
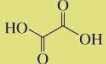
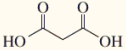
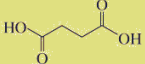
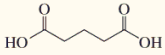
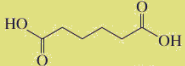
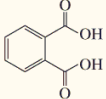


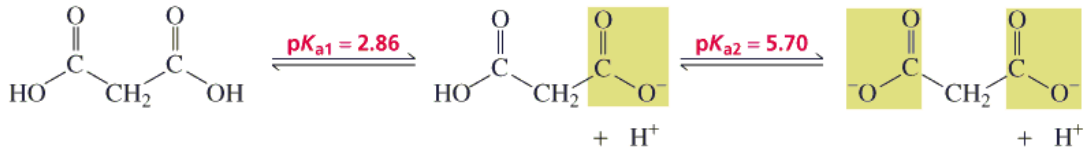
# Acidi dicarbossilici-nomenclatura

Nella nomenclatura IUPAC gli acidi dicarbossilici si denominano dall'alcano di riferimento usando il suffisso «dioico». Es: acido etandioico (ossalico), propandioico (malonico), ecc.

Tabella 17.2 Strutture, nomi e valori di  $pK_a$  di alcuni acidi dicarbossilici semplici

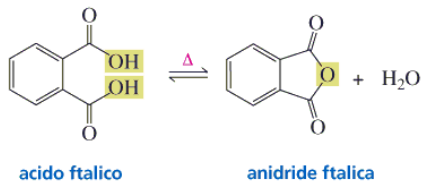
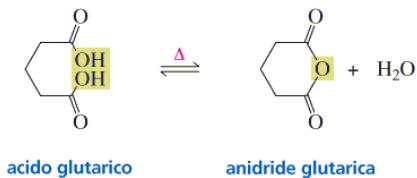
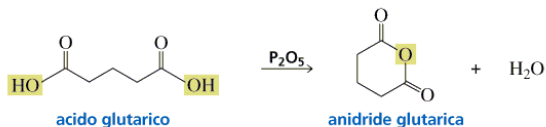
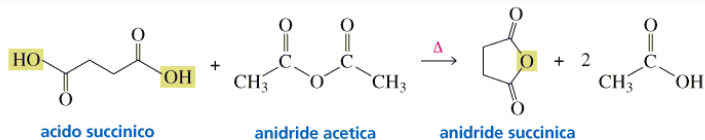
Acido dicarbossilico	Nome d'uso	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
	Acido carbonico	6.37	10.25
	Acido ossalico	1.27	4.27
	Acido malonico	2.86	5.70
	Acido succinico	4.21	5.64
	Acido glutarico	4.34	5.27
	Acido adipico	4.41	5.28
	Acido ftalico	2.95	5.41

# Acidi dicarbossilici-proprietà



Il secondo gruppo carbossilico aumenta la stabilità della base coniugata che si forma dalla dissociazione del primo gruppo carbossilico e pertanto ne aumenta l'acidità. L'effetto diminuisce quando aumenta la separazione tra i due gruppi carbossilici

# Acidi dicarbossilici-reazioni: sintesi di anidridi

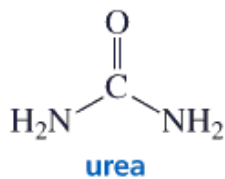
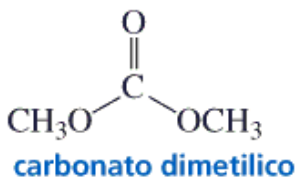
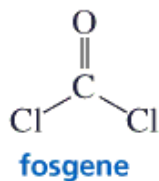
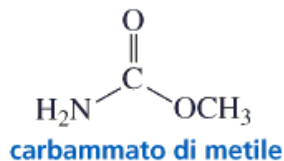
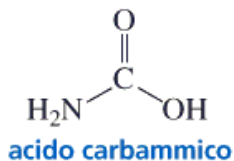
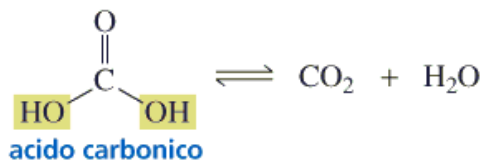


Gli acidi dicarbossilici subiscono disidratazione per dare anidridi cicliche

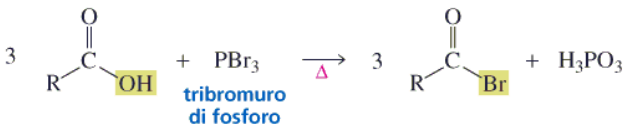
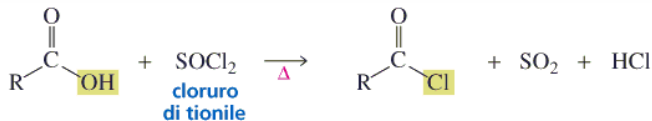
La disidratazione è promossa da:

- 1) un'anidride organica
- 2) un'anidride inorganica (es. fosforica)
- 3) calore

# Acidi dicarbossilici-derivati dell'acido carbonico



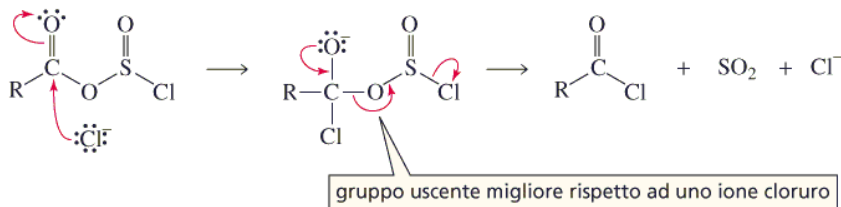
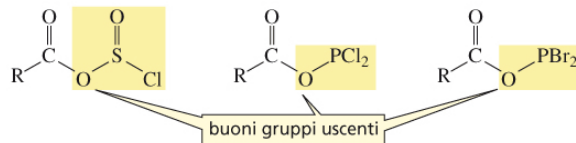
# Sintesi con acidi carbossilici: meccanismi di attivazione



Attivazione per conversione in alogenuri acilici (più reattivi).

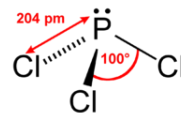
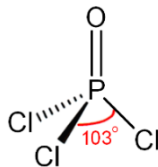
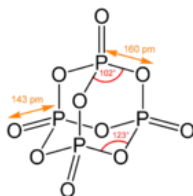
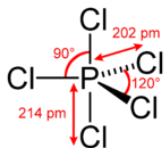


Generazione di intermedi con gruppi uscenti migliori dell'alogenuro

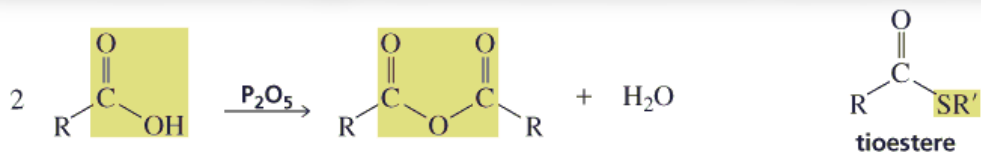


Il gruppo tionile genera un ottimo gruppo uscente perché per attacco di  $\text{Cl}^-$  libera un gas (anidride solforosa) che si allontana dalla miscela

# Alogenuri e ossidi di fosforo



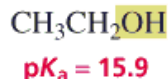
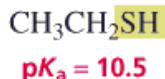
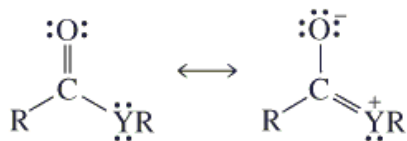
# Attivazione degli acidi carbossilici: anidridi e tioesteri



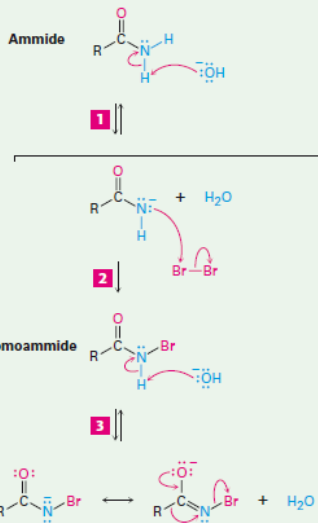
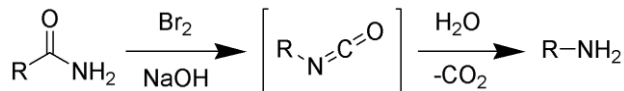
I tioesteri sono più reattivi degli acidi carbossilici per due motivi:

- 1) Minore delocalizzazione elettronica verso il carbonile per minore sovrapposizione dell'orbitale 3p (S) con l'orbitale 2p (C)
- 2) Il tiolato è una base più debole dell'alcolato (migliore gruppo uscente dall'intermedio)

La dimensione è più importante dell'elettronegatività nel determinare la capacità di un atomo di sopportare una carica negativa (base più stabile = più debole = gruppo uscente migliore)



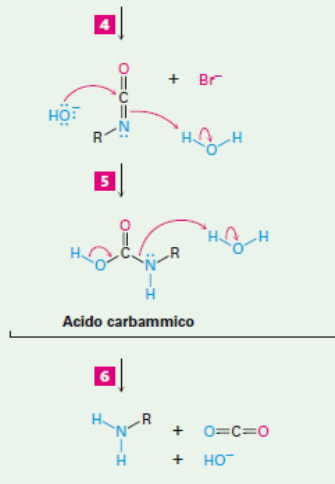
# La trasposizione di Hofmann delle ammidi ad ammine



**4** ... che subisce una trasposizione, quando il gruppo R legato al carbonio carbonilico migra sull'azoto contemporaneamente all'uscita dello ione bromuro.

**5** L'isocianato formato nella trasposizione si somma ad una molecola di acqua in uno stadio di addizione nucleofila per dare un acido carbammico.

**6** L'acido carbammico perde spontaneamente  $\text{CO}_2$  per dare un'ammina.



# Verifica

- Qual è la nomenclatura degli acidi dicarbossilici ? Come varia l'acidità in funzione della struttura ?
- Qual è la principale reazione degli acidi dicarbossilici ? Quali derivati si ottengono ?
- Quali sono i principali derivati dell'acido carbonico ?
- Quali composti si possono sintetizzare dagli acidi carbossilici per reazioni intramolecolari ?
- Come si attiva il gruppo carbossilico per ulteriori trasformazioni sintetiche ? Come si sintetizzano gli alogenuri acilici ? E le anidridi ? I tioesteri sono più o meno reattivi degli esteri ? Perché ?
- Qual è il prodotto della reazione delle ammidi con  $\text{Br}_2$  in ambiente alcalino ? Qual è lo stadio chiave ?