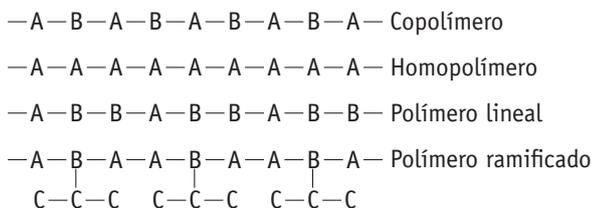


## ■ Actividades

1. Explica el significado de los siguientes términos: copolímero, homopolímero, polímero lineal y polímero ramificado. Dibuja un esquema de los polímeros anteriores.

- a) – Copolímero: polímero formado por dos o más unidades monoméricas. Ejemplo: poliéster.
- Homopolímero: polímero en el que todas las unidades monoméricas son iguales. Ejemplo: polipropileno.
- Polímero lineal: polímeros formados por una sucesión lineal de monómeros que forman largas cadenas.
- Polímero ramificado: polímeros en los que algún monómero tiene posibilidad de formar más de dos enlaces, generando-se entrecruzamientos, más o menos abundantes, que originan una estructura más ramificada.

b) Un posible esquema sería:



2. Escribe diez productos de uso cotidiano en cuya composición intervenga algún polímero.

Pregunta abierta. Por ejemplo:

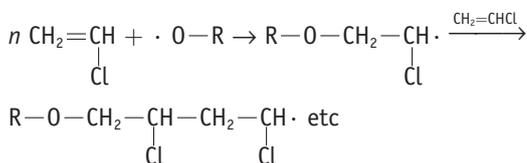
Tuberías de desagüe; espuma de los cojines y colchones; antiadherente de las sartenes; ventanas de PVC; recubrimiento de enchufes y cables eléctricos; neumáticos de los coches; trajes de neopreno; fibras textiles en calzado y ropa; aislantes térmicos; bolsas de plástico o botellas de plástico; derivados vinílicos en los suelos del metro y autobuses; metacrilato en muebles y accesorios; siliconas para evitar humedades; bandejas de porspán para envases, etc.

3. Describe cinco propiedades básicas de los polímeros artificiales.

Algunas propiedades serían: plasticidad, resistencia mecánica, alta resistividad eléctrica, falta de reactividad ante ácidos y bases, facilidad de su síntesis, bajo coste de sus componentes, diversidad de cometidos, múltiples posibilidades de modificación estructural, reutilización por reciclaje, etc.

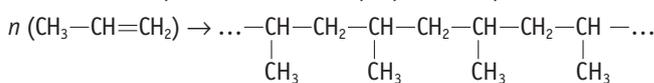
4. Basándote en el texto del libro, escribe la reacción de polimerización del cloroetano o cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) para formar el cloruro de polivinilo (PVC).

La reacción de polimerización sería:



5. Halla la masa molecular de una muestra de polipropileno (polipropeno) si está formado por 5 000 unidades de monómero.

La reacción de polimerización del propileno se puede resumir:

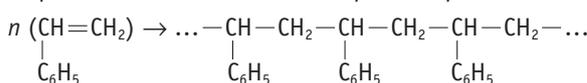


La masa de un mol de propileno o propeno ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ ) es de 42 u, que coincide con la masa de la unidad repetitiva: ( $-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$ ). Por tanto, la masa de esa muestra será:

$$5\,000 \text{ unidades} \cdot \frac{42 \text{ u}}{\text{unidad}} = 210\,000 \text{ u}$$

6. La masa molecular media de una molécula de poliestireno (cuyo monómero es el feniletano, llamado también estireno) es de 130 000 u. ¿Cuántas unidades de monómero hay en la muestra?

La polimerización del estireno se puede expresar como:



La masa de cada unidad repetitiva ( $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 -$ ) es 104 u; por tanto, el número de unidades de monómero que tiene la muestra será:

$$n = \frac{130\,000 \text{ u}}{104 \text{ u/unidad}}; n = 1\,250 \text{ unidades}$$

7. Contesta razonadamente a las siguientes cuestiones:

- a) ¿De qué factores depende el tamaño de una cadena polimérica?
- b) ¿Qué sustancias se suelen utilizar como iniciadores de la cadena? ¿Y como finalizadores?
- c) ¿Cómo se pueden generar entrecruzamientos en las cadenas poliméricas?
- d) ¿Por qué las adiciones radicálicas generan habitualmente polímeros irregulares?
- e) ¿Cómo se pueden conseguir polímeros más regulares?
- a) Básicamente, depende de la concentración del monómero; sin embargo, también suelen influir otros factores, como son las condiciones de la reacción (presión y temperatura), el disolvente utilizado, la utilización de aditivos, la utilización de catalizadores, etc.
- b) Como iniciadores se suelen utilizar peróxidos orgánicos, ya que forman radicales libres con mucha facilidad. Y promueven la ruptura hemolítica del doble enlace del monómero. Como finalizadores se utilizan tioles, ya que el radical  $\text{R-S}\cdot$  tiende a dimerizarse eliminando radicales del proceso.
- c) Añadiendo moléculas específicas con varias posibilidades de anclaje de los monómeros que facilitan los entrecruzamientos, o bien mediante reacciones de transferencia de cadena.
- d) Porque son adiciones indiscriminadas y realizadas al azar, y por tanto sin especificidad alguna.

e) Se obtienen polímeros con una estructura de la cadena más regular (polímeros isotácticos y sindotácticos) utilizando catalizadores estereoselectivos (de Ziegler-Natta) como son del tetracloruro de titanio y el trietilaluminio, que posibilitan que los monómeros se adicione a la cadena de forma regular y selectiva. Además, la utilización de estos catalizadores permite que la reacción pueda tener lugar a menor presión y menor temperatura.

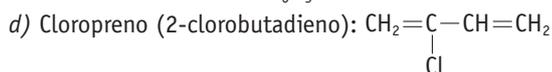
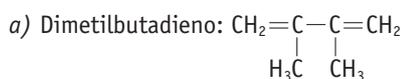
### 8. ¿Por qué a los cauchos artificiales también se les denomina elastómeros?

Formula los siguientes monómeros utilizados en la síntesis de los cauchos artificiales:

- Dimetilbutadieno.
- Acrilonitrilo (propenonitrilo).
- Estireno (fenileteno).
- Cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno).

Por su notable elasticidad mecánica, que en algunos casos supera la del propio caucho natural.

En general, el caucho artificial está formado por monómeros sencillos con dobles enlaces alternos, de estructura similar al isopreno. Se caracterizan por tener largas cadenas enrolladas que pueden estirarse y recuperar luego su tamaño inicial; las uniones entre cadenas suelen ser muy débiles.

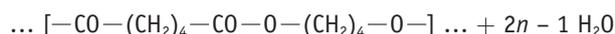
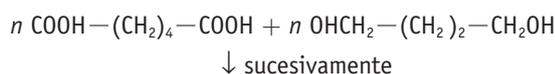


### 9. a) Escribe la reacción de condensación entre el ácido hexanoico y el 1,4-butanodiol.

b) ¿Qué clase de polímero se obtiene?

c) ¿Qué masa tendría su unidad repetitiva?

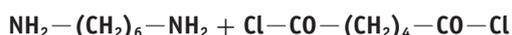
a) La reacción de condensación se puede expresar mediante la ecuación:



b) Sería un poliéster, ya que se repite el grupo éster:  $-\text{COO}-$  que es el que «va uniendo» los monómeros entre sí.

c) La fórmula empírica de unidad repetitiva es  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , cuya masa es 200 u.

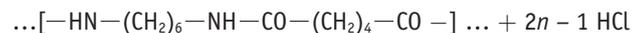
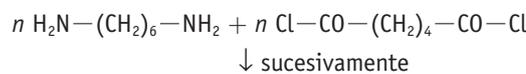
### 10. a) Escribe la reacción de condensación entre los siguientes monómeros:



b) ¿Qué clase de polímero se obtiene?

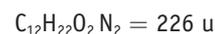
### c) ¿Qué masa tendría una cadena formada por 1 200 unidades repetitivas?

a) La ecuación de la síntesis sería:



b) Sería una poliamida.

c) La fórmula empírica de la unidad repetitiva es:



Según eso:  $1200 \text{ unidades} \cdot \frac{226 \text{ u}}{\text{unidad}} = 271\,200 \text{ u}$

A este valor, habría que añadirle 36,5 u del último Cl y del H, que no se eliminan; es decir: 271 237 u.

## ■ Cuestiones y ejercicios

### 1. ¿Qué se entiende por polímero? ¿Y por monómero? Describe las diferencias fundamentales entre un polímero termoplástico y un polímero termoestable.

Se denomina polímero a una macromolécula formada por la unión repetida de numerosas moléculas relativamente sencillas, que se denominan monómeros. Los monómeros serán las unidades que componen esa gran macromolécula.

Los polímeros termoplásticos se ablandan cuando se calientan y pueden moldearse de nuevo, ya que recuperan las propiedades originales al enfriarse otra vez. Suelen ser polímeros lineales o poco ramificados.

Los polímeros termoestables al calentarse se endurecen, pues se forman nuevos entrecruzamientos; este hecho supone que no pueden moldearse de nuevo por la acción del calor. Además, tienen una estructura tridimensional bastante significativa.

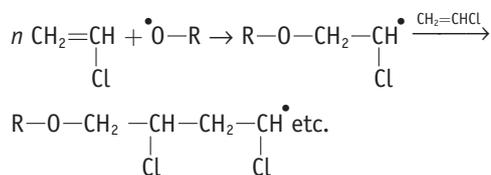
### 2. a) Describe brevemente los dos mecanismos básicos que se utilizan en la síntesis de polímeros artificiales.

b) Utiliza como ejemplos la polimerización del cloroeteno y la formación de un poliéster.

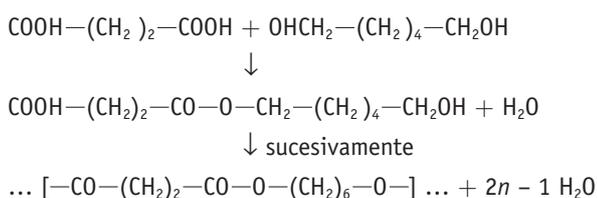
a) En la polimerización por adición, las moléculas del monómero se van uniendo a la cadena inicial de forma sucesiva, de manera que la longitud de esta crece, de forma lineal o ramificada, hasta que se agota el monómero.

En la polimerización por condensación, la reacción transcurre entre monómeros diferentes con la eliminación de moléculas pequeñas, normalmente agua, en cada unión monomérica. En estos casos, la formación del polímero no se realiza encadenándose un monómero a la cadena principal, sino por pasos, ya que se pueden ir adicionando uno u otro monómero en lugares diferentes de la cadena principal.

- b) La reacción de polimerización del cloroeteno para dar PVC se puede expresar:



La formación de un poliéster supone la reacción de un ácido y un alcohol. Por ejemplo:



**3. a) Escribe la reacción de polimerización del teflón (politetrafluoretileno).**

- b) ¿Qué clase de polimerización es? ¿Qué condición debe cumplir un monómero para dar este tipo de polimerización?
- c) ¿El polímero formado es homopolímero o copolímero?
- d) ¿Qué porcentaje de flúor tiene este polímero?
- e) ¿Qué masa tendrá una macromolécula de teflón formada por 14 600 monómeros?

- a) La ecuación correspondiente a esa polimerización será:
- $$n \text{ F}_2\text{C} = \text{CF}_2 \rightarrow \dots (-\text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n \dots$$
- b) Es una polimerización por adición. La condición más habitual es que el polímero tenga un doble enlace C=C, ya que su ruptura homolítica propicia la formación de radicales libres del monómero que se irán adicionando a la cadena principal, dando lugar al polímero.
- c) En este caso es un homopolímero, ya que todos los monómeros son iguales.
- d) La unidad monomérica que se repite es C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, de masa = 100 g/mol; por tanto:

$$\frac{76 \text{ g F}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 76\% \text{ de flúor}$$

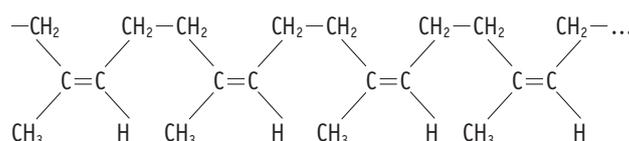
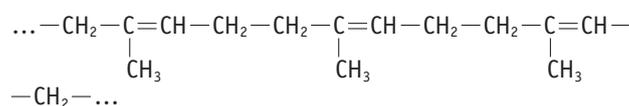
- e) Teniendo en cuenta que el polímero es múltiplo entero de monómero:
- $$14\,600 \text{ monómeros} \cdot 100 \text{ g/mol monómero} = 1\,460\,000 \text{ g/mol} \Leftrightarrow 1,46 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$$

**4. a) Formula y nombra el monómero del caucho natural.**

- b) Escribe una cadena polimérica de caucho en la que se aprecien 3 unidades monoméricas.
- c) ¿En qué consiste la vulcanización del caucho? ¿Qué ventajas tiene?

- a) El monómero del caucho natural es el metilbutadieno o isopreno de fórmula:  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

- b) El caucho natural siempre es el polímero *cis*-isopreno; por tanto, una cadena con tres unidades sería:



- c) Por vulcanización se entiende el proceso ideado por Charles Goodyear, en 1839, mediante el cual se le proporciona un mayor grado de entrecruzamiento al caucho, alterando así su estructura inicial; el caucho se vuelve menos pegajoso y más elástico y resistente.

Como agente vulcanizante se utiliza fundamentalmente el azufre, que genera puentes disulfuro entre las cadenas poliméricas que aumentan la fuerza del caucho y actúan como una especie de «memoria» que ayuda al polímero a recuperar su forma original después de un estiramiento. En la actualidad, también se usan selenio, telurio y peróxidos orgánicos, junto con diferentes aditivos que modifican y controlan la velocidad y el grado de vulcanización.

**5. a) ¿Qué se entiende por caucho artificial?**

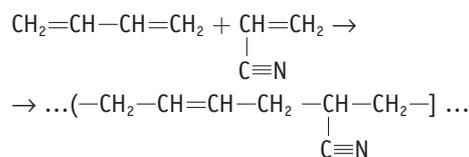
Escribe la reacción de polimerización del caucho buna -N.

- b) ¿Qué son los neoprenos? Escribe su reacción de polimerización.

- a) Se denomina caucho artificial o sintético, y recibe el nombre genérico de elastómero; está formado por monómeros sencillos con dobles enlaces alternos de estructura similar al isopreno. Se caracterizan por formar largas cadenas enrolladas que se pueden estirar y recuperan luego su tamaño inicial; las uniones entre cadenas suelen ser muy débiles en general. Esta disposición genera estructuras macromoleculares de notable elasticidad, resistencia a la tracción y a la abrasión y habitualmente impermeables.

El buna N, o caucho-nitrilo, tiene como monómeros al butadieno y el propenonitrilo.

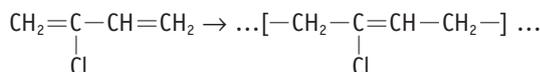
La ecuación de su polimerización sería:



- b) Los neoprenos son cauchos sintéticos obtenidos por polimerización del cloropreno (2-clorobutadieno). Son cauchos con elevada resistencia a la tracción y a la abrasión, impermeables y resistentes a los disolventes. Se utilizan en fibras

textiles, revestimiento de cables, accesorios de automóviles, aglomerante de fibras...

La síntesis del neopreno se puede expresar como:



6. a) ¿Cómo se llaman los copolímeros que forman el nailon-6,6? ¿De dónde vienen esos dígitos?

b) Escribe la ecuación de su polimerización.

c) ¿Por qué la masa del monómero no se corresponde con la masa de los copolímeros que lo forman?

d) ¿Qué «leyenda» hay sobre el origen de la palabra nylon?

a) El nailon 66 se obtiene a partir del ácido adípico (ácido hexanodioico) y la hexametilendiamina (1,6-hexanodiamina). Los dígitos 6,6 provienen de que cada uno de los monómeros tiene 6 átomos de carbono.

b)  $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

↓ sucesivamente

$\dots[-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-] \dots + 2n-1 \text{H}_2\text{O}$

c) Porque al ser una reacción de condensación se elimina una molécula de agua cada vez que un monómero se une a la cadena.

d) Unos sostienen que es una combinación de New York (NY) y London (LON) y otros creen que proviene de las iniciales de las esposas de sus inventores: Nina, Yolanda, Lucy, Olga, Norma.

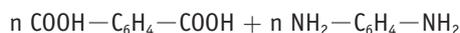
7. El Kevlar es un polímero utilizado en la fabricación de chalecos antibalas. Está formado por ácido 1,4-benzenodioico y 1,4-benzenodiamina.

a) Escribe su reacción de polimerización.

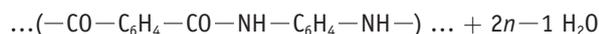
b) ¿Qué tipo de sustancia se forma?

c) ¿Qué masa tiene la unidad repetitiva de ese polímero?

a) A partir de sus monómeros:



↓ sucesivamente



b) Es una poliamida, ya que se repite el enlace CO—NH como unión de los monómeros.

c) La unidad repetitiva es CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CONH—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH, que le corresponde una masa de 238 u.

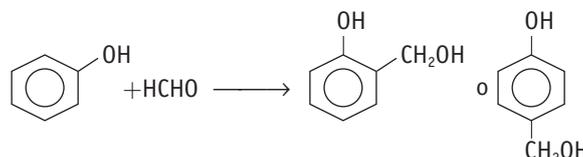
8. a) ¿Cuáles son los monómeros que se utilizan en la formación de la baquelita?

b) ¿Es una reacción de condensación propiamente dicha?

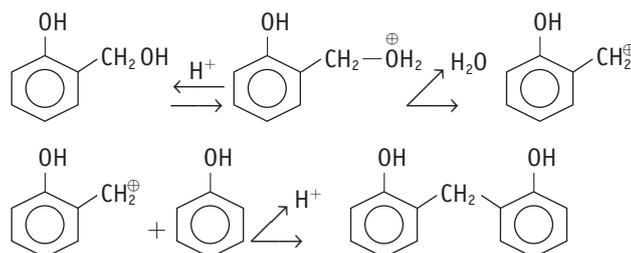
c) ¿Qué usos tiene la baquelita?

a) Los monómeros que se utilizan son el fenol y el metanal (formaldehído).

b) La formación del monómero no es una reacción de condensación, sino de adición al anillo benzénico:



La formación del polímero sí es una reacción de condensación, pues supone la pérdida de una molécula de agua cada vez que se adiciona un monómero a la cadena:



c) La baquelita es un polímero termoestable que al calentarse tiende a formar más entrecruzamientos, lo que provoca un mayor endurecimiento y, por tanto, el deterioro de sus propiedades iniciales y un incremento en su temperatura de fusión. Este proceso es irreversible, de ahí que no pueda volverse a utilizar una vez se ha calentado.

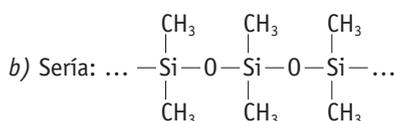
Se utiliza para piezas de plástico rígido y resistentes al calor (asas de cazuelas, mangos de sartén), carcasas de equipos de música e incluso como protectores de las cabezas de los misiles.

9. a) ¿Por qué se dice que las siliconas tienen naturaleza orgánica e inorgánica?

b) Escribe una cadena de silicona cuyos grupos orgánicos sean radicales metilo.

c) ¿Qué diferencia hay entre los aceites de silicona y las resinas de silicona?

a) Porque en su estructura aparece una parte orgánica (radicales alquilo y arilo) y una parte inorgánica (átomos de silicio).



c) Los aceites de silicona son moléculas lineales de masas moleculares que no sobrepasan las 25 000 u.

Las resinas de silicona son más complejas, con entrecruzamientos entre las cadenas y de mayor masa molecular.

10. Responde razonadamente a las siguientes cuestiones:

a) ¿Por qué son importantes las interacciones débiles en la actividad biológica de las biomoléculas?

b) ¿Qué son las aldosas y las cetosas?

c) ¿Cómo son las uniones entre los monómeros que forman los polisacáridos?

d) ¿Qué diferencia fundamental existe entre el almidón y la celulosa? ¿Cómo influye en el metabolismo humano?

e) ¿Qué es el glucógeno? ¿Qué lo diferencia del almidón?

f) ¿Por qué los lípidos isoprenoides se pueden considerar biopolímeros? Formula un lípido isoprenoide que tenga olor agradable.

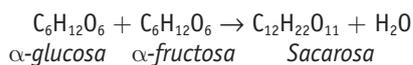
g) ¿Qué similitud hay entre las poliamidas y las proteínas?

a) Porque estas interacciones, más débiles que los enlaces covalentes, son muy numerosas en las macromoléculas e influyen en la estructura tridimensional de estas sustancias y, por tanto, en su reactividad química y en su actividad biológica.

b) Las aldosas son azúcares que contienen el grupo aldehído  $-\text{CHO}$  en su molécula, aunque a veces esté enmascarado en la estructura cíclica molecular. Las cetosas poseen el grupo carbonilo  $-\text{CO}-$  en su molécula.

Ambos tipos de sustancias son polialcoholes.

c) Las uniones entre los monosacáridos son por puentes de oxígeno ( $-\text{O}-$ ), como si fueran éteres, después de una reacción de condensación en la que se ha perdido una molécula de agua.



Es el denominado enlace glicosídico, que habitualmente se produce entre el C-1 de uno de los monosacáridos con el C-4 ó el C-6 del otro monosacárido.

d) Las plantas utilizan el almidón como reserva alimenticia que se almacena en raíces, frutas y semillas, y la celulosa como constituyente básico de los tejidos de sostén de la planta, ya que forma parte de la membrana externa de la célula vegetal y de algunas estructuras supracelulares.

Las diferencias básicas entre ambos polisacáridos se pueden resumir en:

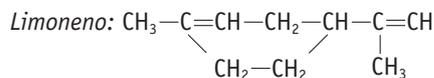
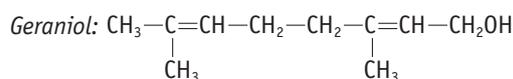
- El almidón está formado por uniones alfa entre D-glucosas; las cadenas son largas, pero con ramificaciones más o menos frecuentes, pudiendo llegar a masas moleculares de hasta 250 000 u; se hidroliza con facilidad por las enzimas digestivas, y las plantas lo utilizan como alimento de reserva.

- La celulosa está formada por uniones beta entre D-glucosas; las cadenas son largas, sin apenas ramificaciones, de M. molecular mínima de 50 000 u; que puede llegar al millón; se organizan en haces de cadenas paralelas unidas transversalmente por enlaces de hidrógeno, y no son hidrolizables por las enzimas digestivas del hombre que, por tanto, no pueden liberar las moléculas de glucosa que lo forman.

e) En los animales, son las moléculas de glucógeno las encargadas de almacenar los glúcidos que se utilizarán como fuente de energía; su estructura es similar a la del almidón, pero más ramificada para facilitar la actuación de las enzimas metabólicas.

f) Porque el isopreno se repite un número determinado de veces en la constitución de esos lípidos.

Serían válidos compuestos como:



g) La similitud radica en las uniones amida  $-\text{CO}-\text{NH}-$  que forman parte de ambos compuestos poliméricos.

Es decir, la estructura en ambos casos sería:



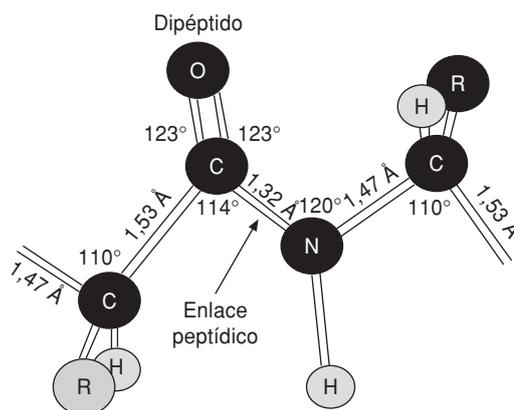
La diferencia fundamental está en los monómeros que intervienen en ambas macromoléculas. En las proteínas son 20 aminoácidos que se insertan en la cadena de forma específica; en las poliamidas, moléculas más sencillas y repetidas de forma indefinida.

### 11. Explica la formación del enlace peptídico y escribe los 4 posibles dipéptidos que se obtendrían con la alanina (ácido 2-aminopropanoico) y la fenilalanina (ácido 2-amino-3-fenilpropanoico).

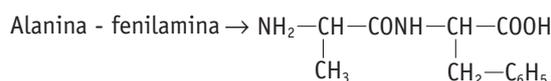
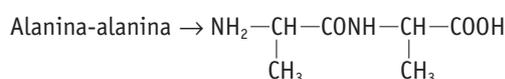
Se denomina enlace peptídico a la unión de un grupo  $-\text{COOH}$  y un grupo  $-\text{NH}_2$  de dos aminoácidos para dar un grupo amido:  $-\text{CO}-\text{NH}-$ , en una reacción típica de condensación con pérdida de una molécula de agua.

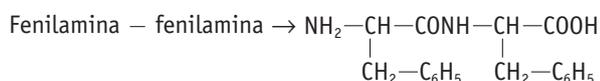
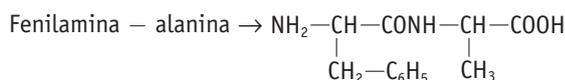
En el enlace peptídico, la unión entre el carbono y el nitrógeno es más corta que en otros enlaces sencillos  $\text{C}-\text{N}$ , pero más larga que en los dobles enlaces  $\text{C}=\text{N}$ ; este carácter especial del enlace peptídico impide, a temperatura ambiente, el giro entre los dos átomos del enlace, por lo que dota de cierta rigidez a la molécula al inmovilizar en un plano los átomos que lo forman.

Esquemáticamente:



A partir de las fórmulas de ambos aminoácidos, las cuatro posibles opciones serían:





12. a) ¿Qué se entiende por «desnaturalización» de una proteína? ¿Qué agentes pueden producirla?

b) La clara de huevo es mayoritariamente de estructura proteica. ¿Por qué se coagula cuando se cuece o se fríe?

a) Se denomina así a la pérdida de la conformación natural (estructura terciaria) de una proteína, lo que suele provocar la disminución o la pérdida total de su actividad biológica. Puede venir ocasionada por un exceso de temperatura (por encima de 60 °C), variaciones bruscas de pH, o utilización de agentes desnaturalizantes como la urea ( $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$ ) o la guanidina [ $(\text{NH}_2)_2 - \text{C} = \text{NH}$ ].

b) Precisamente por su estructura proteica. Cuando se fríe o se cuece el huevo, la temperatura sube por encima de los 60 °C, que suele ser la temperatura máxima que pueden soportar las proteínas antes de desnaturalizarse. En el caso de las proteínas del huevo, la manera en que se manifiesta esa desnaturalización es perdiendo su aspecto gelatinoso y convirtiéndose en un sólido blanco.

13. La estructura terciaria de una proteína tiene que ver con su actividad biológica específica. Esa estructura depende también del disolvente. ¿A qué crees que es debido?

La frontera entre un polipéptido y una proteína no está clara, aunque, de manera general, si el tamaño de una cadena polipeptídica rebasa las cien unidades o sobrepasa las 6000 u, se empieza a considerar que es una proteína (que puede alcanzar hasta los 6000000 u). Dentro de las proteínas hay que tener en cuenta:

- Estructura primaria: indica la secuencia de los aminoácidos que componen esa proteína.
- Estructura secundaria: designa la disposición regular de los aminoácidos buscando estados de mínima energía mediante atracciones intermoleculares entre distintos aminoácidos que están próximos en la secuencia peptídica.

Hay dos estructuras secundarias básicas:  $\alpha$ -hélice y  $\beta$ -láminar.

- Estructura terciaria: tiene en cuenta las posibles interacciones entre aminoácidos distantes en la cadena, pero próximos espacialmente. La configuración que adquiere la proteína con estas interacciones es en gran medida la responsable de su posterior actividad biológica.
- Estructura cuaternaria: únicamente aplicable a proteínas complejas formadas por varias cadenas polipeptídicas normalmente asociadas a un grupo prostético.

La estructura terciaria también se denomina «forma nativa» porque hace referencia a la específica actividad biológica de las proteínas. Esa estructura, que se fundamenta en las interacciones entre aminoácidos próximos espacialmente, puede verse modificada por la utilización de diferentes tipos de disolvente,

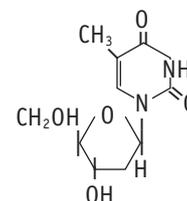
ya que pueden potenciar o disminuir esas interacciones modificando la estructura de la proteína, haciéndola más globular o más alargada, generando nuevos pliegues, deshaciendo otros, etc. Esta transformación en su estructura terciaria puede condicionar su actividad biológica.

14. ¿Qué diferencia hay entre un nucleósido y un nucleótido? Escribe un ejemplo de ambos.

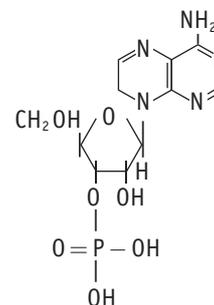
El nucleósido es la molécula que se obtiene al unirse una base púrica o pirimidínica al carbono-1 de la ribosa o la desoxirribosa.

Si a este nucleótido se le adiciona una molécula de ácido fosfórico en el carbono-3 de la pentosa (con pérdida de una molécula de agua) se obtiene un nucleótido, que es el eslabón de los ácidos nucleicos. Ejemplo:

- Nucleósido de timina y desoxirribosa:



- Nucleótido de adenina, ribosa y ácido fosfórico:



#### □ Para profundizar

15. Describe brevemente la acción de los siguientes agentes químicos que actúan en numerosos procesos de polimerización:

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| a) Iniciadores.    | b) Finalizadores.  |
| c) Estabilizantes. | d) Plastificantes. |

a) Los iniciadores son sustancias que propician las reacciones de polimerización. Normalmente, aportan radicales libres que ayudan a que se produzcan rupturas homolíticas de los reactivos, lo que facilita y acelera el proceso de polimerización.

b) Los finalizadores son sustancias que se unen a las moléculas de los monómeros impidiendo o dificultando su polimerización. Suelen ser tioles ( $\text{R}-\text{SH}$ ), ya que el radical  $\text{R}-\text{S}$  no es lo suficientemente reactivo como para romper el doble enlace del monómero, y tiende a dimerizarse eliminando radicales del proceso, lo que favorece la terminación de la reacción.

- c) Los estabilizantes son agentes químicos que se añaden a diferentes polímeros para ralentizar su degradación por el paso del tiempo.
- d) Los plastificantes se utilizan como aditivos para mejorar las propiedades de determinados polímeros, haciendo que disminuya su fragilidad y potenciando su flexibilidad y su resistencia al impacto. Suelen ser líquidos de elevada masa molecular o sólidos de bajo punto de fusión; entre ellos, ésteres de fosfatos, hidrocarburos halogenados, poliglicoles, etc.

#### 16. Explica brevemente la función de:

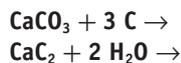
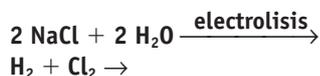
- a) Los peróxidos en las adiciones radicálicas.
  - b) Los catalizadores de Ziegler-Natta en la síntesis del polietileno.
  - c) Los entrecruzamientos adicionales en los polímeros termoestables.
  - d) El azufre en la vulcanización del caucho.
  - e) El óxido de cinc en la fabricación del neopreno.
  - f) El dióxido de carbono en la fabricación de espuma de poliuretano.
  - g) Las ramificaciones en las cadenas del almidón.
  - h) El carácter especial del enlace peptídico en la estructura de las proteínas.
  - i) La secuencia de las bases nitrogenadas en el ADN.
- a) Los peróxidos son especies químicas que aportan con facilidad radicales libres; por eso se utilizan como iniciadores en los procesos de polimerización por adición radicálica.
  - b) Son catalizadores estereoselectivos que facilitan la obtención de un polietileno de alta densidad, con estructura más regular y punto de fusión más elevado. Además, las condiciones de reacción que se requieren con su uso son más suaves, ya que se pasa de presiones cercanas a las 200 atm y temperaturas de 200 °C a presiones de 8-10 atm y temperaturas inferiores a 70 °C.
  - c) Facilitan la consecución de una estructura tridimensional más explícita, por lo que el polímero adquiere mayor rigidez y lo hace más resistente.
  - d) Al añadir azufre al caucho, en caliente, se forman puentes disulfuro entre las cadenas isoprénicas, evitando que estas cadenas se deslicen entre sí. Además, esas uniones entre las cadenas actúan como una «memoria estructural», de manera que cuando cesa la deformación (estiramiento) del caucho vulcanizado, este tiende a recuperar su forma anterior.
  - e) El óxido de cinc es un polvo de color blanco que se usa en la polimerización del neopreno para generar las uniones entre las cadenas.
  - f) Al escapar a la atmósfera las moléculas de CO<sub>2</sub> que se forman durante el proceso de polimerización, quedan unos huecos en el polímero, similares a las esponjas, y que son una de las cualidades típicas de las espumas de cojines y colchones.

- g) Las ramificaciones facilitan la actuación de determinadas enzimas metabólicas de los seres humanos; de esta manera, las moléculas de almidón pueden ser digeridas, mientras que las de la celulosa (estructura más lineal) no se digieren.
- h) El enlace peptídico supone la formación de un grupo amido —CONH— por reacción entre un grupo ácido —COOH y un grupo amino —NH<sub>2</sub> de los aminoácidos. En el enlace peptídico, la unión entre el carbono y el nitrógeno es intermedia entre los enlaces sencillos C—N, y los dobles enlaces C=N; este carácter especial del enlace peptídico dificulta el giro entre los dos átomos del enlace, por lo que dota de cierta rigidez a la molécula al inmovilizar en un plano los átomos que lo forman.
- i) La secuencia que siguen los compuestos nitrogenados guanina, citosina, adenina y timina en el ADN constituye la base del código genético de ese ser vivo. Las bases se colocan uniendo las dos cadenas del ADN, siempre enfrentadas y complementándose la citosina con la guanina y la timina con la adenina.

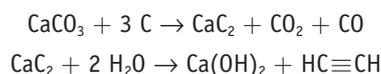
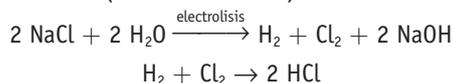
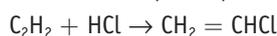
#### 17. Justifica la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- a) Las propiedades físicas de los polímeros dependen básicamente de la estructura de las cadenas poliméricas.
  - b) En los polímeros termoestables, apenas hay entrecruzamientos entre las cadenas.
  - c) En los polímeros elastómeros, las fuerzas intermoleculares son muy débiles.
  - d) El mayor problema de los plásticos es que no son biodegradables.
  - e) Todas las sustancias plásticas son aislantes eléctricos.
- a) Sí; aunque esa estructura esté influida por los monómeros que lo forman, por las condiciones de la reacción y por los aditivos que se pueden añadir para conseguir entrecruzamientos adicionales.
  - b) No. La estructura tridimensional es muy explícita, con numerosos entrecruzamientos e incluso con enlaces covalentes en las conexiones entre cadenas.
  - c) Sí. Suelen ser interacciones débiles (fuerzas de dispersión de London) o puentes disulfuro entre cadenas que ayudan a restituir la forma que tenía la cadena después del estiramiento.
  - d) Es uno de sus mayores inconvenientes. En la actualidad se intenta que los plásticos sean biodegradables, o al menos se promueve su recogida selectiva para reciclaje posterior. No obstante, es cierto que la variedad y profusión de sustancias poliméricas supone un problema en la sociedad actual.
  - e) No. Lo más habitual es que sean aislantes eléctricos, pero se están consiguiendo plásticos que son conductores o semiconductores eléctricos.

**18. El cloruro de polivinilo (PVC) es un polímero de adición que se obtiene a partir del cloruro de vinilo (cloroeteno). Completa la siguiente serie de reacciones que permiten obtener el monómero, sin utilizar como materia prima productos orgánicos:**

**a) Obtención de acetileno (2 fases sucesivas)****b) Obtención de HCl (2 fases sucesivas)****c) Obtención de cloruro de vinilo (1 fase)**

Las ecuaciones que aparecen en el enunciado se completarían según:

**a) Obtención de acetileno (2 fases sucesivas)****b) Obtención de HCl (2 fases sucesivas)****c) Obtención de cloruro de vinilo (1 fase)**

**19. a) De los siguientes materiales: caucho, caucho vulcanizado, celulosa, silicona, fibras celulósicas y poliésteres, ¿cuáles son polímeros sintéticos y cuáles naturales?**

**b) De los siguientes elementos: carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y silicio, ¿cuáles entran en la composición de cada uno de ellos?**

**c) Señala al menos una aplicación de cada uno.**

a) Se consideran polímeros sintéticos típicos la silicona y los poliésteres. Serían polímeros naturales el caucho y la celulosa, y se pueden considerar polímeros artificiales, aunque de base natural, el caucho vulcanizado y las fibras celulósicas.

b) El carbono, en mayor o menor abundancia, formaría parte de todos esos polímeros, ya que se consideran sustancias orgánicas (la silicona con carácter orgánico e inorgánico); el hidrógeno también formaría parte de todos ellos; el oxígeno, también de todos ellos, excepto en el caucho y en el caucho vulcanizado si no utilizan peróxidos en la vulcanización; el azufre solo en el caucho vulcanizado (con azufre); y el silicio, en las siliconas.

c) El caucho natural no tiene demasiadas aplicaciones directas; sin embargo, cuando está vulcanizado, su utilización es muy frecuente: gomas, neumáticos, suelos, suelas de zapatos, co-reas, etc.

La celulosa forma parte de los tejidos de sostén de las plantas; sin embargo, también es celulosa casi pura el algodón que se utiliza como fibra textil; las fibras celulósicas, también se utilizan en la industria textil y, nitradas, como explosivos.

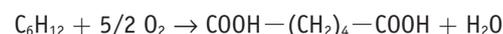
Los poliésteres son fibras textiles típicas, aunque su utilización no se limita a ese campo.

Por último, las siliconas tienen una aplicación variadísima debido a la diversidad de su constitución: aislantes eléctricos, fluidos hidráulicos, lubricantes, compuestos impermeabilizantes, esmaltes, barnices, etc.

**20. El ácido hexanodioico (ácido adípico) es una de las materias que se utiliza en la fabricación del nailon, y se obtiene comercialmente oxidando ciclohexano con oxígeno, formándose también agua.**

**a) Escribe y ajusta la ecuación correspondiente.****b) Si se utilizan 50 g de ciclohexano, ¿qué cantidad teórica de ácido adípico debería formarse?****c) Si en realidad se obtuvieron 67 g de ácido adípico, ¿cuál ha sido el rendimiento del proceso?**

a) La ecuación correspondiente a la formación del ácido adípico sería:



b) Como la M.mol ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) = 84 g/mol y M.mol ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) = 146 g/mol, tendremos:

$$50 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{84 \text{ g}} = 0,595 \text{ moles } \text{C}_6\text{H}_{12} \leftarrow 1:1 \rightarrow$$

$$\rightarrow 0,595 \text{ moles } \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \frac{146 \text{ g}}{\text{mol}} = 86,9 \text{ g ácido adípico}$$

c) El rendimiento del proceso será:

$$\frac{67}{86,9} \cdot 100 = 77\%$$

**21. Las reacciones que aparecen en la Tabla 10.3 son las de obtención de los polímeros dacrón (poliéster), neopreno y polietileno.**

**a) Identifica cada uno de ellos.****b) Justifica si son polímeros de adición o de condensación.****c) Nombra cada uno de los grupos funcionales que aparecen en sus moléculas.****d) ¿Dependen las propiedades de la longitud de la cadena? ¿Y del grado de entrecruzamiento?**

Tomando como base las fórmulas que aparecen en el enunciado, tendríamos:

I→ es el polietileno, formado a través de un mecanismo de adición del eteno,  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , que es un alqueno; sus propiedades dependen más que de la longitud de la cadena, de las posibles ramificaciones de esta, ya que se puede obtener polietileno de baja densidad y de alta densidad (más regular y cristalino).

II→ Es un poliéster, ya que la unión que se repite es  $-\text{CO}-\text{O}-$ ; se ha formado por condensación entre un dialcohol (el etanodiol) y un ácido dicarboxílico (el ácido 1,4-bencenodioico). Sus propiedades no dependen excesivamente de la longitud de la cadena, sino de las posibles uniones que se establezcan entre dichas cadenas, que van a permitir un alto grado de empaquetamiento y, por tanto, fibras textiles resistentes y relativamente rígidas.

III→ Es el neopreno, concretamente el polímero *cis*, que se obtiene a través de un mecanismo de adición del 2-clorobutadieno y forma parte de los cauchos sintéticos; como grupo funcional, además del doble enlace, se encuentra el cloro. Sus propiedades dependen no solo de la longitud de la cadena, sino también de los entrecruzamientos que pueda haber en ella, ya que constituyen la llamada vulcanización del caucho que le otorga muchas de las cualidades específicas de este tipo de polímeros.

## ■ Plásticos y medio ambiente. Cuestiones

### 1. ¿A qué se debe la abundancia, a menudo excesiva, de plásticos en la sociedad moderna?

A la presencia masiva de estos compuestos que son baratos de fabricar, muy variados en su utilización y apenas biodegradables después de su uso.

### 2. ¿Qué ventajas y qué inconvenientes tiene la eliminación por incineración de los residuos plásticos?

Su mayor ventaja es que en su combustión se libera gran cantidad de energía y quedan pocos residuos.

Su mayor inconveniente es que en esa combustión pueden emitirse a la atmósfera compuestos indeseados, que terminen siendo peligrosos para el entorno natural y humano.

### 3. ¿Qué métodos se utilizan actualmente para obtener polímeros biodegradables?

En general, se buscan polímeros que se descompongan con los agentes atmosféricos (lluvia, cambios de temperatura, luz solar, etc.). Para ello se introducen monómeros específicos en el polímero, o se modifican determinados aspectos durante el proceso de producción, o se utilizan monómeros biodegradables...

### 4. ¿Qué ventajas tiene el reciclaje de los residuos plásticos?

Una importante es la económica; todo lo que se pueda reutilizar, son materias primas que estamos ahorrando. Otra ventaja es la medioambiental, ya que pueden desaparecer del entorno miles de envoltorios que afean el paisaje y pueden crear problemas serios a seres vivos de nuestro entorno (asfixias, ataduras, etc.).

Por último, y cada vez más necesaria, la educación cívica que nos responsabiliza de nuestros actos ante la conveniencia del reciclado del mayor número posible de residuos.