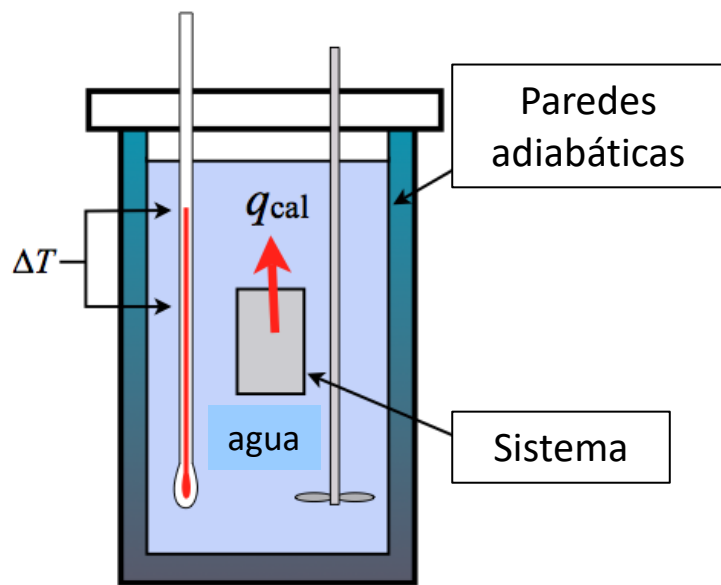
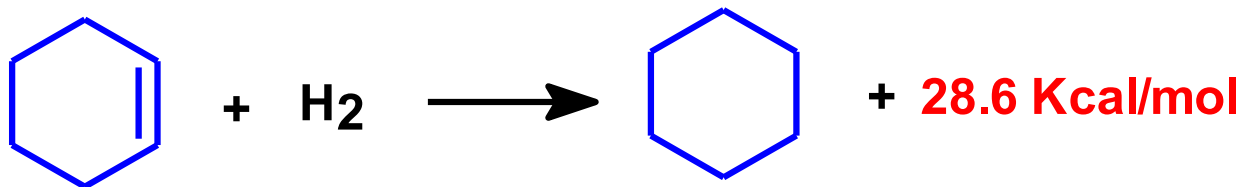


# ESTRUCTURA Y AROMATICIDAD DE ANILLOS HETEROCÍCLICOS



# CALORES DE HIDROGENACIÓN COMO INDICADORES DE LA ESTABILIDAD

La **adición de H<sub>2</sub>** a un C=C es normal que libere (**calor de hidrogenación**) alrededor de 28.6 Kcal/mol (120 kJ/mol)

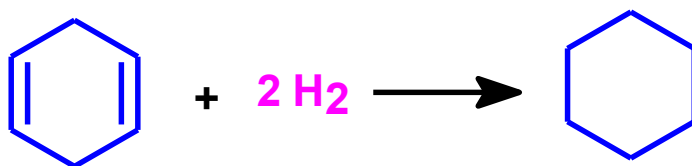


**Bomba calorimétrica**



## Dos **dobles enlaces aislados**:

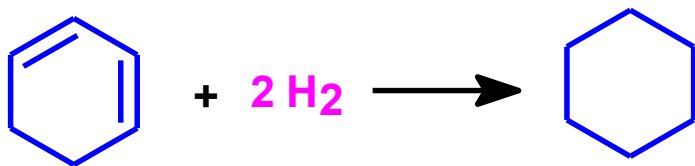
- Teórico  $2(28.6 \text{ Kcal/mol}) = 57.2 \text{ Kcal/mol}$
- Se liberan  $57.4 \text{ Kcal/mol}$  (experimental)



teórico: **57.2 Kcal/mol**  
+ **57.4 Kcal/mol (experimental)**  
 $\Delta H^\circ = - 57.4 \text{ Kcal/Mol}$

## Dos **dobles enlaces conjugados**

- Teórico  $2(28.6 \text{ Kcal/mol}) = 57.2 \text{ Kcal/mol}$
- Se liberan  $55.4 \text{ Kcal/mol}$ .



teórico: **57.2 Kcal/mol**  
+ **55.4 Kcal/mol (experimental)**

$\Delta H^\circ = - 57.2 \text{ Kcal/Mol}$

$\Delta H^\circ = - 55.4 \text{ Kcal/Mol}$

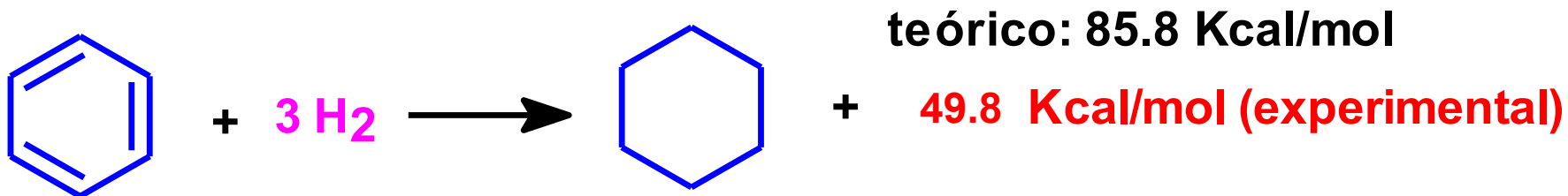
$\Delta H^\circ = - 1.8 \text{ Kcal/mol}$

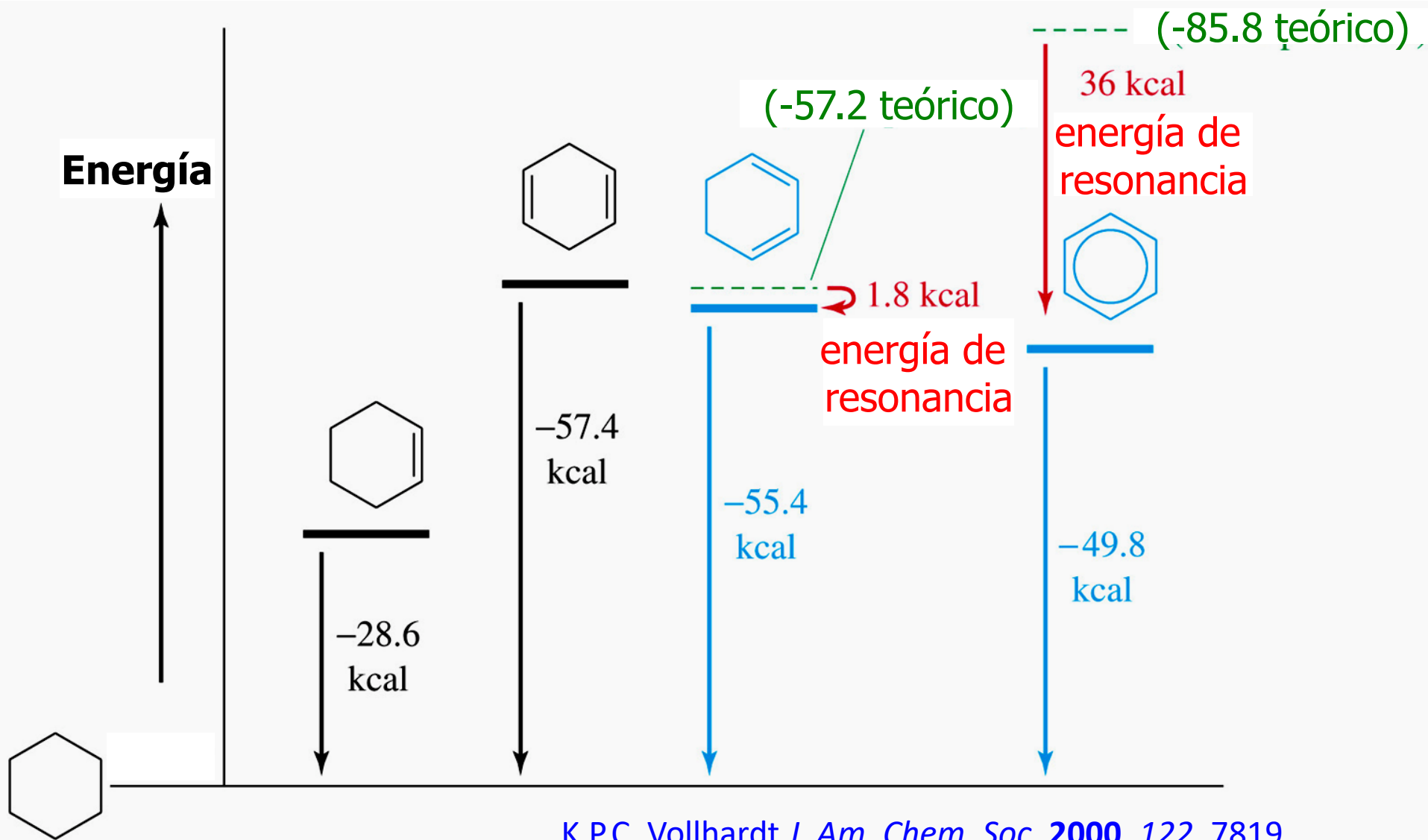
- A esta diferencia se le llama **energía de resonancia**



## 1,3,5-ciclohexanotrieno

- 3 dobles enlaces:  
Teórico:  $3(28.6 \text{ Kcal/mol}) = 85.8 \text{ Kcal/mol}$
- Experimental: 49.8 Kcal/mol
- En consecuencia el Benceno tiene alrededor de 36 Kcal/mol más de **"estabilidad", energía de resonancia**

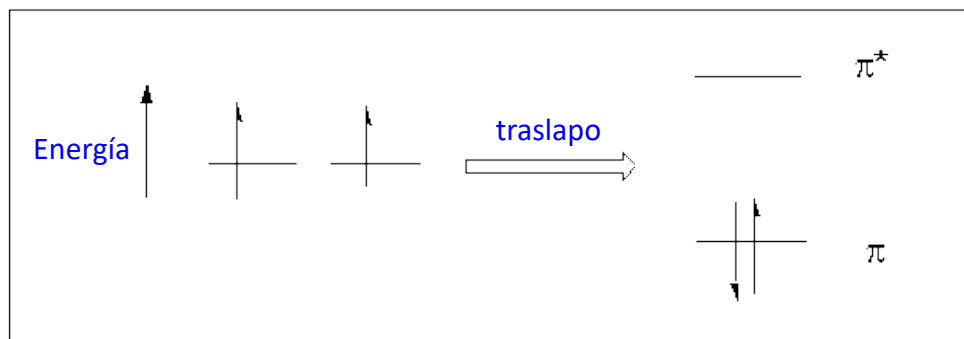
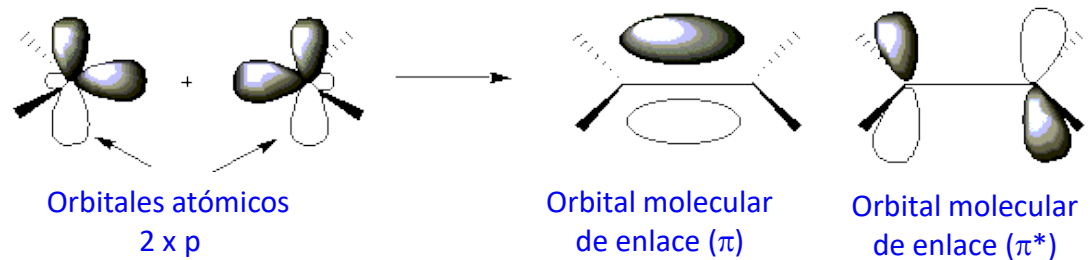




K.P.C. Vollhardt *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7819

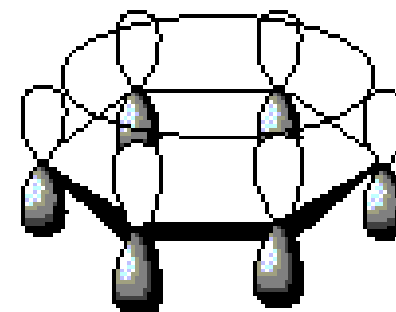
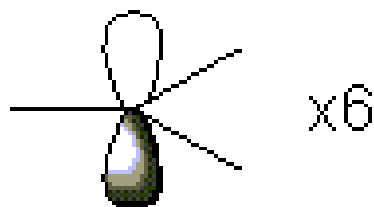


# Un alqueno



## Orbital atómico p

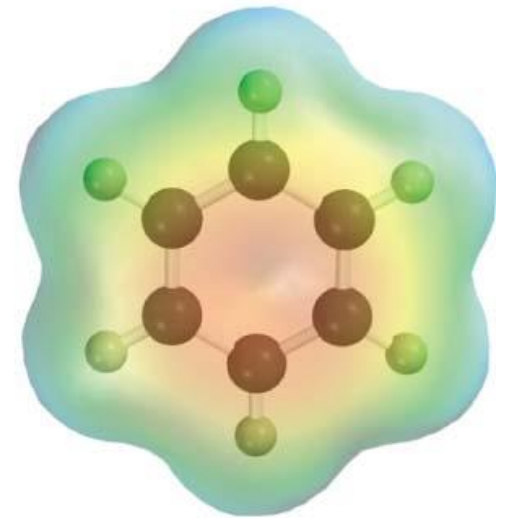
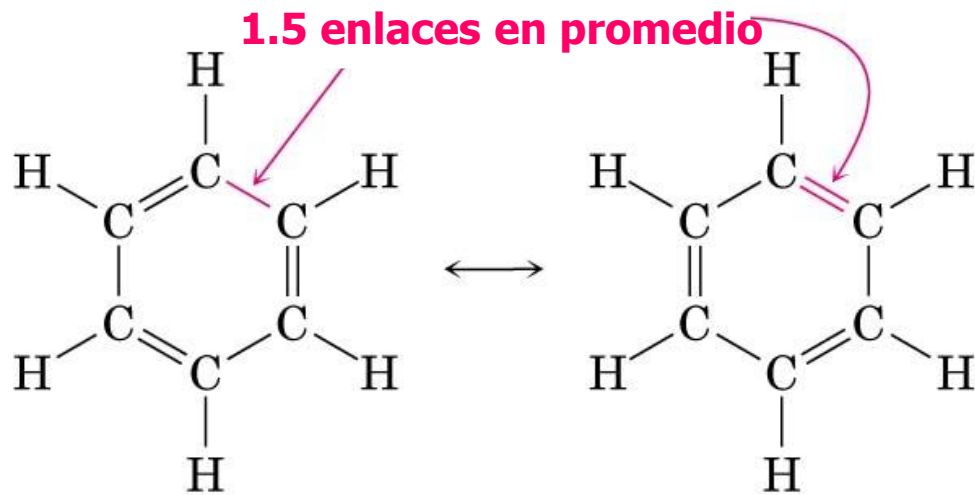
## Benceno

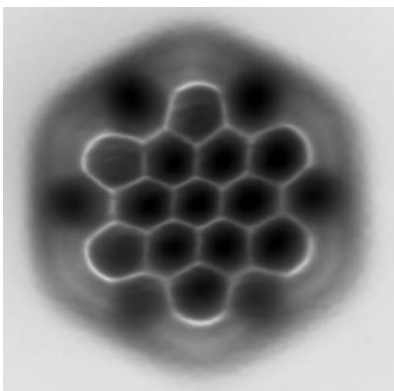


C con hibridación  $sp^2$

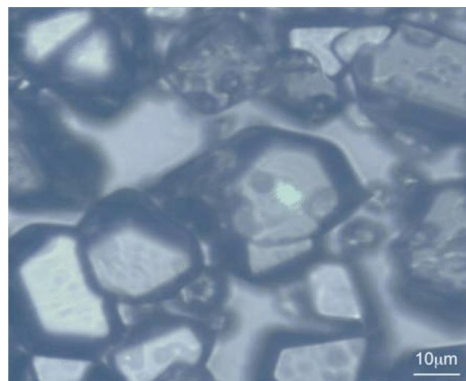
Sistema  $\pi$  deslocalizado



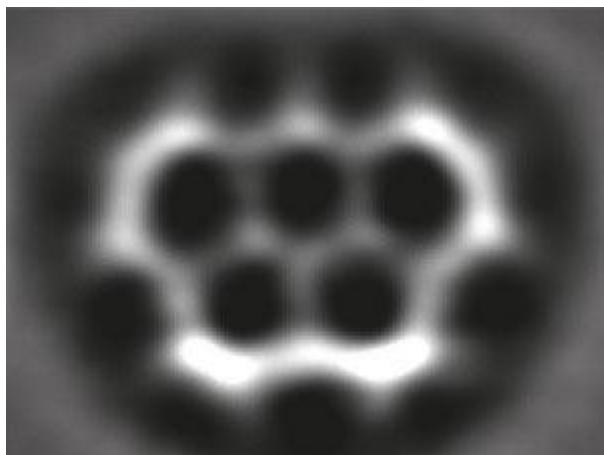




<https://i.imgur.com/vMSL25I.jpg>



Photograph of benzene crystals formed by cooling of a benzene liquid drop to 94 K in the cryostage, using a 50x objective.

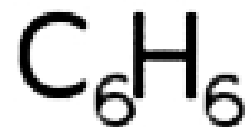


Warwick, UK, synthesised olympicene – a polyaromatic hydrocarbon of five fused rings. For maximum impact, they collaborated with Leo Gross and coworkers at IBM's research lab in Zurich, Switzerland, to obtain a direct image of the molecule using a scanning tunnelling microscope (STM) with a single-atom tip.

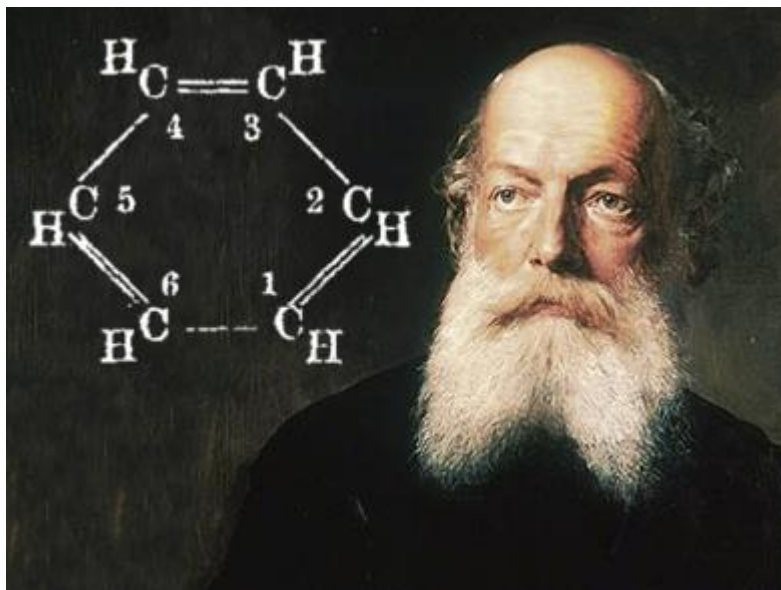
<https://www.chemistryworld.com/opinion/imaging-icons/5178.article>



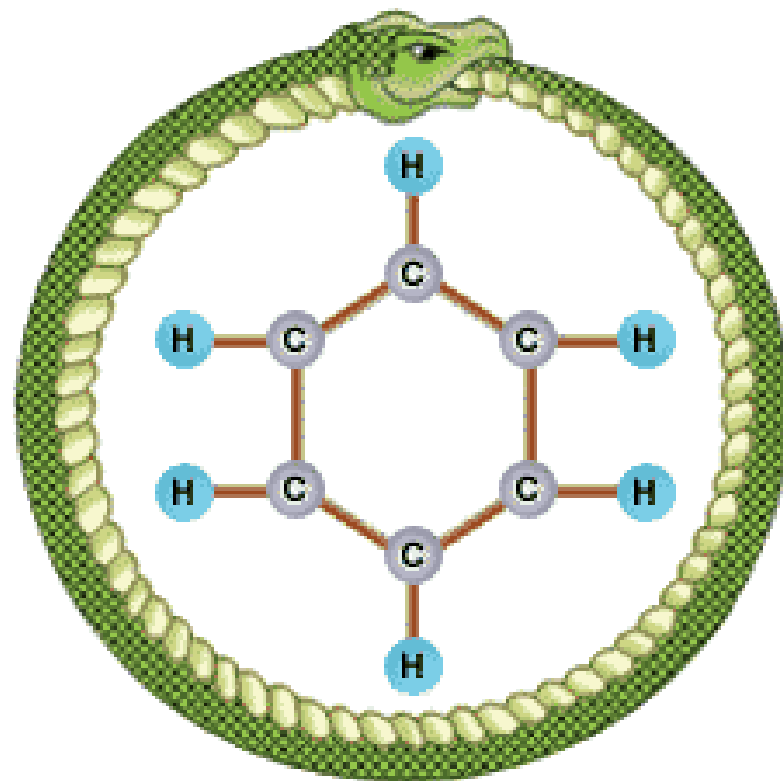
Fórmula empírica del  
benceno (Faraday)

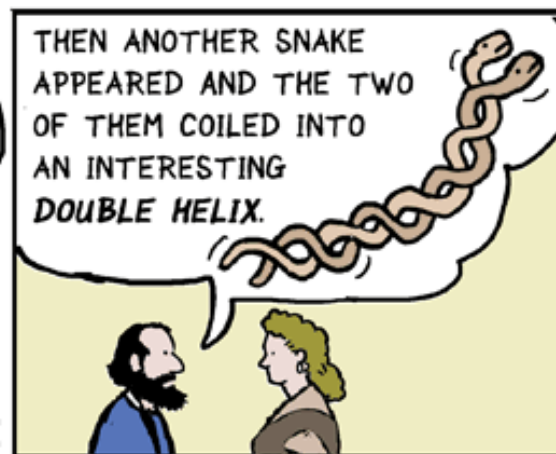


Fórmula molecular  
del benceno



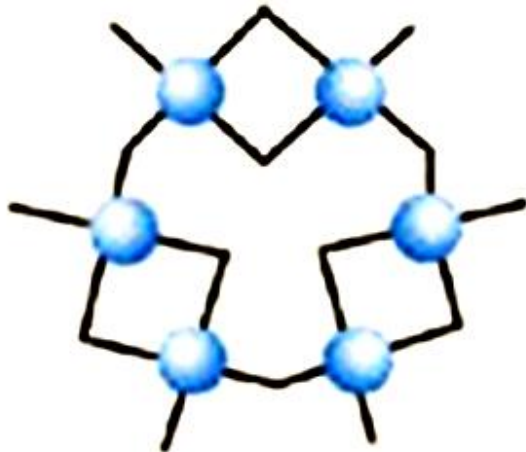
Friedrich August Kekule von Stradonitz  
(1829 – 1896)  
Químico orgánico alemán



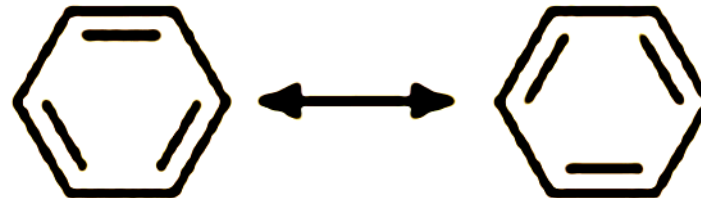


NO UNAUTHORISED USE





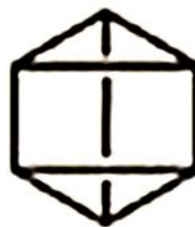
Ciclohexatrieno de Kekule



Benceno de Kekule



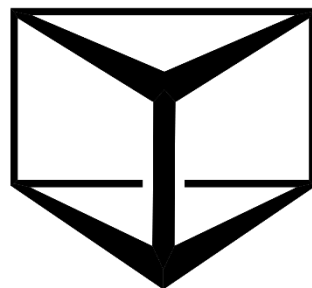
Benceno de Dewar



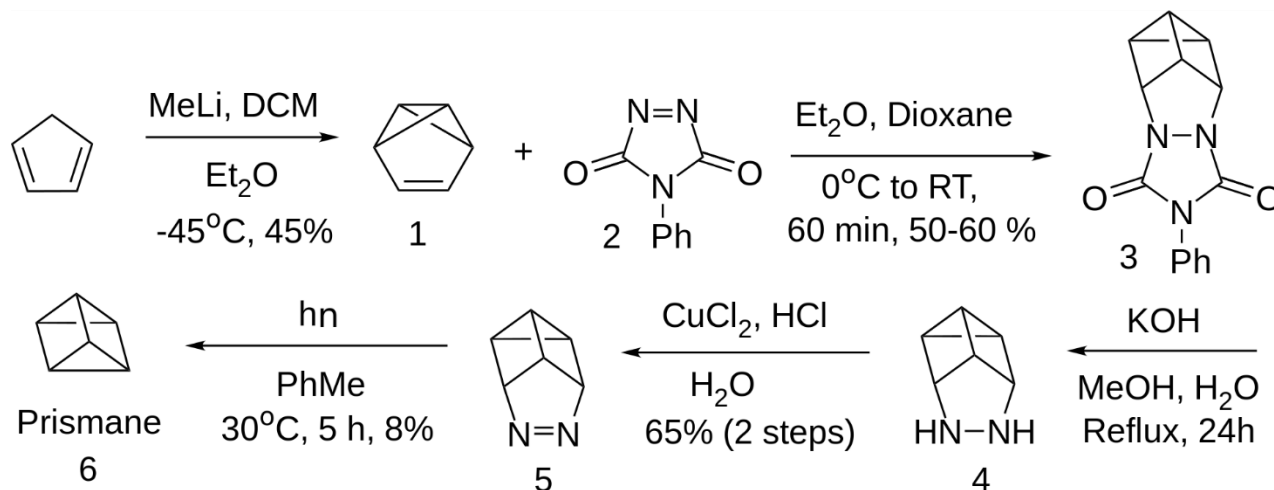
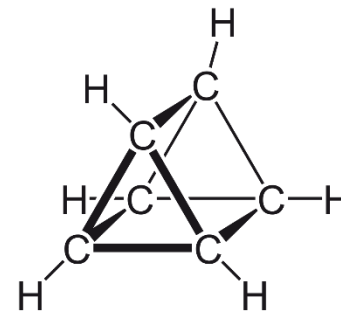
Estructuras de Landerburgh



**Albert Ladenburg**  
(1842 – 1911)  
Químico alemán



**Prismano**  
 $C_6H_6$



*"Synthesis of Prismane".*

▲ Katz, T. J.; Acton, N. (1973). "Synthesis of prismane". *Journal of the American Chemical Society*. **95** (8): 2738. doi:10.1021/ja00789a084.

▲ Katz, T. J.; Wang, E. J.; Acton, N. (1971). "Benzvalene synthesis". *Journal of the American Chemical Society*. **93** (15): 3782. doi:10.1021/ja00744a045.



Sir James Dewar FRS FRSE  
(1842 – 1923)

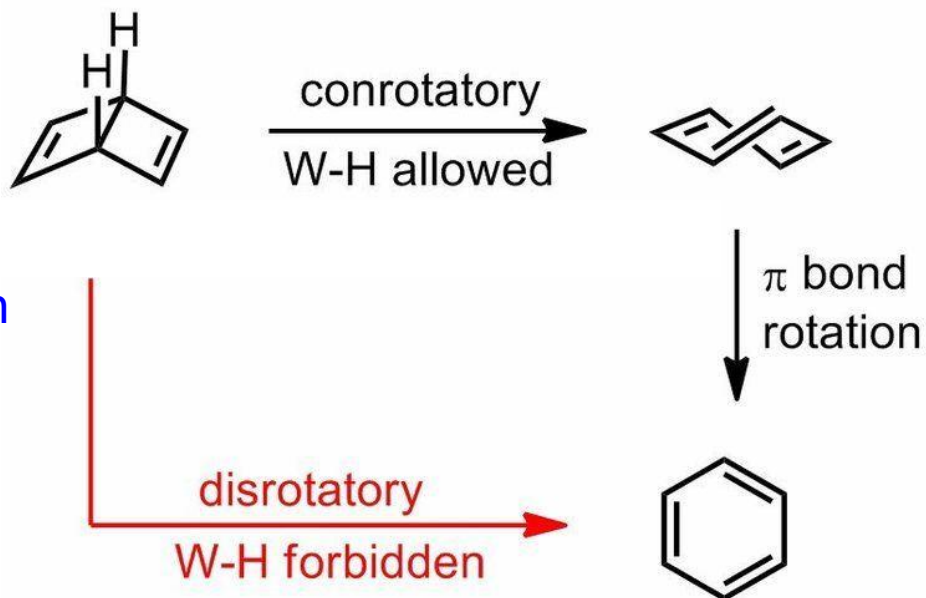
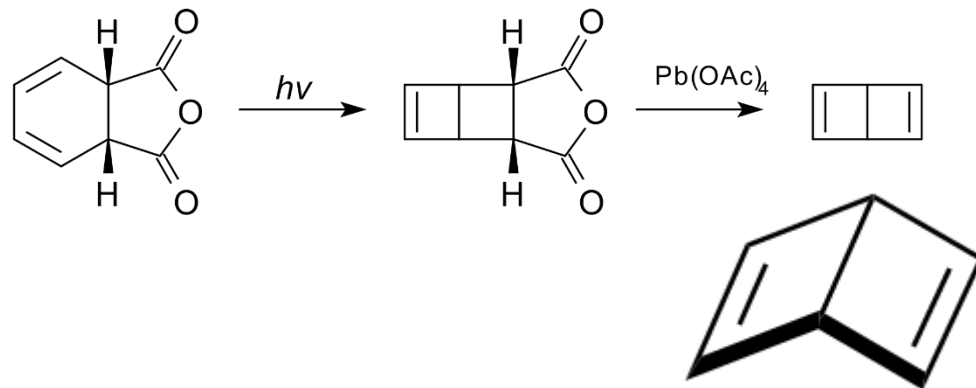
Físico y químico escoses

FRS

Fellow of the Royal Society

FRSE

Fellow of the Royal Society of Edinburgh



## Wilhelm Körner

(1839 - 1925)

Químico orgánico alemán

Trabajó en la Universidad de Milán, Italia



### WILHELM KÖRNER (1839–1925)

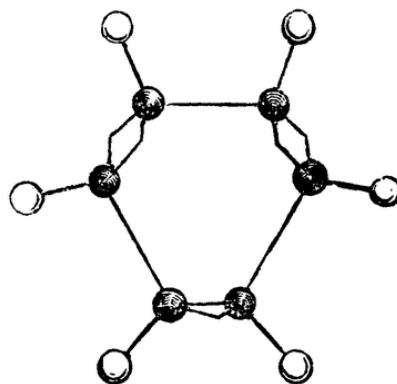
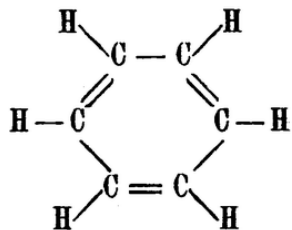
Körner was a collaborator of August Kekulé and Stanislao Cannizzaro; afterward, he was professor of chemistry in Milano, Italy. His work is especially connected with Kekulé's formula of benzene. He was the first to determine the "chemical place" in the aromatic compounds (1:2, 1:3, 1:4). He explained the construction of resorcin and worked on pyridine.

For note about the Kekulé Album contributed by Dr. E. Berl, of Carnegie Institute of Technology, see page 407. Dr. Berl also lent the photograph here reproduced.

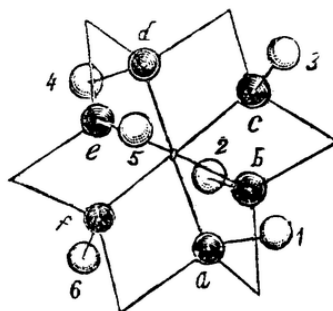
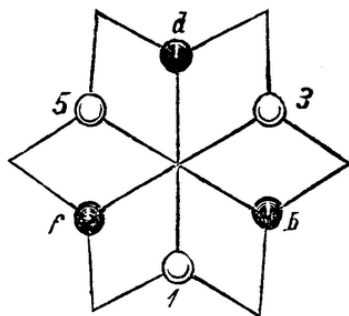
*Journal of Chemical Education* 1937, 14, 9, 401



## Modelo de benceno de Wilhelm Körner.



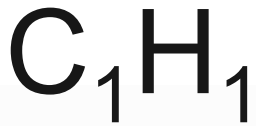
Arriba: fórmula de benceno de Kekulé realizada por su modelo de carbono tetraédrico



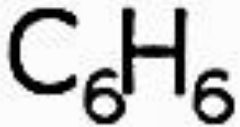
Abajo: propuesta de Körner con los átomos de carbono (esferas oscuras) aproximadamente en lo que hoy sería una conformación de 'silla', tres átomos de hidrógeno arriba y tres debajo del núcleo  $C_6H_6$ .

Körner, W.; *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo* **1869**, 5, 237, 241

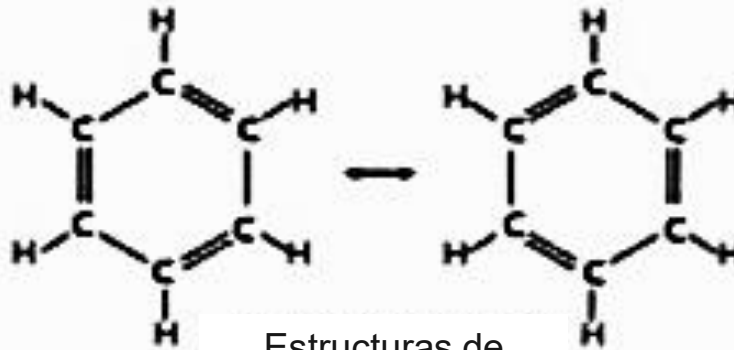




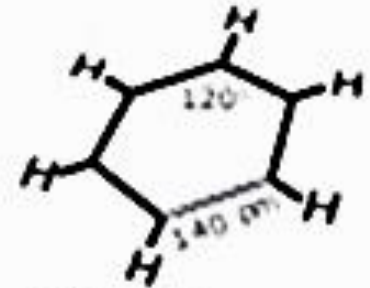
Fórmula empírica del benceno (Faraday)



Fórmula molecular  
del benceno



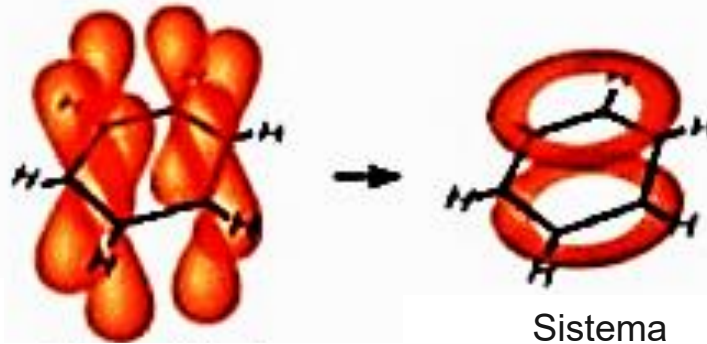
Estructuras de  
Kekulé (isómeros)



Hexagono (plano)  
Longitudes de enlace  
140 pm  
1.4 angstrom



Enlaces sigma formados con  
orbitales híbridos  $sp^2$

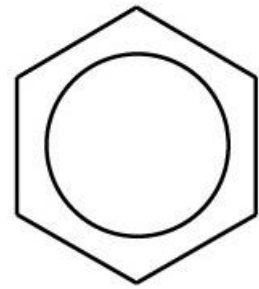
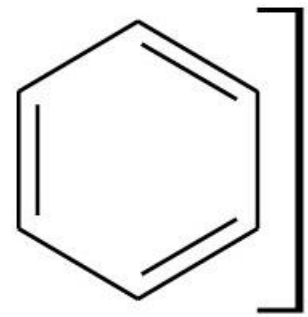
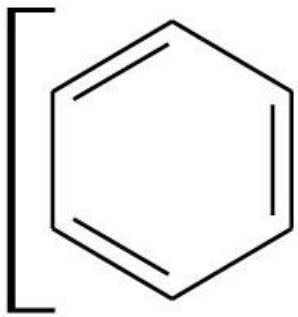
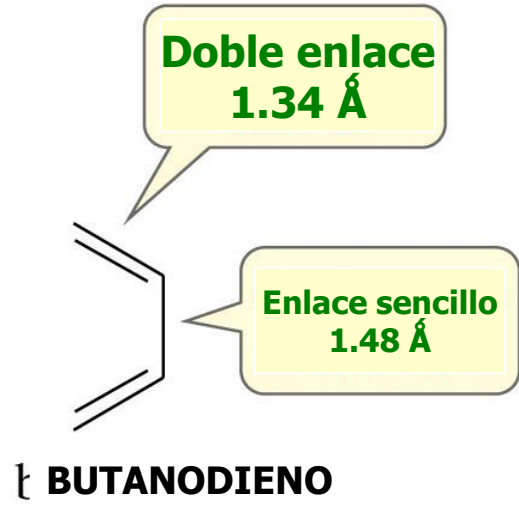


Orbitales  $p_z$   
en cada átomo de C

Sistema  
deslocalizado  $\pi$



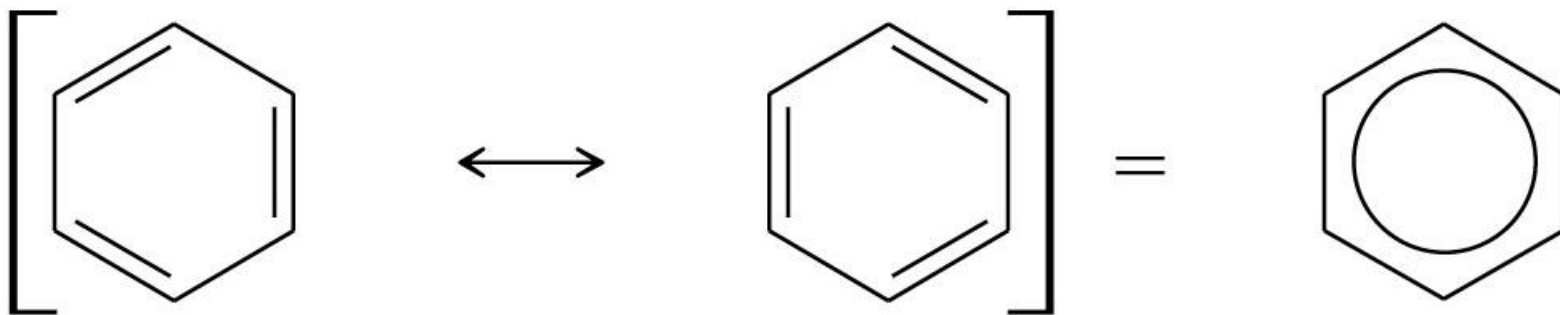
Anillo de benceno  
Descripción simplificada



**Todas las longitudes  
de los enlaces C-C son  
1.397 Å**

**Representación de la  
resonancia**

**Orden de enlace = 1.5**  
**REPRESENTACIÓN COMBINADA**



### The role of delocalization in benzene

Eric D. Glendening, Rudiger Faust, Andrew Streitwieser, K. Peter C. Vollhardt, Frank Weinhold

*J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 23, 10952–10957



Los orígenes de esta estabilidad se encuentran en la mecánica cuántica, o aromaticidad, la cual fue modelada por primera vez por Hückel en 1931. El fue el primero en separar los electrones de enlace en electrones  $\sigma$  y en electrones  $\pi$ .



**Erich Armand Arthur Joseph Hückel**

<http://people.clarkson.edu/~ekatz/scientists/huckel4.jpg>

Propuso una regla empírica para determinar la aromaticidad

Hückel, E. (1931). "Quantum-theoretical contributions to the benzene problem. I. The electron configuration of benzene and related compounds"

Hückel, E.; *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204-286

*Z. Phys* = *Zeitschrift für Physik*



Un compuesto aromático contiene un conjunto de átomos unidos por medio de enlaces covalentes con características específicas:

Un sistema conjugado (deslocalizado), el cual es común encontrarlo en un arreglo en el que se alternan enlaces sencillos con dobles.

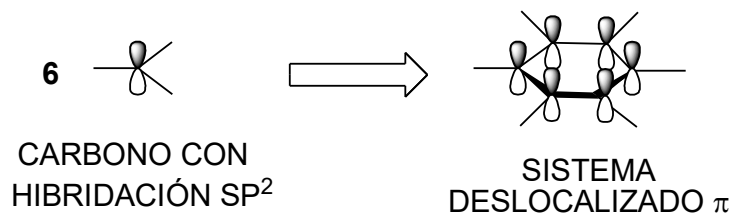
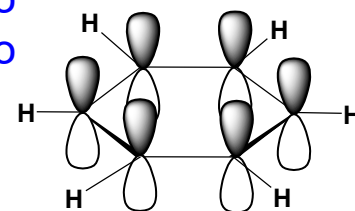
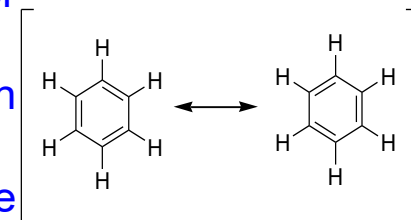
Una estructura coplanar, encontrándose todos los átomos que contribuyen en el mismo plano.

Los átomos que contribuyen se encuentran en uno o más anillos.

Un cierto número de electrones deslocalizados (que puede ser par, pero no un múltiplo de 4. Esto se conoce como la regla de Hückel. El número de electrones  $\pi$  (lo determina la relación

$(4n + 2)$  electrones (donde  $n$  es un número entero,  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ .)

Estos compuestos muestran una reactividad especial en las reacciones orgánicas, como la sustitución electrofílica aromática (SEAr) y la sustitución nucleofílica aromática (SNAr).



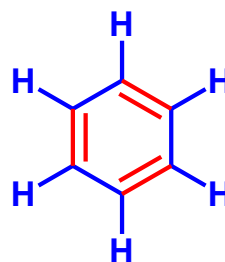
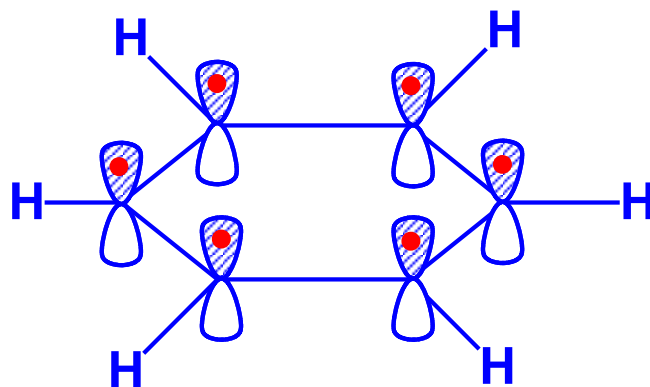
## IDEAS CLAVE PARA LA ESTRUCTURA DEL BENCENO

- Presenta una estabilidad poco usual – el calor de hidrogenación de 150 kJ/mol es menos negativo con respecto a un trieno cíclico
- Es un hexágono Plano: los ángulos de enlace son de  $120^\circ$ , la distancia del enlace carbono-carbono son de 139 pm
- Da reacciones de sustitución más que adiciones electrofílicas
- El Híbrido de Resonancia es una estructura intermedia entre las dos estructuras de línea-enlace
- Un factor más importante es el número de electrones en el orbital cíclico



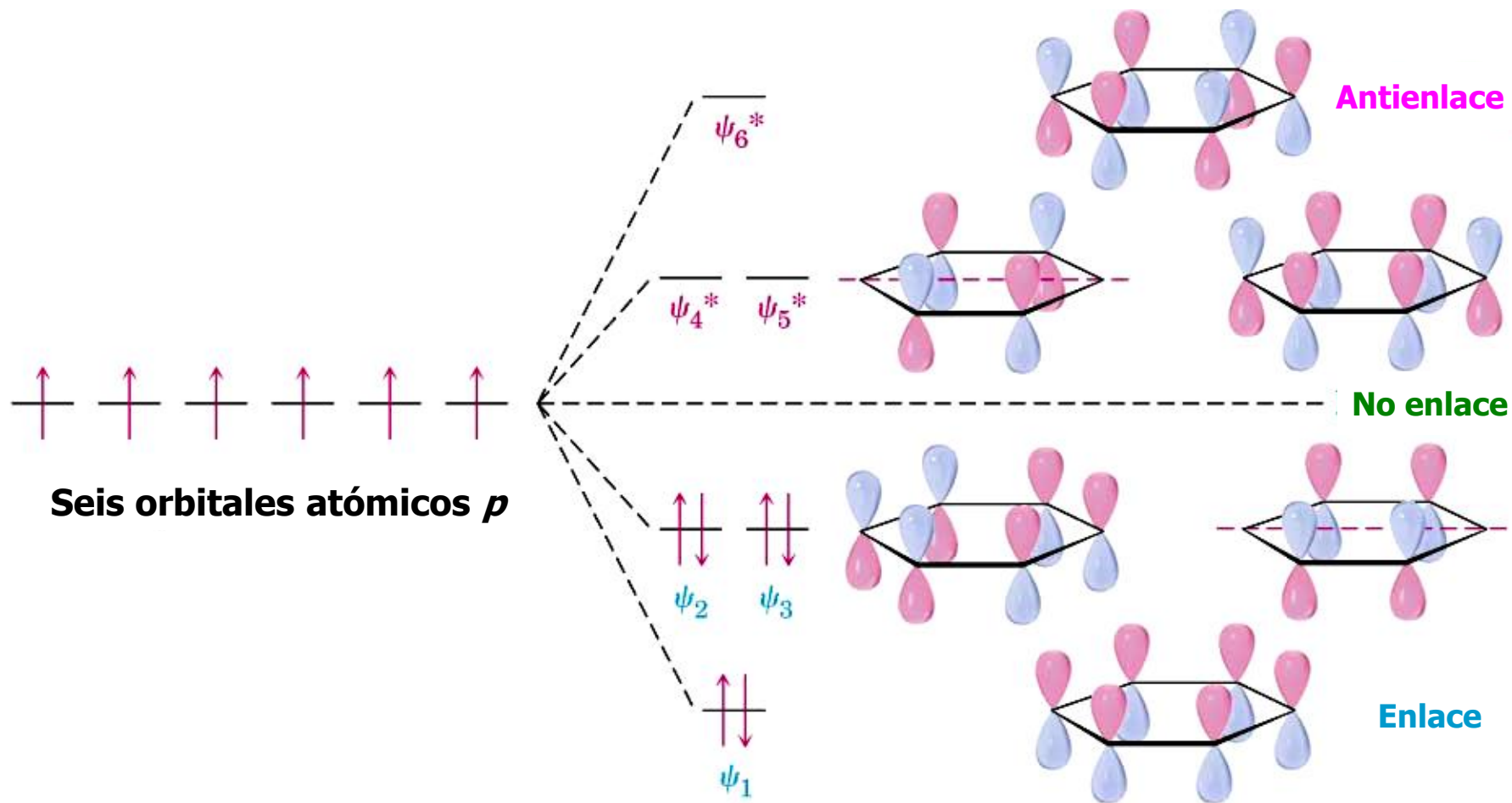
## AROMATICIDAD Y LA REGLA DE LOS ( $4n + 2$ ) ELECTRONES $\pi$

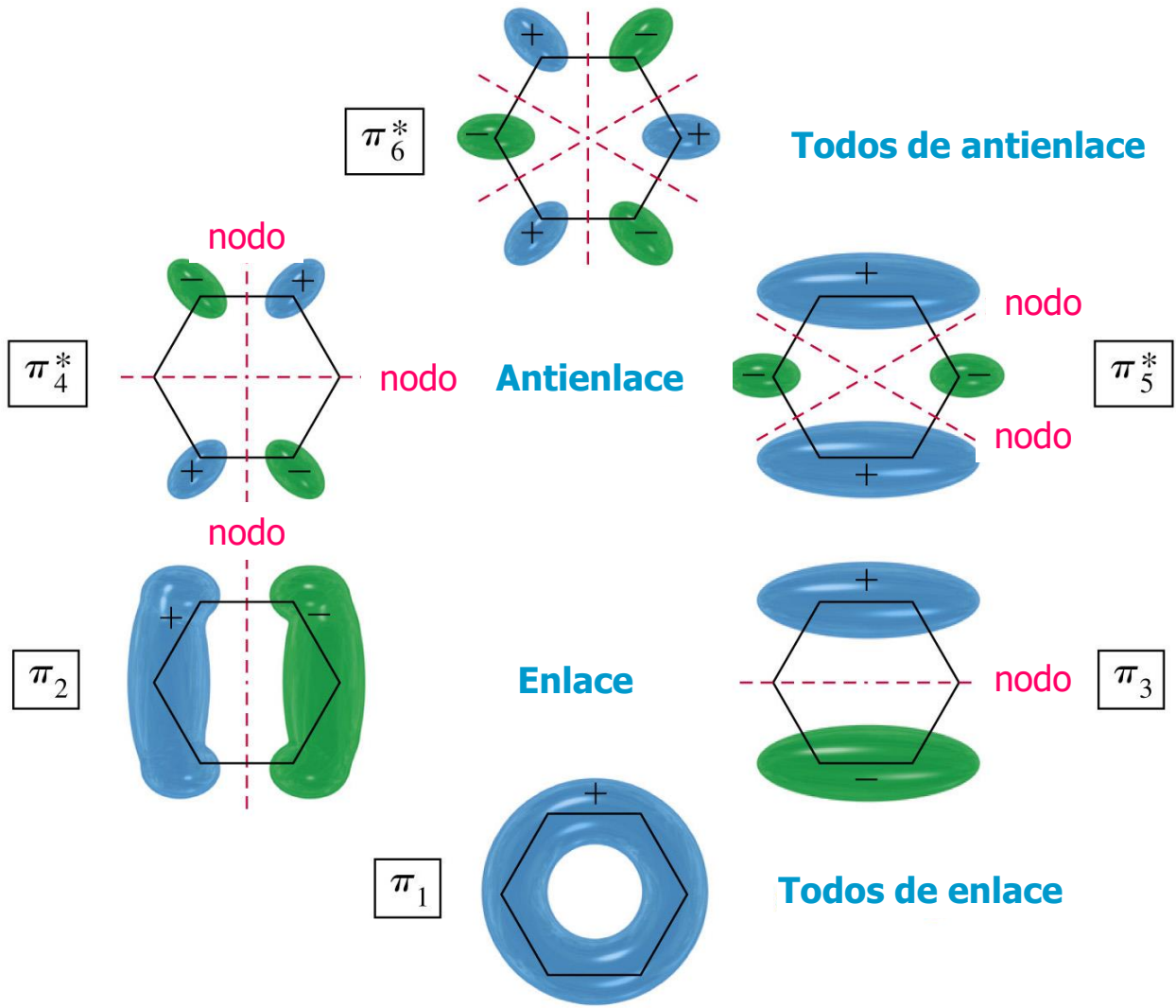
- La regla de Huckel, la cual se basa en cálculos empíricos – una molécula plana cíclica con enlaces sencillos y dobles alternados, tiene estabilidad aromática si este tiene  $4n + 2$  electrones  $\pi$  (donde  $n$  es un número entero  $0, 1, 2, 3, 4$ )
- Para  $n=1$ :  $4n+2 = 6$ ; por lo que el **benceno** es estable y los electrones  $\pi$  están deslocalizados



**BENCENO**  
**TRES DOBLES ENLACES**  
**SEIS ELECTRONES  $\pi$**



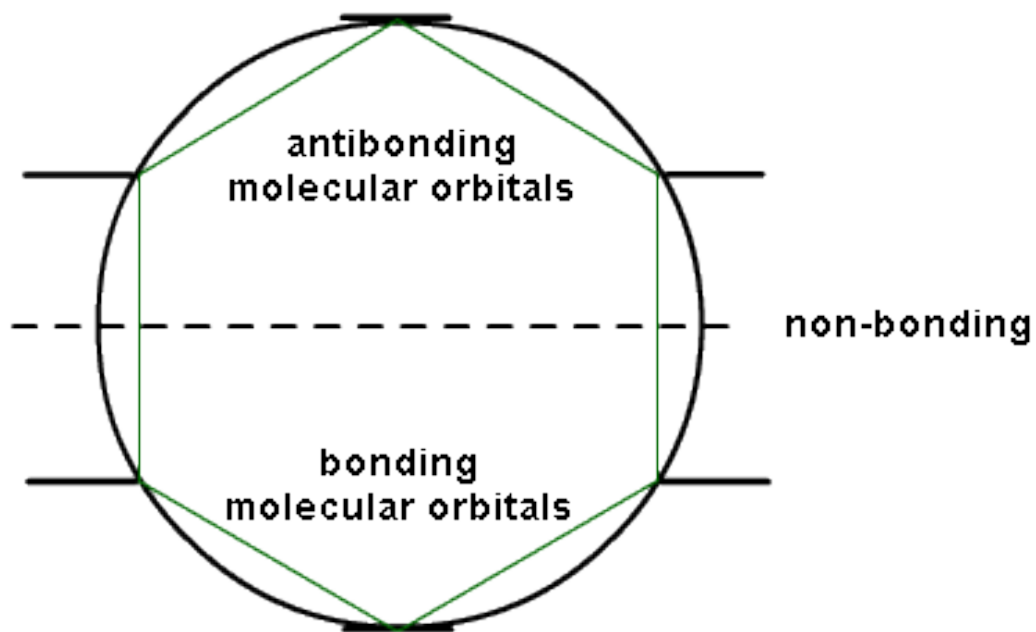




Arthur A. Frost, Boris Musulin:

*A Mnemonic Device for Molecular Orbital Energies.*

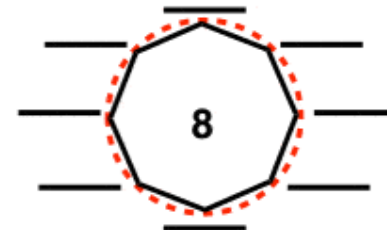
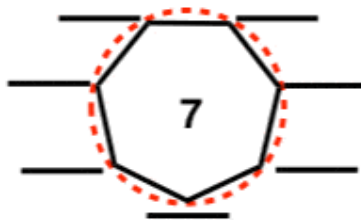
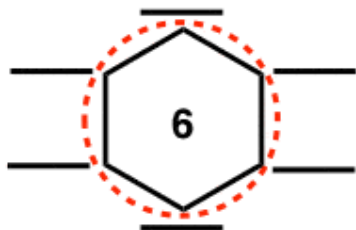
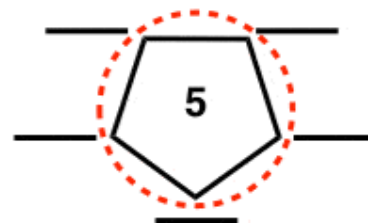
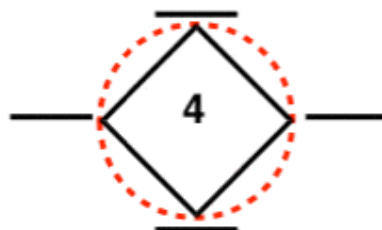
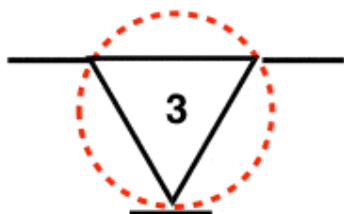
*The Journal of Chemical Physics.* Band 21, Nr. 3, 20. Dezember 2004, S. 572–573, [doi:10.1063/1.1698970](https://doi.org/10.1063/1.1698970).

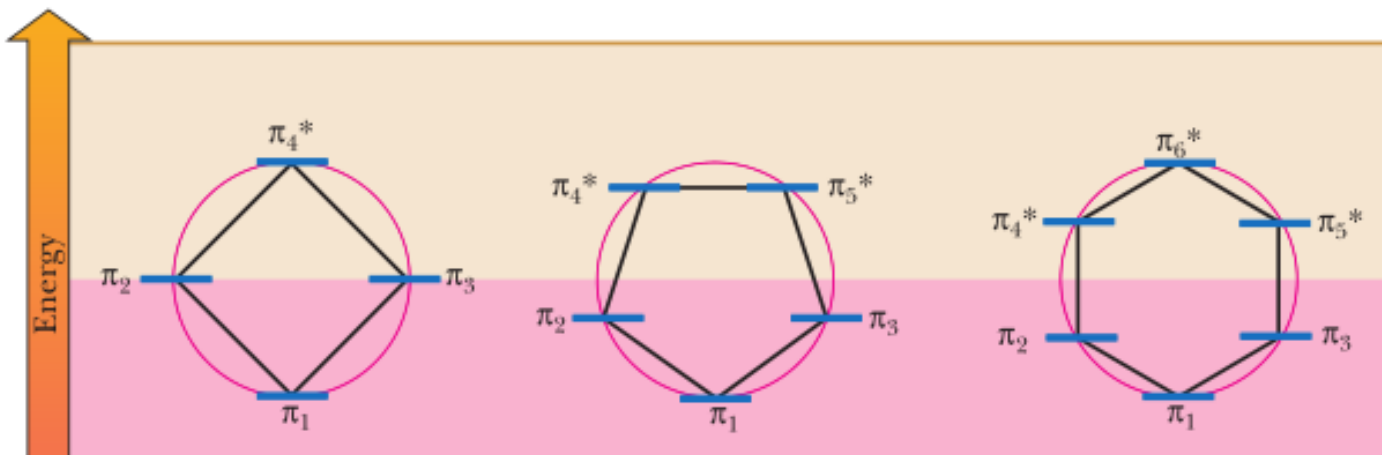
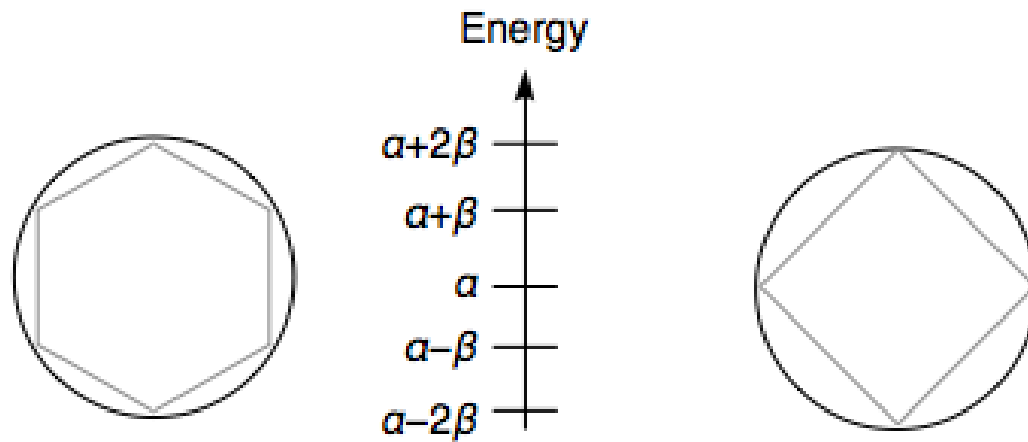


**A useful mnemonic for drawing energy levels in cyclic pi systems:**

**"Frost Circles" (aka "the polygon method")**

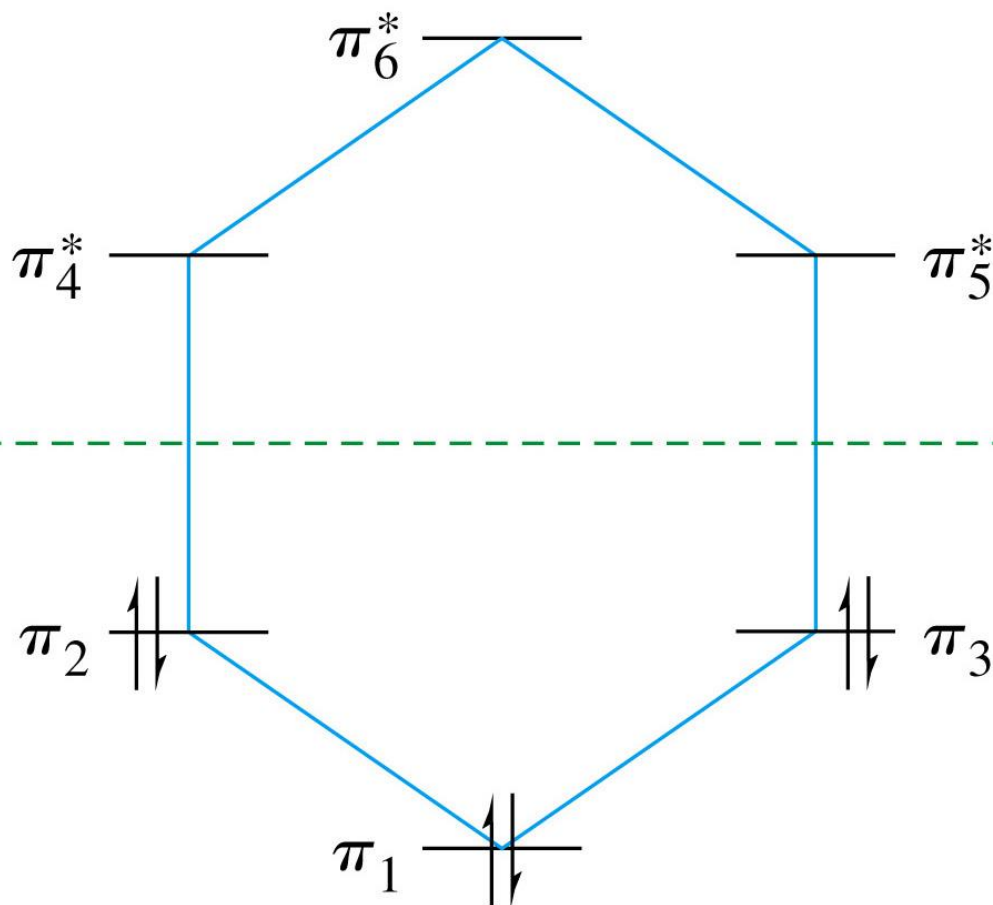
"A circle... is inscribed with a polygon with one vertex pointing down;  
the vertices represent energy levels with the appropriate energies."





Círculos de Frost que muestran el número y las energías relativas de los OM  $\pi$  para compuestos cíclicos, completamente conjugados de 4, 5 y 6 átomos

Línea de  
no enlace



Energía



Las reglas de aromaticidad de Huckel son:

- 1) La molécula es cíclica
- 2) Tiene un orbital  $\pi$  por átomo del anillo plano
- 3) En un orbital con hibridación  $sp^2$ , sobre cada átomo del anillo
- 4) Tener una estructura cíclica con

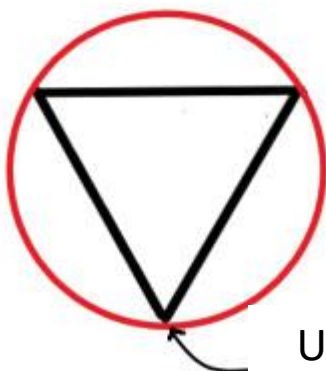
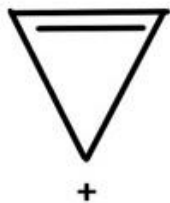
$(4n + 2)$  electrones  $\pi$ ,

donde  $n$  es igual a cualquier número entero (0,1,2,3,...)

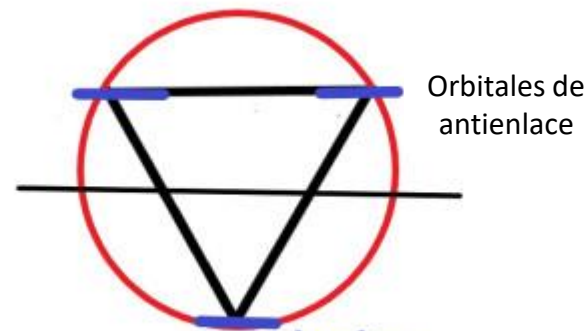


# ¿Es aromático el catión ciclopropenilo?

Carbocatión  
ciclopropenilo



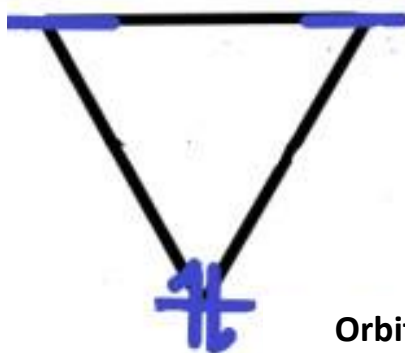
Un vértice hacia  
abajo



Orbitales de  
enlace

Orbitales de  
antienlace

Energía



Orbitales de  
antienlace

Orbitales de  
enlace

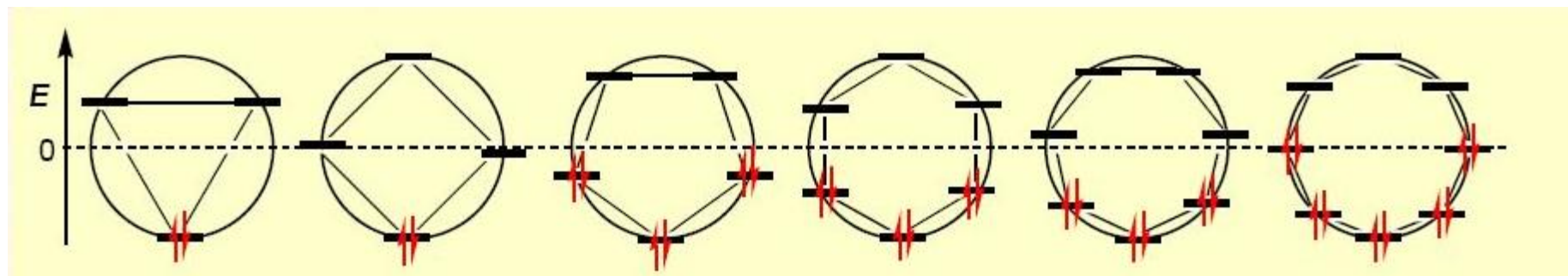
Compuesto  
 $\pi$ -deficiente  
2 electrones  $\pi$   
3 átomos



# Diagramas de Musulin-Frost: Diagramas de orbitales moleculares sin las matemáticas

## Regla nemotécnica gráfica para construir los diagramas de energía de los orbitales moleculares

Frost, A. A.; Musulin, B. J.; J. Phys. Chem. **1953**, *21*, 572



Catión  
ciclopropenilo  
2 e  $\pi$

Dicatión  
ciclobutadienilo  
2 e  $\pi$

Anión  
ciclopentadienilo  
6 e  $\pi$

Benceno  
6 e  $\pi$

Catión  
cicloheptatrienilo  
(tropolio)  
6 e  $\pi$

Dianión  
ciclooctatetraenilo  
10 e  $\pi$

Compuestos  
 $\pi$ -deficientes

Compuesto  
 $\pi$ -excesivo

Compuesto  
 $\pi$ -deficiente

Compuesto  
 $\pi$ -excesivo

Compuesto  
 $\pi$ -deficiente  
2 electrones  $\pi$   
3 átomos

Compuesto  
 $\pi$ -deficiente  
2 electrones  $\pi$   
4 átomos

Compuesto  
 $\pi$ -excesivo  
6 electrones  $\pi$   
5 átomos

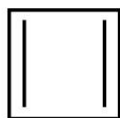
Compuesto  
neutro  
6 electrones  $\pi$   
6 átomos

Compuesto  
 $\pi$ -deficiente  
6 electrones  $\pi$   
7 átomos

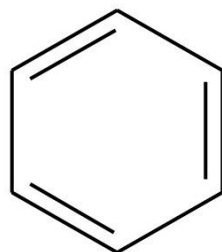
Compuesto  
 $\pi$ -excesivo  
10 electrones  $\pi$   
8 átomos



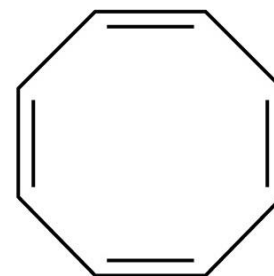
## ANULENOS



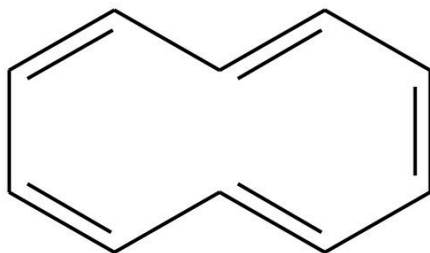
Ciclobutanodieno  
[4]-anuleno



Benceno  
[6]-anuleno



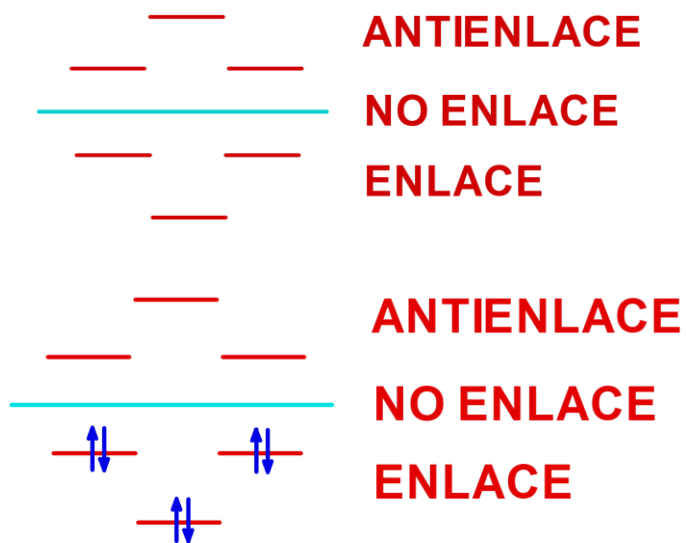
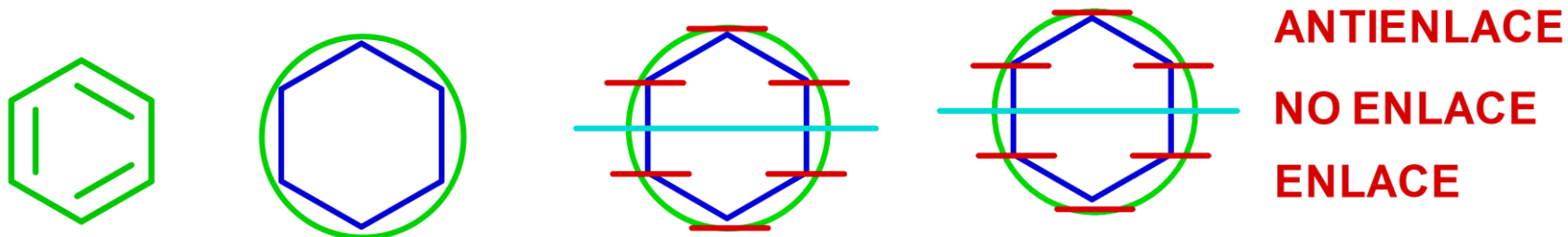
Ciclooctanotetraeno  
[8]-anuleno



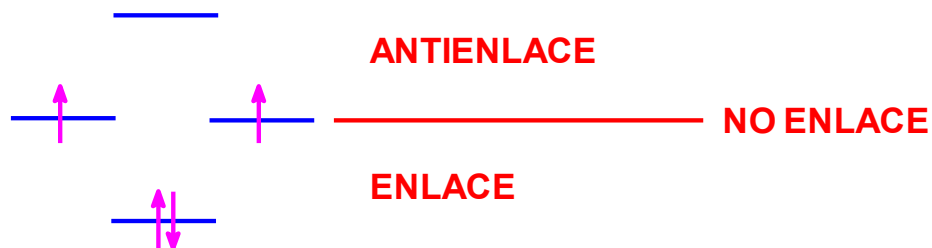
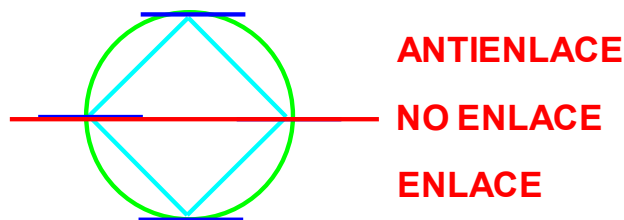
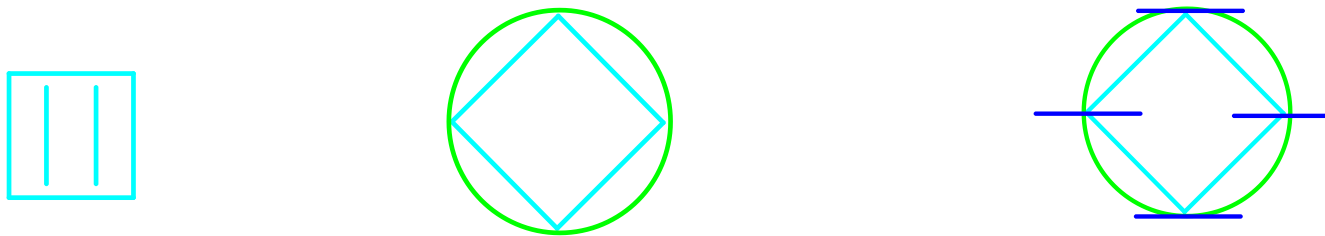
Ciclodcapentaeno  
[10]-anuleno



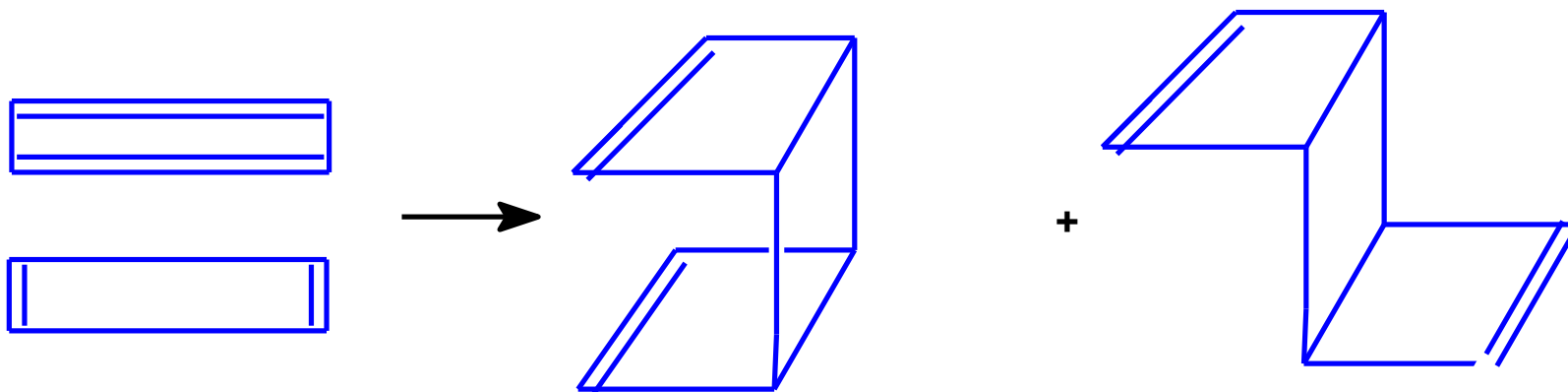
# DIAGRAMAS DE MUSULIN Y FROST



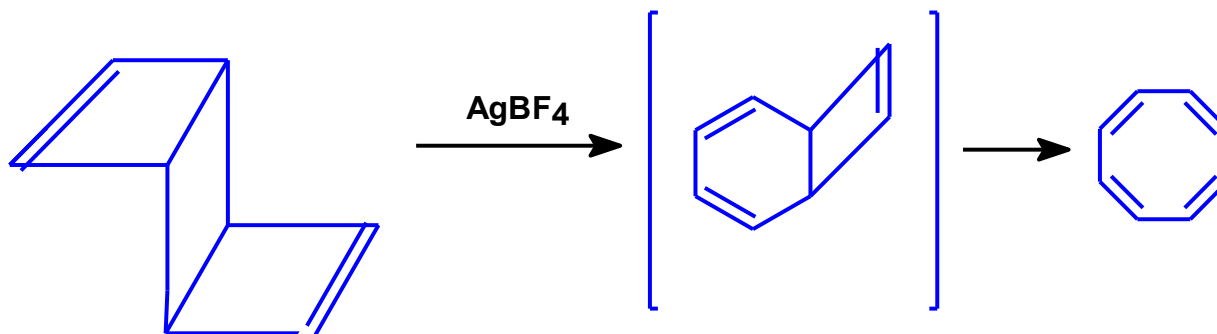
- El **Ciclobutanodieno** es tan inestable que se dimeriza por si mismo a través de una reacción de Diels-Alder a baja temperatura



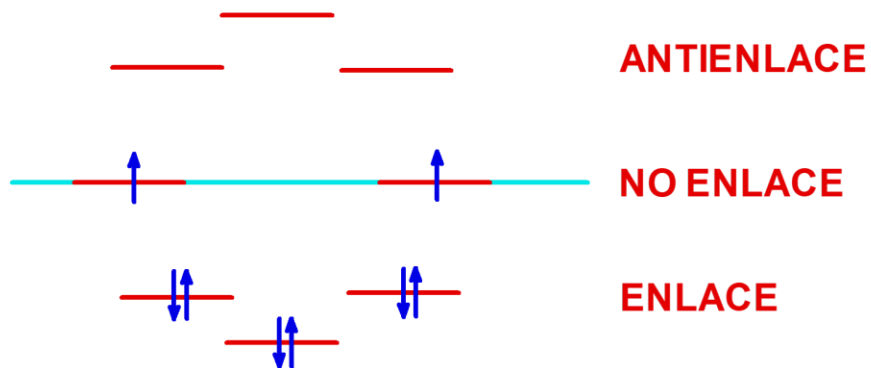
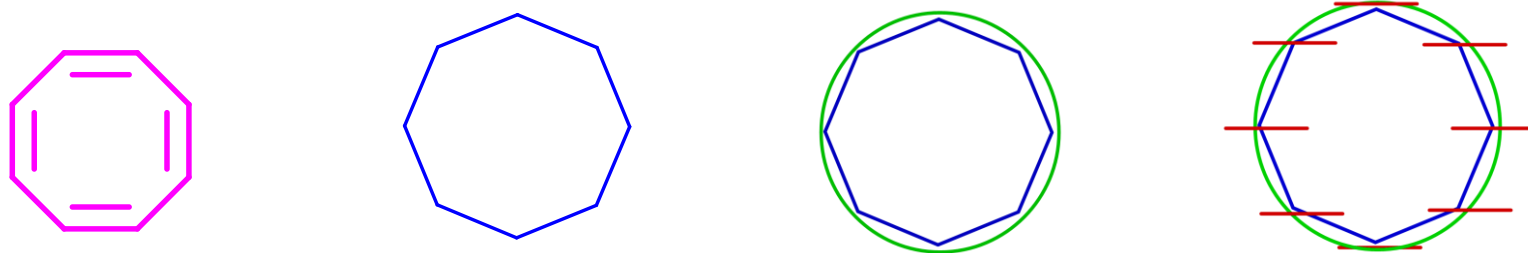
## Reacción de Diels-Alder del [4]-anuleno



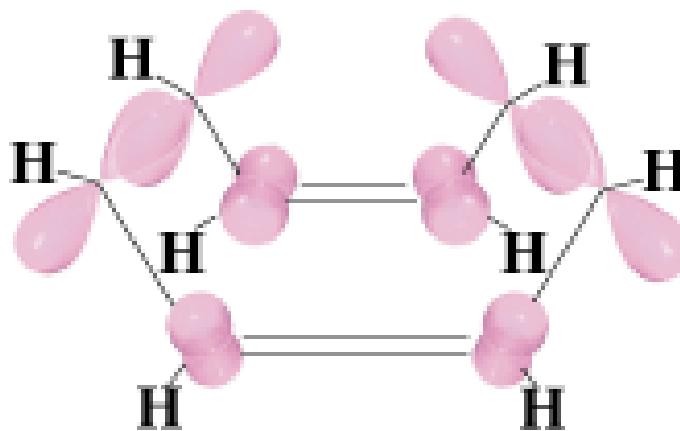
## ISOMERIZACIÓN DEL ADUCTO EXO: OBTENCIÓN DEL [8]-ANULENO



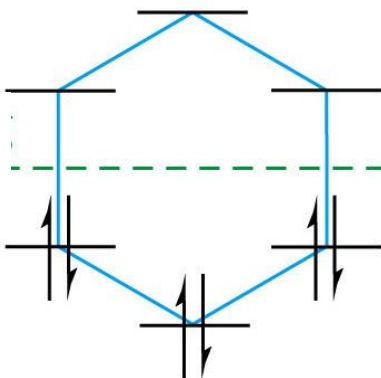
- El **Ciclooctatetraeno** tiene cuatro dobles enlaces, y reacciona con  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , y  $\text{HCl}$  como si este se comportara como cuatro alquenos



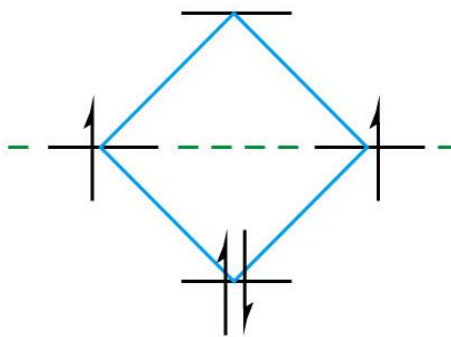
## CICLOOCTATETRAENO O [8]-ANULENO



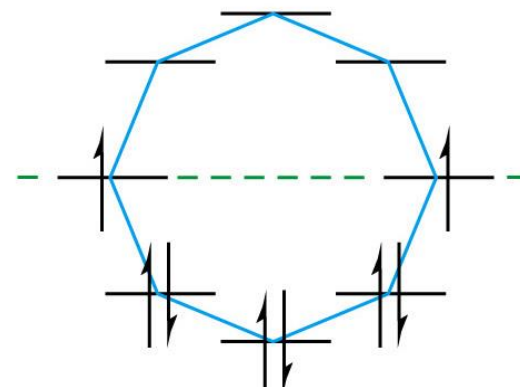
Línea de enlace



Benceno



Ciclobutanodieno



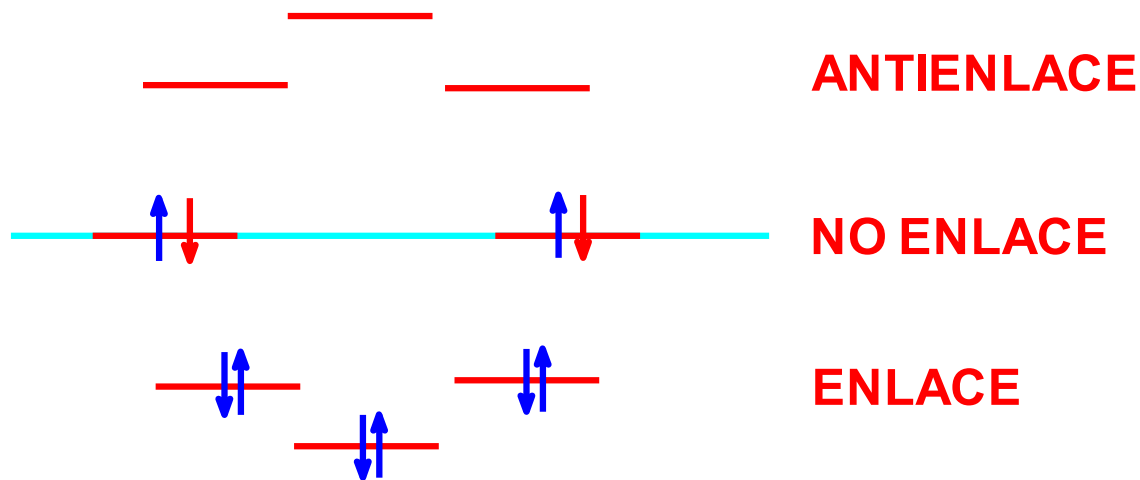
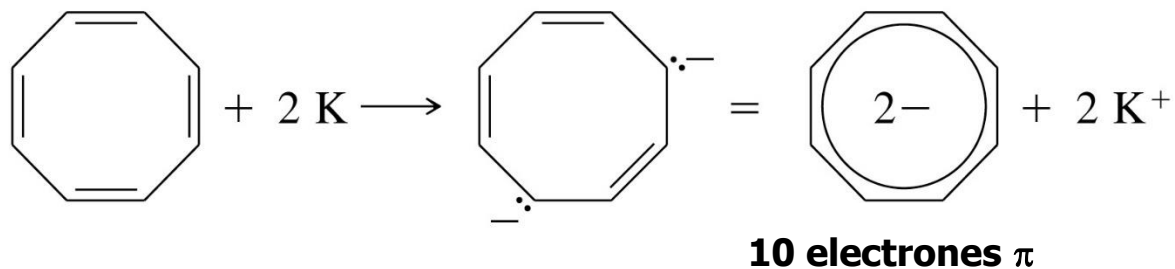
Ciclooctanotetraeno

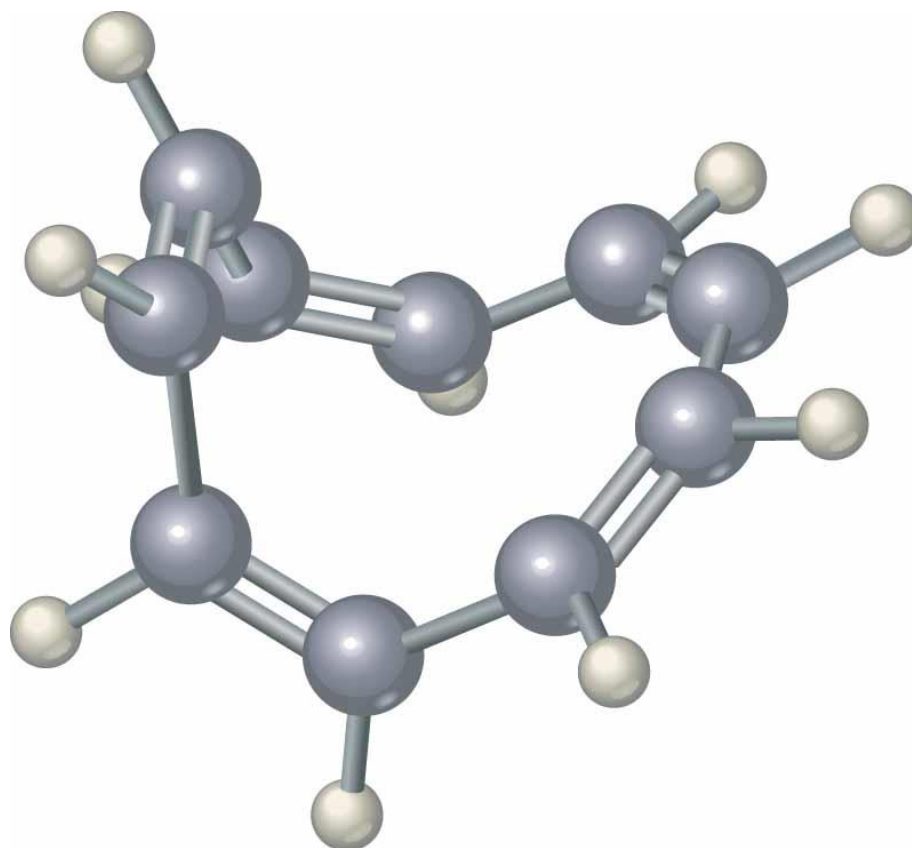
¿Se puede convertir en un intermediario aromático?



¿Se puede convertir en un intermediario aromático?.

Respuesta: si. Reducción parcial de Birch



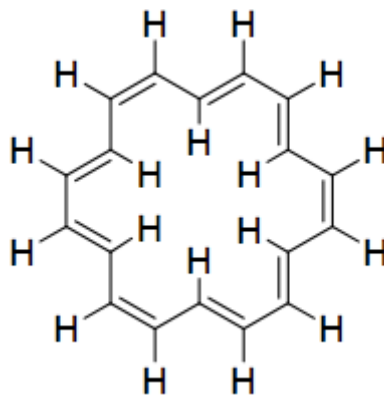


©2004 Thomson - Brooks/Cole

## [10]-anuleno



## [18]-anuleno



¿Es aromático?

Evidencia física para determinar si un compuesto es aromático

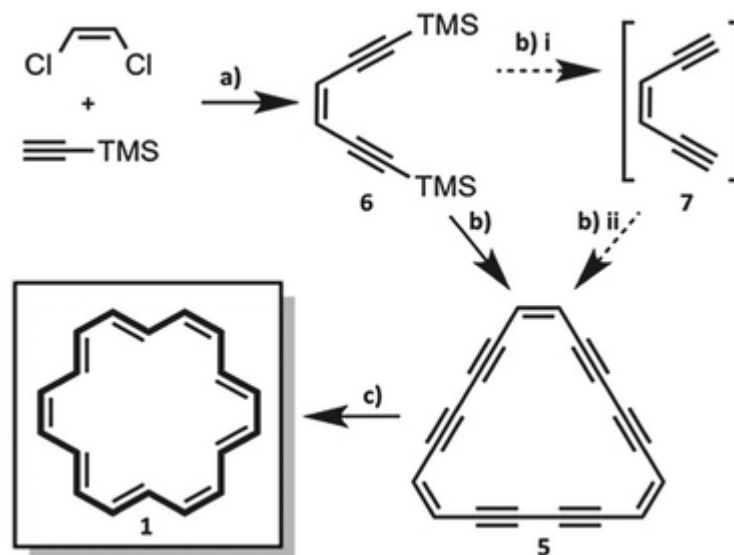
RMN-1H: anisotropía



# [18]Annulene put into new perspective

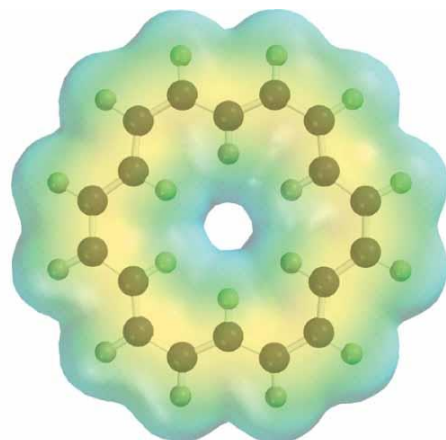
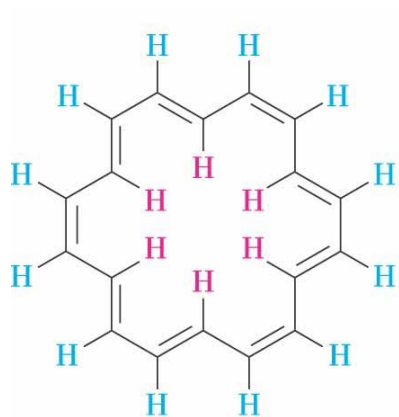
Dominik Lungerich,<sup>a</sup> Alexey V. Nizovtsev,<sup>b</sup> Frank W. Heinemann,<sup>b</sup> Frank Hampel,<sup>a</sup> Karsten Meyer,<sup>b</sup> George Majetich,<sup>c</sup> Paul v. R. Schleyer,<sup>c</sup> and Norbert Jux\*<sup>a</sup>

*Chem. Commun.*, 2016,52, 4710-4713



**Scheme 1** Improved synthesis of **1** and **5**; (a) 2% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4% CuI in benzene/*n*-butylamine, r.t. (90%); (b) (i) 1 M TBAF in THF, 0 °C, (ii) excess Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in pyridine, r.t. (24%); (c) 5% Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb, quinoline, 1 atm H<sub>2</sub> in benzene, r.t. (20%).

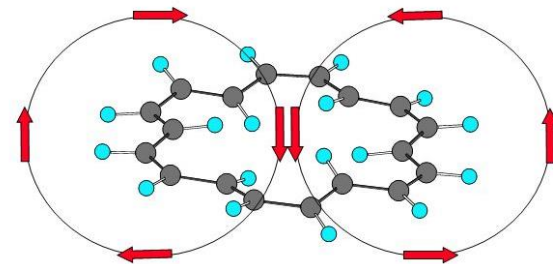
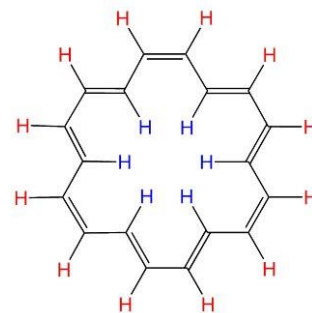




18 electrones  $\pi$

**H internos: - 3.0  $\delta$**

**H externos: 9.3  $\delta$**



$^1H$  NMR:  
 120°C;  $\delta$ 5.45 (18H,s)  
 -60°C;  $\delta$ 9.25 (12H,s), -2.9 (6H,s)



104265/Lungerich/LunD M-3 sublimierte Kristalle/3mg/1H/THF-d8/25DEG/Maid



Current Data Parameters  
NAME 4lul04265  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20151218  
Time 13.06  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm PABBO BB-  
PULPROG zg30  
TD 65536  
SOLVENT THF  
NS 32  
DS 2  
SWH 8278.146 Hz  
FIDRES 0.126314 Hz  
AQ 3.9583745 sec  
RG 228.1  
DW 60.400 use  
DE 9.00 use  
TE 298.4 K  
D1 2.00000000 sec  
TDO 1

==== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 12.13 use  
PL1 0 dB  
SFO1 400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 400.1300143 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

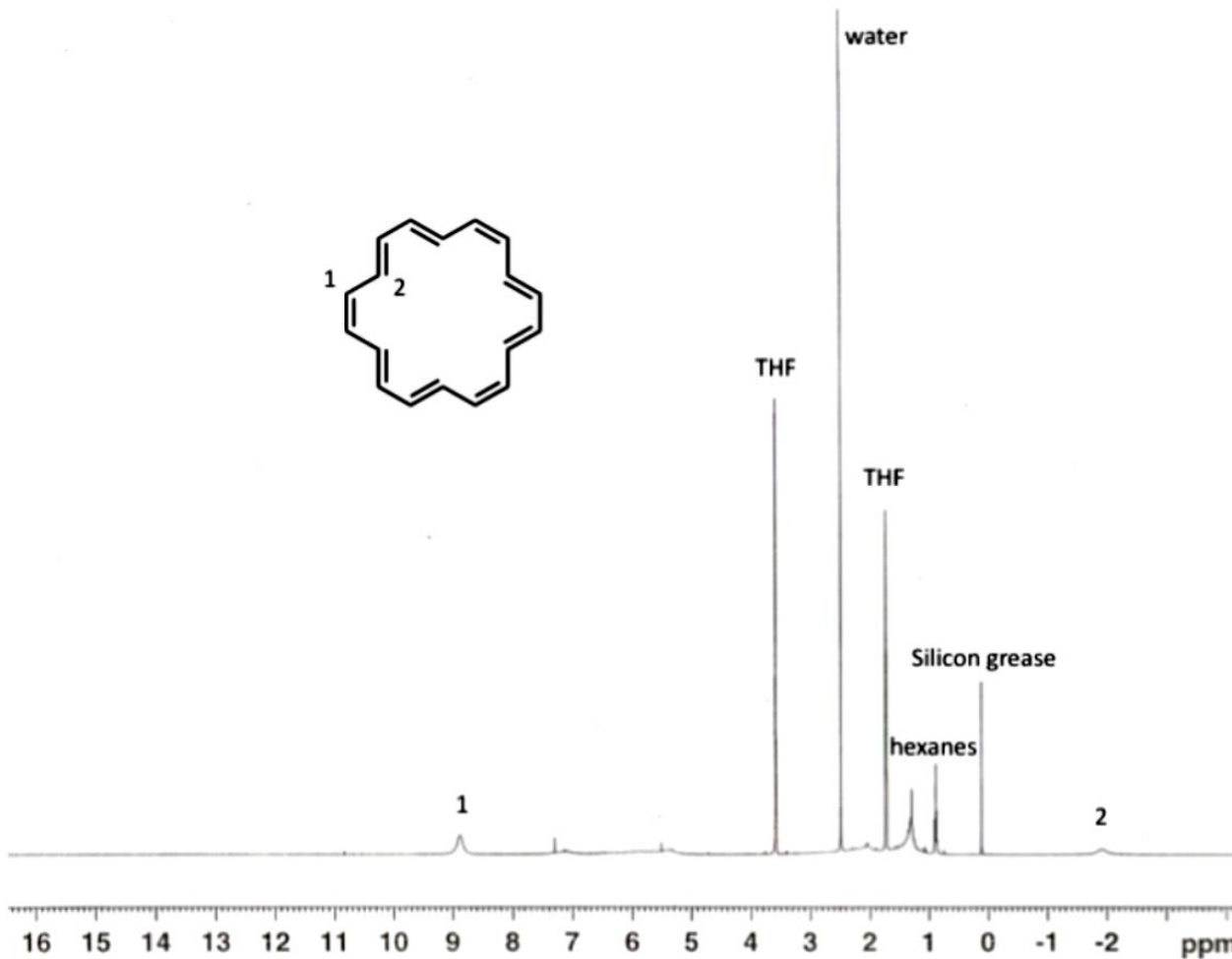
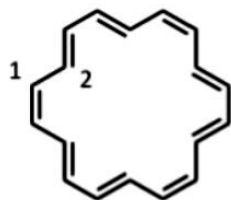


Fig. S16 <sup>1</sup>H NMR of sublimed **1** in THF-D<sub>8</sub> at rt (400 MHz); crystals were carefully washed with hexanes, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, benzene and



Fig. S17 Zoom-in of  $^1\text{H}$  NMR of **1** in THF- $\text{D}_8$  at rt (400 MHz).

104265/Lungerich/Lund M-3 sublimierte Kristalle/3mg/1H/THF-d8/25DEG/Maid

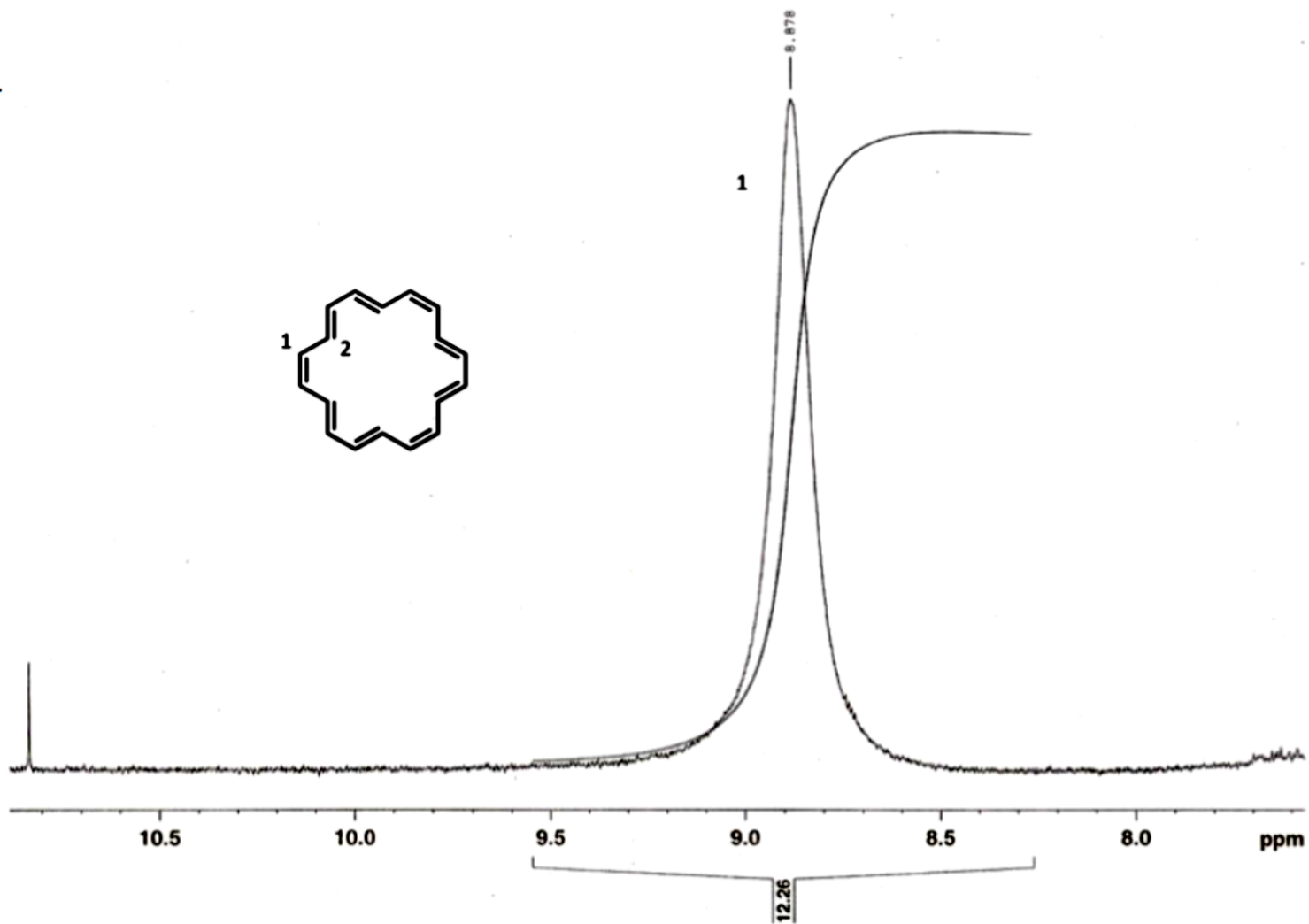
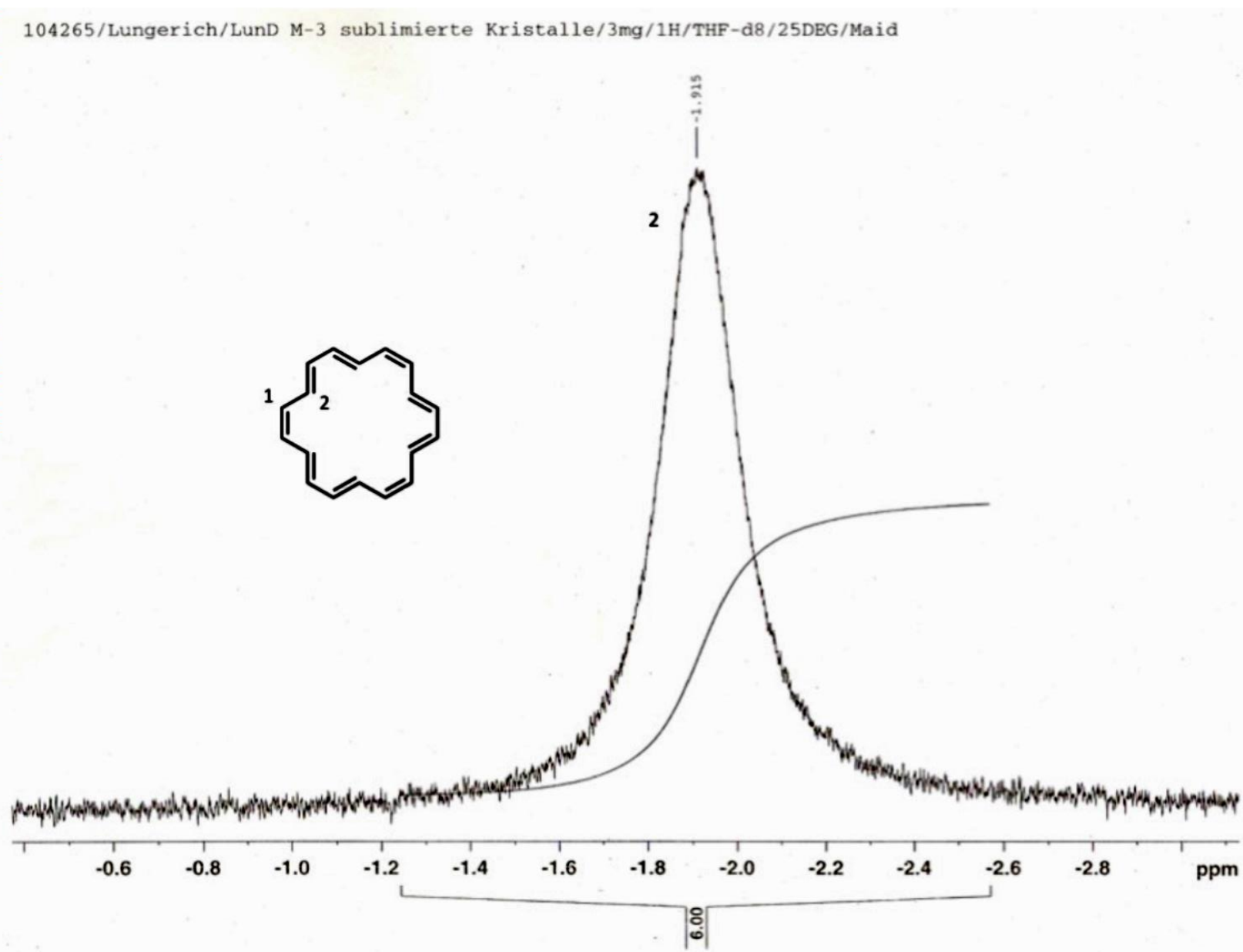
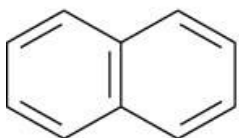


Fig. S18 Zoom-in of  $^1\text{H}$  NMR of **1** in THF- $\text{D}_8$  at rt (400 MHz).

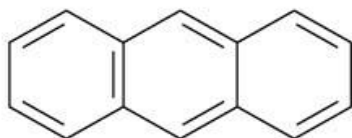


## COMPUESTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS: NAFTALENO

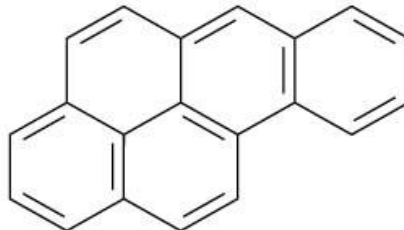
- Los compuestos aromáticos pueden tener anillos que comparten una serie de átomos de carbono (anillos fusionados)
- Los compuestos que se forman por la fusión de benceno o anillos heterocíclicos aromáticos, también son aromáticos



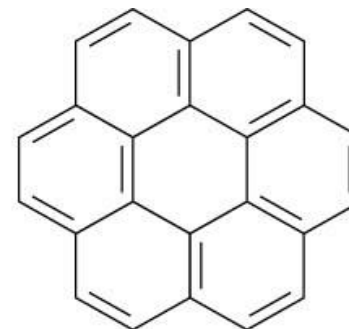
Naftaleno



Antraceno



Benzo[a]pireno

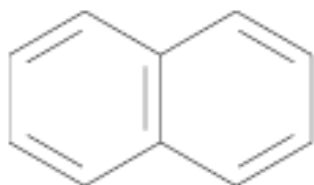
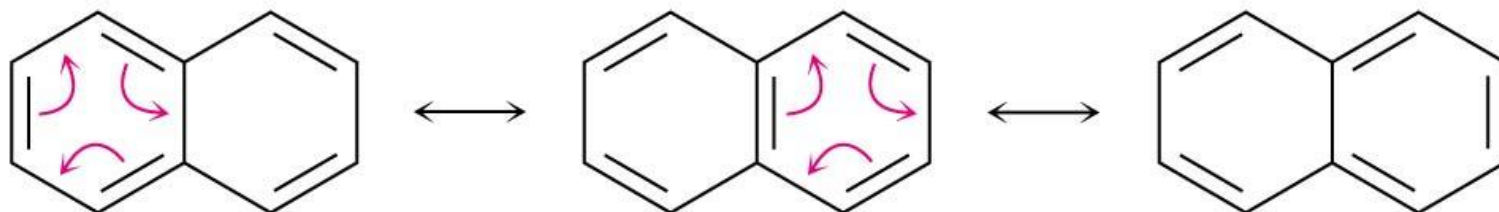


Coroneno

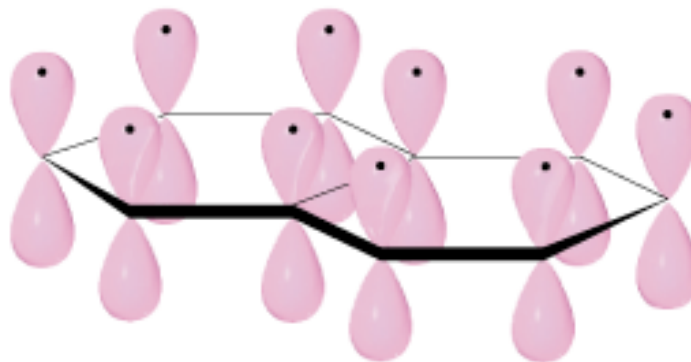


# ORBITALES DEL NAFTALENO

- Hay tres formas resonantes en las que se encuentran los electrones deslocalizados



**Naftaleno**

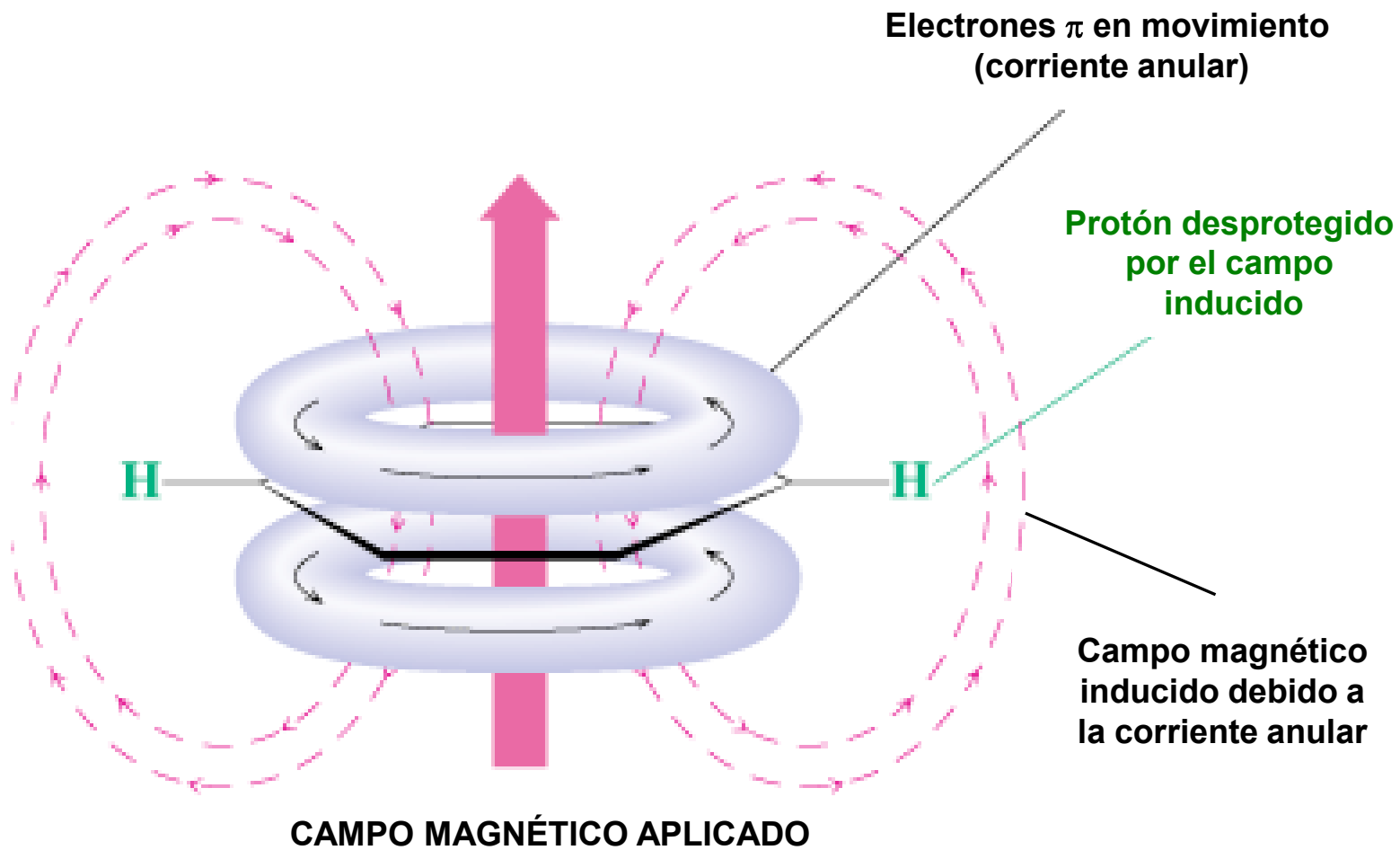


Evidencia física para determinar si un compuesto es aromático  
Resonancia magnética nuclear de protón: RMN- $^1\text{H}$

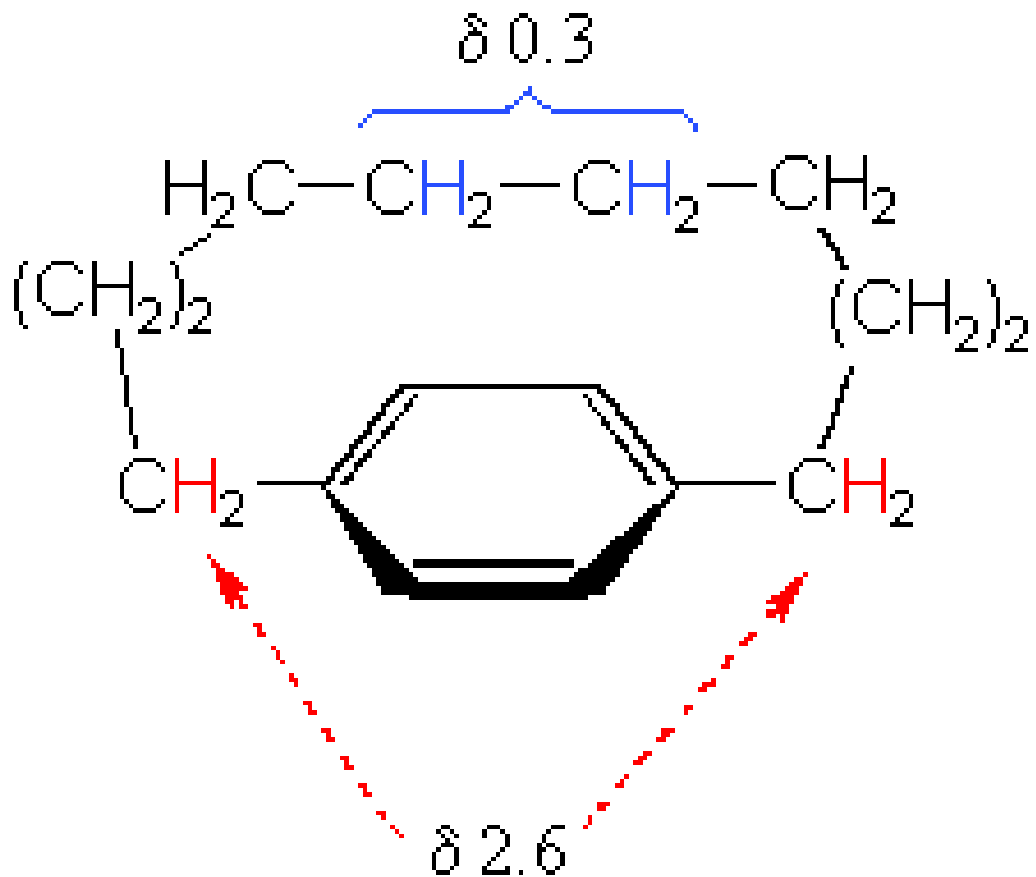
## CORRIENTES DE ELECTRÓNES

- Cuando el anillo aromático se orienta perpendicularmente a un campo magnético fuerte, los electrones  $\pi$  deslocalizados producen un pequeño campo magnético local
  - El campo magnético aplicado se *opone* en la mitad del anillo, pero *refuerza* el campo magnético externo aplicado por afuera del anillo
  - Esto da como resultado que los hidrógenos entran en resonancia a **campos más bajos**

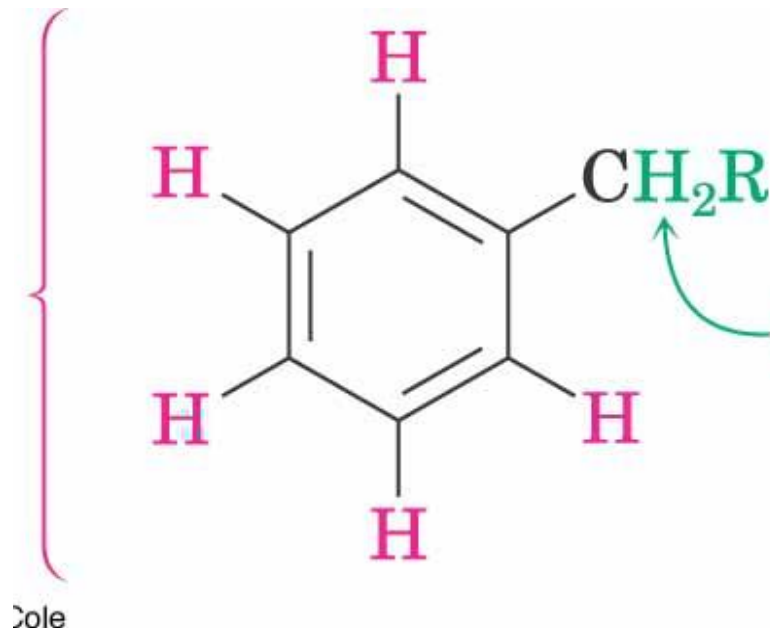




## Resonancia magnética nuclear de protón: RMN-<sup>1</sup>H



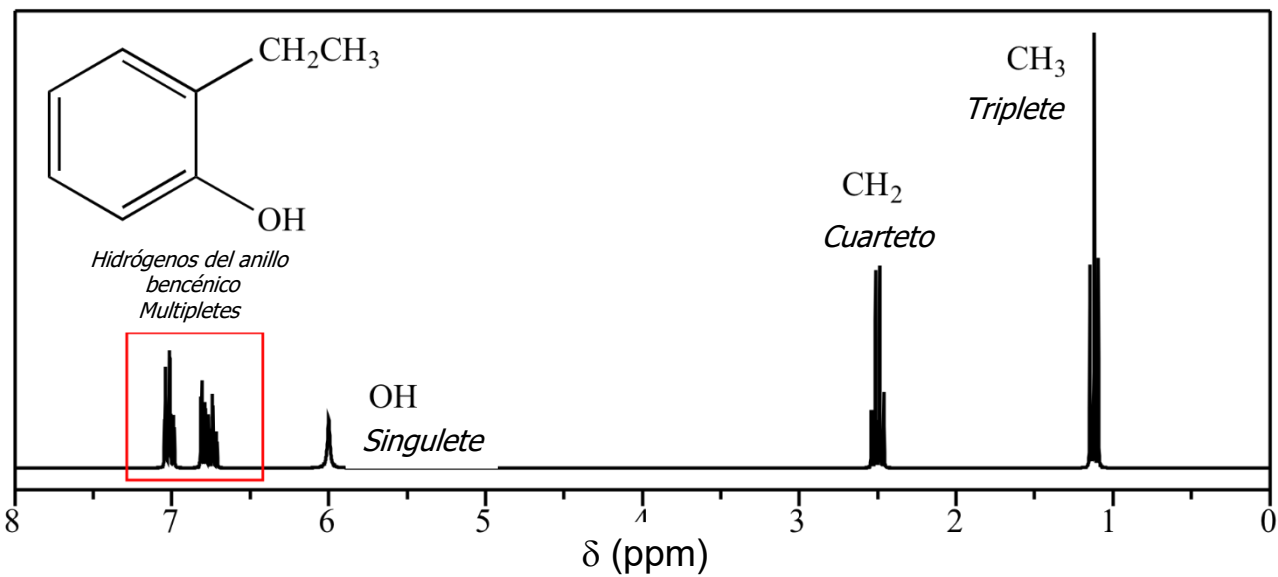
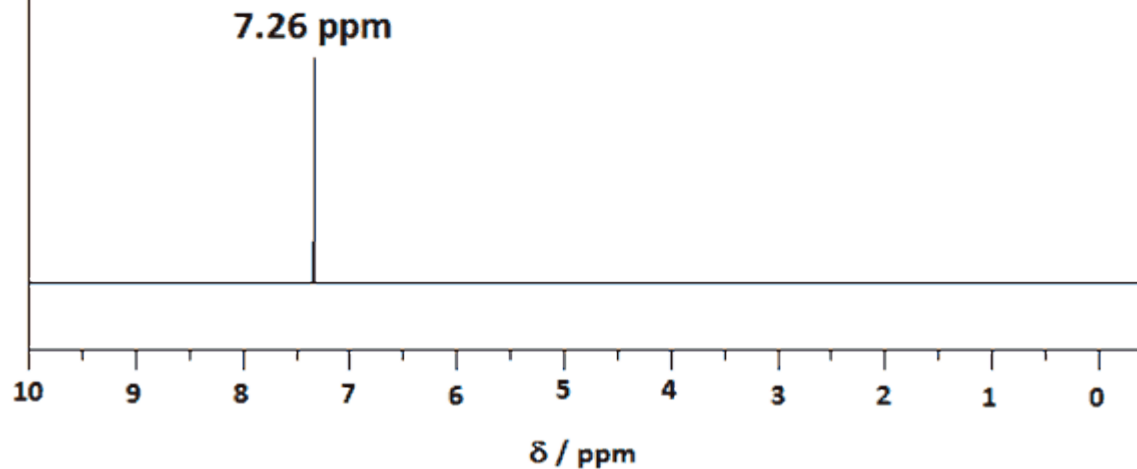
**H arílicos,**  
**6.5-8.0  $\delta$**



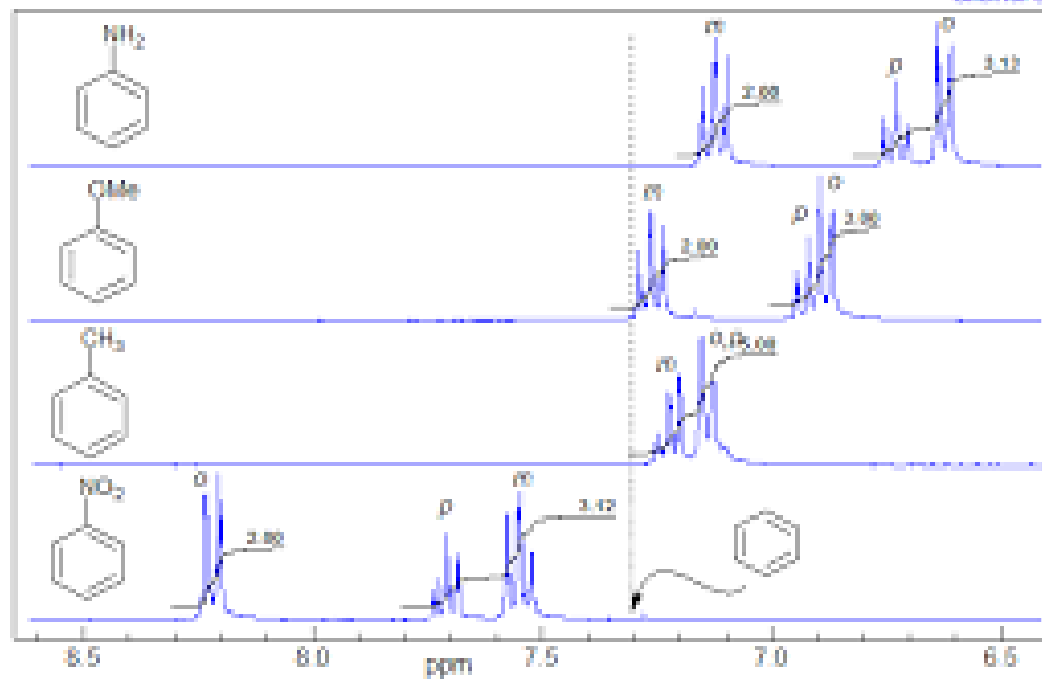
**Hidrógenos bencílicos**  
 **$\delta$  2.3-3.0**

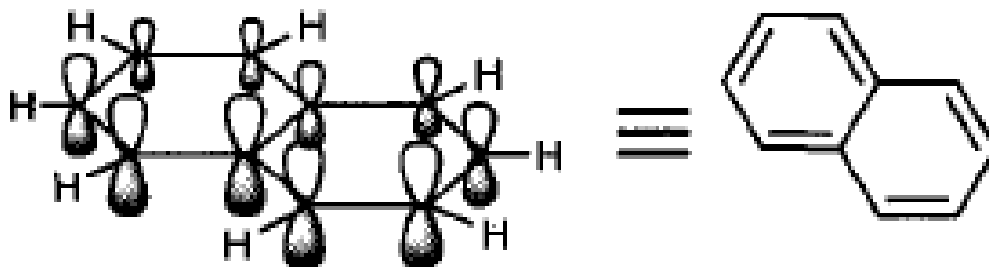
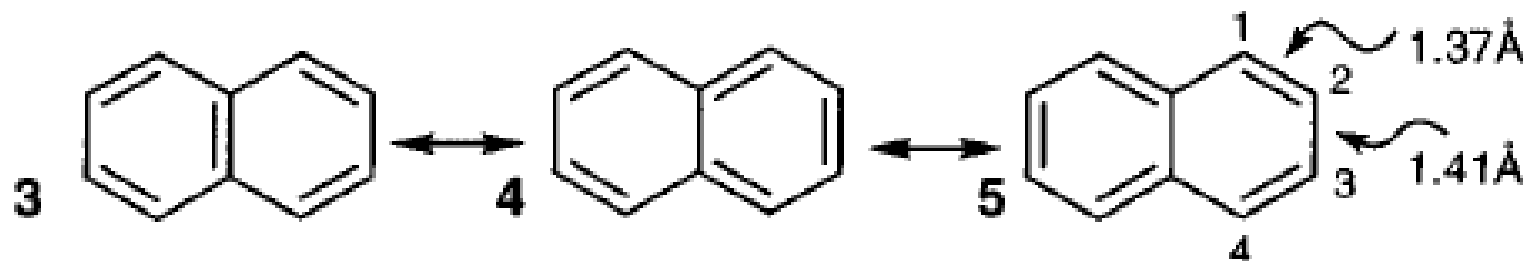
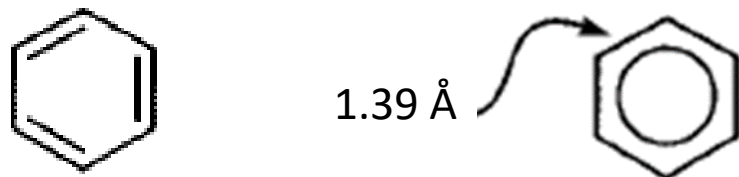


# $^1\text{H}$ NMR del benceno



[Click for Spectrum](#)





Napthalene

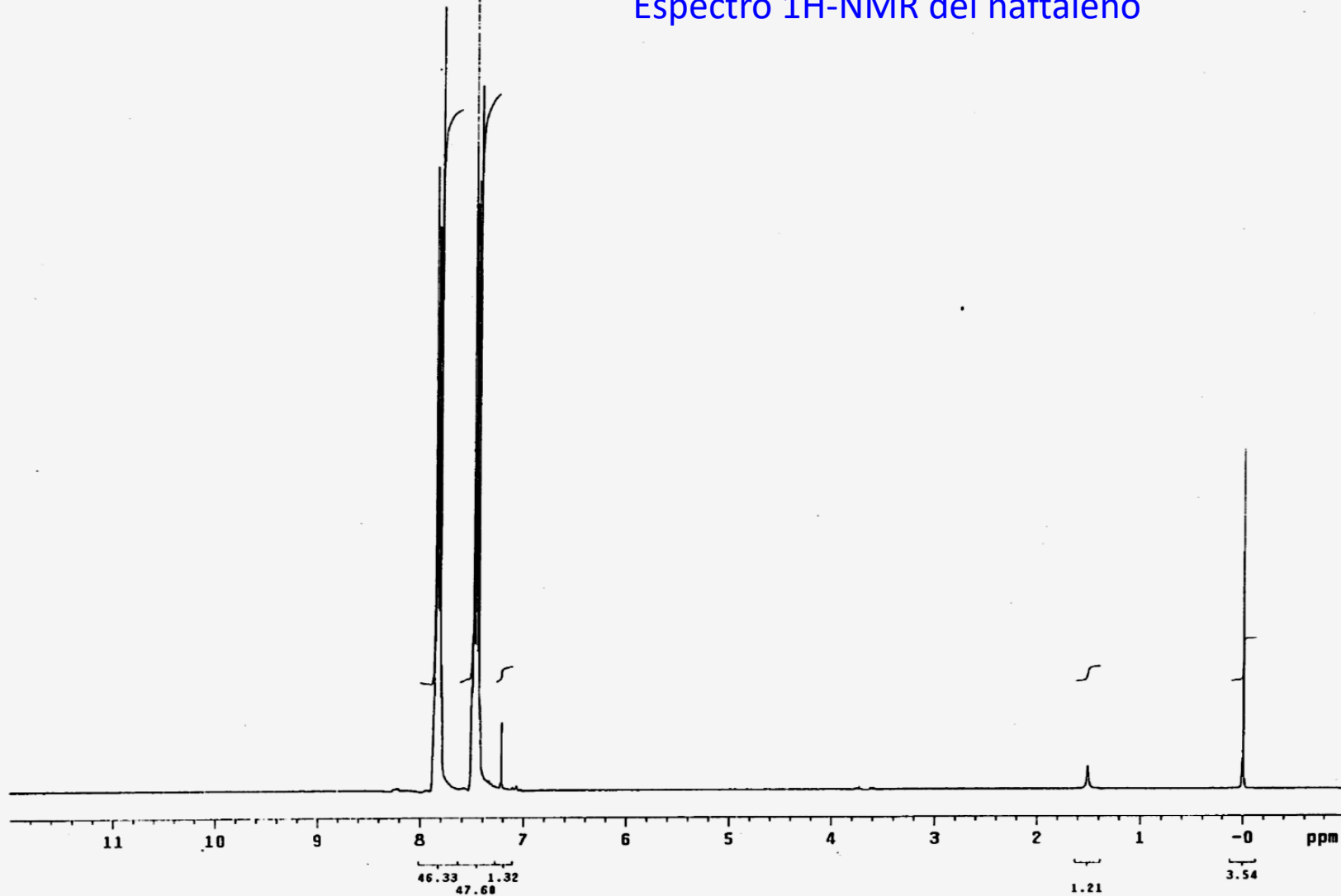
Chemistry 337

Instrument: GEMINI 2000 NMR (165 RAL)

File: 1902

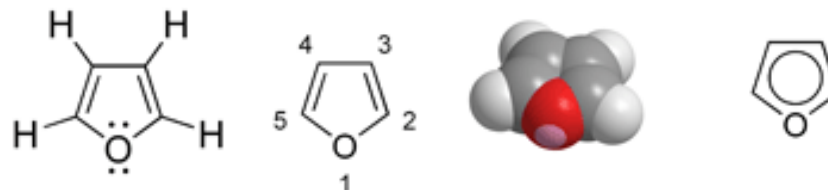
Path: /export/home/vnmr1/CHEMXXX/337/Batch1Run2/1902

## Espectro 1H-NMR del naftaleno

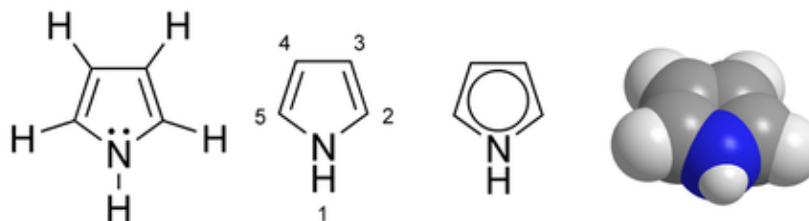


## ANILOS HETEROCÍCLICOS

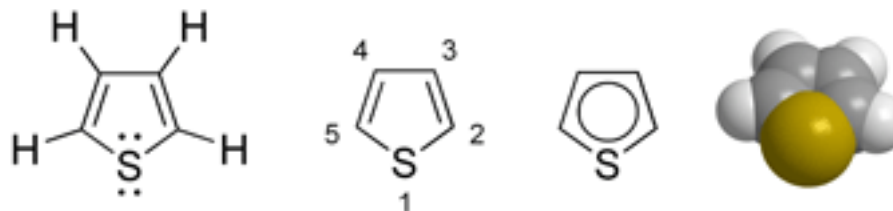
FURANO



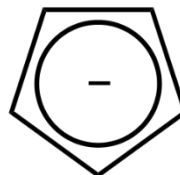
PIRROL



TIOFENO



ANIÓN CICLOPENTADIENILO



<https://www.youtube.com/watch?v=S7FRX9pRjYQ>

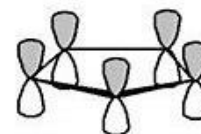
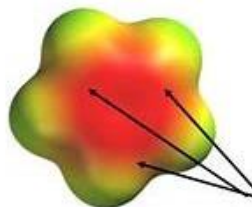


# CICLOPENTADIENO

4 electrones  $\pi$   
Dieno  
conjugado

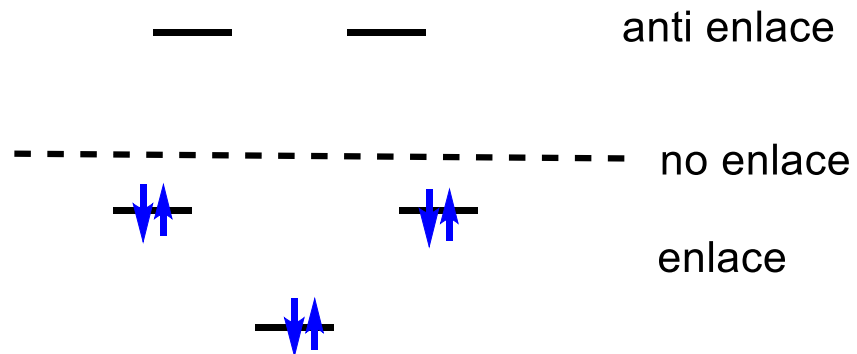
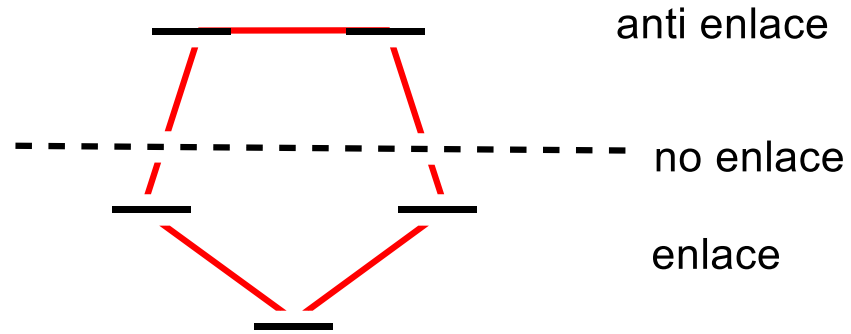
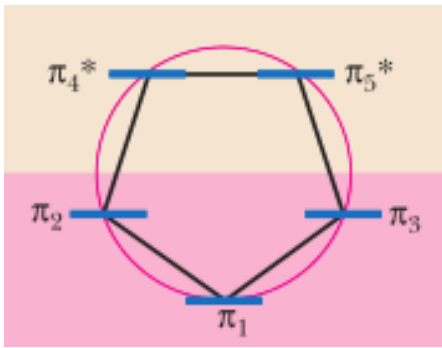


¿Es aromático?

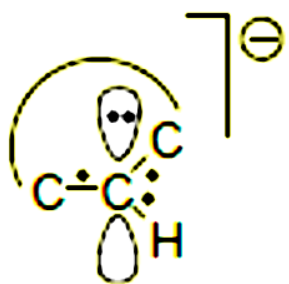
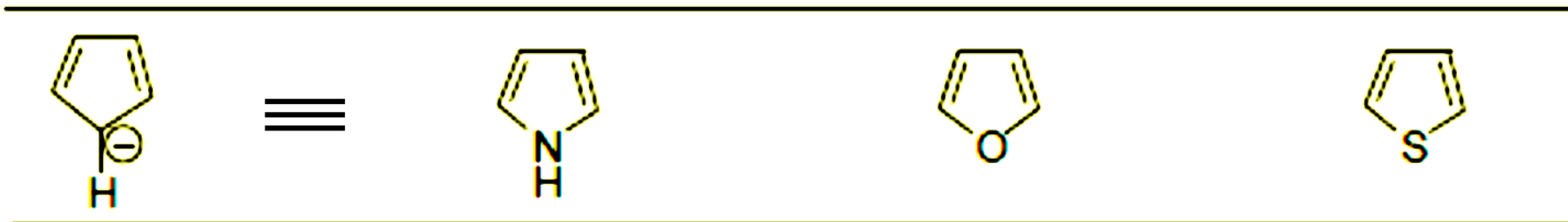


Carga distribuída  
equitativamente

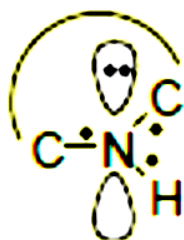




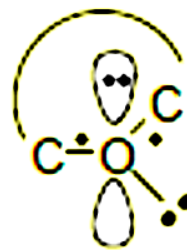
Tanto pirrol, furano y tiofeno son considerados isoelectrónicos con el anión del ciclopentadieno



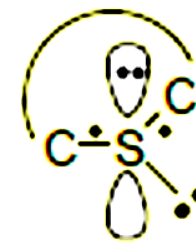
CH<sup>-</sup>: con  
hibridación sp<sup>2</sup>



NH: con  
hibridación sp<sup>2</sup>

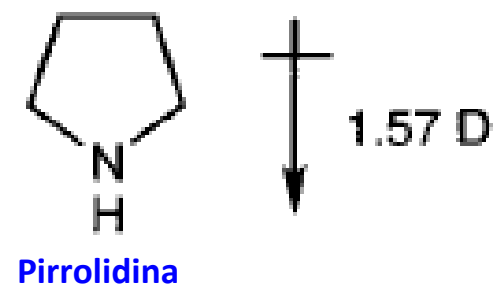
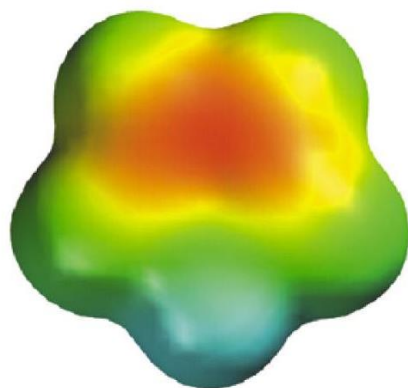
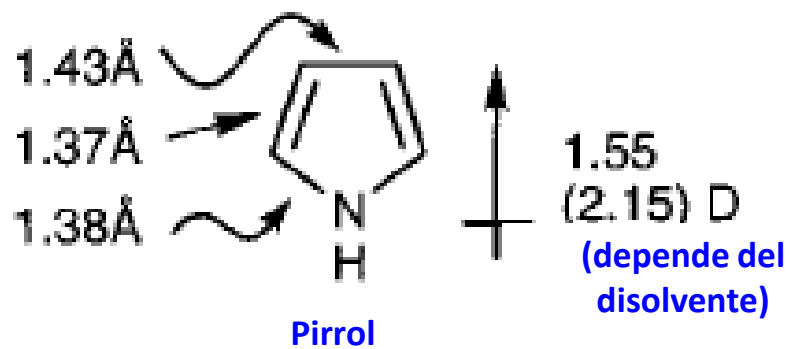
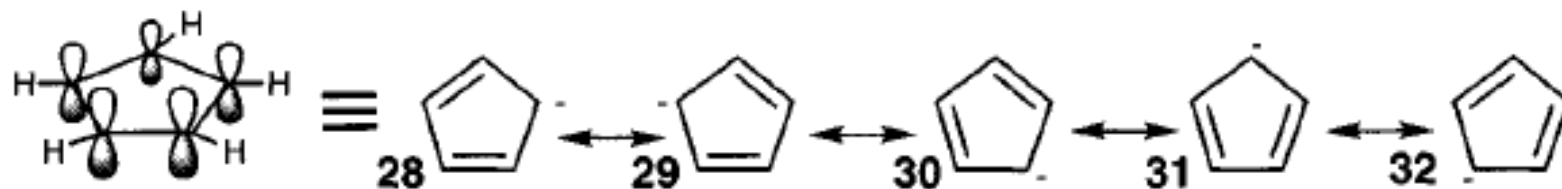


O: con  
hibridación sp<sup>2</sup>



S: con  
hibridación sp<sup>2</sup>

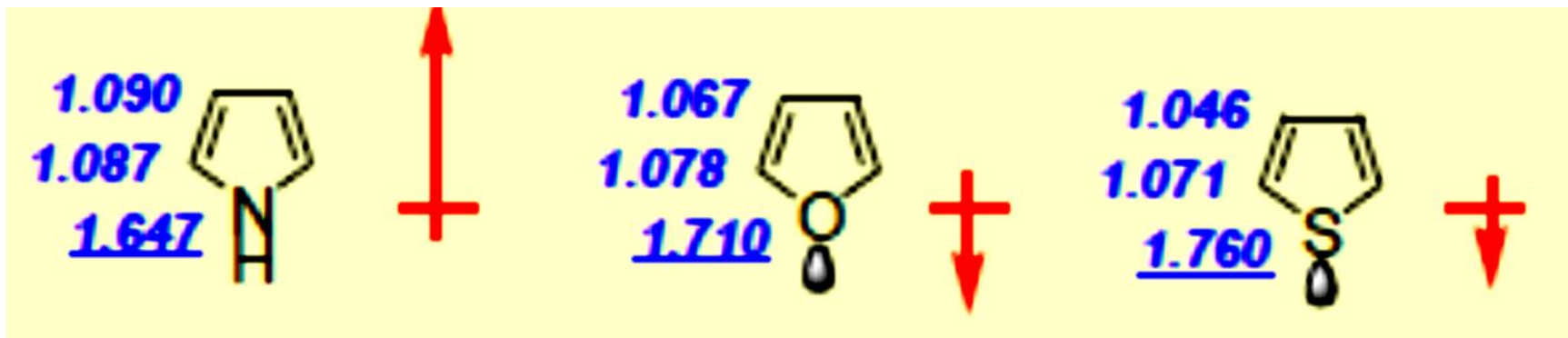
## Anión ciclopentadienilo



Color azul: densidad electrónica

Color rojo: momentos dipolo

Más rico en electrones  
en C-5



Menos rico en  
electrones en C-5

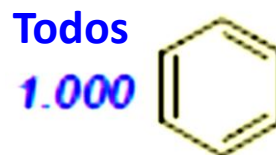
1.5 – 2.15 D

El momento dipolo  
depende del  
disolvente

0.72 D

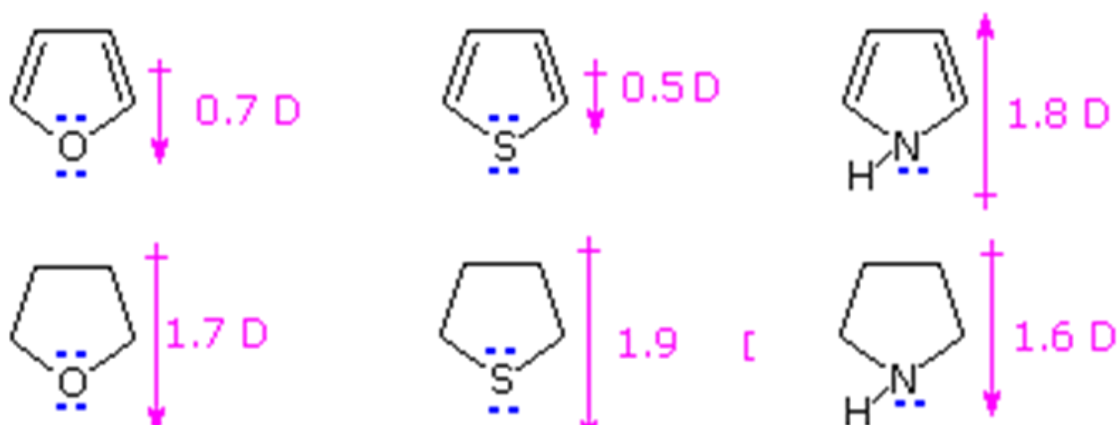
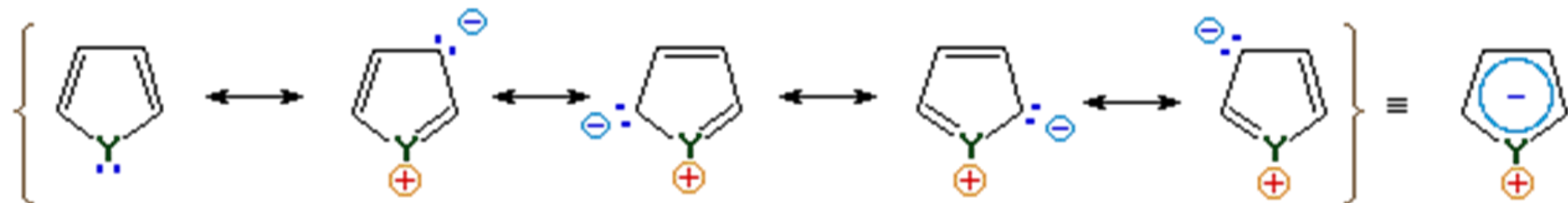
El momento dipolo esta determinado por el par de  
electrones libres  $sp^2$

0.52 D



0 D



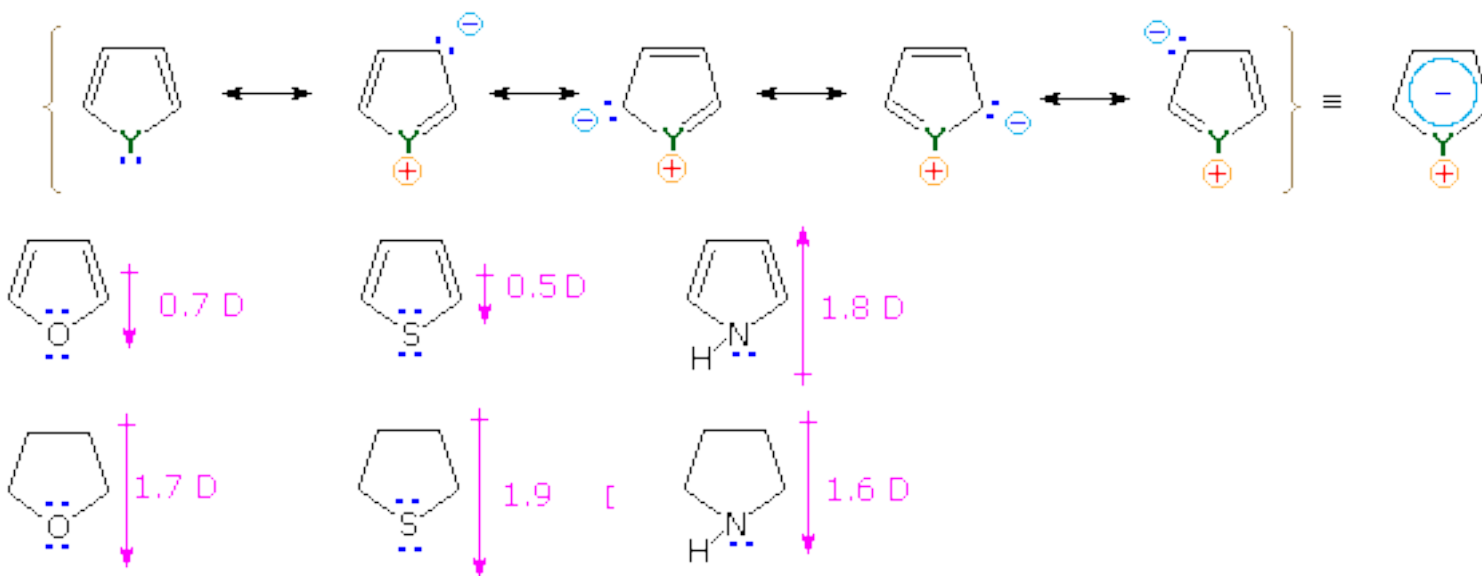


## Energías de estabilización

| BENCENO | FURANO | TIOFENO | PIRROL |
|---------|--------|---------|--------|
| 38      | 16     | 11      | 16     |

kcal/mol a partir de calores de combustión

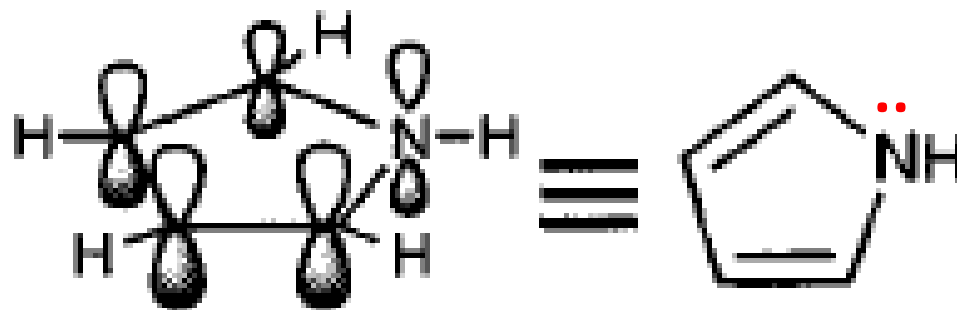




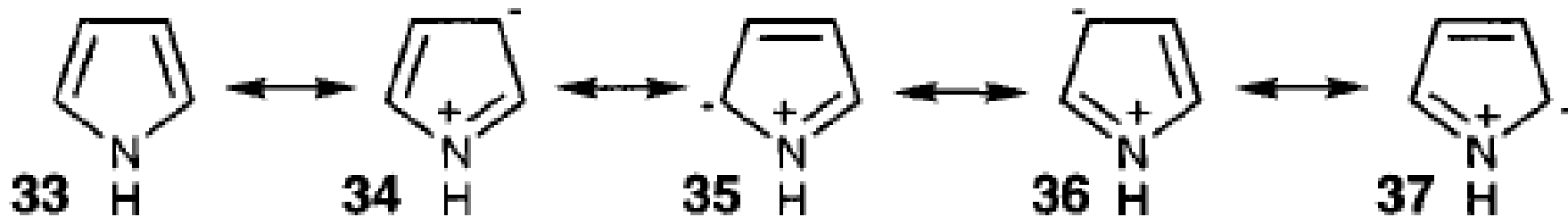
| ENERGÍAS DE ESTABILIZACIÓN (kcal/mol) |               |               |                |
|---------------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| <b>BENCENO</b>                        | <b>FURANO</b> | <b>PIRROL</b> | <b>TIOFENO</b> |
| 38                                    | 16            | 16            | 11             |

A partir de calores de combustión





Pirrol

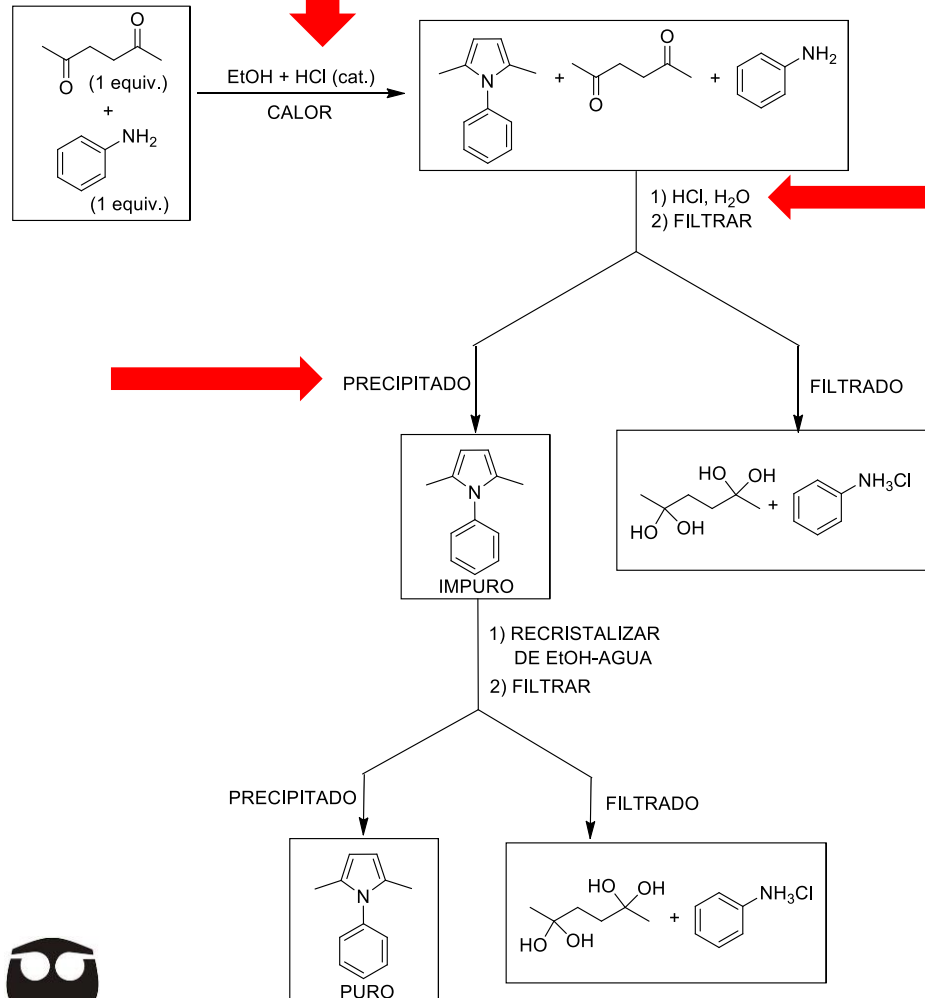
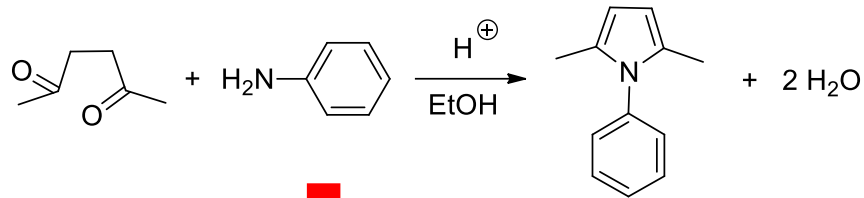


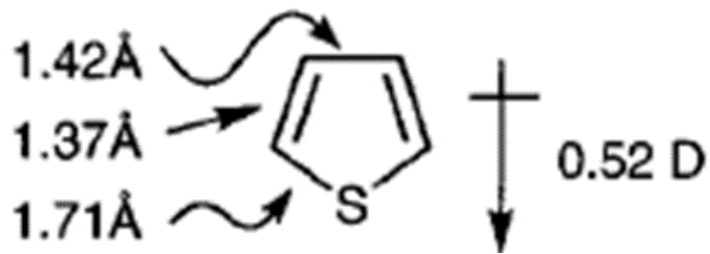
Orden de importancia:  $33 > 35,37 > 34,36$ .

Si las aminas son básicas, ¿el pirrol es una base?

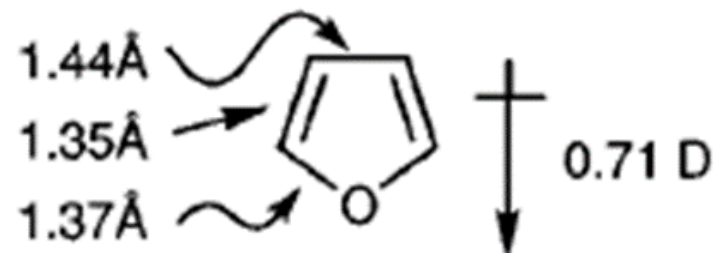


# Síntesis de Paal-Knorr para obtener pirroles

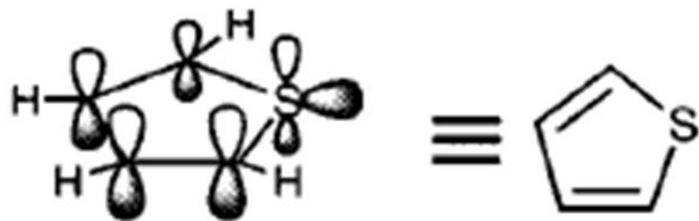




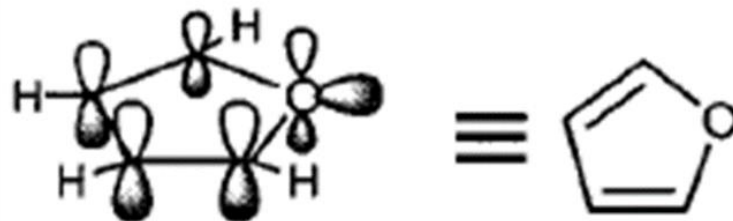
Tiofeno



Furano



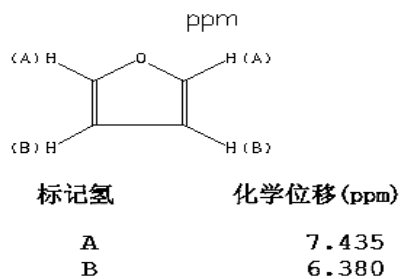
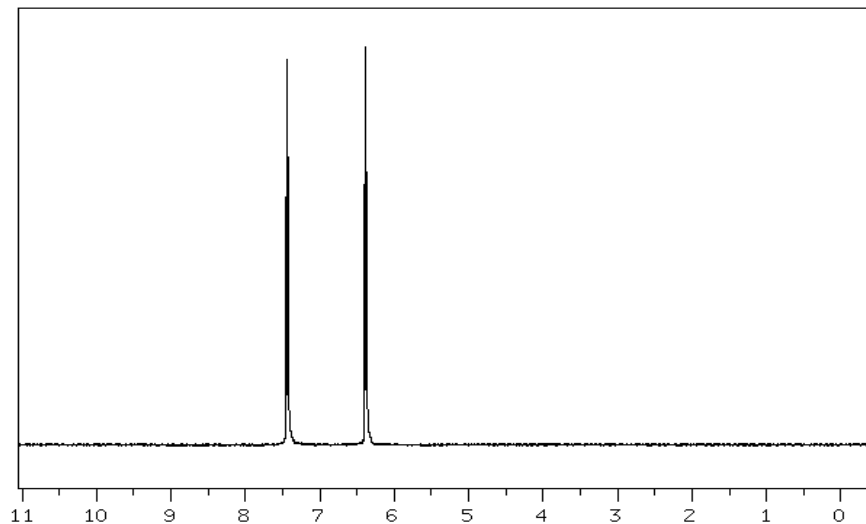
Tiofeno



Furano

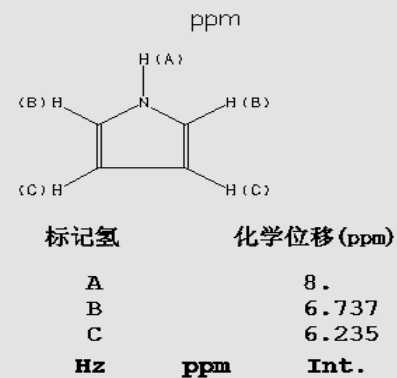
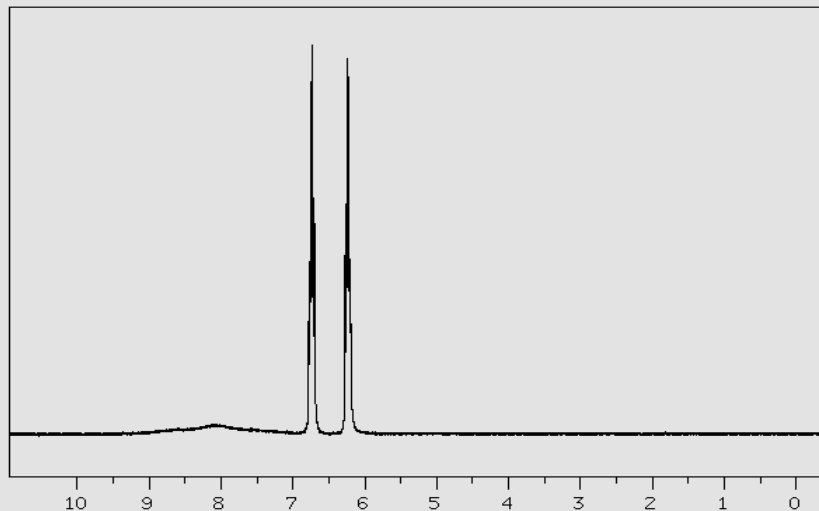
89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$



89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$



[https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_109-97-7\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_109-97-7_1HNMR.htm)

[https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_109-97-7\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_109-97-7_1HNMR.htm)

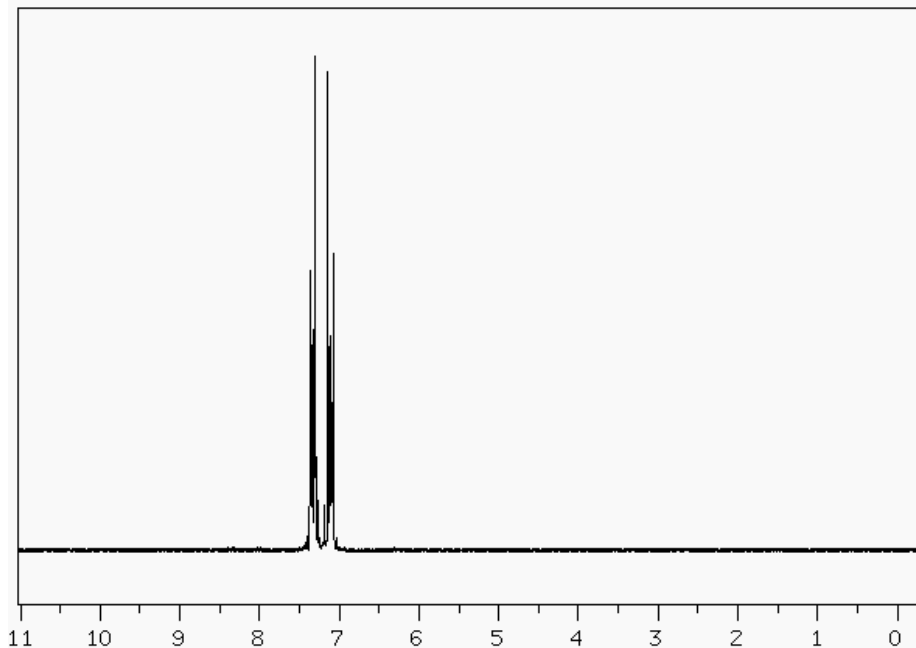


Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Dr. Fernando León Cedeño

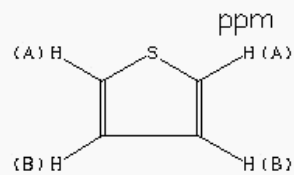


89.56 MHz

0.04 ml : 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$



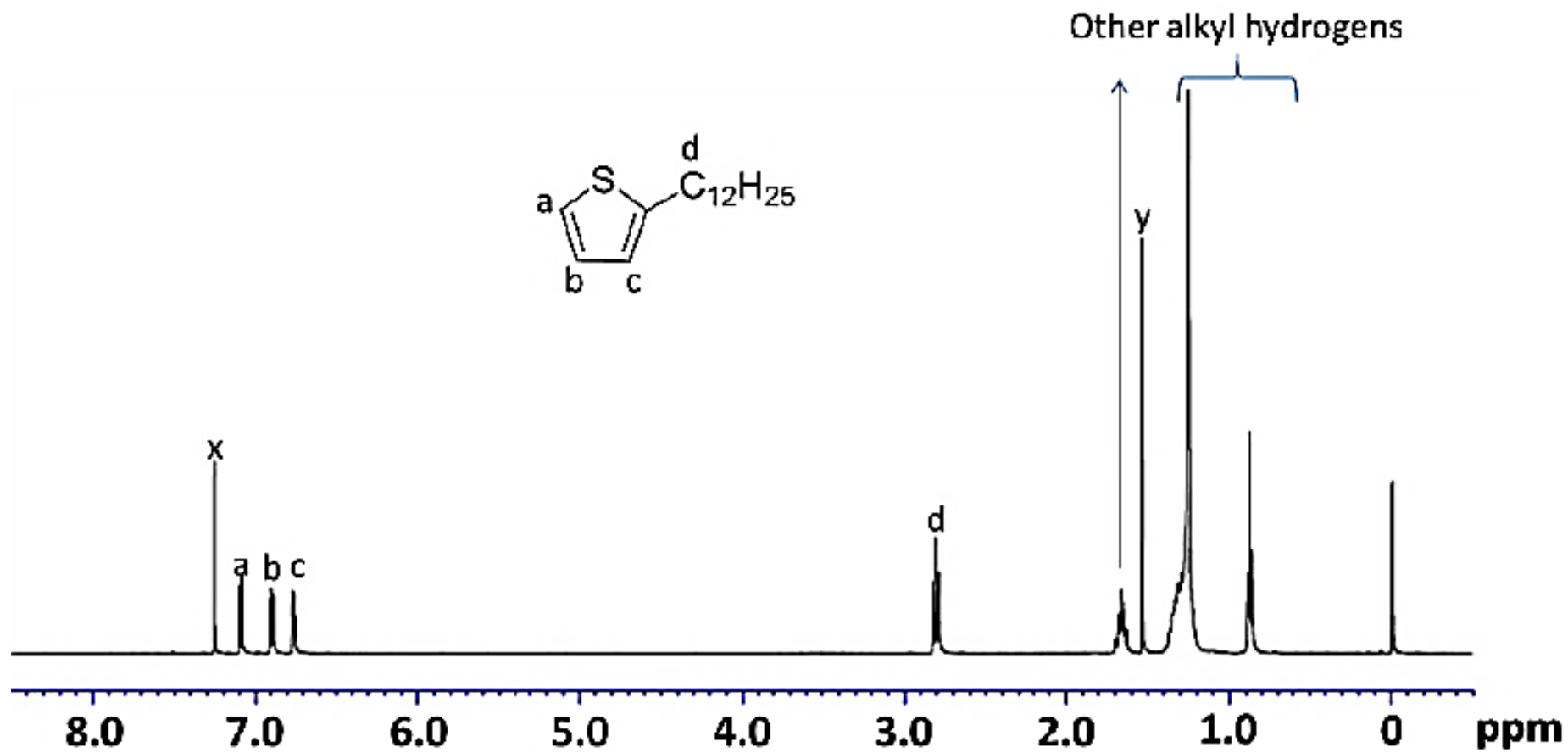
HSP-03-845



| 标记氢 | 化学位移 (ppm) |
|-----|------------|
| A   | 7.327      |
| B   | 7.116      |

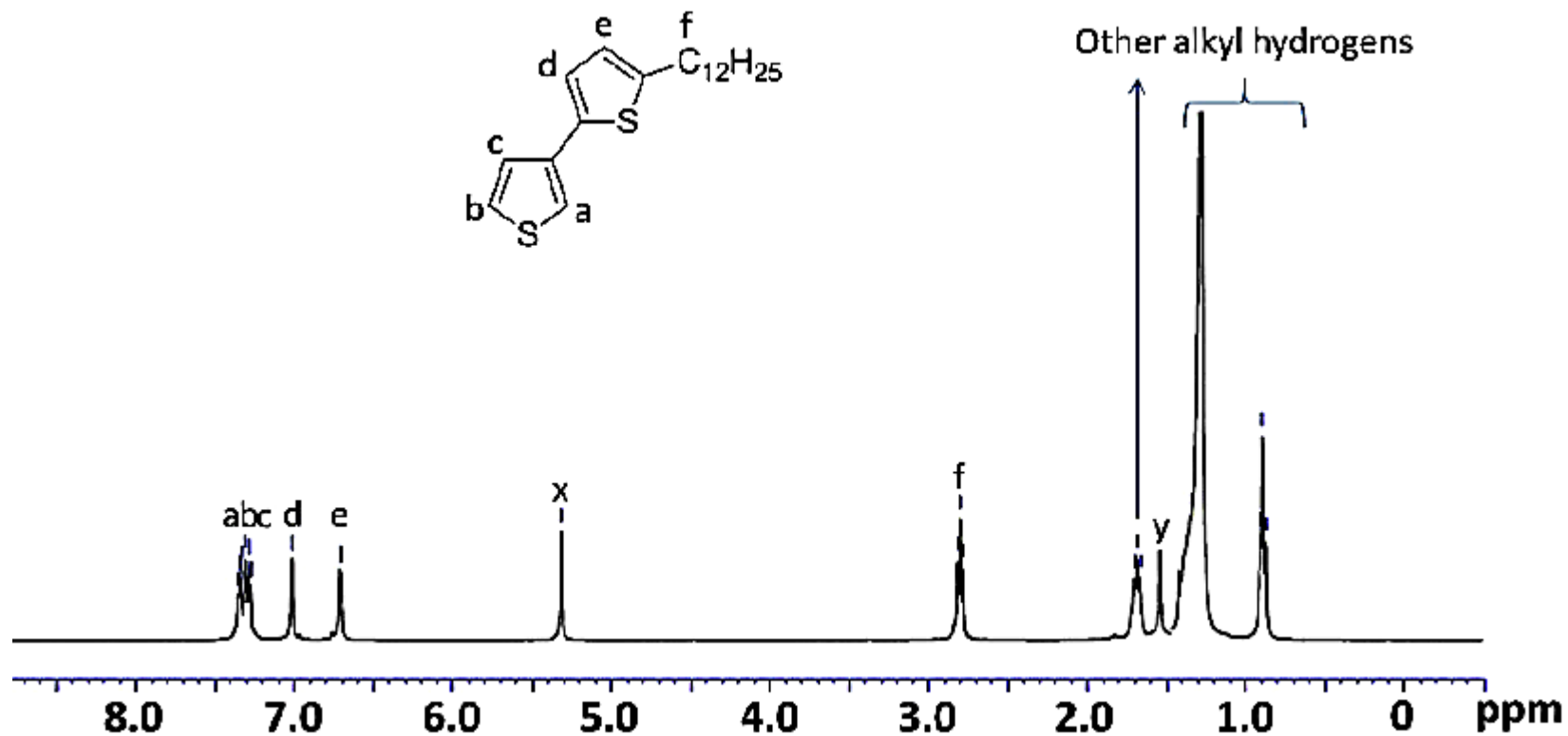
[https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_110-02-1\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_110-02-1_1HNMR.htm)





[https://www.researchgate.net/figure/fig-S1-1-H-NMR-Spectrum-of-2-dodecylthiophene-in-CDCl3-x-CDCl3-y-H-2-O\\_fig1\\_273957668](https://www.researchgate.net/figure/fig-S1-1-H-NMR-Spectrum-of-2-dodecylthiophene-in-CDCl3-x-CDCl3-y-H-2-O_fig1_273957668)



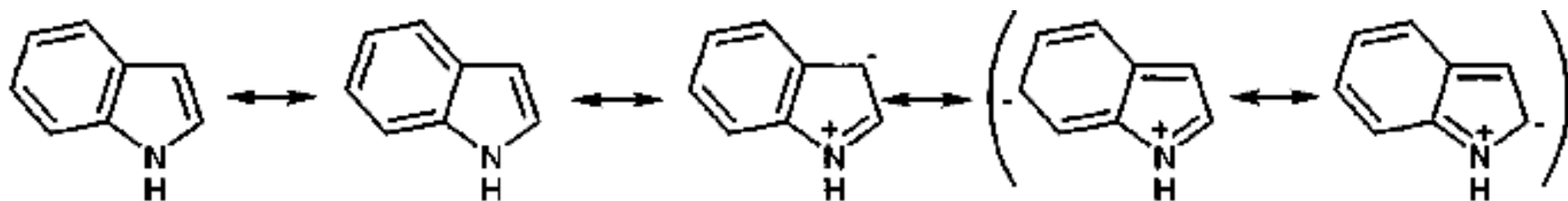
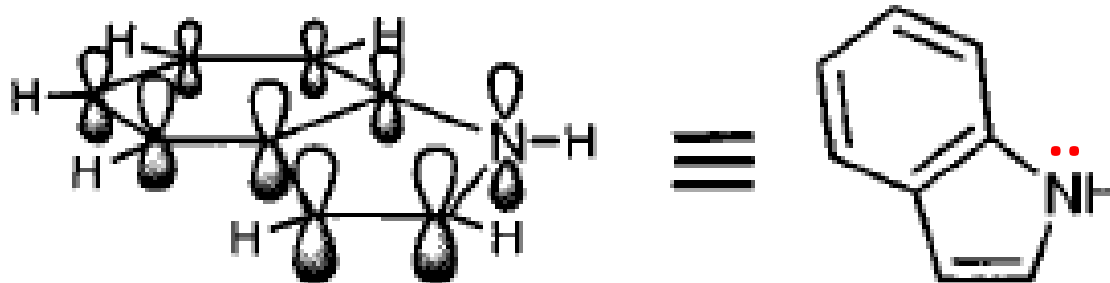


1 H-NMR Spectrum of 5'-dodecyl-3,2'-bithiophene in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

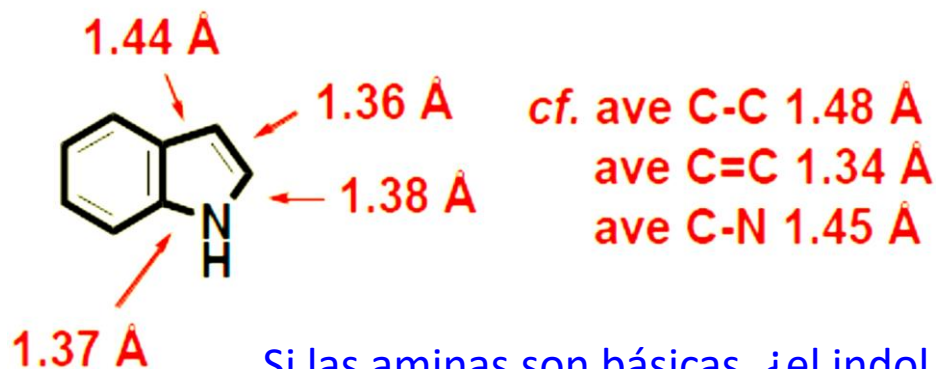
[https://www.researchgate.net/figure/fig-S3-1-H-NMR-Spectrum-of-5-dodecyl-3-2-bithiophene-in-CD-2-Cl-2-x-CD-2-Cl-2\\_fig3\\_273957668](https://www.researchgate.net/figure/fig-S3-1-H-NMR-Spectrum-of-5-dodecyl-3-2-bithiophene-in-CD-2-Cl-2-x-CD-2-Cl-2_fig3_273957668)



## Indol



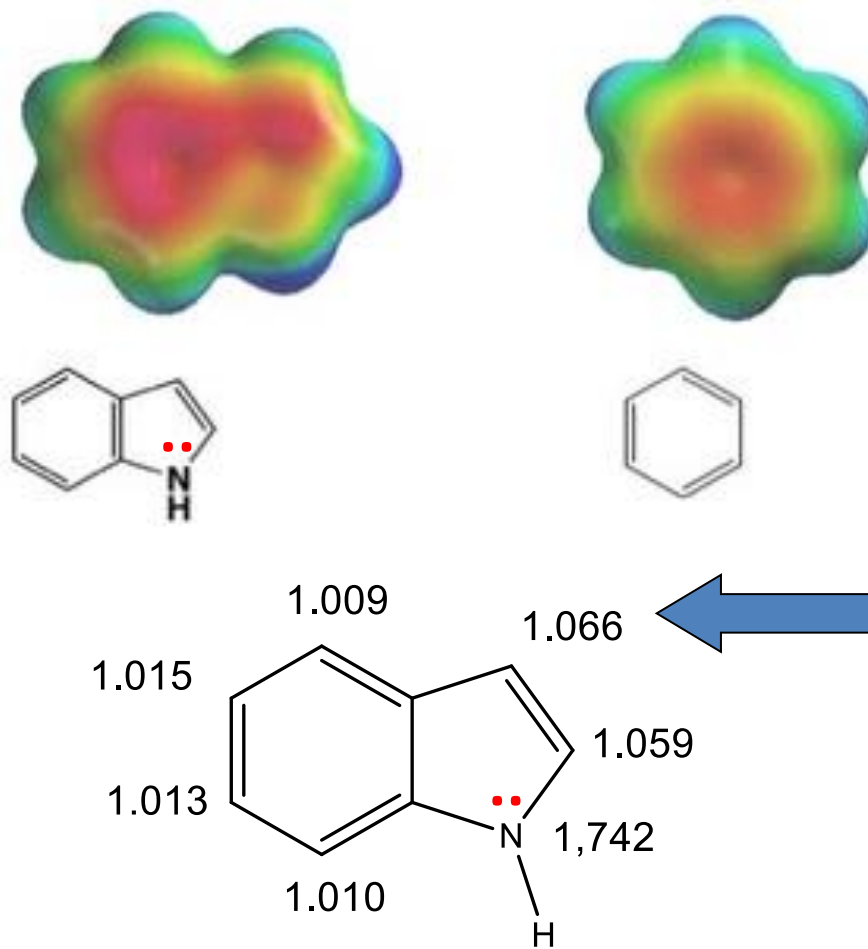
Longitudes de enlace



Si las aminas son básicas, ¿el indol es una base?



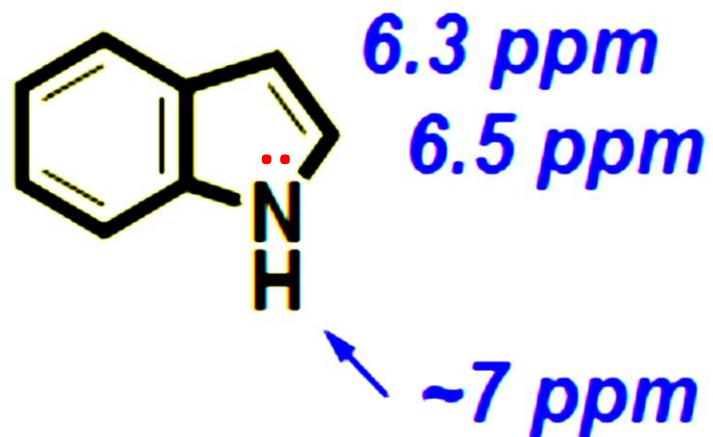
# Densidades electrónicas por LCAO-MO con parámetros auxiliares inductivos

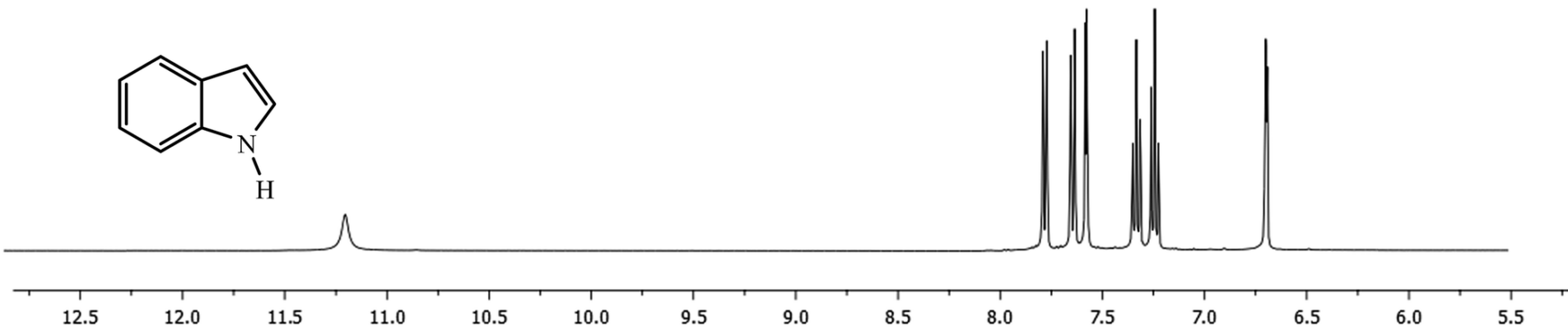
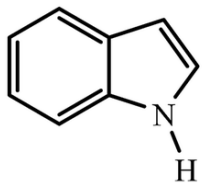


[https://en.wikipedia.org/wiki/Cation%E2%80%93pi\\_interaction](https://en.wikipedia.org/wiki/Cation%E2%80%93pi_interaction)

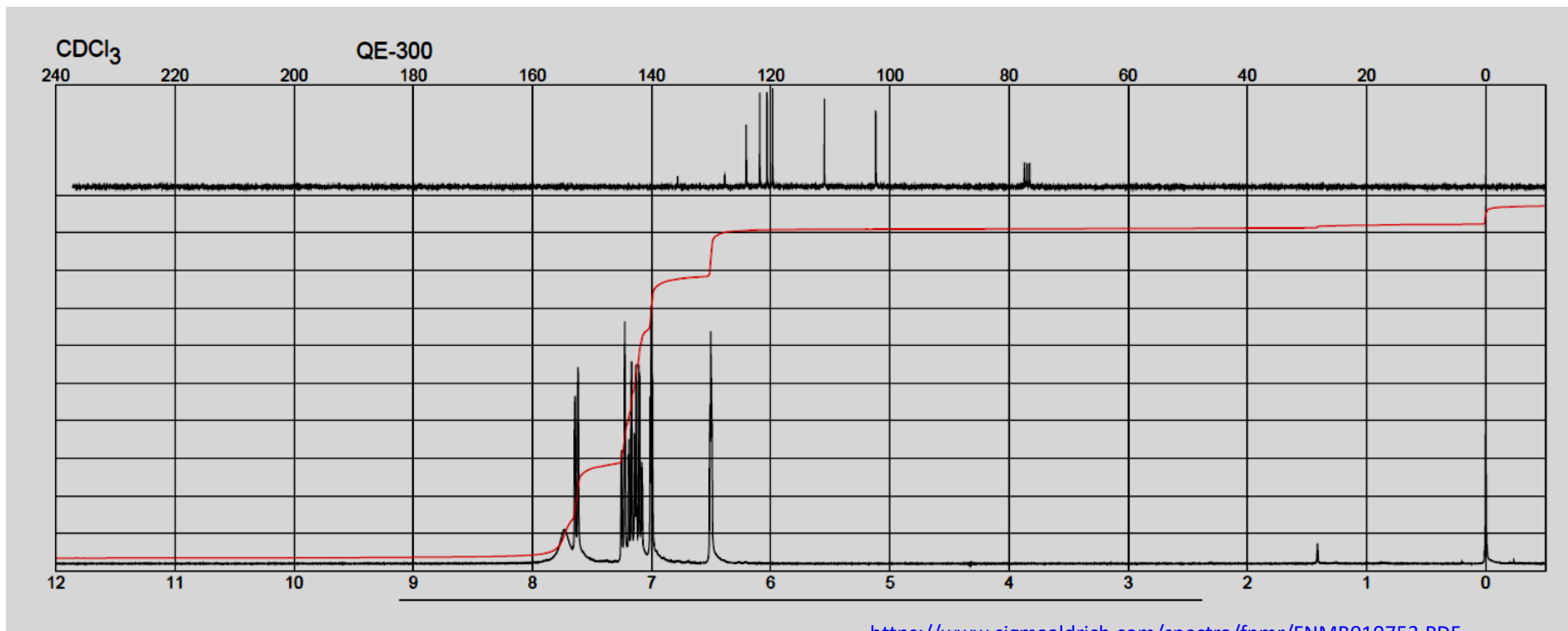


## Señales más importantes en $^1\text{H}$ -NMR



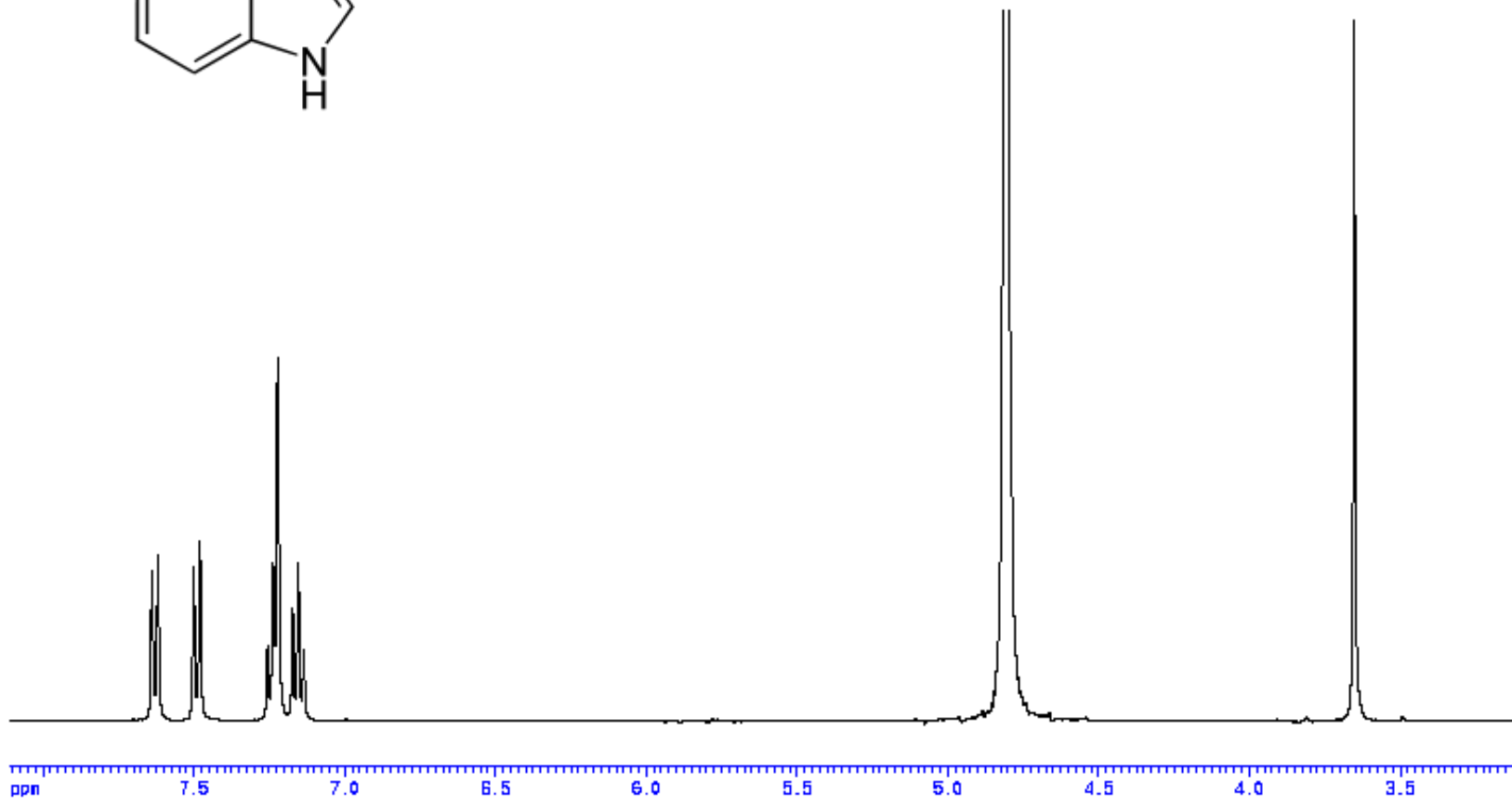
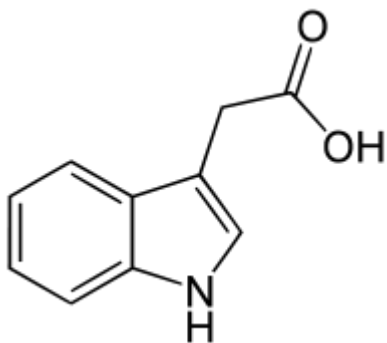


<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra01391k/unauth#!divAbstract>



<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010753.PDF>



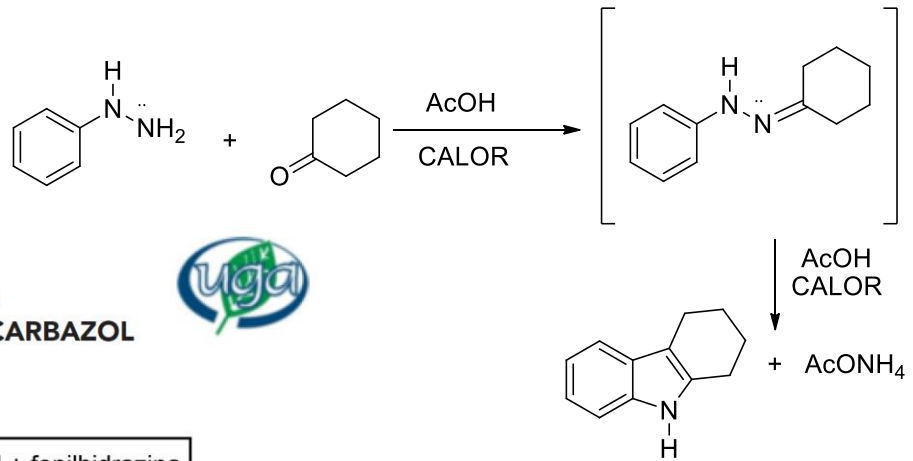


[http://www.bmrwisc.edu/metabolomics/mol\\_summary/show\\_data.php?id=bmse000177](http://www.bmrwisc.edu/metabolomics/mol_summary/show_data.php?id=bmse000177)

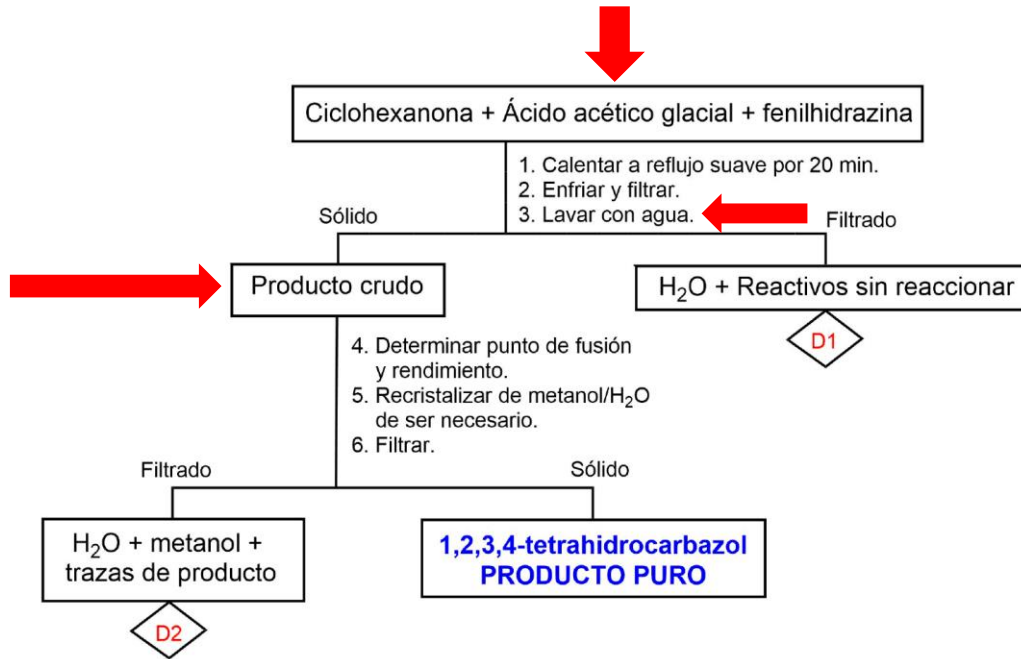


# Síntesis de Indoles de Fisher

## Obtención 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol



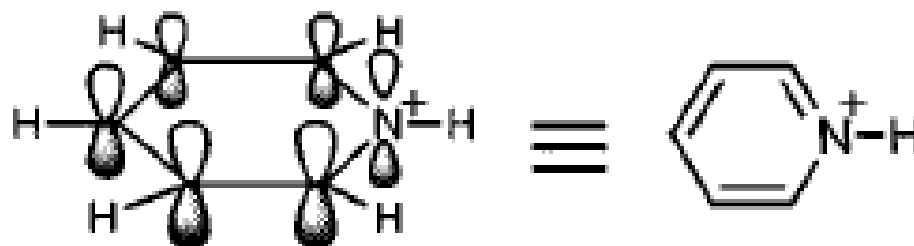
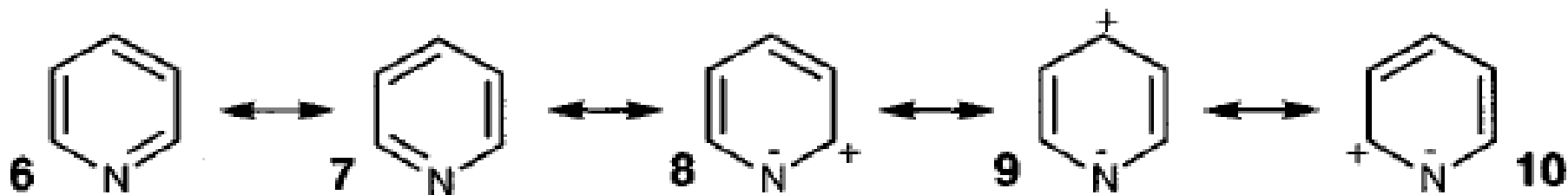
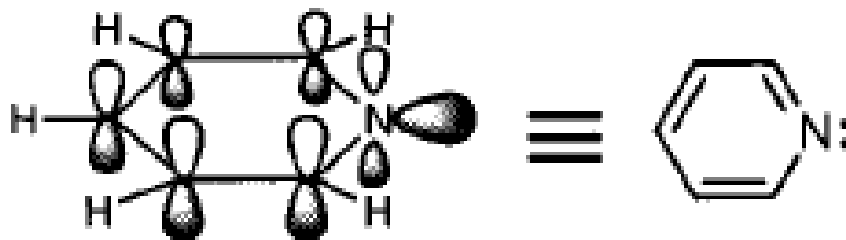
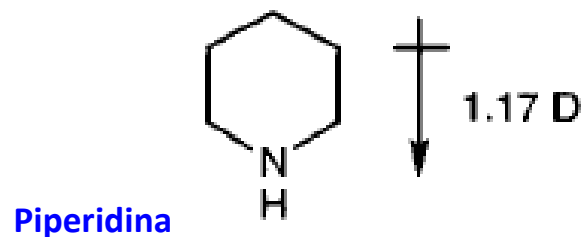
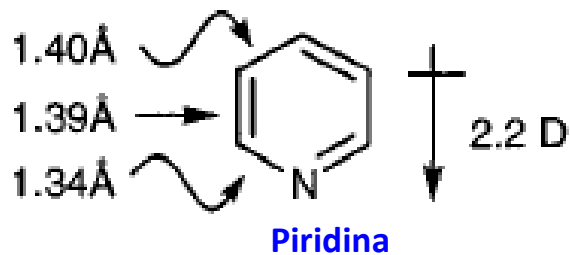
### DIAGRAMA DE FLUJO DE LA OBTENCIÓN DEL 1,2,3,4-TETRAHIDROCARBAZOL



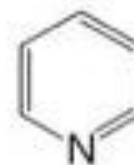
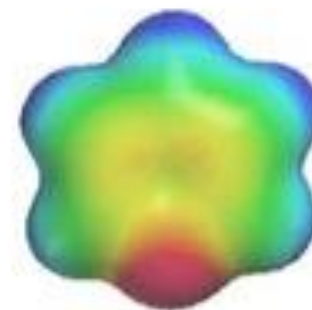
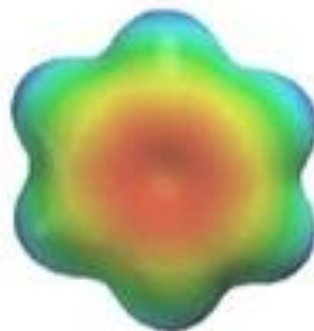
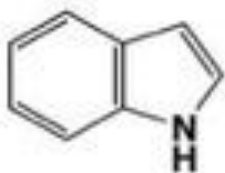
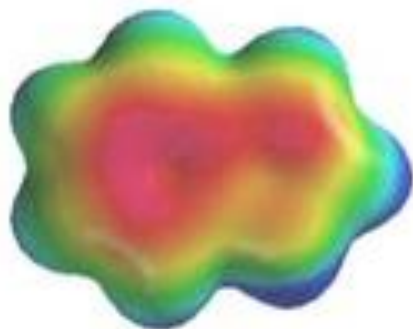
**D1:** Neutralizar, decolorar de ser necesario y eliminar en el drenaje con suficiente agua.

**D2:** Guardar el etanol para destilarlo al final del semestre, sólo si la cantidad de etanol es considerable.





**Catión 1-H-piridinio**

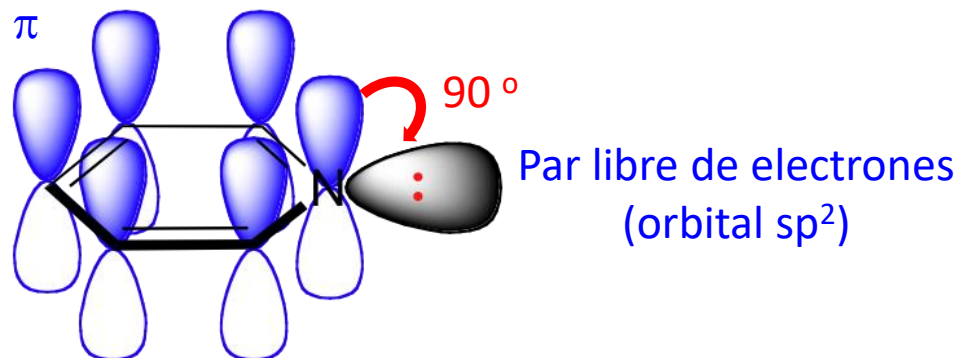


[https://en.wikipedia.org/wiki/Cation%28%93pi\\_interaction](https://en.wikipedia.org/wiki/Cation%28%93pi_interaction)

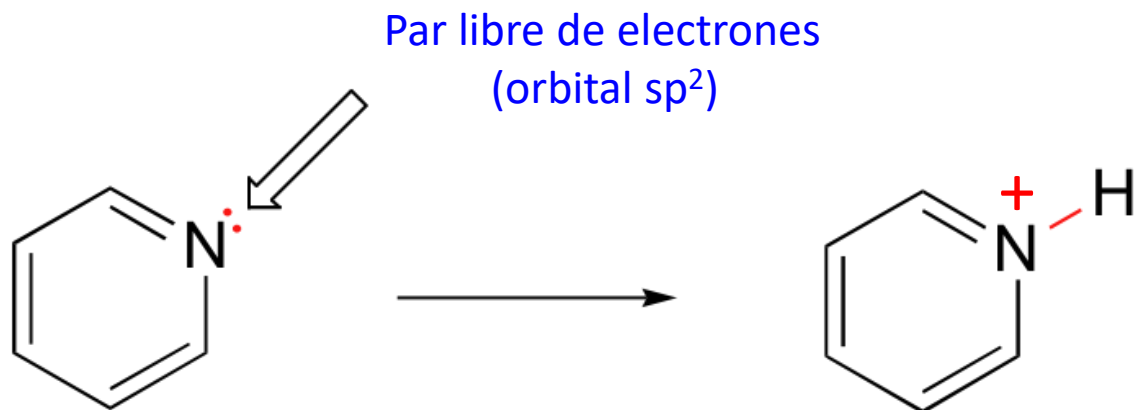
[http://www.usc.es/congresos/ecsoc/15/hall\\_e\\_CC/e001/index.pdf](http://www.usc.es/congresos/ecsoc/15/hall_e_CC/e001/index.pdf)

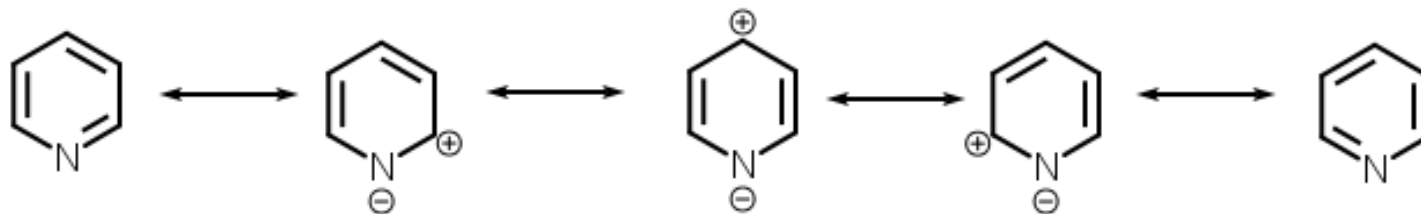
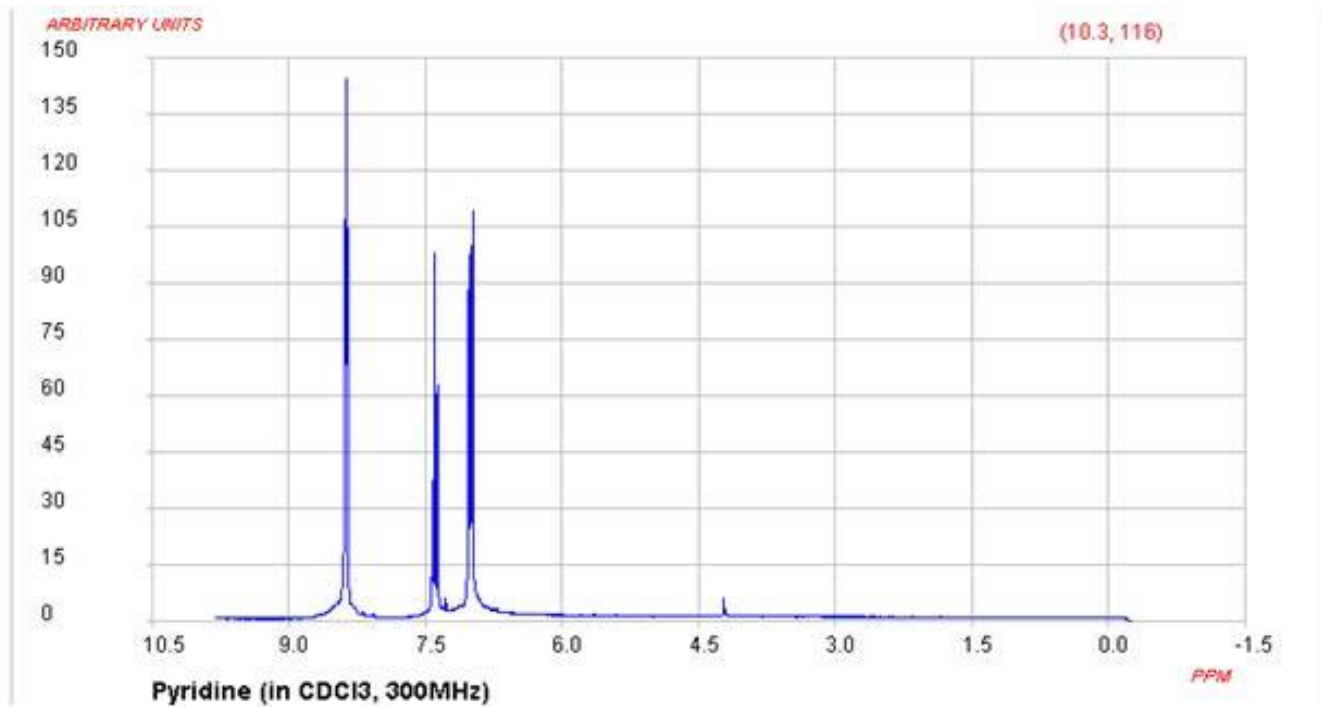


Nube  $\pi$   
6 electrones  $\pi$



Si las aminas son básicas, ¿la piridina es una base?

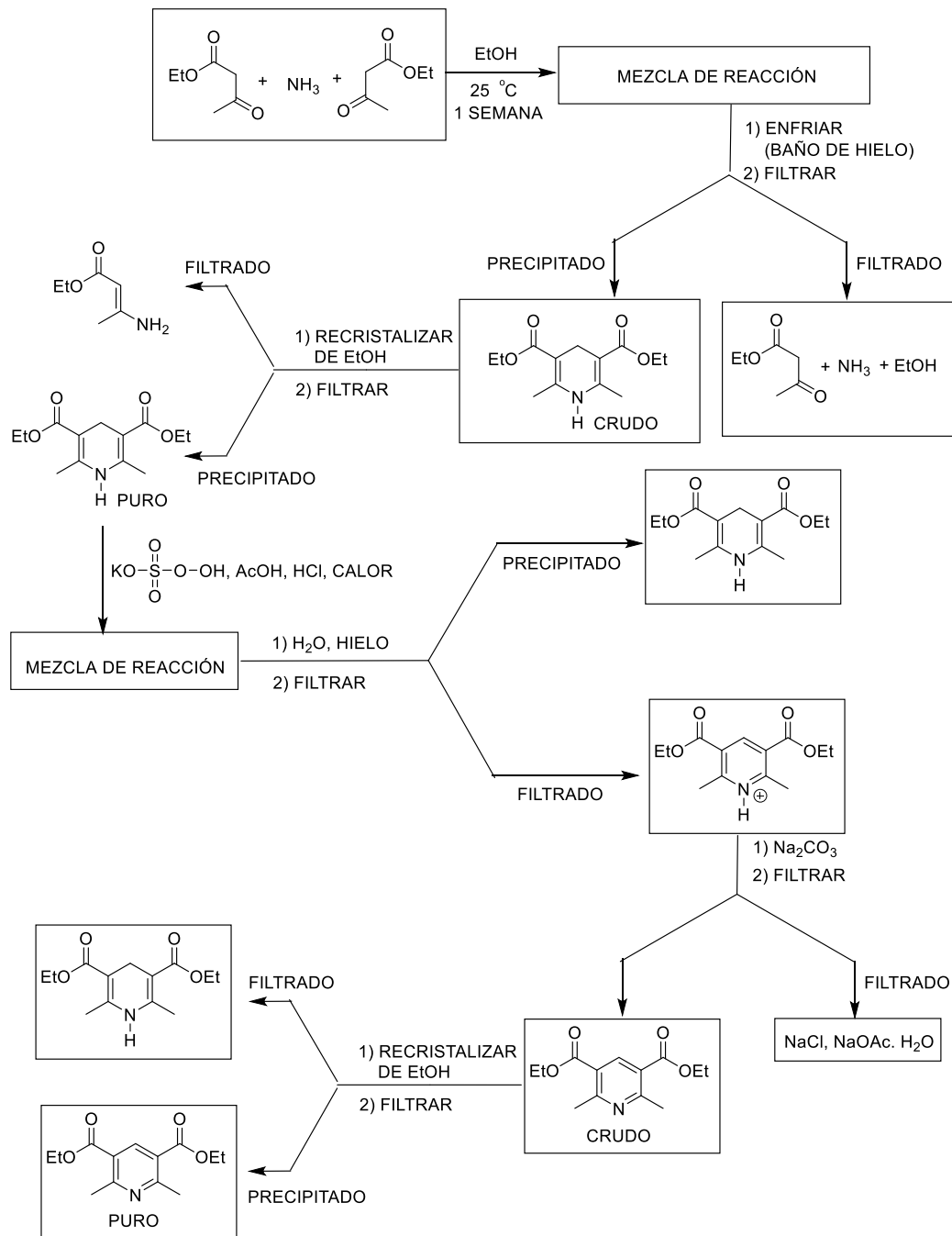




<https://chemistry.stackexchange.com/questions/17070/proton-nmr-signals-and-rings>

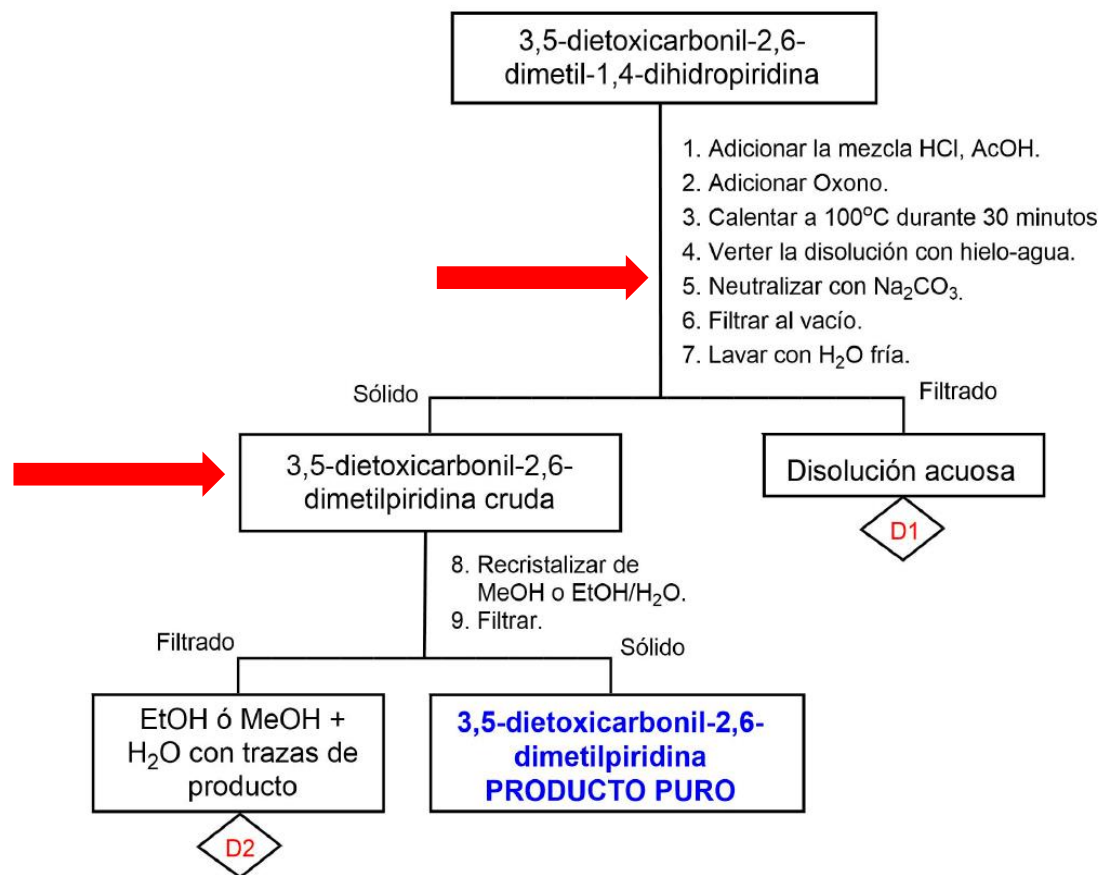


# Síntesis de Hantzsch de 1,4-dihidropiridina y reacción de oxidación con sales de perácidos. Obtención de piridinas





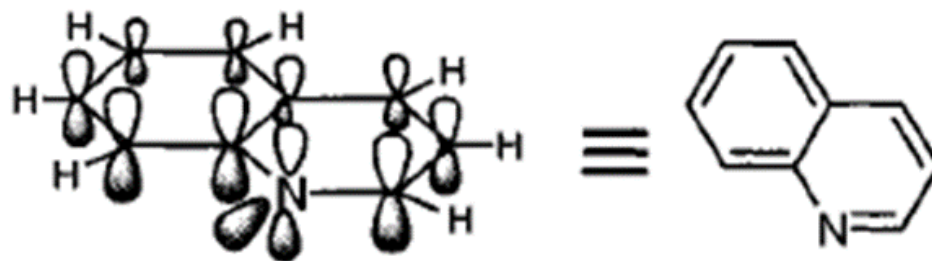
## DIAGRAMA DE FLUJO DE LA OBTENCIÓN DE 3,5-DIETOXICARBONIL- 2,6-DIMETILPIRIDINA



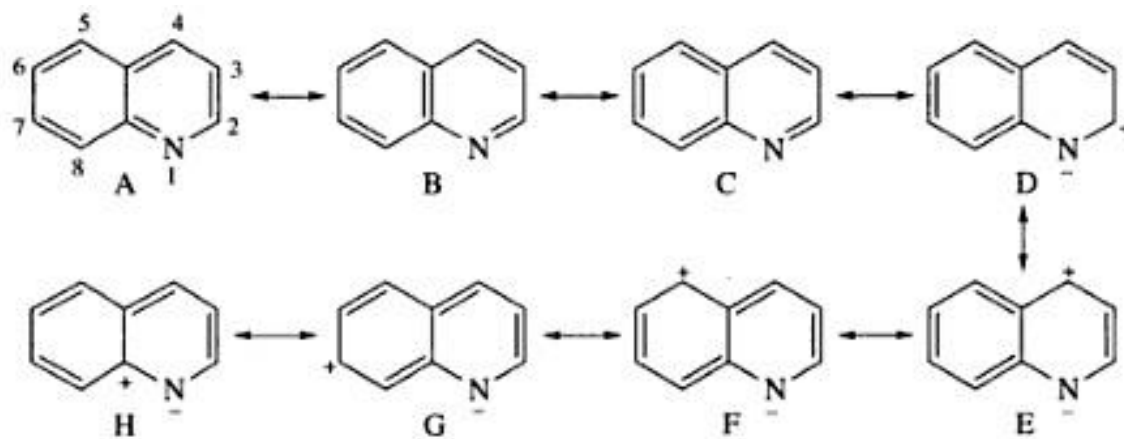
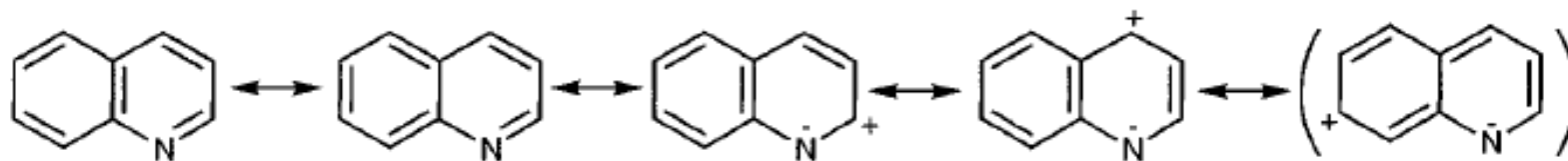
D1: Filtrar la disolución, el sólido se empaqueta para incineración y el líquido se desecha neutro.

D2: Guardar para recuperar el alcohol por destilación al final del semestre.

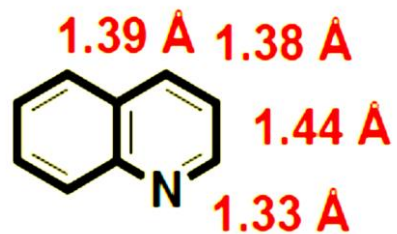




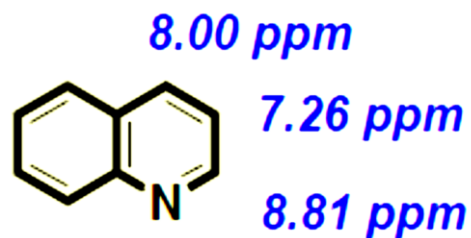
Quinolina

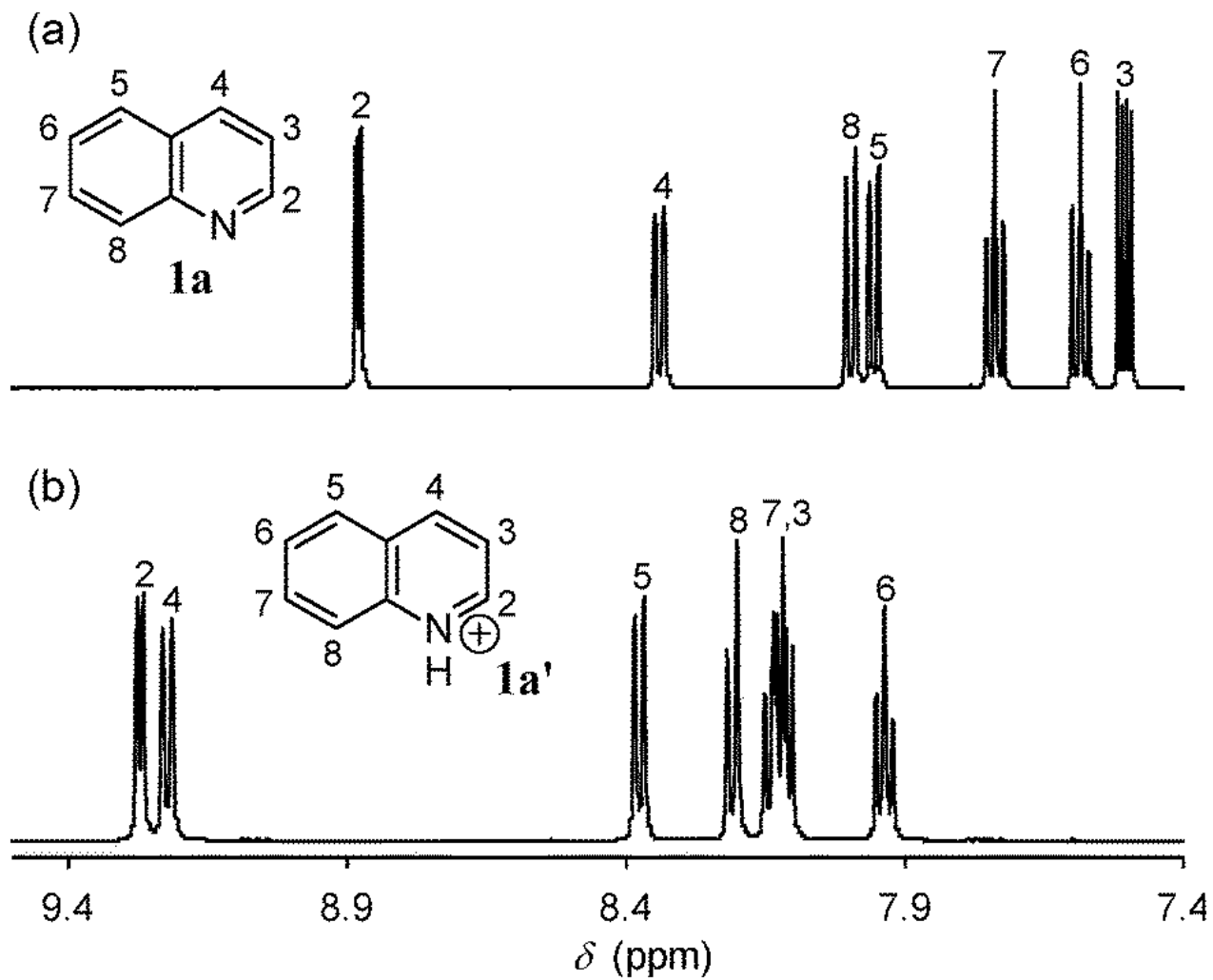


## Longitudes de enlace



## Señales más importantes en $^1\text{H-NMR}$

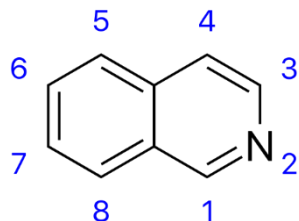




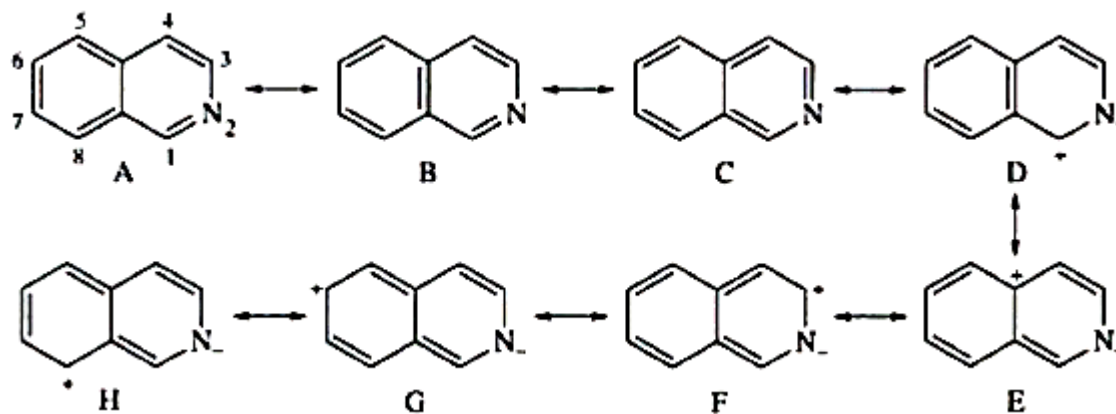
<https://chemistry.stackexchange.com/questions/17070/proton-nmr-signals-and-rings>



# Isoquinolina



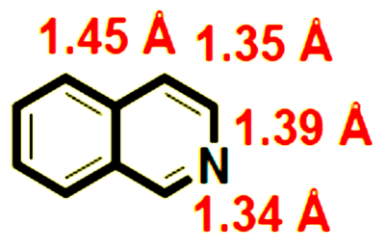
[https://en.wikipedia.org/wiki/Isoquinoline#/media/File:Isoquinoline\\_numbered.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Isoquinoline#/media/File:Isoquinoline_numbered.svg)



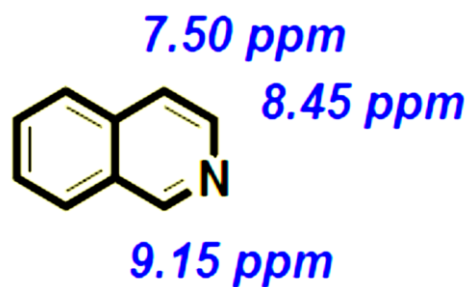
<http://www.tutorsglobe.com/homework-help/chemistry/benzopyridines-710035.aspx>

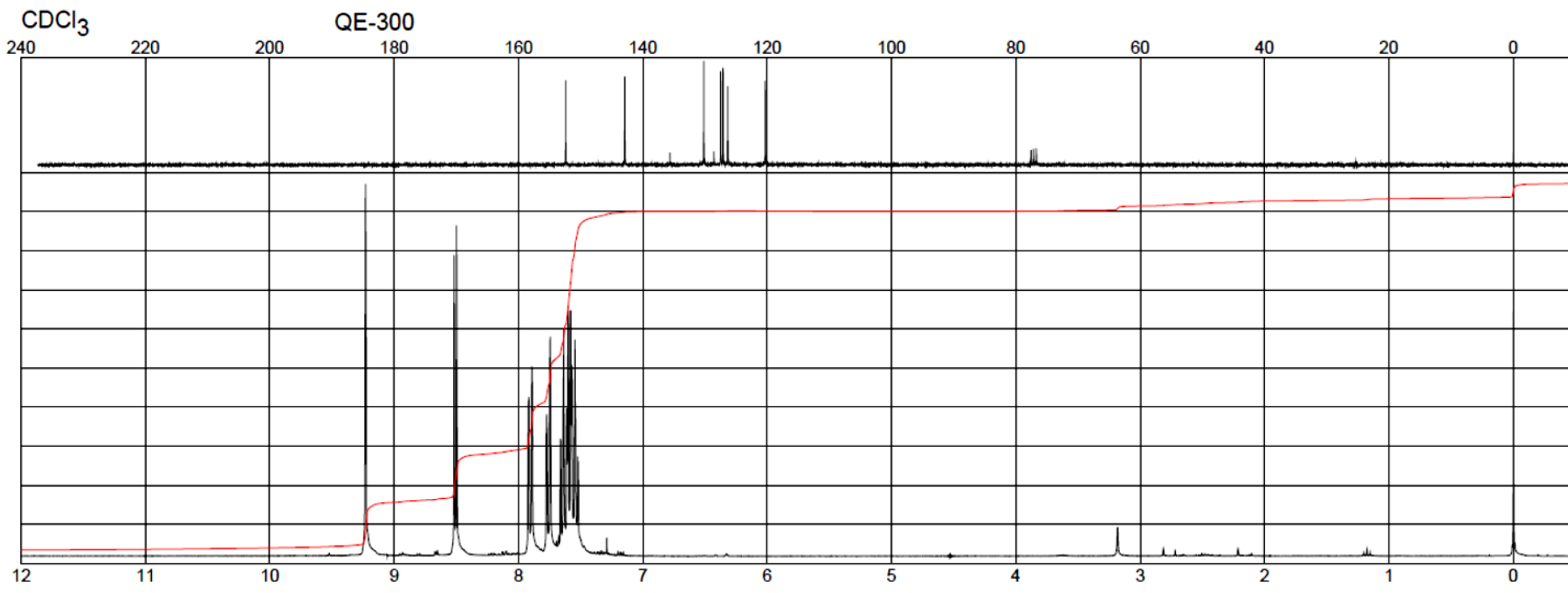
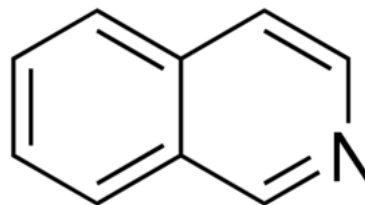


## Longitudes de enlace



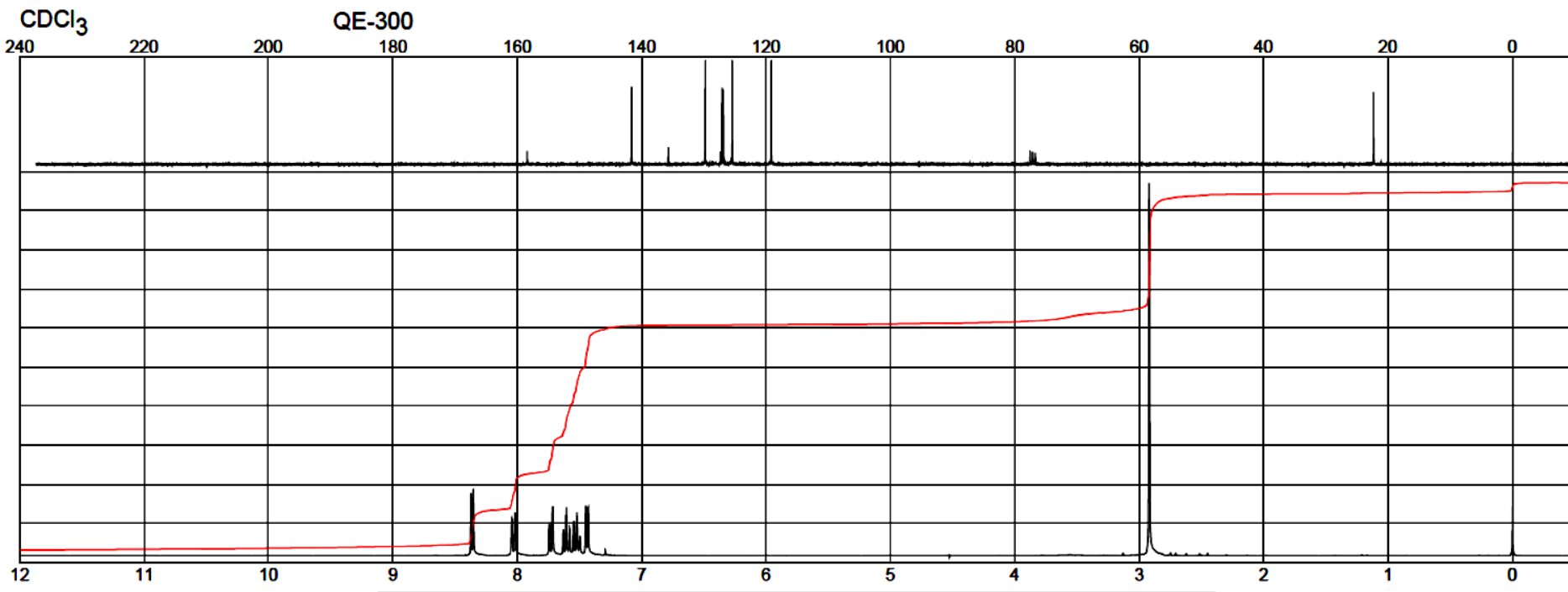
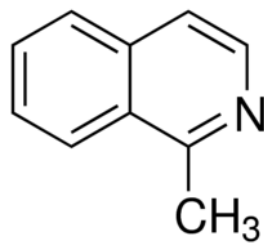
## Señales más importantes en $^1\text{H-NMR}$





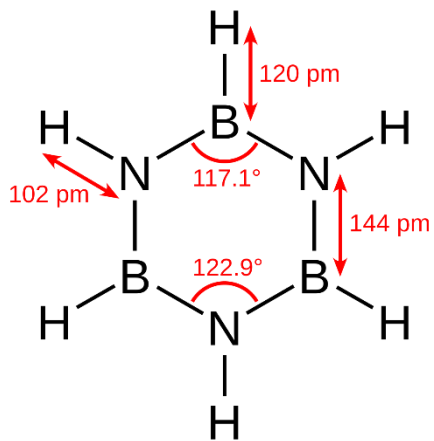
<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010750.PDF>



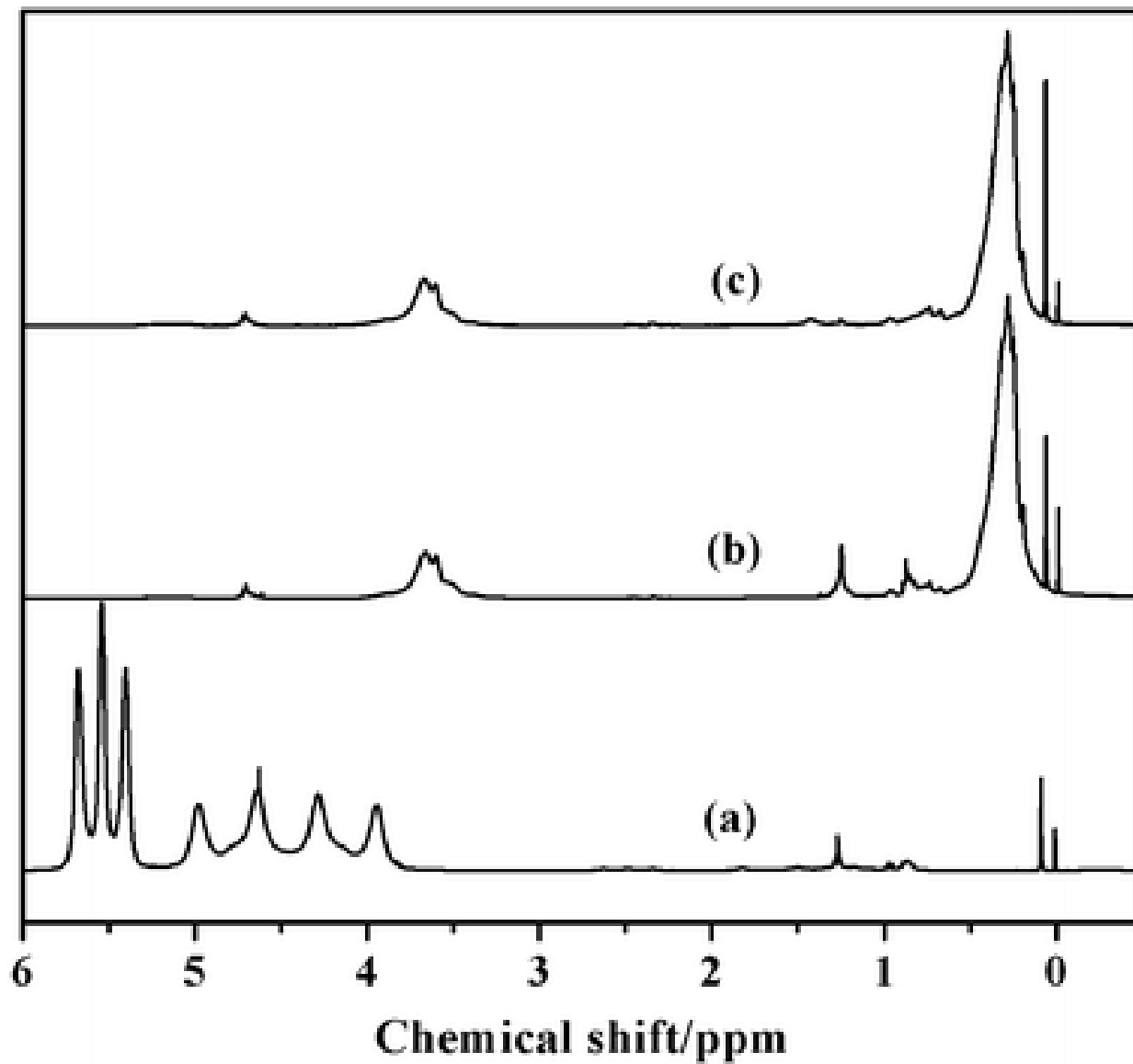


<https://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR004877.PDF>





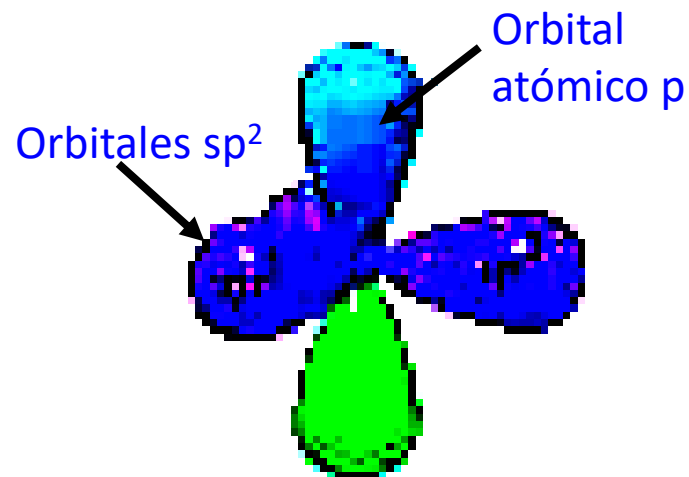
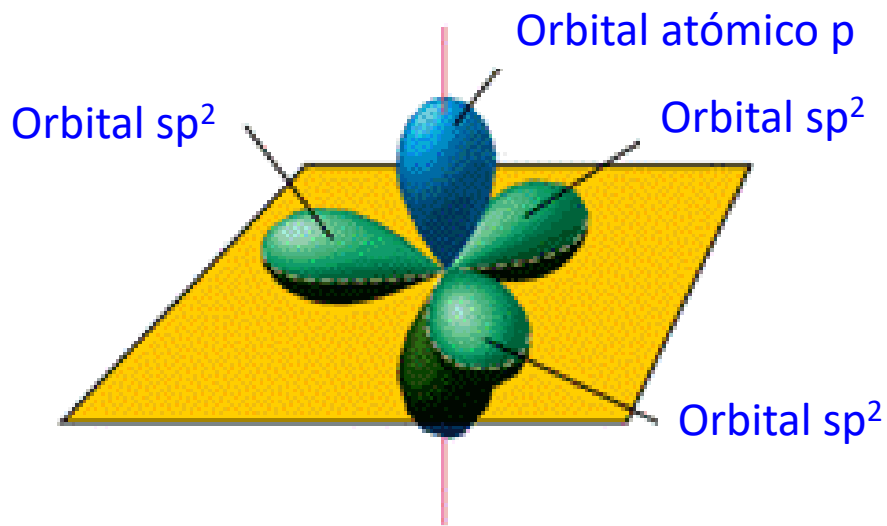
BORAZINA



Criterios para determinar si un compuesto va a ser aromático:

1) Ciclo

2) Átomos del ciclo con hibridación  $sp^2$ , y por lo tanto con un orbital p:

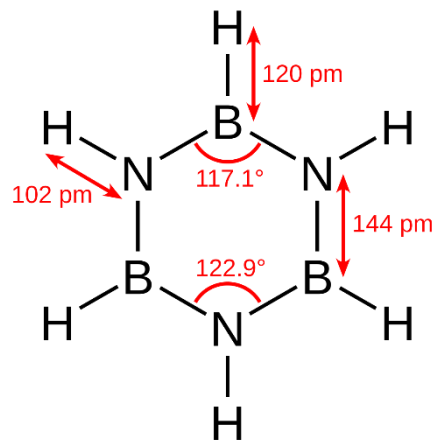


3) Número de electrones en el sistema  $\pi$  que cumplan con la regla de Hückel:

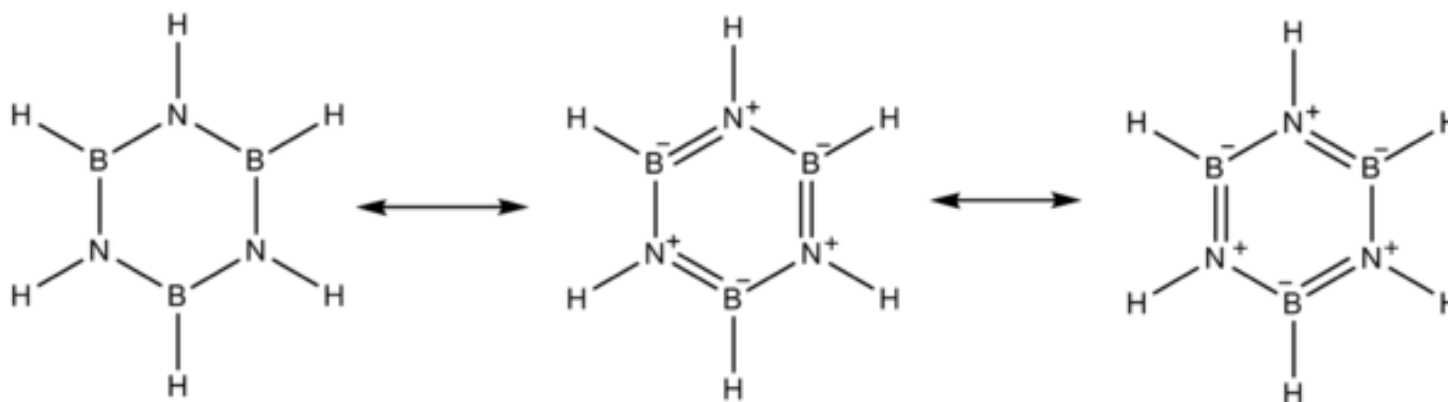
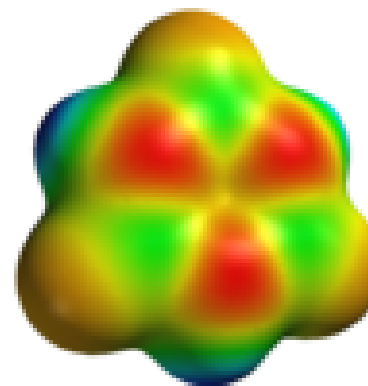
$$(4n + 2), n = \text{número entero}$$

4) Molécula plana

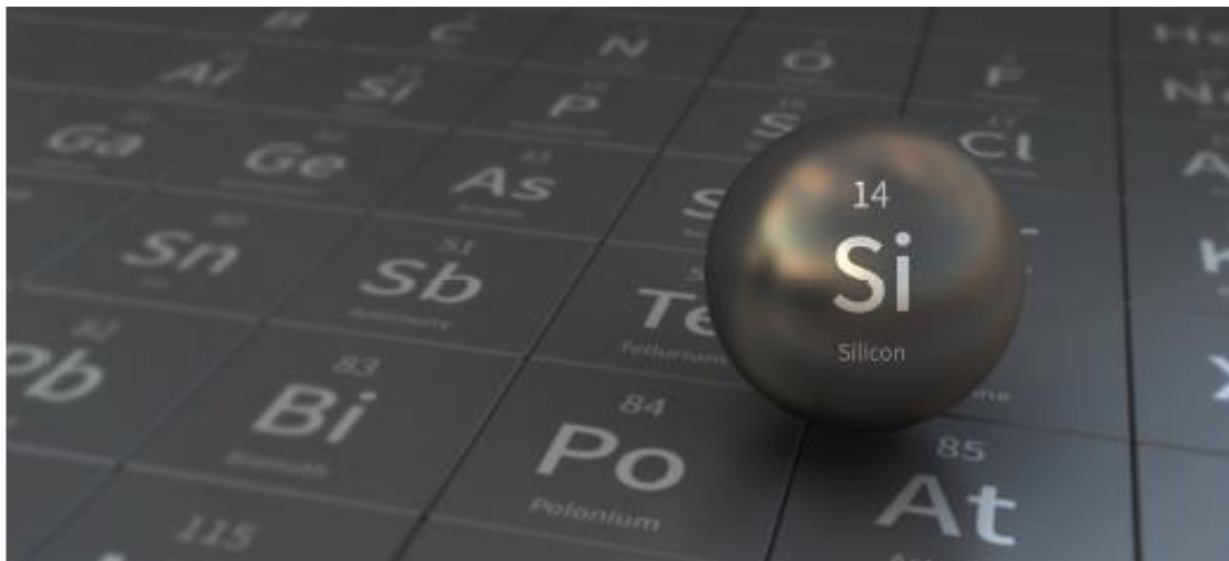




Borazina



benceno inorgánico



Aunque el silicio también es un elemento del grupo 14 como el carbono, sus propiedades difieren significativamente.

A diferencia del triple enlace carbono-carbono, el triple enlace silicio-silicio en un compuesto con la fórmula



(R: sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, reacciona con etileno para formar

un producto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando

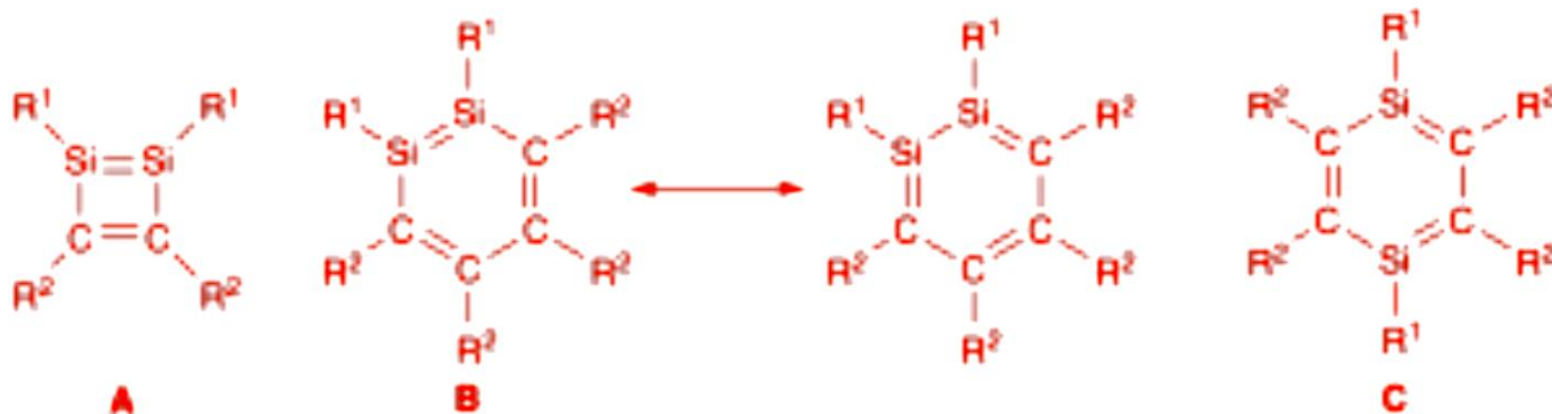


se trata con un alquino ( $R_2 - C \equiv C - R_2$ ), el compuesto A del anillo de cuatro miembros es Formado como un intermedio inicial. La reacción adicional de otra molécula de  $R_2 - C \equiv C - R_2$ , con A produce isómeros B y C, los cuales tienen estructuras conjugadas cíclicas similares al benceno, los llamados "disilabencenos" que contienen un anillo de seis miembros y se pueden formular como  $(R_1 - Si)_2 (R_2 - C)_4$ .



El análisis de  $^{13}C$  NMR de las correspondientes estructuras de anillo de seis miembros  $Si_2C_4$  muestra dos señales para B y una señal para C.

A.1 Dibuje las fórmulas estructurales de A, B y C usando  $R_1$ ,  $R_2$ , Si y C.



A.2 Calcule la energía de estabilización aromática para benceno y C (en el caso de  $R_1 = R_2 = H$ ) como valores positivos, considerando el cambio de entalpía en alguna hidrogenación reacciones de sistemas insaturados que se muestran a continuación (Fig. 1).

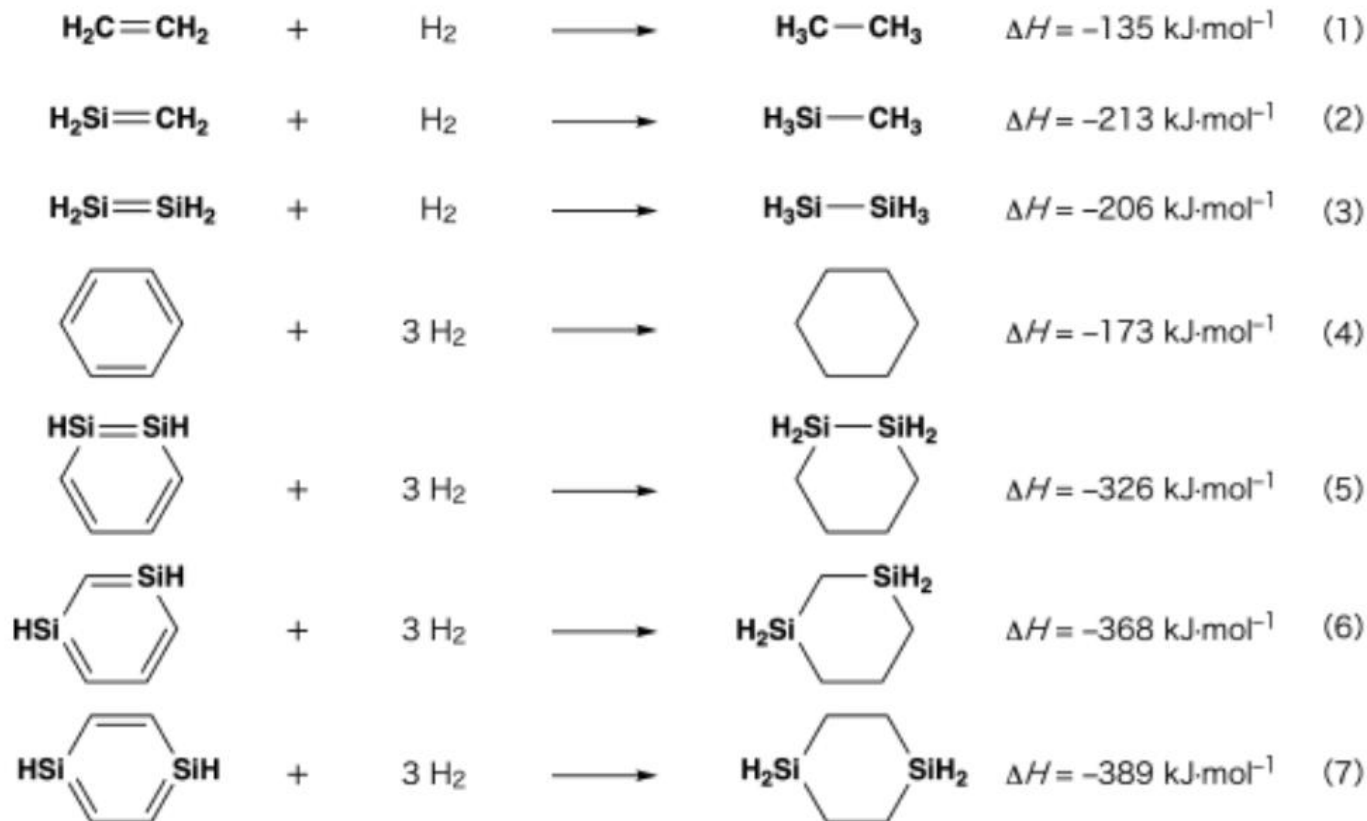


Figura 1



La energía de estabilización aromática (ESA) se puede calcular como la diferencia de la suma el calor de hidrogenación de cada una de las dobles ligaduras y el calor de hidrogenación del compuesto aromático

ASE para el benceno:  $135 \times 3 - 173 = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$

ASE para el 1,4-disilabenceno (C=C + 2 Si=C):  $(135 + 213 \times 2) - 389 = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$

Cuando se calienta una solución de xileno de C, se somete a isomerización para dar una mezcla de equilibrio de los compuestos D y E.

La relación molar es D: E = 1: 40.0 a 50.0 °C y D: E = 1: 20.0 a 120.0 °C.

**A.3 Calcular  $\Delta H$  para la transformación de D en E.**

$$T = 50 \text{ } ^\circ\text{C} = 323.15 \text{ K} \left( \frac{1}{RT} = 0.3722 \right) : K_{DE} = 40$$

$$T = 120 \text{ } ^\circ\text{C} = 393.15 \text{ K} \left( \frac{1}{RT} = 0.3095 \right) : K_{DE} = 20$$

De acuerdo con  $K_{DE} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$

$$\Delta H = -\frac{\ln(K_{DE50}) - \ln(K_{DE120})}{\frac{1}{RT_{50}} - \frac{1}{RT_{120}}} = -\frac{\ln 40 - \ln 20}{0.3722 - 0.3095} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

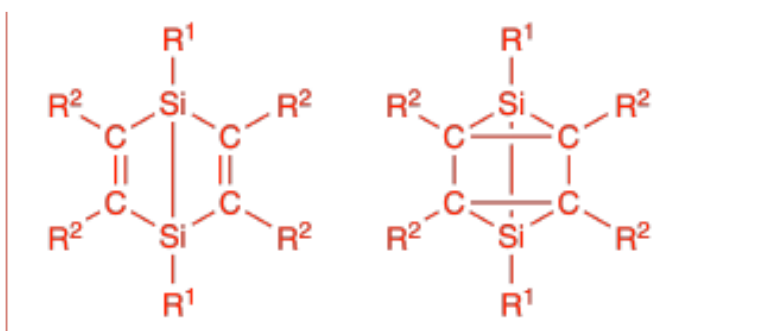


La isomerización de C a D y a E procede a través de transformaciones de enlaces  $\pi$  en enlaces  $\sigma$  sin romper cualquier enlace  $\sigma$ . Un análisis de  $^{13}\text{C}$  NMR reveló una señal para el esqueleto  $\text{Si}_2\text{C}_4$  de D y dos señales para el de E. El esqueleto de D no contiene anillos de tres miembros, mientras que E tiene dos anillos de tres miembros anillos que comparten un borde.

A.4 Dibuje las fórmulas estructurales de D y E usando  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , Si y C.

1

De acuerdo a las señales de RMN- $^{13}\text{C}$ :



Estructuras potenciales para D

2

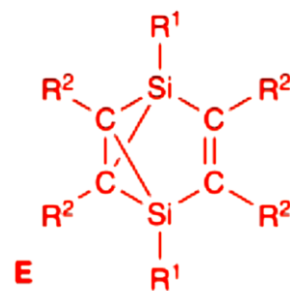
De acuerdo a las señales de RMN- $^{13}\text{C}$ :



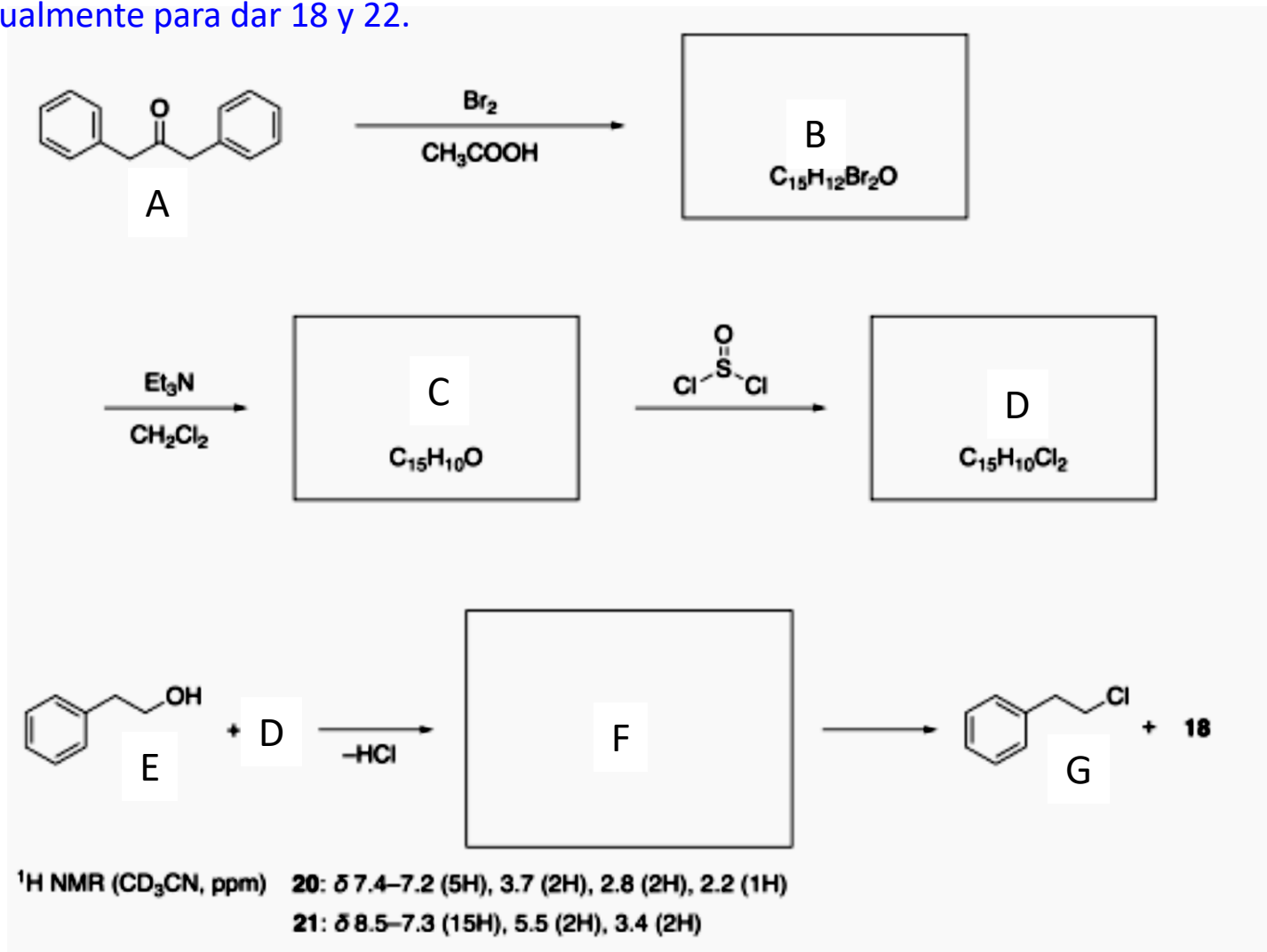
Estructuras potenciales para E



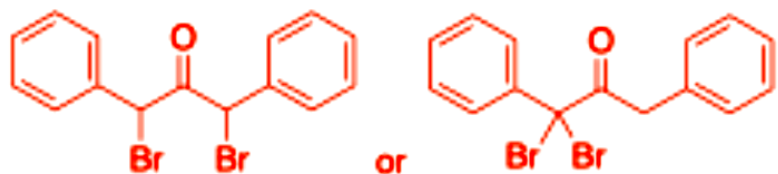
Además, considerando que D no tiene un anillo de tres miembros en su esqueleto, mientras que E tiene dos anillos de tres miembros y que son anillos que comparten un borde, se puede determinar que las estructuras de D y E son las que se muestran a continuación



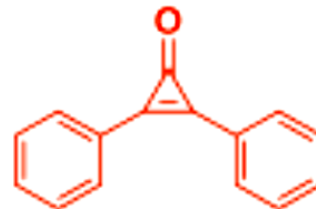
El compuesto D se sintetiza como se muestra a continuación. En relación con la aromaticidad no benzenoide, D se puede usar como activador de alcoholes, y E se convirtió en 22 mediante el par iónico intermedio 21. Aunque la formación de 21 se observó por RMN, 21 se descompone gradualmente para dar 18 y 22.



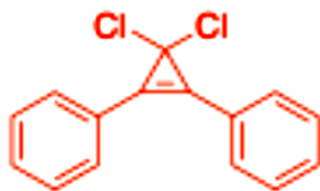
B



C



D



F

