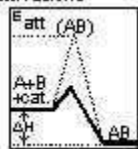


CATALISI

: fenomeno per cui la velocità di una reazione aumenta a causa della presenza di un catalizzatore (non viene modificata la costante di equilibrio); il processo si dice catalisi e questa può essere **omogenea** (si pensa che si formino intermedi che rapidamente rilasciano il catalizzatore lasciandolo inalterato) e **eterogenea** (meccanismo non chiarito che prevede un adsorbimento sulla superficie del catalizzatore e orientamento molecolare)

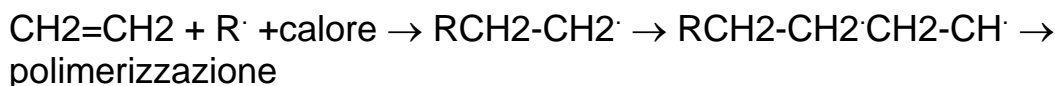
catalizzatori

↓
la presenza di catalizzatore fa aumentare la velocità di reazione riducendo l'energia di attivazione



INIZIATORI : sostanze che innescano la fase di propagazione della catena
:perossidi ($\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO} \cdot$) luce , calore , o sostanze che esaltano l'attività catalitica : es $\text{Fe (cat.)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO}$ (attivatori che si presume favoriscano la porosità del cat. E l'aumento della sua superficie di adsorbimento)

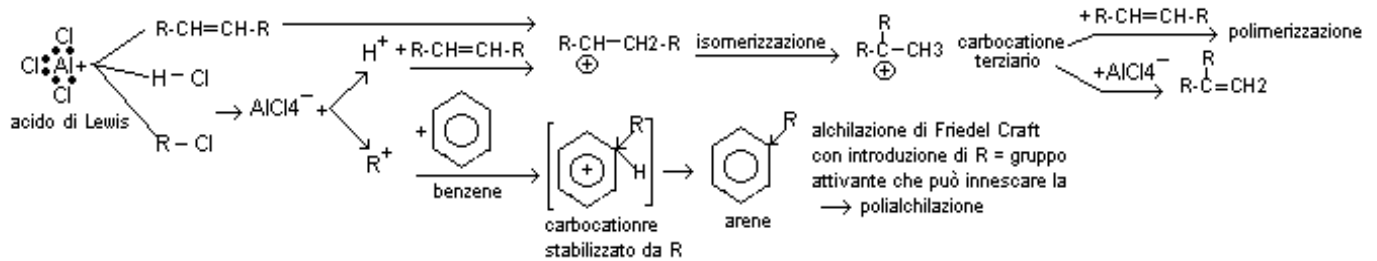
esempio addizione radicalica del benzene con calore



Esempio di disidratazione di ac. Bicarbossilico $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \rightarrow \text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CO OC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} \rightarrow$ polimerizzazione

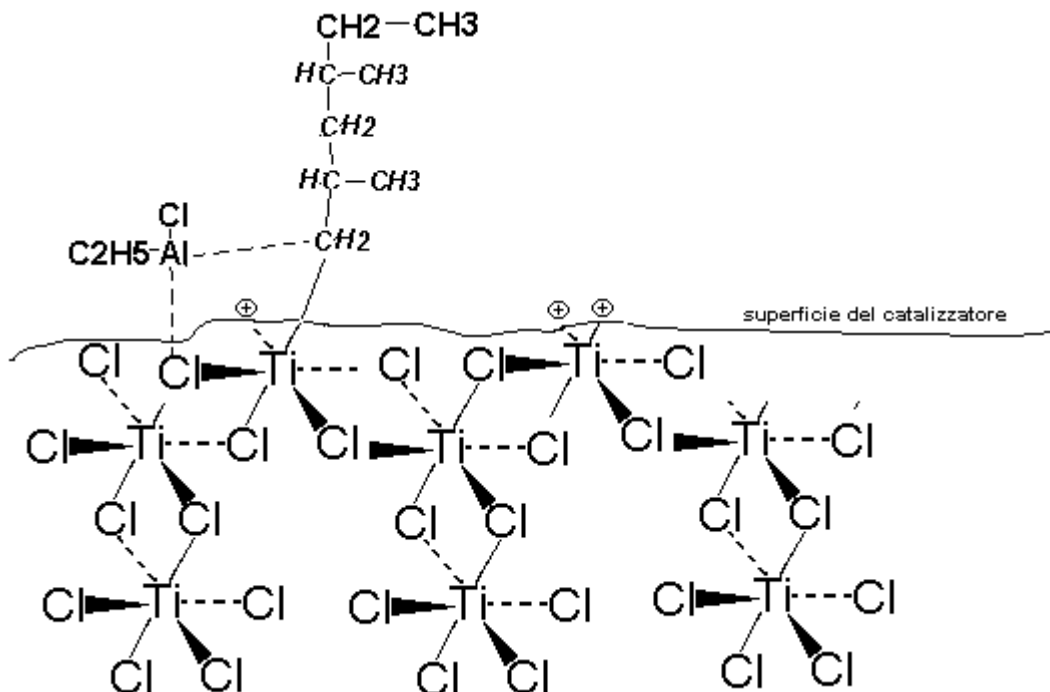
CATALIZZATORI sono utilizzati in processi di cracking catalitico per favorire contemporaneamente la rottura della catena e formazione del doppio legame

$R-C-C-C-C-C-C-R$, gasolio + cat + calore \rightarrow rottura della catena $\rightarrow R-C-C-C + \cdot C-C + \cdot C-R \rightarrow$ isomerizzazione $\begin{matrix} C \\ | \\ R-C-C \end{matrix}$ e formazione del doppio legame $C=C$



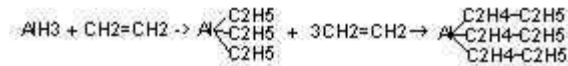
o di polimerizzazione (catalizzatori : silico alluminati di Na, Ca , Mg o con acidi di Lewis : $AlCl_3$; BF_3 ; $SnCl_4$; HF e persino H^+ ; l'acido accetta doppietti elettronici favorendo la formazione del carbocatione) e la rottura della catena del composto ad alto PM con formazione di doppi legami : diversi sono i meccanismi proposti dalla letteratura: nella catalisi omogenea:

per la catalisi eterogenea si pensa che la superficie dell'acido di Lewis (con struttura cristallina) abbia centri attivi (a carica positiva dovuti ad un deficit di elettroni) che favorirebbero l'unione con il cocatalizzatore , la rottura del doppio legame , formazione di monomero e inizio della catena polimerica .

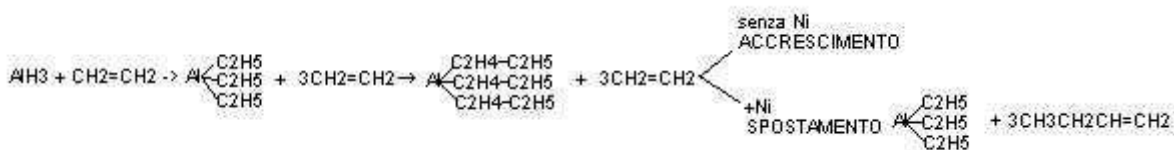


CATALIZZATORI molti catalizzatori definiti di Ziegler Natta manifestano proprietà di orientamento stereospecifico : la reazione di polimerizzazione è iniziata e controllata da centri attivi del catalizzatore che è costituito dall'alogenuro di un metallo (detto catalizzatore e da un composto organo

metallico detto cocatalizzatore) Ziegler (1949) scopre che la reazione tra idruro di Al e etilene procede attraverso una fase intermedia in cui si forma un Al-alchile capace di reagire con altro etilene per formare altri Al-alchili a catena sempre più lunga : REAZIONE DI ACCRESCIMENTO



in presenza di tracce di Ni colloidale la reazione di accrescimento rallentava mentre veniva favorita una REAZIONE DI SPOSTAMENTO con formazione di 1 butene

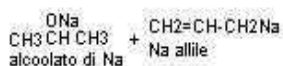


venne dunque proposto che il Ni responsabile del grado di polimerizzazione si chiamasse catalizzatore e l'Al alchile che promuove la polimerizzazione fosse cocatalizzatore (le diverse quantità di catalizzatore e cocatalizzatore e la T° di esercizio influenzano la formazione dell'uno o dell'altro prodotto , il loro peso molecolare e la stereospecificità)

Oltre ai catalizzatori di Ziegler si conoscono anche :

1) catalizzatori organo titanici , genericamente solubili in solventi inerti e possono realizzare la polimerizzazione in fase omogenea.

2)catalizzatori Alfin : consentono di polimerizzare il butadiene a velocità molto elevata ottenendo polimeri ad alto PM e struttura 1-4 trans prevalente : sono costituiti da NaCl su sui sono adsorbiti :



3) Alcuni catalizzatori sono supportati su portatore solido (polimerizzazione a letto fisso) sono costituiti da Cr2O3/CrO3 oppure Ni/carbone oppure MoO3

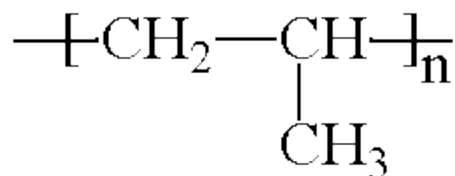
/Al2O3 con aggiunta di "promotori" costituiti da metalli alcalini o idruri che annullano l'effetto dei veleni (es H2O, CO2, O2.....)

LA POLIMERIZZAZIONE E DI ZIEGLER E NATTA

La polimerizzazione Ziegler-Natta è un metodo di polimerizzazione vinilica. E' importante perché permette di realizzare polimeri con una tatticità specifica. E' stata scoperta da due scienziati che hanno dato il nome alla sintesi specifica. La polimerizzazione Ziegler-Natta è utile soprattutto in quanto permette di realizzare polimeri che non si possono ottenere in altri modi, come il polietilene lineare non ramificato ed il polipropilene. La reazione avviene con un catalizzatore Ziegler-Natta, di solito coppia catalizzatore / cocatalizzatore è formata da $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$, o $TiCl_4$, con $Al(C_2H_5)_3$.

Quali sono le ipotesi sul funzionamento del catalizzatore? ([vedi animazione](#))

Polipropilene

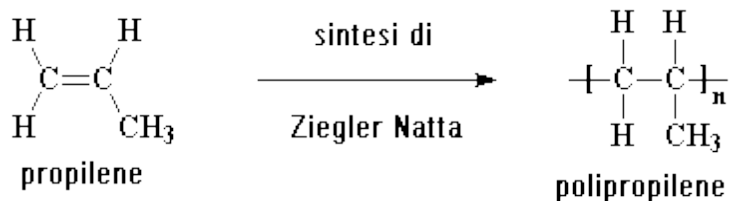


Il polipropilene è uno di quei polimeri abbastanza versatili. Ha un doppio utilizzo, come plastica e come fibra.

Può essere utilizzato in quanto non fonde al di sotto dei 160°C ,

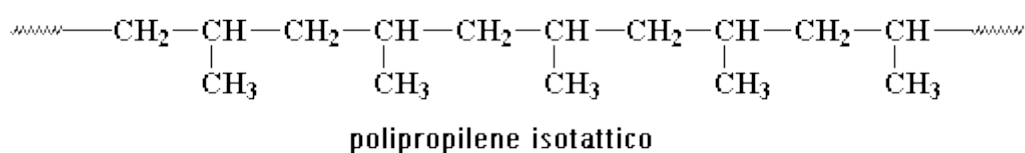
Il polipropilene viene utilizzato per realizzare fibre non assorbe l'acqua come il nylon.

A livello strutturale è un polimero vinilico, è simile al polietilene, solo che ha un gruppo metilico su ogni atomo di carbonio della catena principale. Il polipropilene si può ottenere dal monomero di propilene grazie alla polimerizzazione di Ziegler-Natta



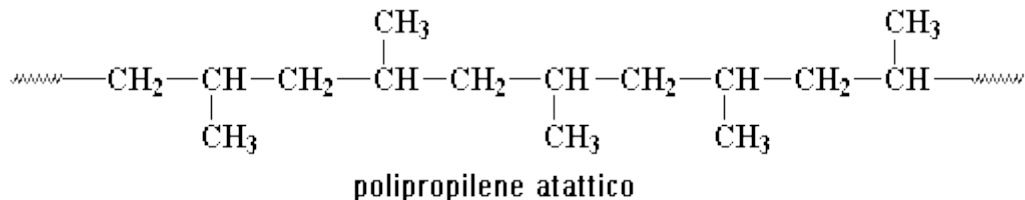
Il polipropilene può avere diversi tipi di tatticità.

La maggior parte del polipropilene che utilizziamo è isotattico. Significa che tutti i gruppi metilici sono sullo stesso lato della catena, come questa:



Talvolta però utilizziamo polipropilene atattico

(significa che i gruppi metilici sono posizionati a caso su entrambi i lati della catena come questa):



Tema: DAI POLIMERI NATURALI (biopolimeri e resine) AI SINTONI COMPLESSI sino ai POLIMERI DI SINTESI e "nuove frontiere" nella sintesi di polimeri biodegradabili e biocompatibili;

OBIETTIVO TRASVERSALE : ipotesi di collaborazione con l'insegnante di scienze nelle tipologie: (1) area di progetto in classi quarte di liceo in cui non è prevista chimica classe 013 (liceo scientifico) oppure non è prevista classe 060 (artistico) (2) obiettivo trasversale in licei tecnologici in cui è prevista sia 013 che 060 oppure in una 5° ITIS per chimici in cui siano previste Tecnologie industriali e Biochimica/ Chimica delle fermentazioni La lezione non è stata ancora " contrattata " tra insegnanti : dovrebbe comunque durare 2 ore in compresenza , con ampi spazi alla discussione

Gli obiettivi ipotizzati potrebbero promuovere la consapevolezza delle molte similitudini tra composti macromolecolari di natura animale ,vegetale , sintetica e ciò attraverso la conoscenza dei seguenti contenuti:

- Alcuni polimeri naturali (biopolimeri e resine) con riferimento ai gruppi funzionali e legami
- Il confronto tra molecole complesse dimostra che i gruppi fosforici rappresentano una chiave di lettura della molecola organica degli organismi viventi : ciò confrontando DNA, con ATP con fosfolipidi, con pirofosfato di isopentenile (base di unità isopreniche vegetali) : polimeri con legami covalenti e ionici hanno importanza determinante nella vita biologica (membrane) e sono sfruttate nei polimeri a scambio ionico
- Appunti sulle le elaborazioni chimiche di composti organici naturali :dalle macromolecole di sintesi tra aldeidi e caseina oppure dalla nitrocellulosa ai moderni sintoni (macromolecole naturali modificate) per l'industria chimica fine e farmaceutica;
- Cenni ai polimeri biodegradabili e biocompatibili

a)Cenni alle macromolecole naturali con riferimento ai legami specifici

Il programma di biologia e biochimica del biennio ha previsto lo studio delle principali molecole complesse, macromolecole e biopolimeri naturali come i polisaccaridi, lipidi, proteine, acidi nucleici ed altri polimeri naturali dette resine come colofonia coppale ed ambra essenze naturali.

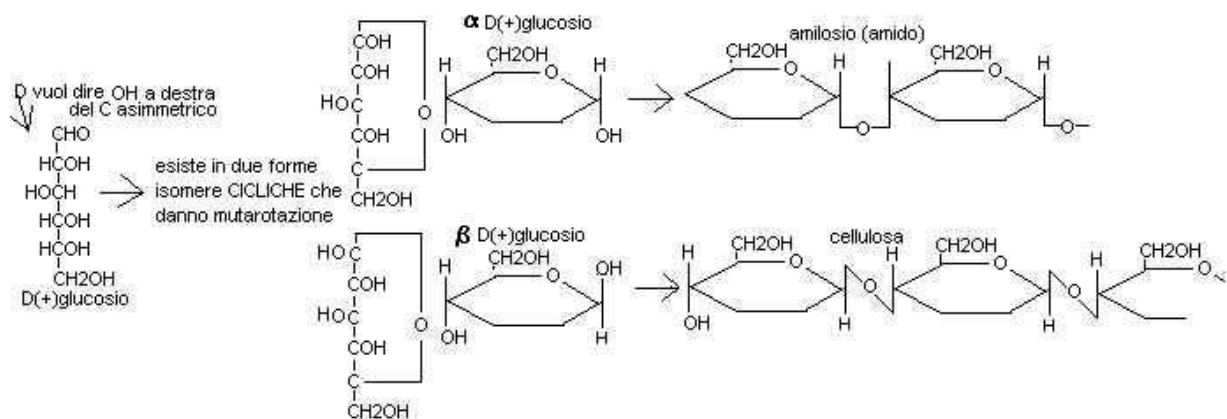
Può essere funzionale alla lezione riprendere i vari tipi di legami studiati per evidenziare differenze e confronti con polimeri di sintesi :

POLISACCARIDI : i legami dei "glucosidici" avvengono per **deidratazione** della molecola di monosaccaride : ad esempio per il glucosio:

amilosio (in amido) sono tra monomeri di alfa glucosio in posizione 1-4, nel

glicogeno le catene di alfa glucosio 1-4 presentano ramificazioni in 1-6, mentre nella

cellulosa le catene di beta glucosio sono ramificare 1-4

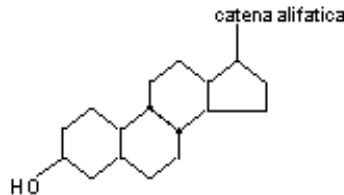


Lipidi

derivati della glicerina : trigliceridi (o acilgliceroli) con legame di **condensazione** tra alcool trivalente ed acidi grassi; fosfolipidi esterificati da acidi grassi ed acido fosforico (noti per la caratteristica polarità)

fosfolipidi : a catena polare sono esteri di acidi grassi + ac. fosforico con glicerina (fondamentali nella costituzione della membrana cellulare.

steroidi : caratterizzati dalla caratteristica formula (fenantrene condensato con ciclopentano) e dalla quale derivano colesterolo, ormoni steroidei ed acidi biliari :



PROTIDI

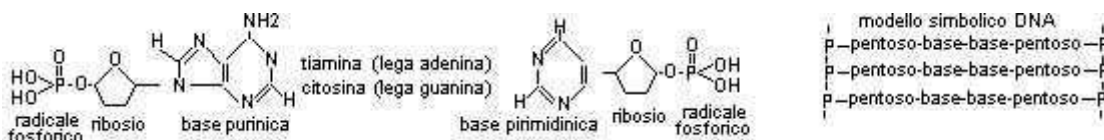
peptidi: prodotti di condensazione semplice tra il gruppo -NH₂ di un amminoacido e -COOH di un acido con formazione del **legame detto " peptidico"**

proteine : prodotti di policondensazione di amminoacidi che presentano legami peptidici (che creano la struttura primaria), legami ad idrogeno(struttura secondaria a elica), legami più deboli detti forze di Wan der Waals e legami ponte disolfuro -S-S-(struttura terziaria ripiegata e attorcigliata) che si formano tra gruppi -SH della cisteina.

ACIDI NUCLEICI

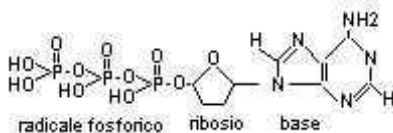
nucleotidi : monomeri degli acidi nucleici e costituiti da :

filamenti affiancati di radicale fosforico-monosaccaride-base purinica o pirimidinica-base-monosaccaride- radicale fosforico



DNA catena di nucleotidi con forma a spirale dovuta alla interazione dei diversi legami studiati nelle proteine

ATP : adenosin trifosfato

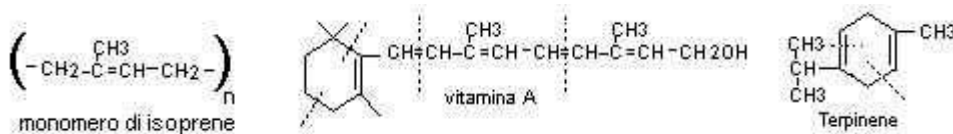


l'organismo è capace di utilizzare solo energia chimica ottenuta per idrolisi di una molecola di trifosfato

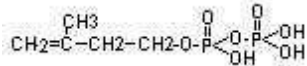


DERIVATI DA UNITA' ISOPRENICHE:

L'unità isoprenica è uno dei mattoni preferiti dalla natura (REGOLA ISOPRENICA) (si trova nella gomma ma anche nei terpeni (oli essenziali delle piante), nelle vitamine, e negli steroli



lo studio della biogenesi delle sostanze naturali ha portato alla ipotesi che tutte le unità isopreniche che si trovano in natura provengano da pirofosfato di isopentenile = la sintesi dei alcuni steroli e del colesterolo è stata dimostrata partendo dal monomero in oggetto)



Essenze naturali:

sostanze a base terpenica (terpene = formula costituita da unità isopreniche) e costituenti principali delle essenze e resine naturali

b) Elaborazioni di composti organici naturali col fine di ottenere sintoni per l'industria chimica fine.

L'elaborazione chimica dei composti naturali ha portato all'ottenimento di biopolimeri partendo da precursori naturali.

I prodotti naturali presentano strutture molecolari molto complesse e sempre hanno attività biologica; questo perché sono stati elaborati per essere coinvolti in processi vitali per gli organismi viventi (riproduzione, scambio di messaggi, fenomeni di difesa/offesa, ecc.), in altre parole, sono il risultato di una lunga, lenta e mirata evoluzione biologica.

L'obiettivo primario che ci si propone è l'elaborazione strutturale di molecole naturali conosciute, oltre che l'isolamento di nuovi composti. **La modifica chimica della struttura molecolare delle sostanze in oggetto può portare all'ottenimento di sintoni complessi, difficilmente ottenibili dalla sintesi totale**, ma potenzialmente utilizzabili nel campo della chimica fine. In altri casi, elaborazioni strutturali possono servire per migliorare o modificare la loro bioattività per ottenere aromi, profumi, sensori, fitofarmaci, antibiotici, ormoni, ecc. Pertanto, la biotecnologia potrebbe risolvere il problema della disponibilità di alcuni principi attivi poco disponibili in natura; In passato era conosciuta la polimerizzazione della aldeide formica per evaporazione della miscela acquosa, o per policondensazione con caseina ; policondensazione tra gruppi nitrici e cellulosa per la formazione del polimero omonimo; masse plastiche lignin-cellulosiche (in cui condensano i gruppi -CHO ; CH₂OH; -OH) ; prodotti di poliaddizione da oli siccativi o idrogenazione di doppi legami in oli insaturi Inoltre, in alcuni casi la natura produce anche molecole relativamente semplici che accumula. Anche in questo caso si può pensare alla loro elaborazione per ottenerne precursori sintetici o monomeri per la sintesi polimerica

c) Sintesi di polimeri biodegradabili e biocompatibili.

Oggi, i polimeri biodegradabili più importanti industrialmente sono basati sulla chimica dell'amido e degli acidi lattico, 3-idrossibutirrico e 3-idrossivalerico (tutte molecole organiche naturali ottenute come sottoprodotti dell'industria alimentare o per via fermentativa).

Negli ultimi anni, la loro richiesta d'uso ha subito una crescita esponenziale, anche se il loro utilizzo è limitato dal loro costo elevato e degli attuali, limitati campi di impiego. Lo sviluppo del loro uso è previsto sia in settori dove si richiedono grosse quantità a basso prezzo (imballaggi, contenitori, ecc.), sia in campi con attività ad altissima tecnologia. Per quest'ultimo aspetto si citano i settori del rilascio controllato di farmaci, delle suture chirurgiche, del consolidamento interno delle ossa, dell'incapsulamento di materiali biologicamente attivi o di enzimi o di cellule, ecc..

Si è iniziato lo studio di nuovi metodi catalitici nella sintesi di noti polimeri biodegradabili di interesse industriale con il fine di modulare il loro peso molecolare medio, ridurre i tempi di sintesi, e rendere più blande le condizioni sperimentali per il loro ottenimento. La variazione del peso molecolare medio dei polimeri, influenzando le loro proprietà chimico-fisiche e meccaniche (cristallinità, transizione vetrosa, resistenza, ecc.), determina una diversa stabilità chimica.

La sintesi di nuovi polimeri passa dunque attraverso l'elaborazione chimica di sintoni naturali, per ottenere macromolecole *biodegradabili* ma anche *biocompatibili* per l'industria farmaceutica. (esa FANS con catena glucidica per attenuare l'effetto acido-a livello gastrico)

d) "Biodegradable Polymers in an Integrate Waste Management System"

C. Bastioli-Novamont

L'uso di polimeri biodegradabili al posto di materiali non riciclabili può dare un contributo significativo alla soluzione del problema dei rifiuti solidi urbani, problema urgente nei Paesi sviluppati e che rischia di espandersi molto rapidamente a quelli in via di sviluppo.

Usare materiali biodegradabili è zero emissions? Sì, se la materia prima è di origine vegetale, in quanto si realizza un ciclo chiuso: la CO₂ prodotta dalla biodegradazione del materiale viene respirata dalle piante che servono per produrlo.

Per avere successo di mercato il polimero biodegradabile deve possedere caratteristiche simili a quelle delle plastiche tradizionali e biodegradabilità paragonabile a quella della carta, per poter essere trattato negli impianti di compostaggio e nei depuratori.

Oggi si usano polimeri basati su amido, poliesteri di origine naturale (poli-butil-succinato, poli-acido lattico, ...), o basati su altri prodotti naturali, quali proteine, citosine, collagene.

La produzione industriale più importante riguarda i polimeri a base amido, con 20000 t/anno (contro i milioni t/anno dei polimeri sintetici tradizionali).

L'amido costa poco, è disponibile in grosse quantità, degrada facilmente in diversi ambienti.

Il mater-bi è un polimero a base amido, disponibile in diversi tipi, anche con proprietà meccaniche simili al polietilene (PE). Viene correntemente usato come film in agricoltura, per la realizzazione di sacchetti contenitori di rifiuti organici, per la realizzazione di stoviglie usa e getta (adottate fra l'altro da una famosa catena di fast food).

È stata fatta un'analisi del ciclo di vita (LCA) comparata fra mater-bi, PE e carta, sotto forma di sacchetti per la spesa, che mostra come il mater-bi sia complessivamente superiore.

I polimeri biodegradabili costituiscono quindi un esempio concreto di come l'industria chimica possa contribuire all'obiettivo zero emissions.

Polimeri dal mais

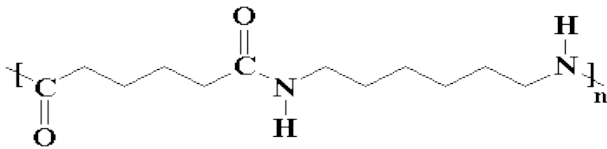
Cargill e Dow Chemical hanno proposto un sistema di elaborazione dell'amido in polilattide (PLA) : lo zucchero è fatto fermentare ad acido lattico e successivamente polimerizzato

Imperial Chemical Industries (ICI) e successivamente la Monsanto hanno elaborato metodi di produzione di poliidrossialcanoato (PHA) da zucchero fatto fermentare e contemporaneamente polimerizzare con il batterio *Ralstonia eutropha*. Attraverso tecniche di ingegneria genetica si è potuto trasferire il gene, grazie al quale i batteri producono plastica, nel mais.

PLA e PHA sono biodegradabili ma richiedono più energia nella loro produzione, rispetto alle plastiche ottenute dal petrolio.

Nylon

I nylon sono anche detti poliammidi, per il caratteristico gruppo ammidico presente nella catena principale. Le proteine, come la seta della quale il nylon è spesso diventato un sostituto, sono anch'esse delle poliammidi. Questi gruppi ammidici sono molto polari, e possono legarsi tra loro con legami idrogeno. Per questo motivo, e grazie al fatto che la catena principale del nylon è così regolare e simmetrica, i nylon sono spesso cristallini, e formano delle fibre molto buone.



Il nylon è un polimero termoplastico e cioè tende a fondere al calore.

Il primo vero successo del nylon è legato al suo impiego per farne calze da donna, nel 1940. ma anche per realizzare paracadute e funi.

