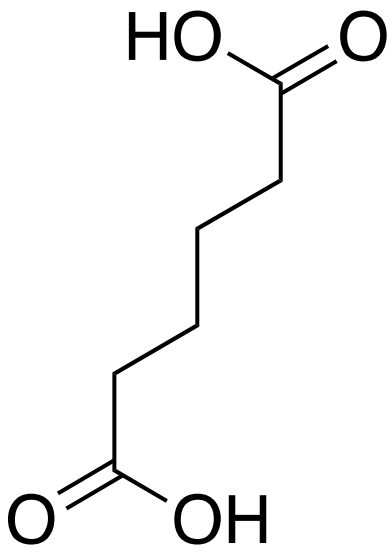
Universidad Nacional Autónoma de México

Química Orgánica IV (1606)
Laboratorio
Semestre 2025 - 2

M. en C. Arturo García Zavala



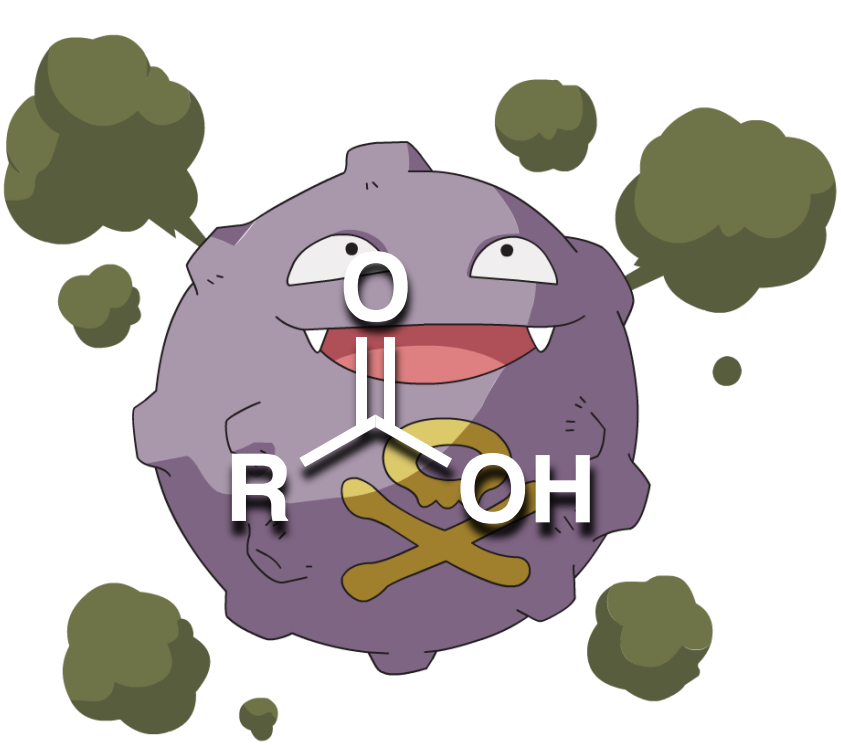
Práctica 4

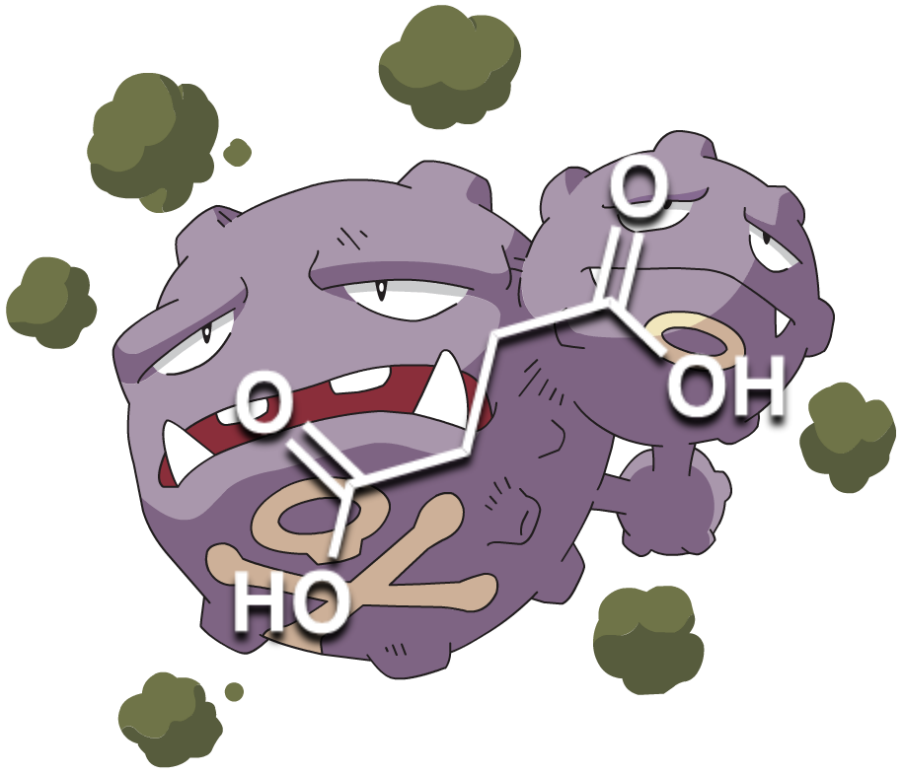
Ácidos carboxílicos IV

Síntesis del ácido adípico

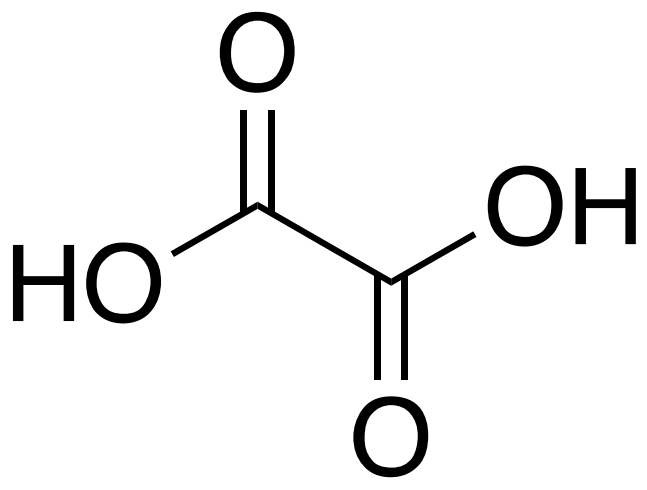
3/3/2025

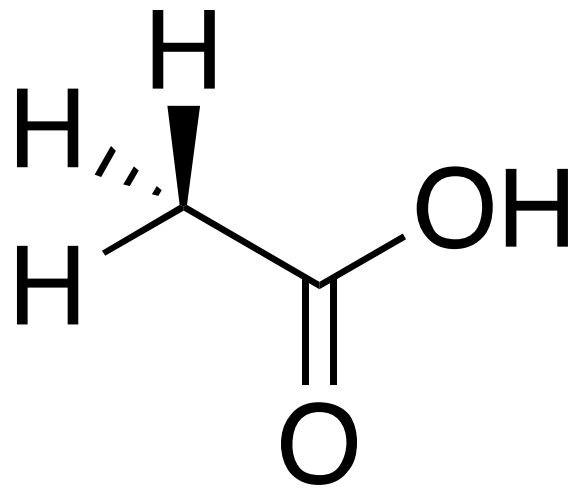
Ácidos dicarboxílicos





Ácidos dicarboxílicos





Ácido oxálico

pKa$_2$ = 1.2

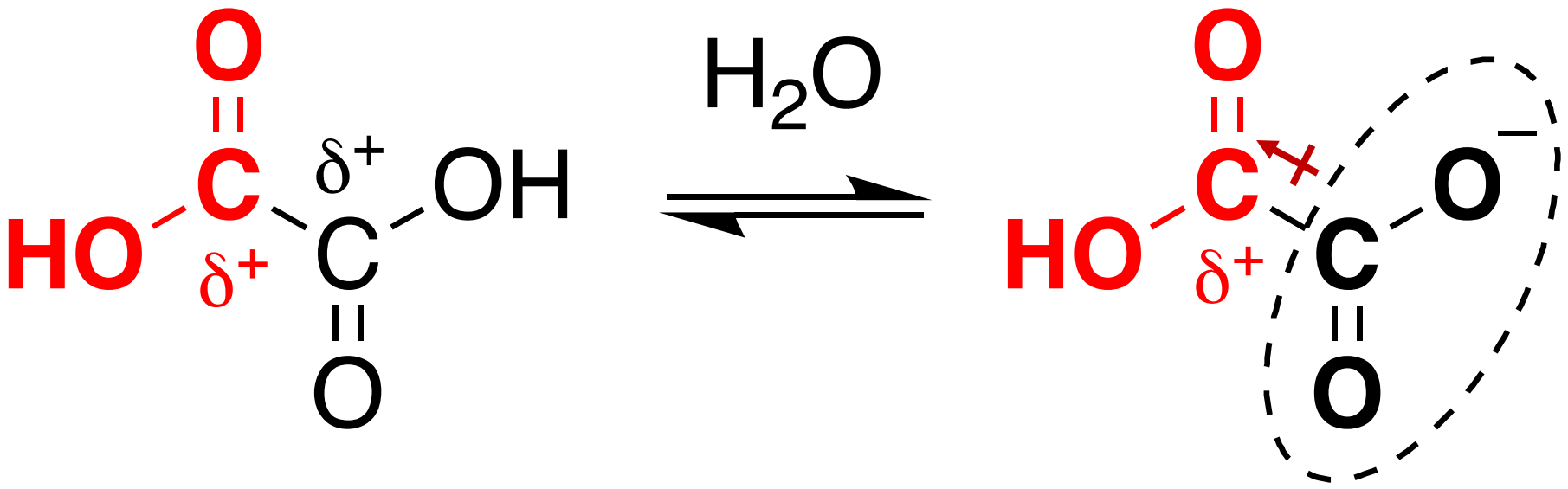
Ácido acético

pKa = 4.76

Ácidos dicarboxílicos

El otro **ácido carboxílico** como grupo electroatractor (-I) estabiliza la **base conjugada (carboxilato)**

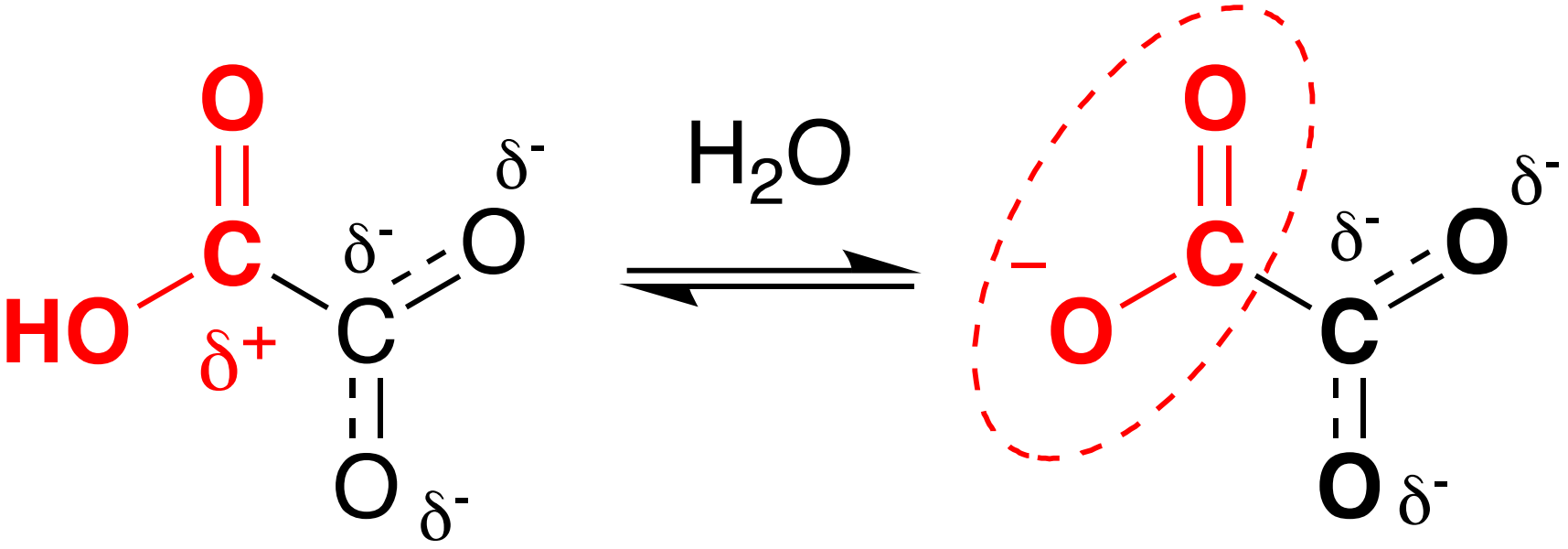
Efecto inductivo (-I) del ácido carboxílico



Carga negativa distribuida en 3 átomos (estabilizada por resonancia)

Ácidos dicarboxílicos

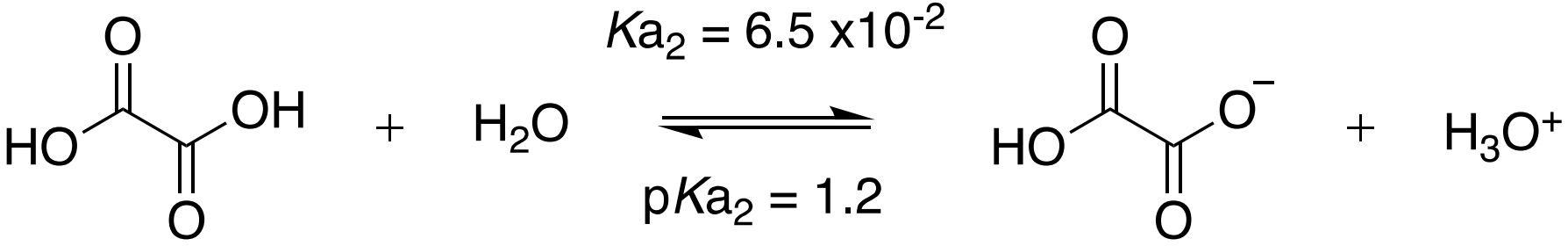
El **primer carboxilato** no puede estabilizar el **segundo carboxilato**



La carga negativa únicamente se estabiliza por la resonancia local del carboxilato

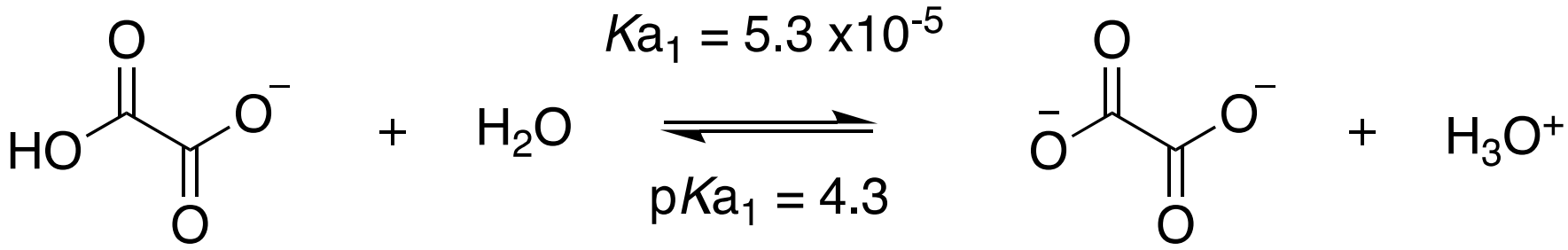
Ácidos dicarboxílicos

Ácido oxálico → **Hidrógeno oxalato**



$\Delta G = -RT\ln Ka_2 = 12.5$ kJ/mol

Hidrógeno oxalato → **Oxalato**

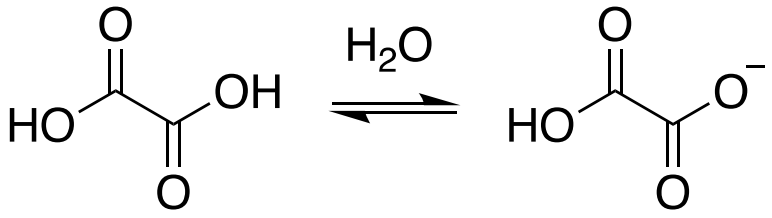


$\Delta G = -RT\ln Ka_1 = 23.7$ kJ/mol

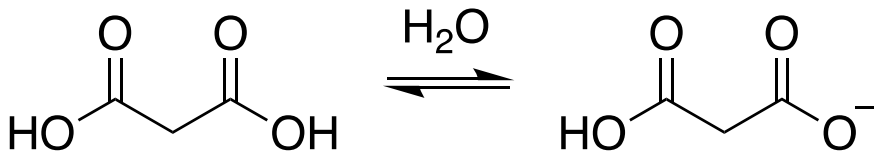
Carey, F. A. *Organic chemistry*; McGraw-Hill, 2013.

Ácidos dicarboxílicos

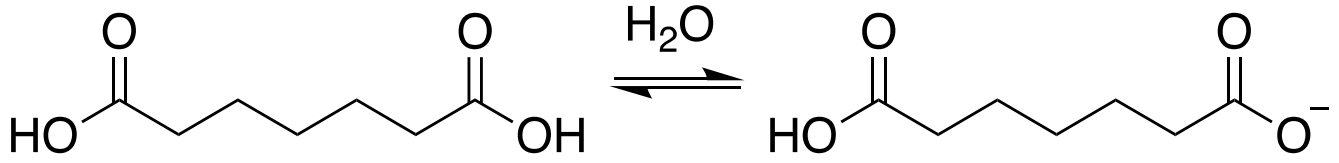
El carácter electroatractor por efecto inductivo (-I) decae con la distancia



p*K*a = 1.2



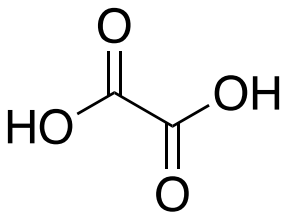
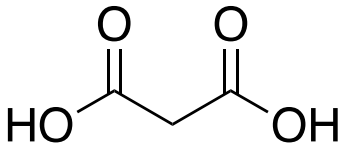
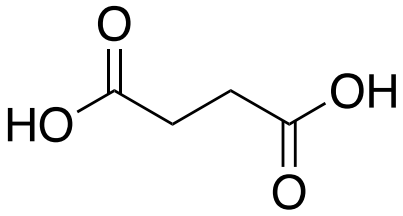
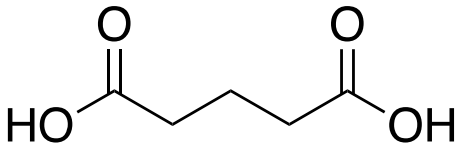
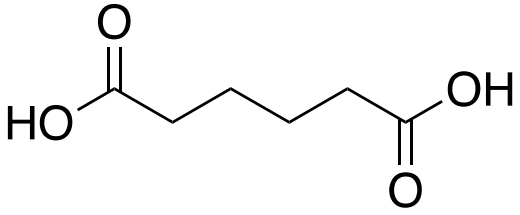
p*K*a = 2.8



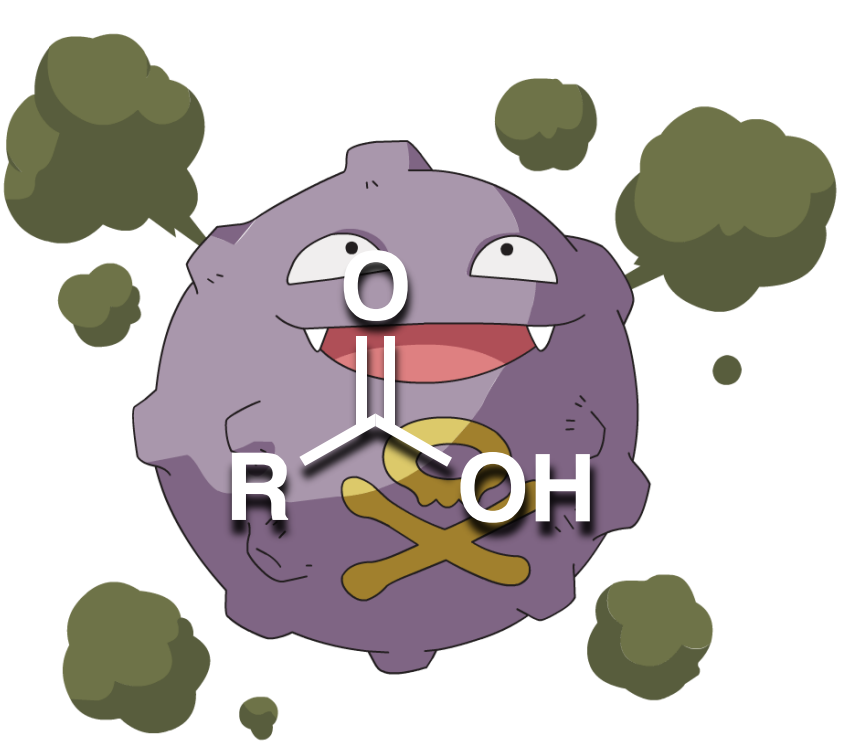
p*K*a = 4.3

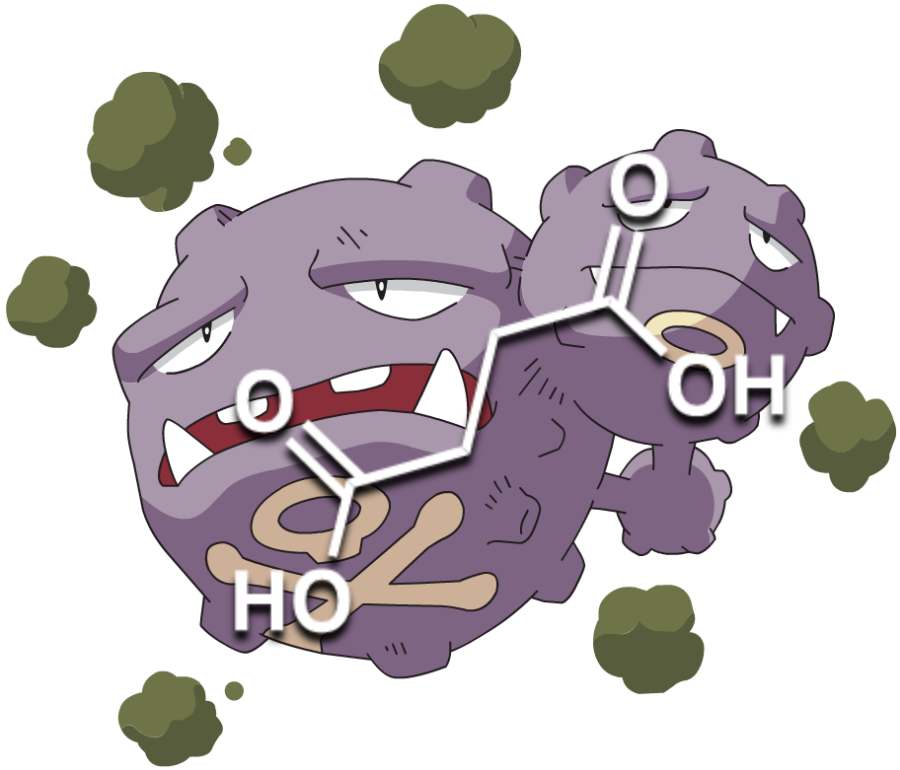
Carey, F. A. *Organic chemistry*; McGraw-Hill, 2013.

Ácidos dicarboxílicos

		pKa	
		Primera ionización	**Segunda ionización**
Ácido oxálico		1.2	4.27
Ácido malónico		2.85	5.05
Ácido succínico		4.21	5.41
Ácido glutárico		4.34	5.41
Ácido adípico		4.41	5.41

Reactividad de ácidos dicarboxílicos



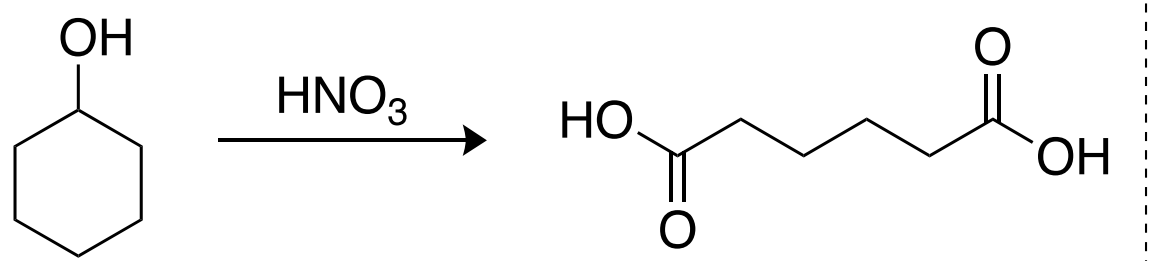


Muy similar que ácido carboxílico

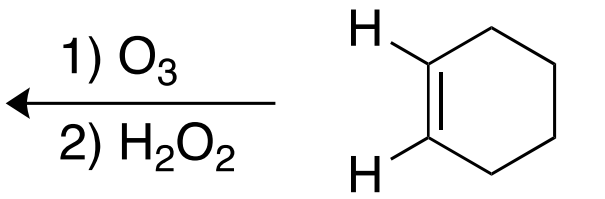
Síntesis de ácidos dicarboxílicos alifáticos

Ejemplos

Ozonólisis de alquenos cíclicos bajo condiciones oxidantes



Laboratorio de QO IV



Alqueno con hidrógenos vinílicos

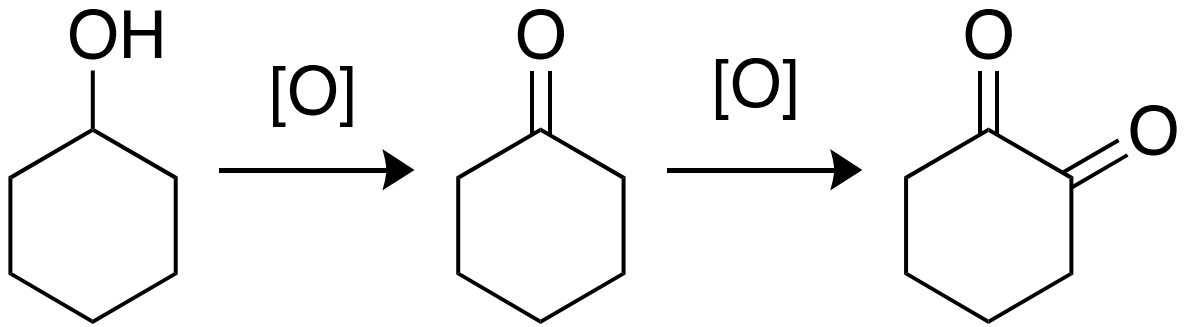
Oxidación de alcoholes secundarios cíclicos

También:
$KMnO_4$, H_3O^+ Δ

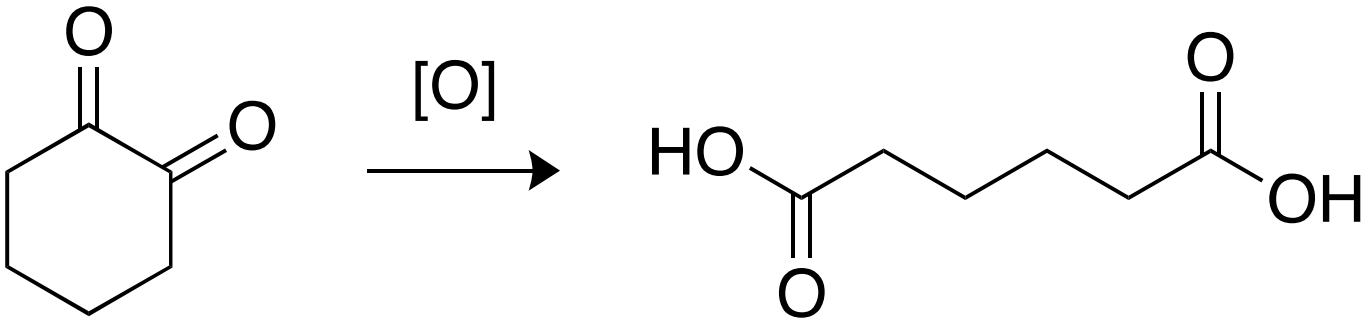
Síntesis de ácido adípico a partir de ciclohexanol

Requiere un ácido oxidante (como el HNO_3)

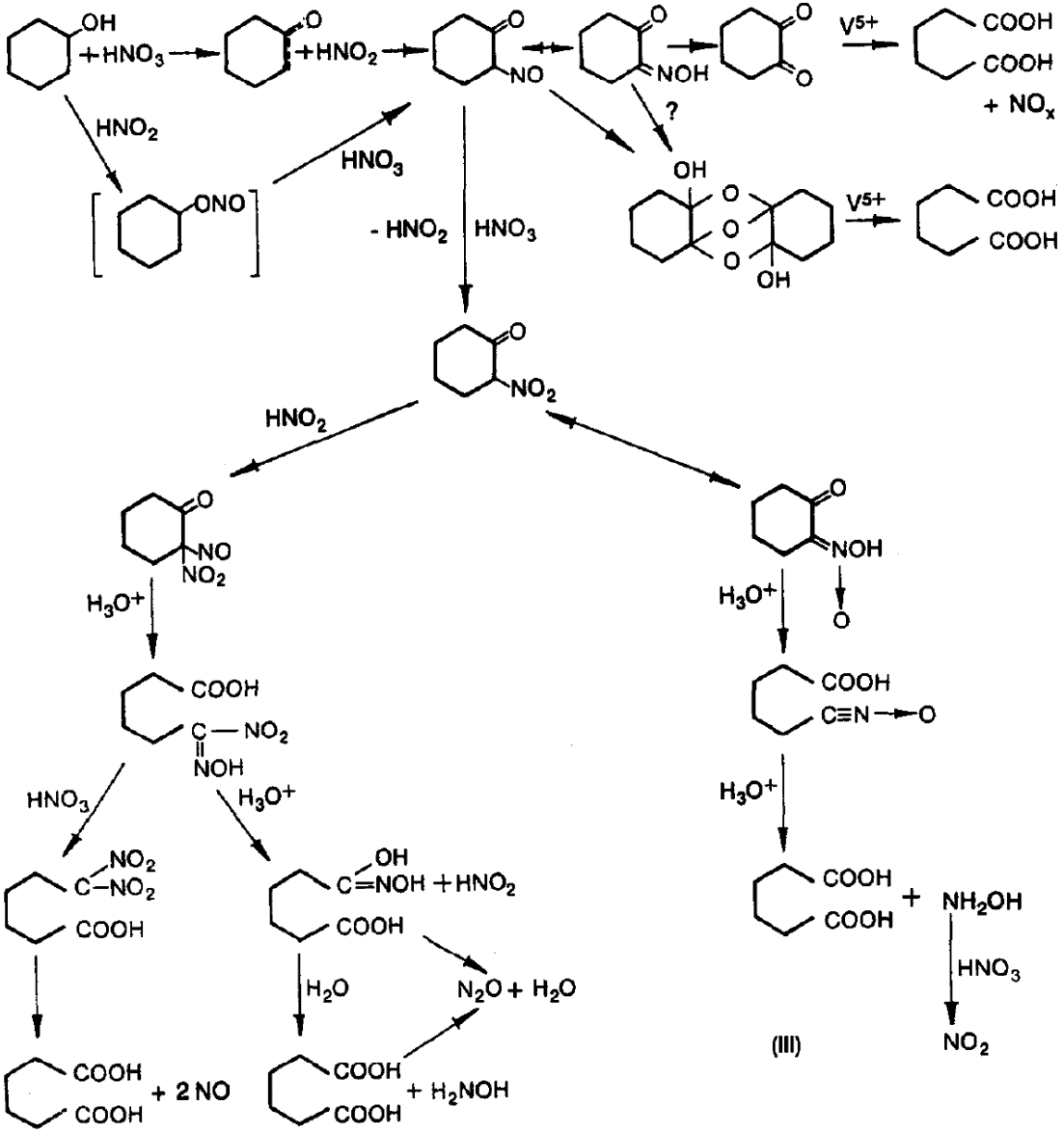
Intermediarios propuestos

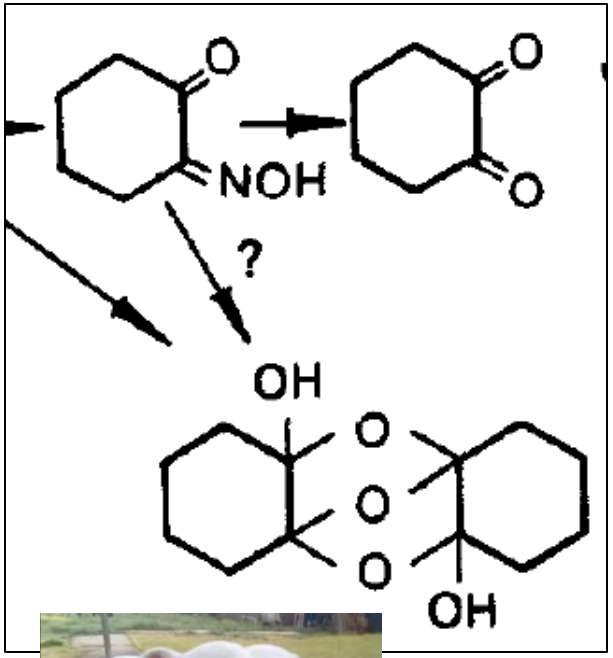


ciclohexanol ciclohexanona ciclohexanodiona



ácido hexano-1,6-dioico

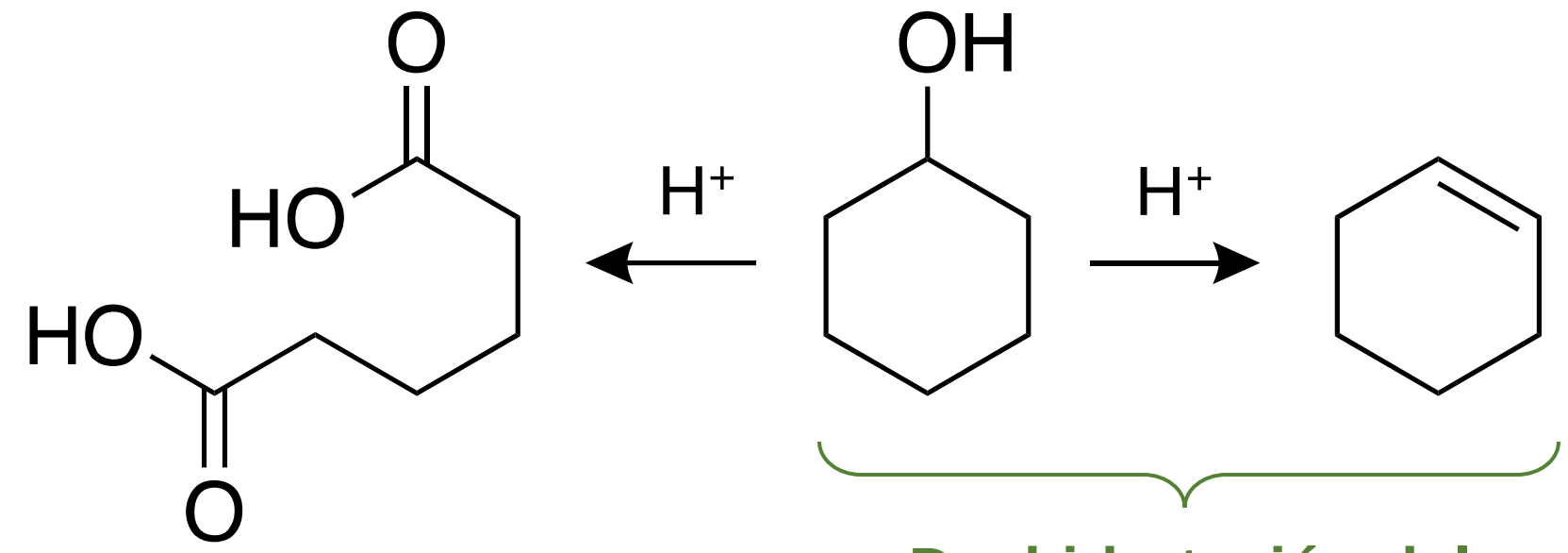




Castellan, A.; Bart, J. C. J.; Cavallaro, S. Nitric Acid Reaction of Cyclohexanol to Adipic Acid. *Catal. Today* **1991**, *9* (3), 255–283.

Reacción en competencia en medio ácido

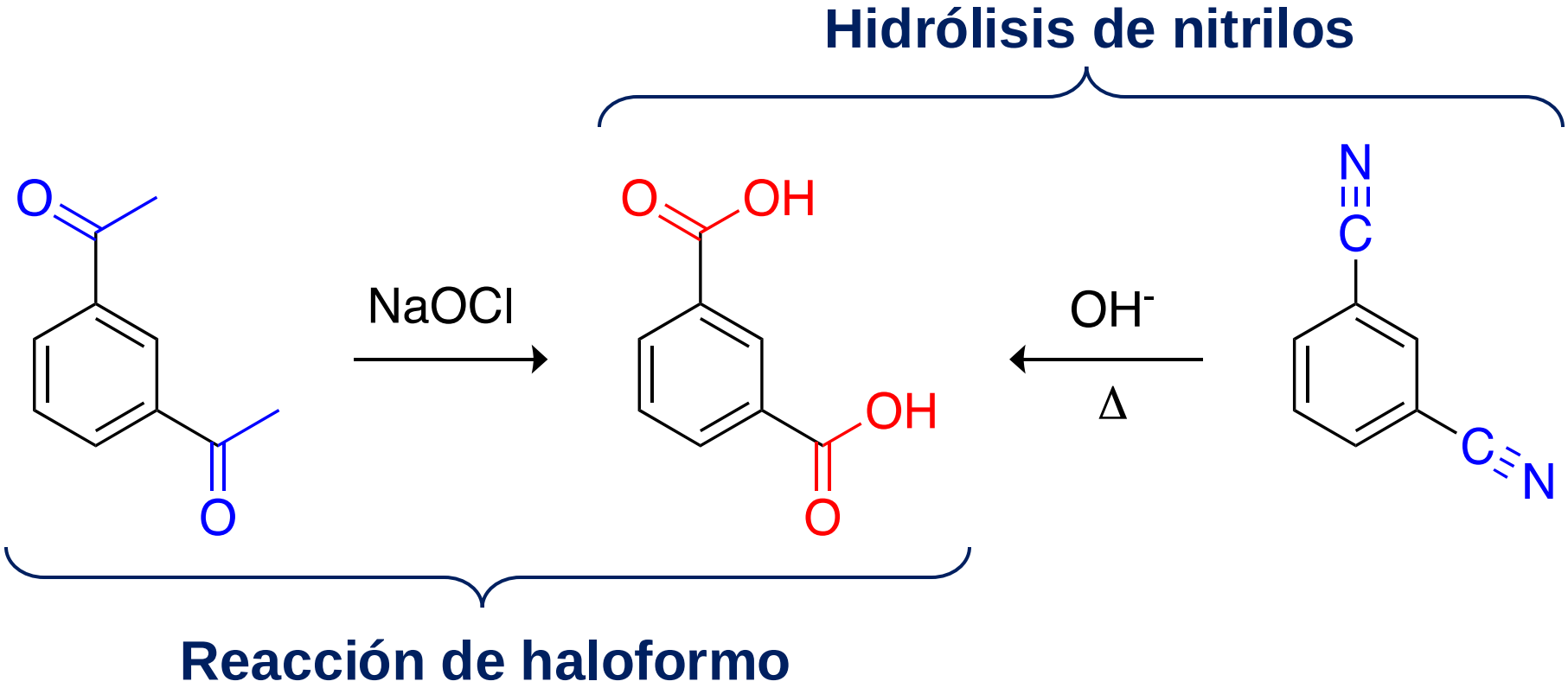
Oxidación y apertura del ciclohexanol



Deshidratación del ciclohexanol vía E1 (Altas temperaturas)

Síntesis de ácidos dicarboxílicos aromáticos

Ejemplos



Síntesis de ácidos dicarboxílicos aromáticos

Ejemplos

Oxidación de posiciones bencílicas (-CH_2-, -CH_3)