mico 18) con un ácido orgánico, el agua resultante de la reacción contiene el oxígeno ordinario y *no* el isótopo pesado, por lo que el proceso ha tenido lugar necesariamente según:

$$R.CO\boxed{OH + H}O^{*}CH \longrightarrow RCOO^{*}CH_3 + H_2O$$

y por tanto, que, contrariamente a lo aceptado, la *reacción de esterificación se verifica uniéndose el grupo acilo con el grupo alkoxilo.*

La reacción de esterificación es un proceso reversible. Cuando a 25°C 1 mol de ácido acético reacciona con 1 mol de alcohol etílico, se forman únicamente 2/3 de mol de éster y 2/3 de mol de agua, quedando sin reaccionar 1/3 de mol de ácido y de alcohol. La constante de equilibrio tiene en este caso el valor 4.

La extensión de la esterificación es mayor para un alcohol primario que para un alcohol secundario y es para éste mayor que para un alcohol terciario. Puede en todo caso aumentarse incrementando la concentración del ácido o la del alcohol o disminuyendo la del agua formada mediante un deshidratante.

Por hidrólisis, los ésteres se descomponen en ácido y alcohol. Si la hidrólisis se verifica en presencia de álcalis (saponificación) se forma, junto con el alcohol, la sal alcalina del ácido.

El amoniaco transforma análogamente los ésteres en amida y alcohol:

$$CH_3CO\boxed{OC_2H_5 + H}NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

puesto que la acetamida, CH_3CONH_2, puede suponerse derivada del acetato amónico, CH_3COONH_4, por pérdida de una molécula de agua.

En presencia de un catalizador (Pt, Ni), el éster se reduce a una mezcla de alcoholes (el radical acilo se reduce a alcohol primario), mediante el hidrógeno a gran presión y alta temperatura:

$$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61} + 2H_2 \longrightarrow C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{30}H_{61}OH$$

Palmitato de mircilo — Alcohol cetílico — Alcohol miricílico

Esteres inorgánicos. Los ésteres de los hidrácidos de los halógenos, *haluros de alkilo* o de *arilo*, se han estudiado ya como combinaciones de carácter distinto .

El ácido sulfúrico forma ésteres ácidos y ésteres neutros. El sulfato de etilo, C H HSO , se obtiene calentando el alcohol etílico con ácido sulfúrico concentrado a 100°C. Es un líquido de carácter ácido muy fuerte, miscible con el agua y que forma sales con las bases. Calentando a 170°C. Se descompone desprendiendo etileno y calentado con alcohol origina éter. El sulfato de dietilo, se emplea como agente de etilación, no es tóxico y tiene un cierto olor a menta. El sulfato de dimetilo, muy tóxico, se utiliza como agente de metilación.

El ácido fosfórico forma con la glicerina un éster imporante, el ortofosfato de glicerilo, $C_3H_5PO_4$. El trinitrato de glicerilo, llamado erróneamente nitroglicerina.

Esteres de ácidos orgánicos alifáticos. Se conocen muchísimos ésteres, además de las grasas y ceras, que se emplean como esencias artificiales de frutos, perfumes, etc., y como disolventes.

El acetato de etilo, $CH_3COOC_2H_5$, se emplea como disolvente y para la preparación del éster acetilacético y otros productos. El acetato de isoamilo es un disolvente del algodón pólvora y se emplea en preparar esencia de plátano. El éster dietílico del ácido malónico, el éster malónico, ha sido tratado antes al estudiar la síntesis malónica.

Grasas. Se ha indicado en distintas ocasiones que los ésteres de la glicerina de los ácidos grasos superiores, especialmente palmítico, esteárico y oleico, constituyen las grasas y aceites. Los glicéridos *palmitina* y *estearina* son sólidos, pero la *oleína* es líquida. El aceite de oliva con un 75 por 100 de oleína es líquido, pero la manteca de cerdo, pastosa, contiene 60 por 100 de oleína y un 40 por 100 de palmitina y estearina. La mantequilla contiene distintos glicéridos de los ácidos butírico, caproico, cáprico, palmítico, esteárico, oleico, etc.

La oleomargarina, un substitutivo de la mantequilla, consiste principalmente en manteca de cerdo refinada y sebo del que se ha eliminado la estearina por cristalización a 24°C. Se le agrega algo de aceite, a veces algo de mantequilla y se bate con leche para darle el aroma adecuado, previo un proceso de "maduración" con ciertas clases de bacterias lácticas. También se añade con frecuencia diacetilo y acetil-metil-carbinol, pues a estas dos substancias debe la manteca de vaca su aroma y sabor especial.

Las grasas comestibles se emplean principalmente como aceites para ensalada y para cocinar. El más codiciado y caro es el de oliva, cuya producción mundial anual es superior a un millón de toneladas (la producción española en época normal es de unas 500,000 toneladas), pero recientemente se han introducido el aceite de semilla de algodón, el de semilla de girasol y otros. La producción mun-

dial de grasas es de unos 15 millones de toneladas anualmente, consumidas además de para alimentación, como aceites secantes en pintura. Es interesante que la de aceite de ballena sea un 5 por ciento de la producción mundial. El aceite de recino si se deshidrata da un excelente aceite secante. Por ser viscoso y retener la viscosidad al diluirlo con gasolina se emplea extensamente como lubricante.

Alemania, que importaba anualmente un millón de toneladas de grasas, una cuarta parte para jabones, desarrolló un método de oxidación selectiva de las parafinas para obtener ácidos grasos que se transformaban en jabones por neutralización con carbonato sódico.

La saponificación de las grasas forma los jabones, que son sales alcalinas de los ácidos grasos superiores. Las de sodio dan jabones sólidos y las de potasio forman jabones blandos. Su acción detergente depende de su poder de emulsionar aceites y grasas que son separados en forma de minúsculos glóbulos.

La variedad enorme de grasas formadas por mezclas distintas de un pequeño número de glicéridos hace muy difícil su caracterización. Con este objeto se determinan algunas constantes, siendo las más corrientes el *índice de refracción; el número o índic de saponificación* (número de miligramos de KOH que se necesitan para saponificar 1 gramo de grasa); *el número o índice de iodo* (gramos de iodo absorbidos por 100 gramos de grasa, al reaccionar con cloruro o bromuro de iodo, ICI o IBr, pues el iodo no se adiciona directamente a los dobles enlaces); el *número o índice de Reichert-Meissl* (número de mililitros de álcali 0,1 N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles solubles de 5 gramos de grasa), el *número o índice de Polenske* (número de mililitros de álcali 0,1 N necesarios para neutralizarlos ácidos grasos volátiles insolubles pero solubles en alcohol de 5 gramos de grasa) y el *número o*

índice de acetilo (número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar el ácido acético resultante de la hidrólisis de 1 gramo de grasa acetilada).

Ceras. Son ésteres de los ácidos grasos superiores pero en vez de contener el grupo glicerilo son ésteres de alcoholes superiores como el cetílico, $C_{16}H_{33}OH$; el carnaubílico, $C_{24}H_{49}OH$; el miricílico, $C_{36}H_{61}OH$, etc. No forman acroleína al calentarlas y por hidrolizarse más difícilmente no se enrancian. Son importante la *cera carnauba* obtenida de una especie de palma, la *cera de abejas*, la *lanolina* (cera de la lana), el *espermaceti* (que se encuentra en la cabeza del cachalote), etc. Se emplean en barnices y cremas para los zapatos, para fabricar velas y en farmacia. Las grasas y ceras reciben el nombre general de lípidos.

Relacionados con las grasas y ceras existen unos cuerpos complejos que se encuentran en los seres vivientes, los lípidos compuestos, los cuales son ésteres complejos de ácidos grasos en combinación con otras substancias. Se dividen en *fosfolípidos* y *glicolípidos*.

Los fosfolípidos o *fosfáticos* dan por hidrólisis alcohol, ácidos grasos, ácido fosfórico y una base nitrogenada. Si ésta es *colina* $CH_2OH.CH_2N(CH_3)_3OH$, hidróxido de hdroxietil-trimetilamonio, se tienen las lecitinas, si la base es hidroxietilamina se tienen las cefalinas y si además de la colina se forma otra base, la esfingosina (un diol-amina de 18 átomos de carbono con un doble enlace), junto con otro ácido graso, el lignocérico $C_{23}H_{47}COOH$, se tienen las esfingomielinas.

Las lecitinas son los fosfolípidos mejor conocidos y se encuentran en la yema dehuevo y en el cerebro. Son triglicéridos con dos radicales de ácido graso y un radical fosfórico, que esterifica a su vez a la colina. Es interesante que el derivado

aldehídico correspondiente a la colina, la *muscarina*, es el constituyente venenoso de la seta.

Las cefalinas se encuentran principalmente en el cerebro, de lo que reciben el nombre. También las esfingomielinas fueron aisladas primeramente del cerebro.

Los glicolípidos o cerebrósidos dan por hidrólisis un ácido graso de cadena larga (el lignocérico o el frenosínico), esfingosina y un azúcar, corrientemente galactosa, siendo así los glicolípidos glucósidos de ésta. Se encuentran en el cerebro y en el tejido nervioso.

Esteres de ácidos orgánicos aromáticos. Los ácidos aromáticos forman igualmente ésteres, cuyos métodos generales de obtención son iguales a los de formación de los ésteres de los ácidos alifáticos. El benzoato de etilo tiene un olor agradable y su formación sirve para reconocer la presencia del ácido benzoico o del alcohol etílico. El benzoato de bencilo se emplea en perfumería y como anestésico. El ftalata de dimetilo actúa como repelente de los insectos. Otros ésteres del ácido ftálico encuentran diversas aplicaciones.

Al estudiar los ácidos substituidos se mencionarán otros ésteres importantes.

7-7 ANHÍDRIDOS DE ÁCIDO.

Características generales. Los anhídridos de los ácidos orgánicos son análogos a los anhídridos de los ácidos inorgánicos, pues se forman por deshidratación enérgica de los ácidos y reaccionan con el agua para dar el ácido correspondiente..

El método general de obtención es tratar el cloruro de acilo con la sal del ácido:

$$CH_3CO\,Cl + Na\,OOCCH_3 \longrightarrow NaCl + (CH_3CO)_2O$$

pues la acción de un deshidratante enérgico como el P_2O_5 forma muy poco anhídrido.

Los ácidos dibásicos forman más fácilmente anhídridos, a veces, simplemente por calentamiento (anhídridos succínico, maleico, ftálico, etc.). Estos anhídridos son compuestos cíclicos.

Los anhídridos forman ésteres más fácilmente que los ácidos.

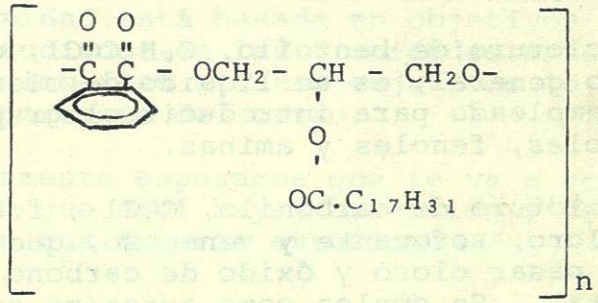
Anhídridos más importantes. El anhídrido acético, $CH_3.CO.O.CO.CH_3$, es un líquido sofocante que encuentra gran aplicación para "acetilar" (introducción del grupo acetilo en un compuesto). Al reaccionar con alcohol, amoniaco u otro ácido forma ácido acético y un éster, una amida o un anhídrido mixto, R.CO.O.CO.R'.

El anhídrido maleico,

$$\begin{matrix} CH.CO \\ \| \\ CH.CO \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup O$$

obtenido calentando el ácido maleico, se condensa son substancias conteniendo un doble enlace conjugado formando resinas o plásticos sintéticos. El "carbic" está formado por la reacción del ciclopentadieno con el anhídrido maleico y condensación del producto resultante con glicerina y ácido linólico.

El anhídrido ftálico, se transforma en ftalimida y su unión con los fenoles forma las ftaleínas. Forma también resinas y plásticos sintéticos. Por condensación con la glicerina y el ácido linólico se obtiene el "glyptal", "rezyl" o "duraplex", de estructura:



7-8 HALUROS DE ACILO.

Características generales. Los haluros de acilo derivan de los ácidos por sustitución del grupo oxhidrilo por un halógeno. Los más importantes son los cloruros de acilo que se obtienen tratando el ácido o su sal sódica por PCl (método general):

$$CH_3COONa + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + NaCl + POCl_3$$

Con alcoholes forman ésteres y con amoniaco dan amidas. Con las sales de los ácidos forman anhídridos. Se emplean para introducir el grupo acilo en los compuestos.

Cloruros de acilo más importantes. El cloruro de acetilo, CH_3COCl, es un líquido incoloro, de olor sofocante que se obtiene por el método general de preparación o haciendo pasar SO_2 y Cl_2 sobre acetato sódico:

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 \quad 2CH_2COONa + SO_2Cl_2 \rightarrow 2CH_3COCl + Na_2SO_4$$

Es una substancia de gran capacidad de reacción que se emplea para acetilar.

El cloruro de benzoílo, C_6H_5COCl, obtenido por el método general, es un líquido de olor desagradable muy empleado para introducir el grupo benzoílo en alcoholes, fenoles y aminas.

El cloruro de carbonilo, $COCl_2$, fosgeno, es un gas incoloro, sofocante y venenoso, que se prepara haciendo pasar cloro y óxido de carbono sobre carbón vegetal. Se emplea como agresivo químico y en varias síntesis.

Hemos llegado al final de nuestro curso y más que eso, tú estás a punto de finalizar tus estudios de preparatoria y de ingresar a alguna de las facultades de nuestra universidad.

Esta unidad está basada en objetivos ya previamente estudiados en las 7 unidades anteriores y trata de englobar en algunos objetivos lo más elemental e importante del curso.

Sinceramente esperamos que te va a ser de mucha ayuda lo que aquí hayas aprendido y te deseamos éxito en tus futuros estudios.

OBJETIVOS.

1.- Definir qué es química orgánica, así como mencionar cuál fue la primera sustancia que se sintetizó fuera de una célula viva, describiendo su reacción.

2.- Mencionar cuando menos, 2 de las características generales que presentan las substancias orgánicas.

3.- Escribir las fórmulas generales que representan a los alcanos y alquinos, así como escribir correctamente las fórmulas de estos compuestos.

4.- Explicar y enunciar la regla de Markownikoff así como definir los términos monómero y polimerización para los alquenos y citar ejemplos.