

Azido Karboxilikoak

◆ Sarrera

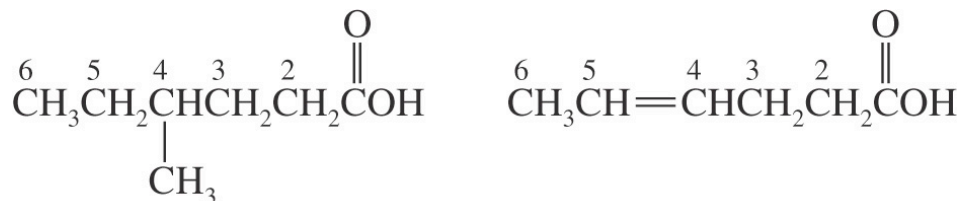
➔ Karboxilo taldea (-CO₂H) familia zabal baten buru da (*azil konposatuak edo-ta azido karboxilikoen deribatuak*)

Structure	Name	Structure	Name
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	Acyl (or acid) chloride	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Amide
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Acid anhydride	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NHR}' \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}'\text{R}'' \end{array}$	
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile		

◆ Nomenklatura eta Propietate Fisikoak

➔ IUPAC-en arabera –OIKO atzizkia erabiliz izendatzen dira

★ Karbono karboxilikoa izaten da 1 karbonoa eta ez du zehaztu beharrik



4-Methylhexanoic acid

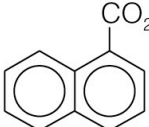

4-Hexenoic acid
(or hex-4-enoic acid)

➔ Erabiliak diren izen arrunt batzuk:

★ Azio formikoa eta azetikoa (metanoikoa eta etanoikoa-ren ordezt)

➔ Euren artean (eta baita urarekin ere) hidrogeno lotura sendoak ematen dituzte

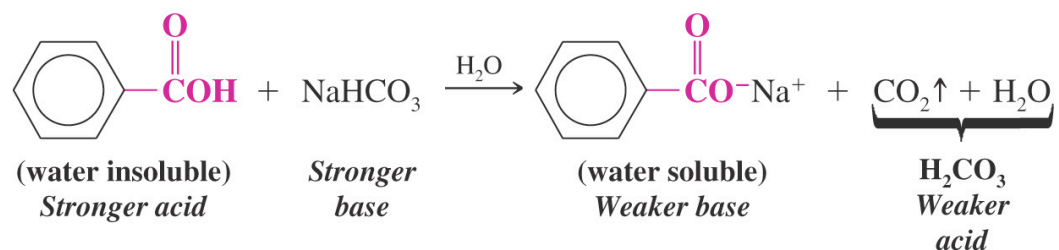
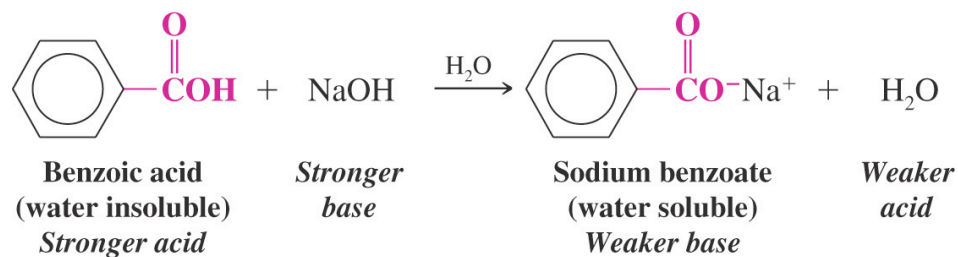
★ 4 karbonorainoko azido karboxilikoak erabat nahaskorrak dira uretan

Structure	Systematic Name	Common Name	mp (°C)	bp (°C)	Water Solubility (g 100 mL ⁻¹ H ₂ O),		pK _a
					25°C		
HCO ₂ H	Methanoic acid	Formic acid	8	100.5	∞		3.75
CH ₃ CO ₂ H	Ethanoic acid	Acetic acid	16.6	118	∞		4.76
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propanoic acid	Propionic acid	-21	141	∞		4.87
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Butanoic acid	Butyric acid	-6	164	∞		4.81
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Pentanoic acid	Valeric acid	-34	187	4.97		4.82
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Hexanoic acid	Caproic acid	-3	205	1.08		4.84
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Octanoic acid	Caprylic acid	16	239	0.07		4.89
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Decanoic acid	Capric acid	31	269	0.015		4.84
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Dodecanoic acid	Lauric acid	44	179 ¹⁸	0.006		5.30
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	Tetradecanoic acid	Myristic acid	59	200 ²⁰	0.002		
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	63	219 ¹⁷	0.0007		6.46
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	Octadecanoic acid	Stearic acid	70	383	0.0003		
CH ₂ ClCO ₂ H	Chloroethanoic acid	Chloroacetic acid	63	189	Very soluble		2.86
CHCl ₂ CO ₂ H	Dichloroethanoic acid	Dichloroacetic acid	10.8	192	Very soluble		1.48
CCl ₃ CO ₂ H	Trichloroethanoic acid	Trichloroacetic acid	56.3	198	Very soluble		0.70
CH ₃ CHClCO ₂ H	2-Chloropropanoic acid	α-Chloropropionic acid		186	Soluble		2.83
CH ₂ ClCH ₂ CO ₂ H	3-Chloropropanoic acid	β-Chloropropionic acid	61	204	Soluble		3.98
C ₆ H ₅ CO ₂ H	Benzoic acid	Benzoic acid	122	250	0.34		4.19
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Methylbenzoic acid	<i>p</i> -Toluic acid	180	275	0.03		4.36
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Chlorobenzoic acid	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	242		0.009		3.98
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H	4-Nitrobenzoic acid	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	242		0.03		3.41
	1-Naphthoic acid	α-Naphthoic acid	160	300	Insoluble		3.70
	2-Naphthoic acid	β-Naphthoic acid	185	-300	Insoluble		4.17

● Azidotasuna

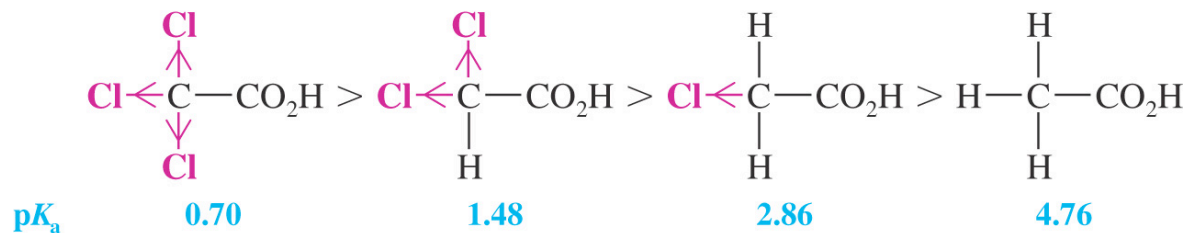
➔ Azido karboxiliko ia guztien $pK_a = 4 - 5$ tartean dago

- ★ Erraz deprotonatzen dira, beraz, sodio hidroxidoz edo sodio bikarbonatoz karboxilato gatzak emanez
- ★ Karboxilato gatzak azido karboxilikoak baino disolbagarriagoak dira uretan



➔ Urbileko talde elektroierakarleek azidotasuna areagotzen dute

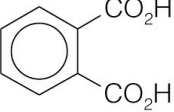
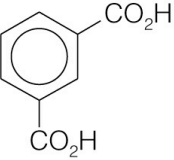
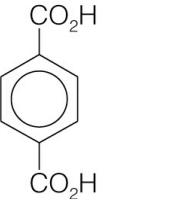
- ★ Karboxilato anioia egonkortzen dute indukzioz



● Azido Dikarboxilikoak

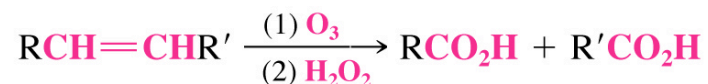
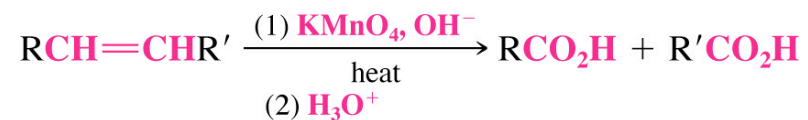
➔ -DIOIKO atzizkia erabiltzen da

★ Batzuk izen bereziak hartzen dituzte

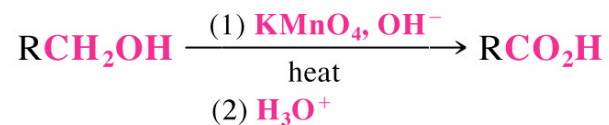
Structure	Common Name	mp (°C)	pK _a (at 25°C)	
			pK ₁	pK ₂
HO ₂ C—CO ₂ H	Oxalic acid	189 dec	1.2	4.2
HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	Malonic acid	136	2.9	5.7
HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	Succinic acid	187	4.2	5.6
HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	Glutaric acid	98	4.3	5.4
HO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H	Adipic acid	153	4.4	5.6
<i>cis</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Maleic acid	131	1.9	6.1
<i>trans</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Fumaric acid	287	3.0	4.4
	Phthalic acid	206–208 dec	2.9	5.4
	Isophthalic acid	345–348	3.5	4.6
	Terephthalic acid	Sublimes	3.5	4.8

◆ Azido Karboxilikoen Prestakuntza

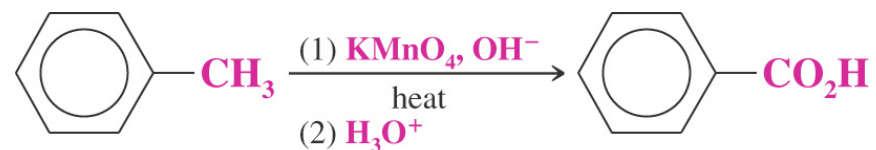
● Alkanoen Oxidazioz



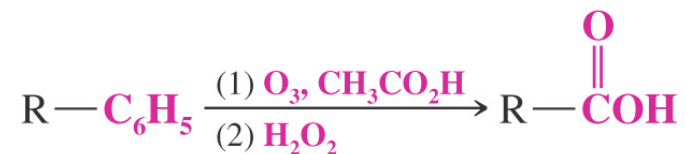
● Aldehido zein Alkohol Primarioen Oxidazioz



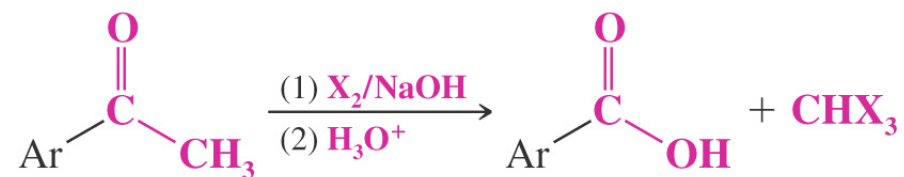
● Alkylbentzenoen Oxidazioz



- Eraztun Bentzenikoren Oxidazioz

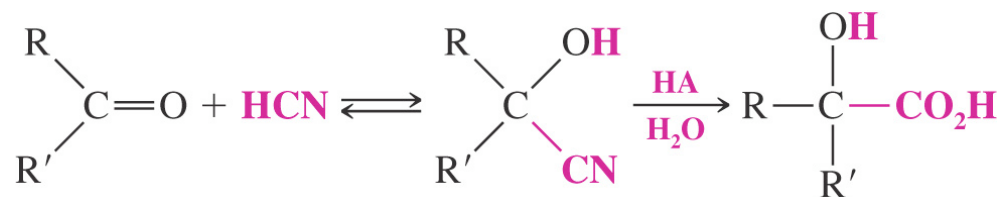


- Metil Zetonen Oxidazioz (Haloformoaren Erreakzioa)

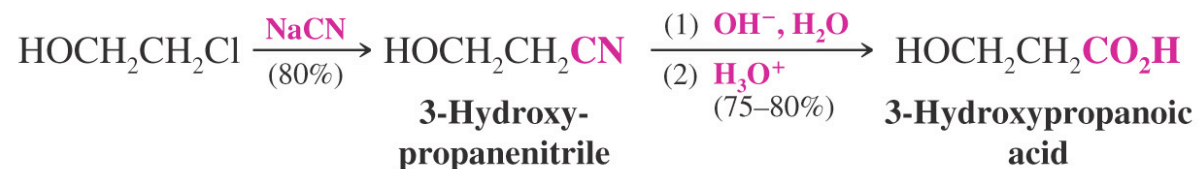


- Zianohidriren (eta beste Nitriloen) Hidrolisiaz

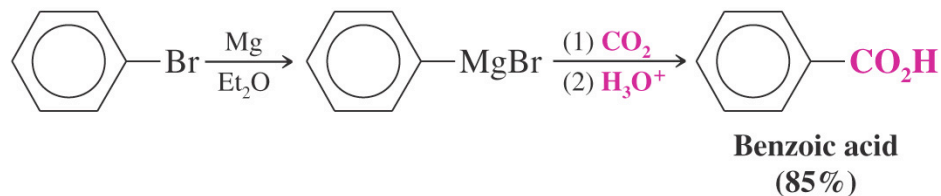
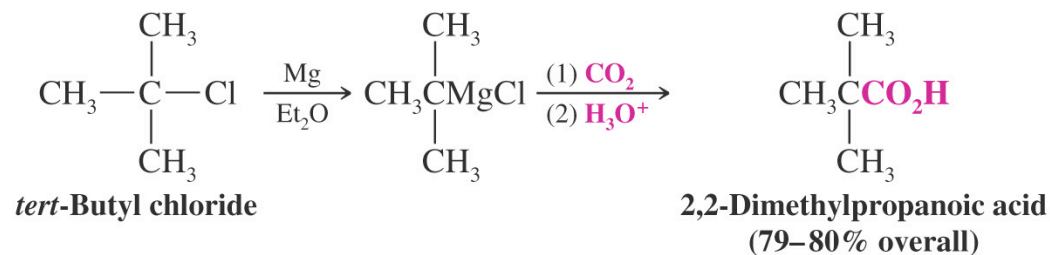
★ Zianohidriren hidrolisiak α-hidroxi azidoak sortzen ditu



- ★ Haluro primarioek zianuroarekin erreakzionatzen dute nitriloak emateko, zeintzuk, hidrolisiaz, azido karboxilikoak eman ditzeketen

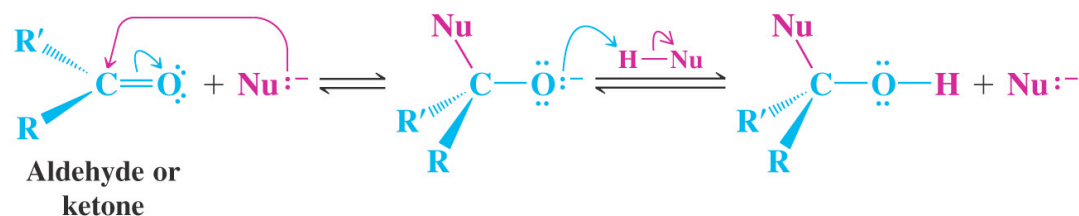


● Grignard-en Erreaktiboen Karbonatazioz



◆ Adizio Nukleozalea-Eliminazioa Azilo Karbonoan

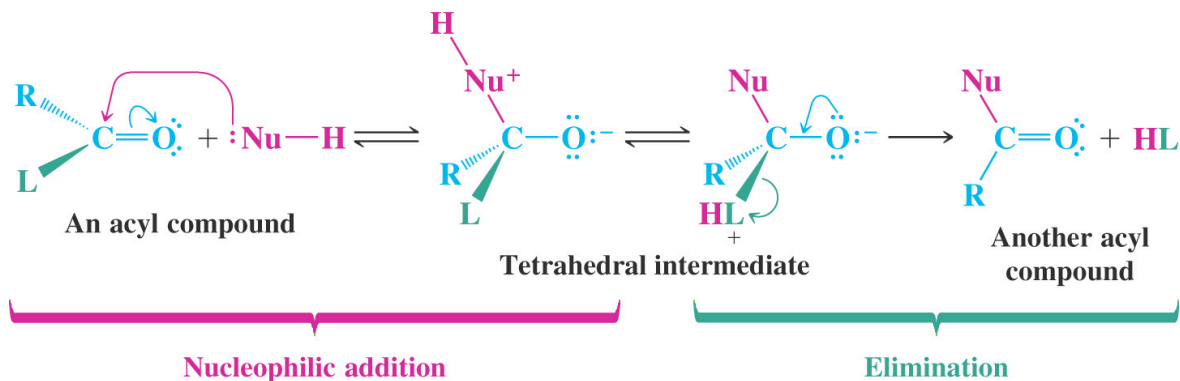
- ➔ Gogora zaitetz aldehido eta zetonek adizio nukleozalea jasan dezaketela C=O loturaren



Nucleophilic addition

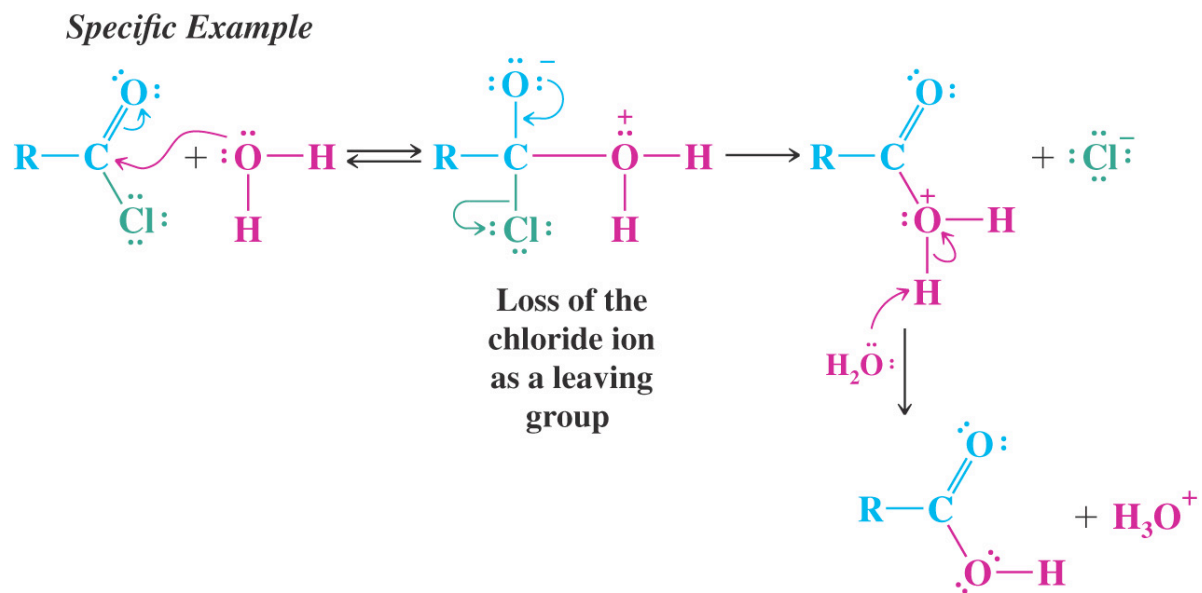
- ➔ Azido karboxilikoaren karbonilo taldeak adizio nukleozalea-eliminazioa jasan dezake

- ★ Adizioan sortzen dan artekariak karbono tetrahedrikoa du
- ★ Artekari honetan talde aterakor (L) batek alde egin dezake
- ★ Karboniloa ber-erakitzen da. Orotara azil-ordezkapen bat eman da



➔ **Adizio-eliminazioa eman ahal izateko talde aterakor on bat behar dugu aziloan**

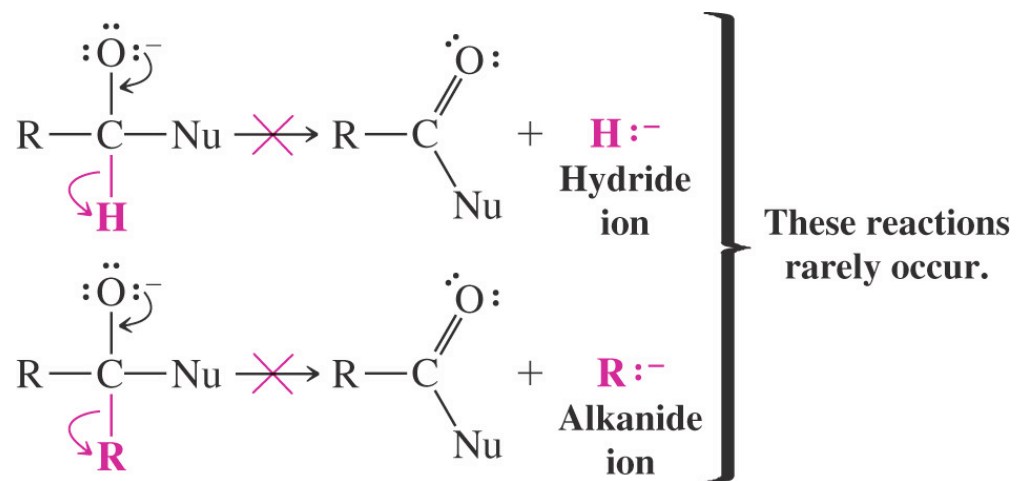
- ★ Azido kloruroek kloruro anioia galtzen dute
- ★ Azido anhidridoek karboxilato anioia galtzen dute



➡ Esterrek, azido karboxilikoek eta amidek, hurrenez-hurren, alkohol bat, ura, eta amina bat galtzen dute

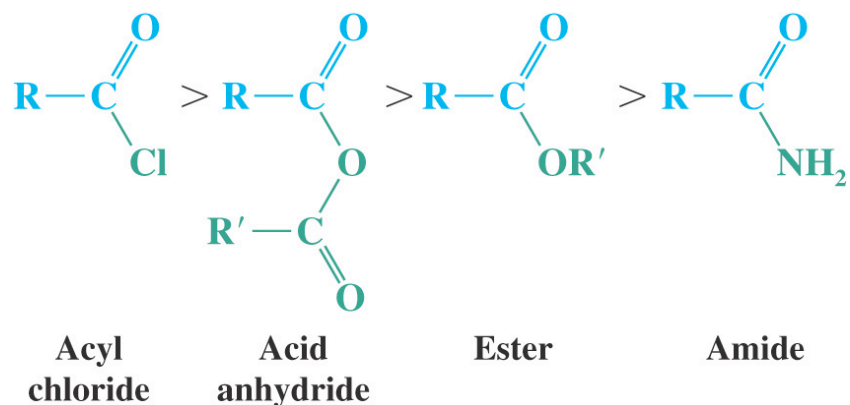
★ Talde hauek azido karboxilikoaren (edo deribatuaren) protonazioz lortzen dira

➡ Aldehido eta zetonek ezin dute horrela jokatu talde aterakor oso txarra (H) dutelako



● Azil Konposatuen Erreaktibotasun Erlatiboa

➔ Azido karboxilikoaren eta deribatuen erreaktibotasun erlatiboa:



➔ Esan daiteke erreaktibotasun maila L taldearen aterakortasunari lotua dagoela

- ★ Aterakortasun maila basetasunaren aurkakoa da
- ★ Kloruroa da talde aterakor onena eta baserik ahulena
- ★ Aminak dira baserik sendoenak eta, beraz, tade aterakor txarrenak

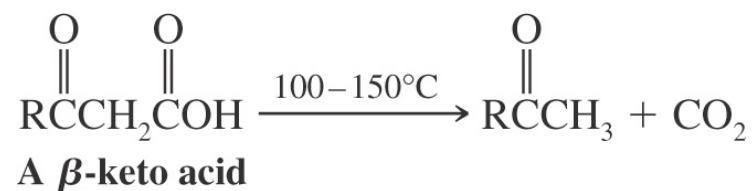
➔ Orokorrean, azil konposatu inerteenak prestatu daitezke beste azil konposatu erreaktiboagoetatik abiatuz

- ★ Alderantzizkoa zaila da, eta posible denean, erreaktibo bereziak erabiltzea derrigorrezkoa da

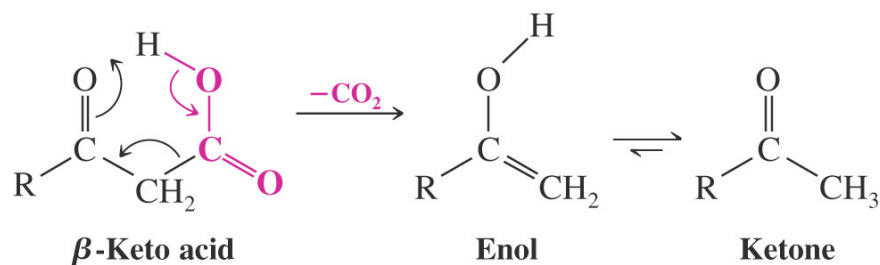
◆ Azido Karboxilikoen Dekarboxilazioa

➔ Azido β -zeto karboxilikoak eta beraien gatzak bereala dekarboxilatzen dira berotzean

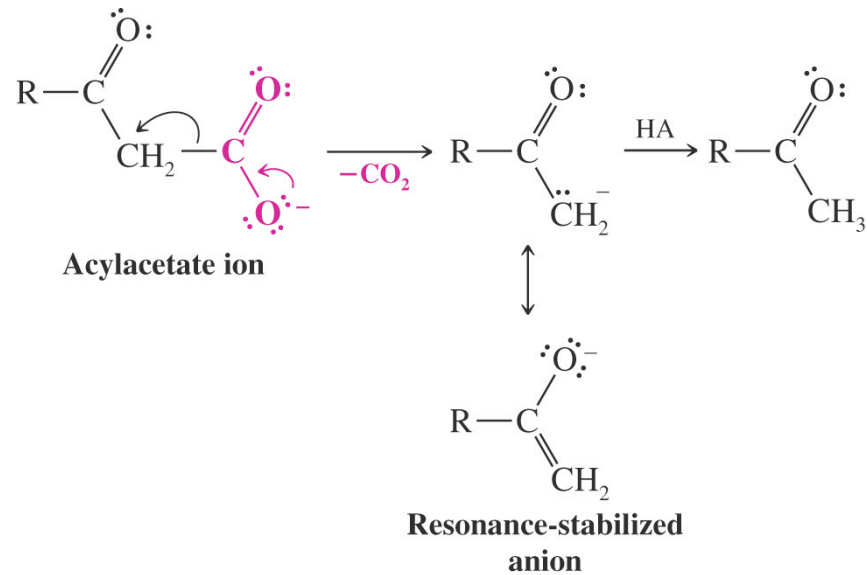
★ Zenbaitzuk giro-tenperaturara ere dekarboxilatzeko gai dira



➔ Dekarboxilazioaren trantsizio-egituran 6 atomoko eraztunak parte hartzen du



➔ Karboxilato anioiek erraz dekarboxilatzen dira erresonantziz egonkortutako enolato ioia ematen dutelako



➔ Azido malonikoak ere erraz dekarboxilatzen dira

