Patiño.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

Temporal: TEMPORAL (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:TRABAJO DE ASCENSO PRESENTADO
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR A LA CATEGORÍA DE AGREGADO

Nivel Asociado con el Trabajo: Profesor Asistente

Área de Estudio:Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *Martínez*

FECHA *5/8/09* HORA *5:30*

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNVELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Telemática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luis Patiño', is centered on the page. The signature is written in a cursive style with a large initial 'L'.

Prof: Luis Patiño

AUTOR