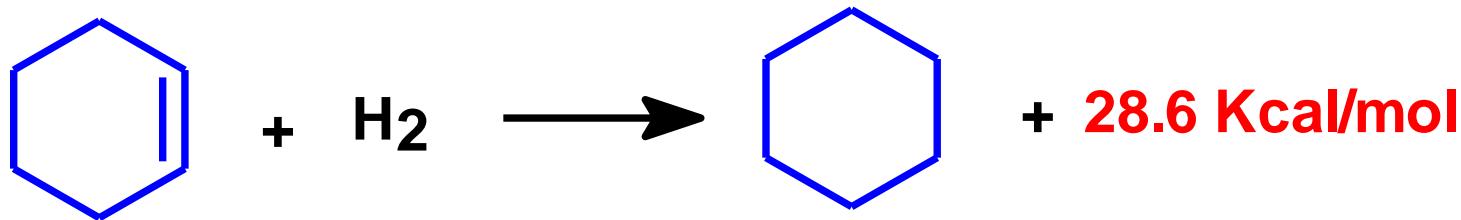


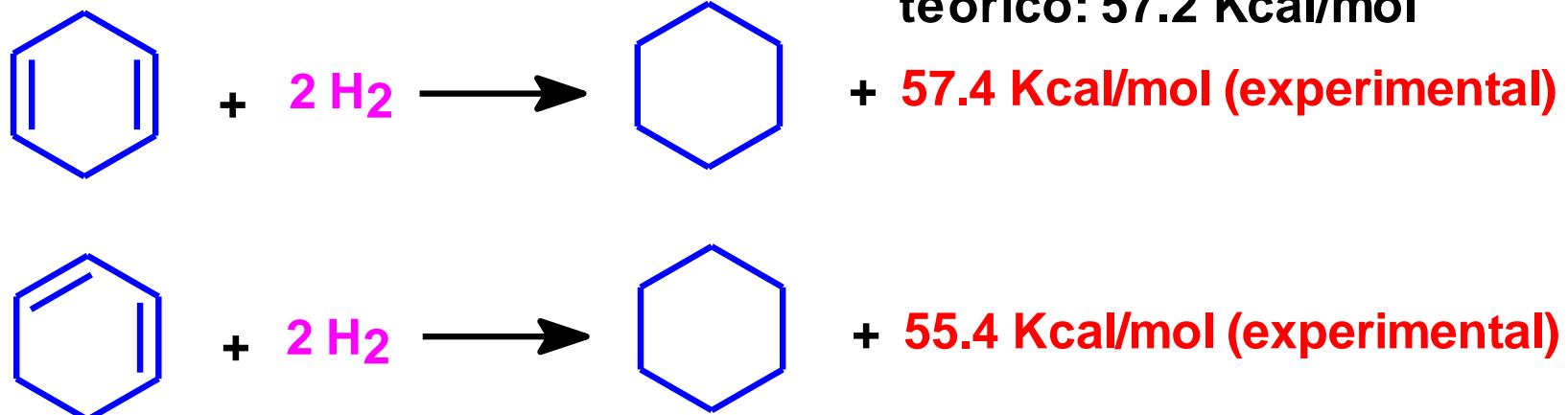
BENCENO Y AROMATICIDAD

CALORES DE HIDROGENACIÓN COMO INDICADORES DE LA ESTABILIDAD

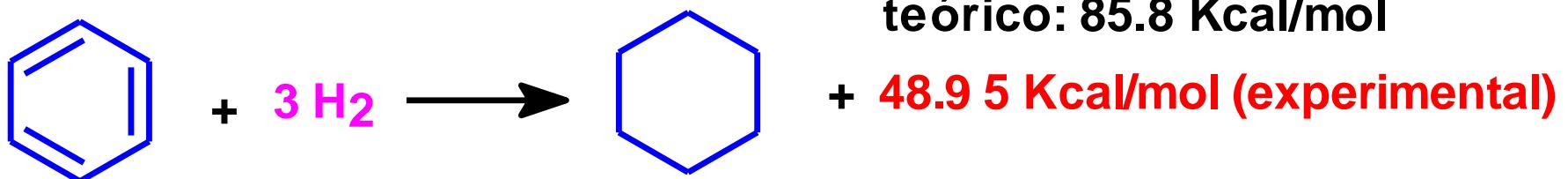
- La **adición de H₂** a un C=C es normal que libere (**calor de hidrogenación**) alrededor de 28.6 Kcal/mol (120 kJ/mol)

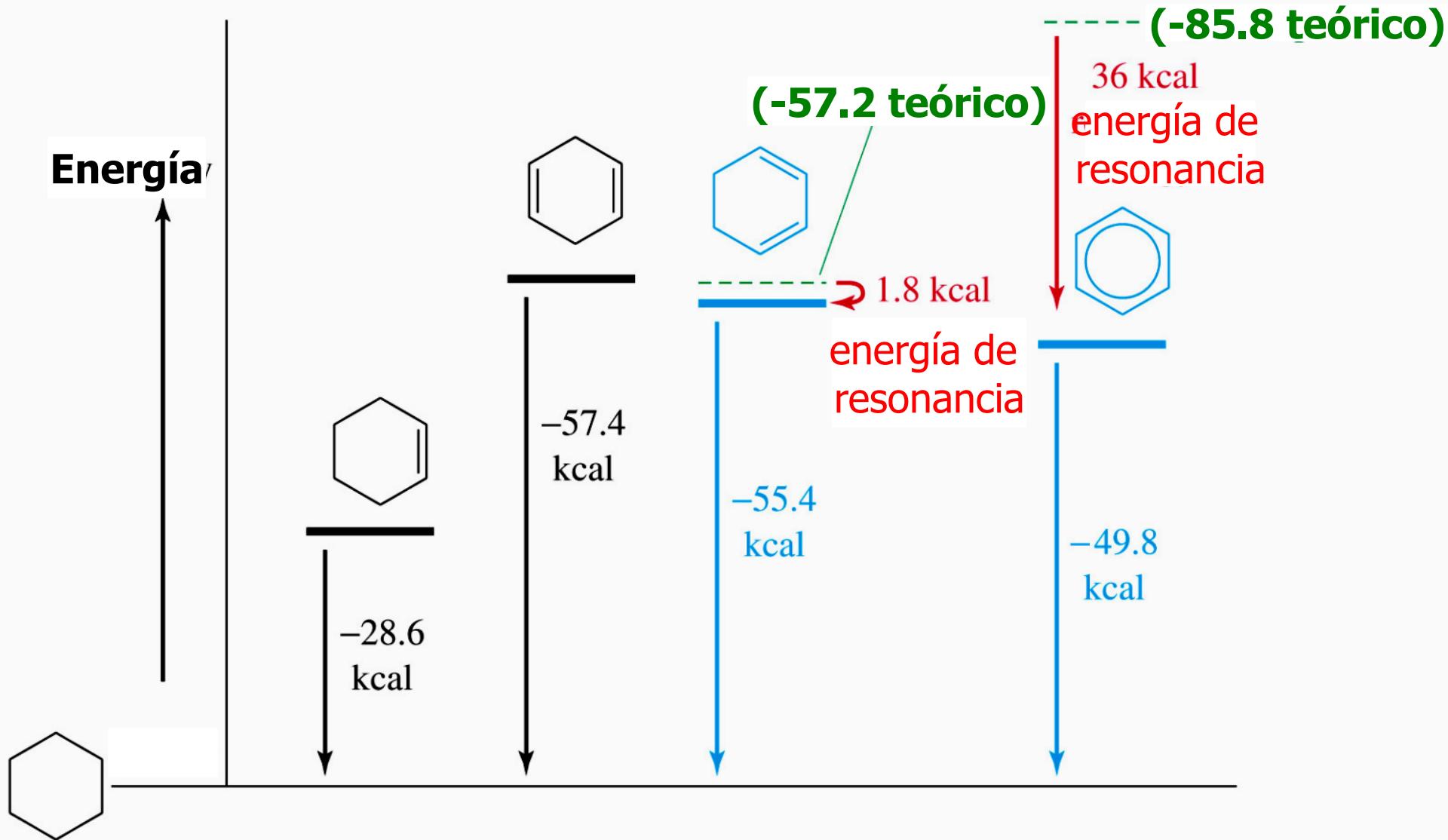


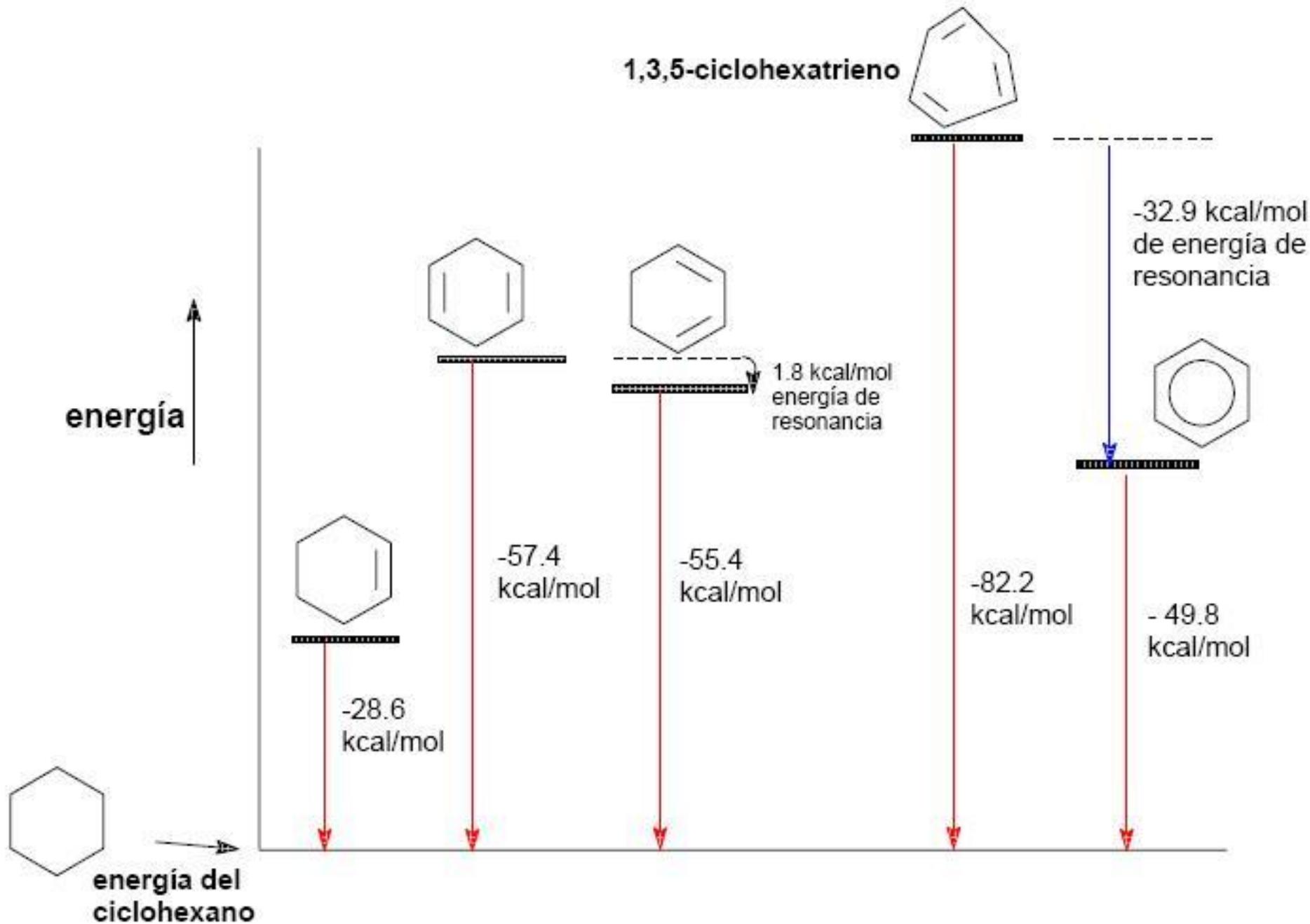
- Dos **dobles enlaces aislados** como en el 1,4-ciclohexanodieno adicionará 2 H₂ para dar ciclohexano, liberando 57.4 Kcal/mol (experimental) [teórico 2(28.6 Kcal/mol) = 57.2 Kcal/mol]
- Dos **dobles enlaces conjugados** como en el 1,3-ciclohexanodieno, adicionaran 2 H₂ para dar ciclohexano, liberando 55.4 Kcal/mol. Esto representa 1.8 Kcal/mol menos que el valor teórico de 57.2 Kcal/mol. A esta diferencia se le llama **energía de resonancia**



- El Benceno tiene 3 insaturaciones pero al reaccionar con 3 moléculas de H_2 , para 3 dobles enlaces deberían de liberarse teóricamente $3(28.6 \text{ Kcal/mol}) = 85.8 \text{ Kcal/mol}$, pero solo se liberan 49.8 Kcal/mol
- En consecuencia el Benceno tienen alrededor de 36 Kcal/mol más de “**estabilidad**”, **energía de resonancia** que un conjunto de tres dobles enlaces aislados



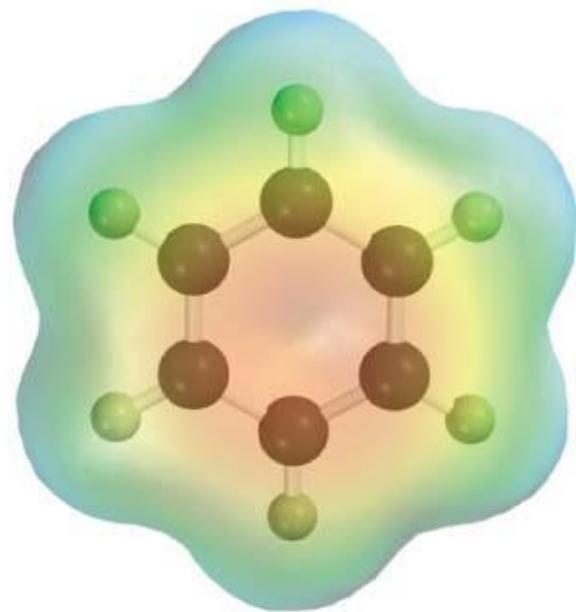
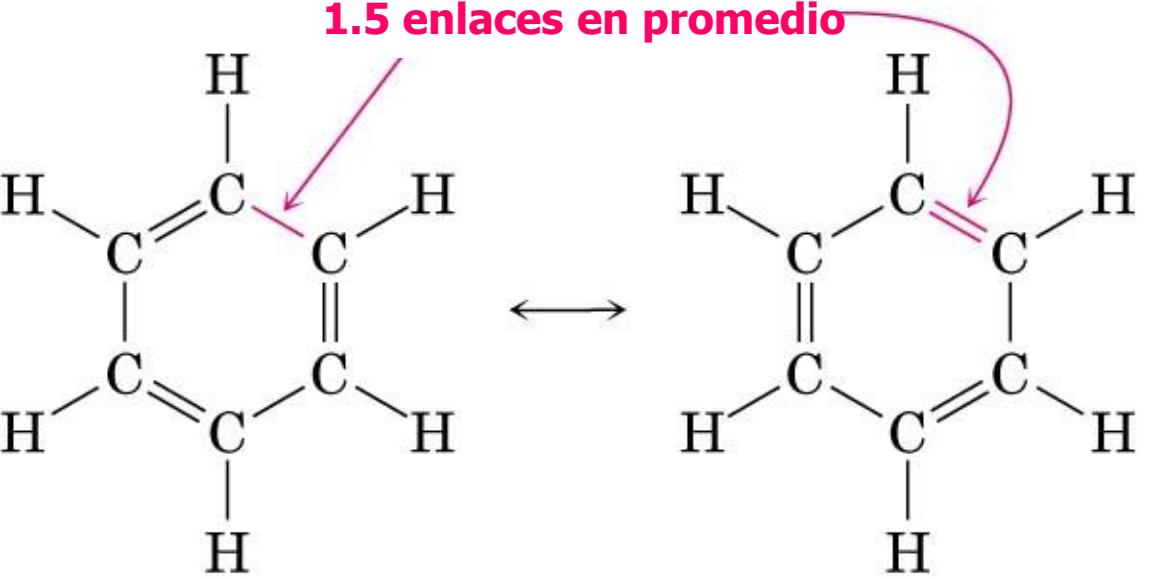


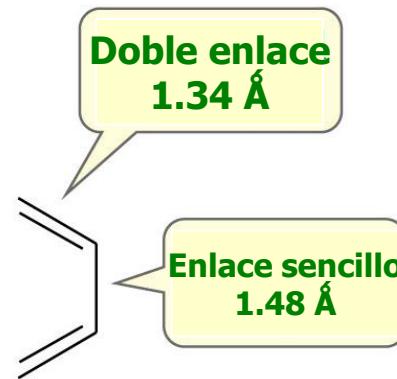


LA ESTRUCTURA POCO USUAL DEL BENZENO

- Todos sus enlaces C-C tienen la misma distancia: 139 pm — la cual se encuentra entre las distancias de un enlace sencillo (154 pm) y uno doble (134 pm)
- La Densidad Electrónica en los seis enlaces C-C es idéntica
- La estructura es plana, hexagonal
- Los ángulos C—C—C son de 120°
- Cada uno de los C tiene hibridación sp^2 y tiene un orbital p perpendicular al plano del anillo de seis miembros

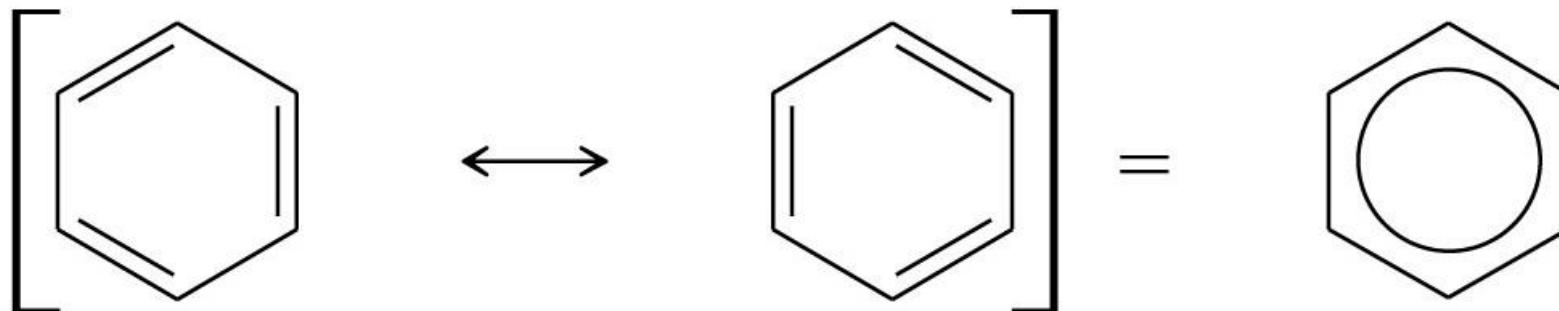
1.5 enlaces en promedio





BUTANODIENO

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



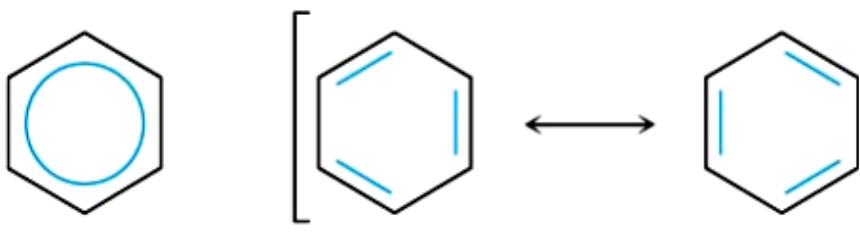
Representación de la resonancia

Orden de enlace = 1.5

REPRESENTACIÓN COMBINADA

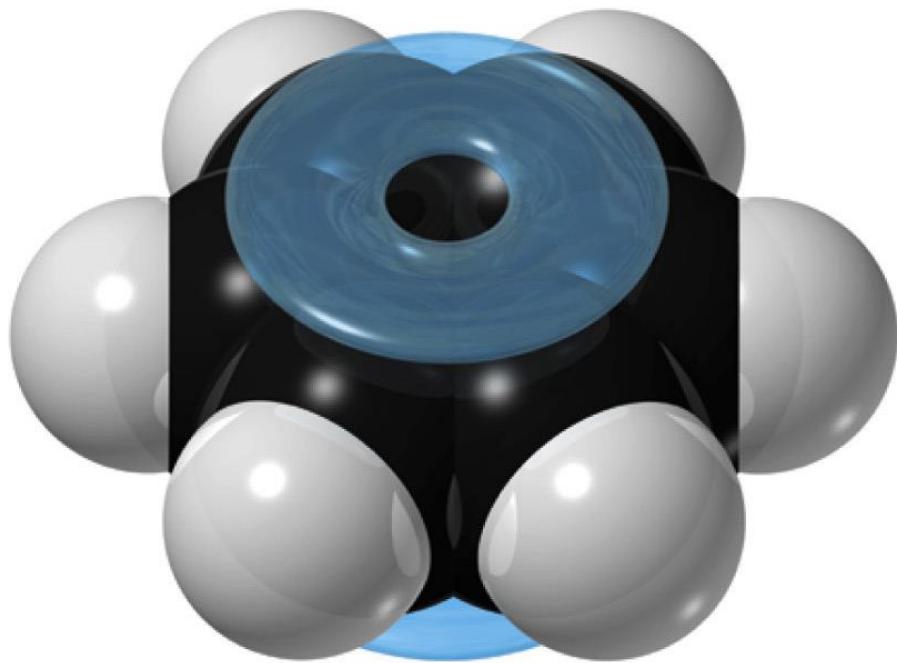
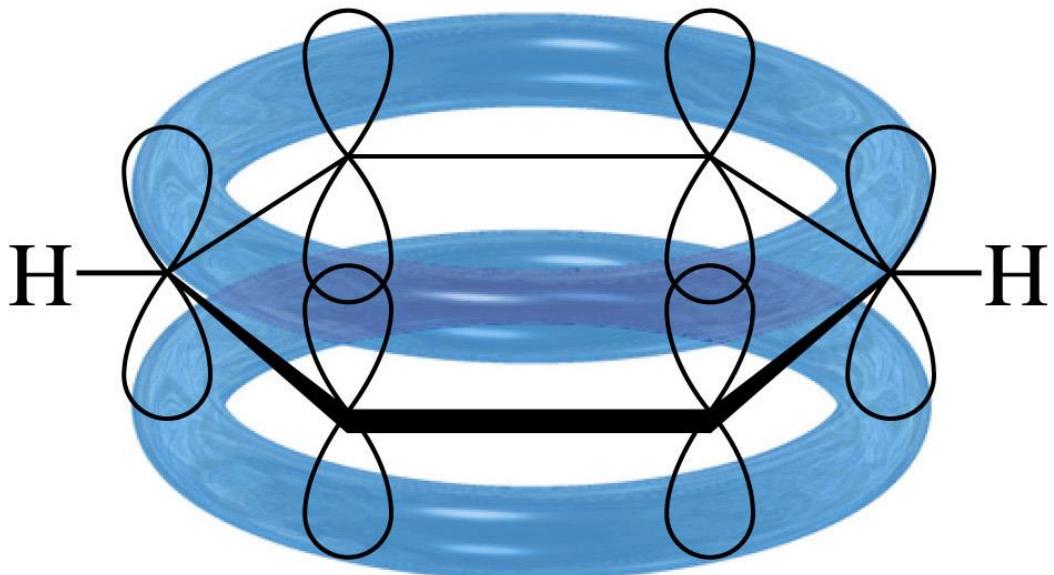
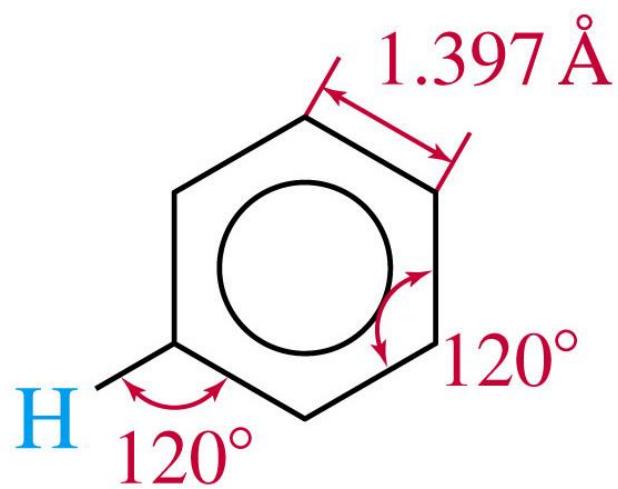
DIBUJANDO AL BENCENO Y SUS DERIVADOS

- Las dos formas resonantes del benceno se pueden representar por medio de una sola estructura, la cual tiene un círculo en el centro para indicar la equivalencia de los enlaces carbono–carbono
- Esto indica el número de electrones π en el anillo, pero debemos recordar la estructura deslocalizada
- Se deberá usar una de las estructuras de resonancia para representar al benceno y observar con facilidad los cambios de enlace en las reacciones



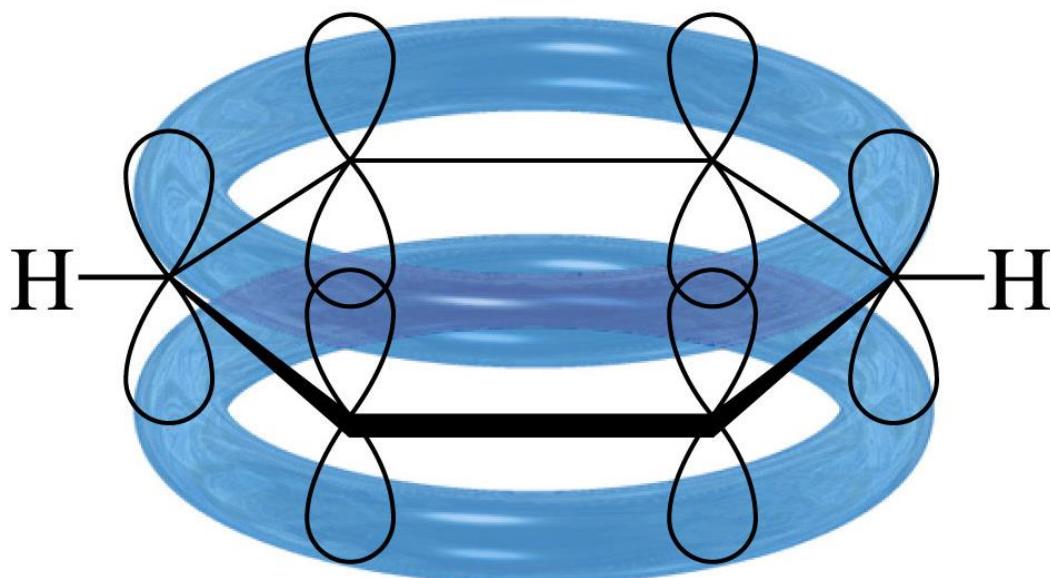
**Representaciones alternas del benceno.
La representación de círculo se debe usar con cuidado puesto que esta no incluye el número de electrones π en el anillo**

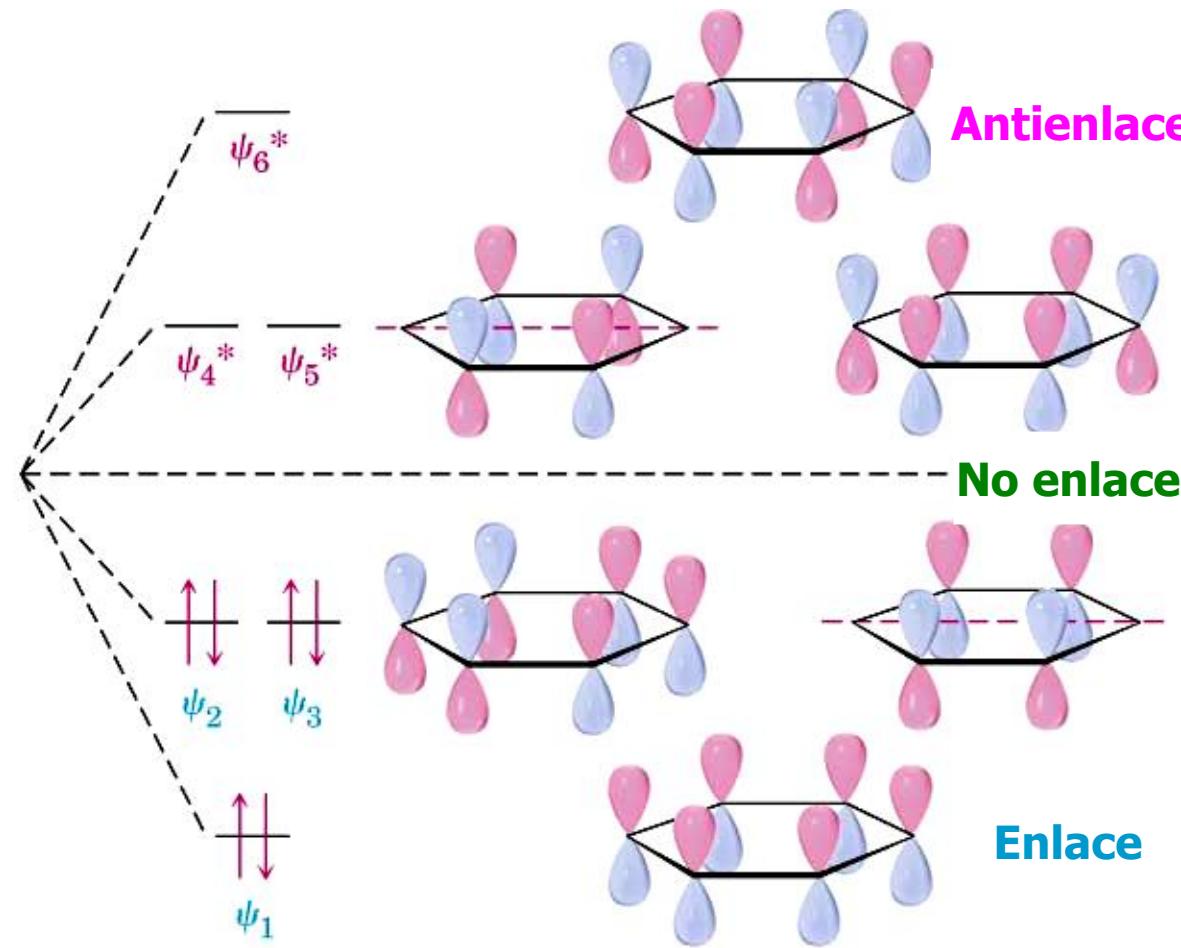
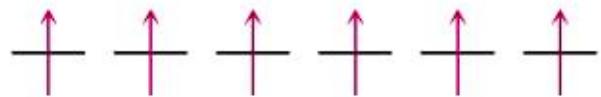




DESCRIPCIÓN DE LA TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES DEL BENCENO

- Los 6 orbitales p se combinan para dar
 - Tres orbitales de enlace con 6 electrones π
 - Dos orbitales de no enlace y un orbital de antienlace
- Los orbitales con la misma energía son degenerados



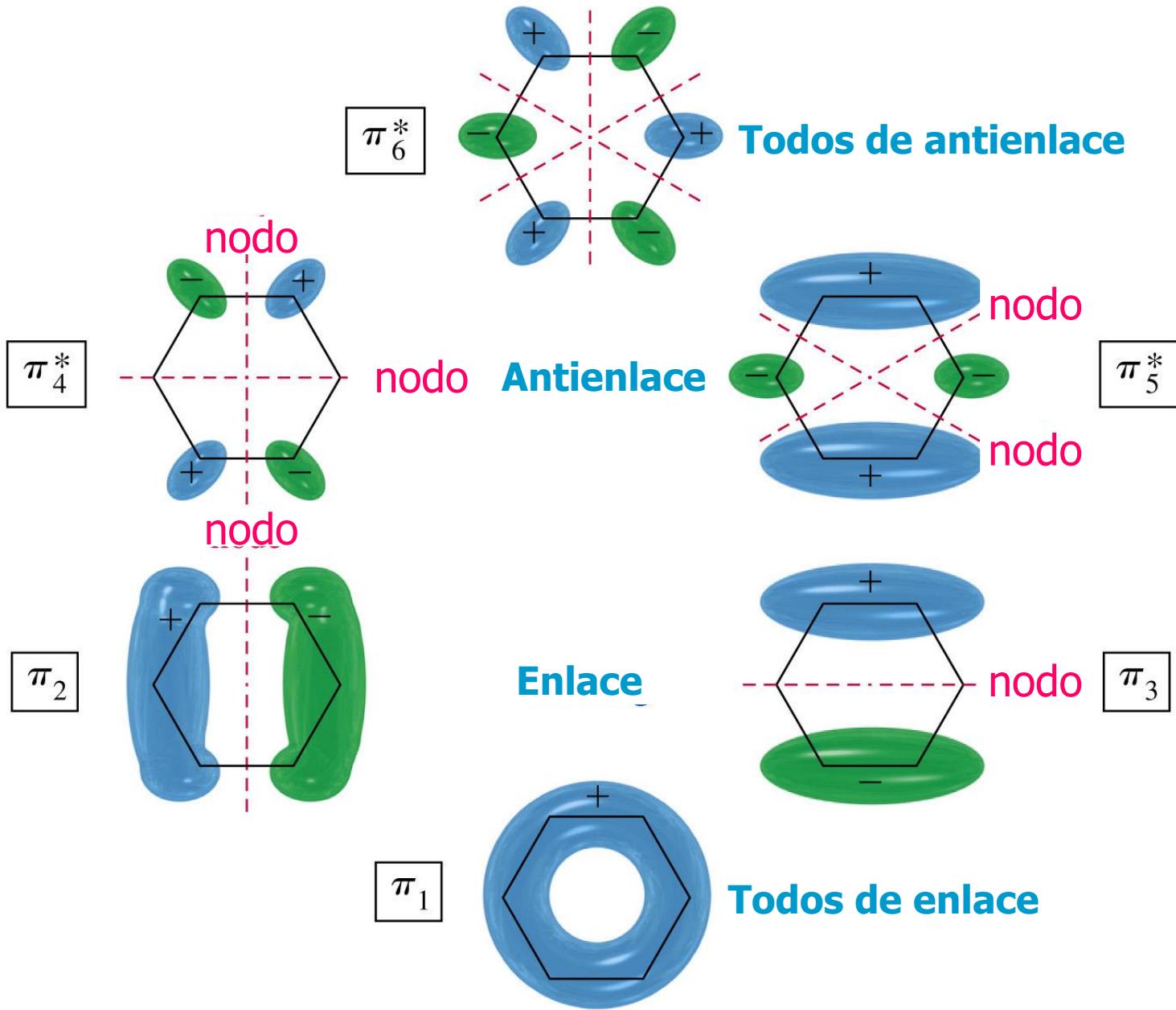


Seis orbitales moleculares en el benceno

Antienlace

No enlace

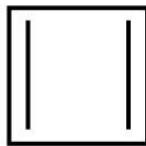
Enlace



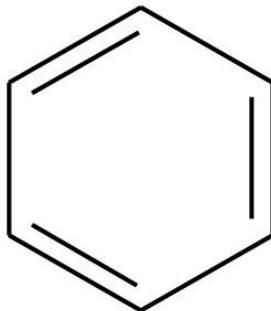
PARA RECORDAR:

IDEAS CLAVE PARA EL BENCENO

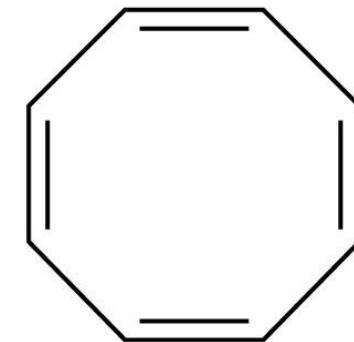
- Presenta una estabilidad poco usual – el calor de hidrogenación de 150 kJ/mol es menos negativo con respecto a un trieno cíclico
- Es un hexágono Plano: los ángulos de enlace son de 120°, la distancia del enlace carbono–carbono son de 139 pm
- Da reacciones de sustitución más que adiciones electrofílicas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



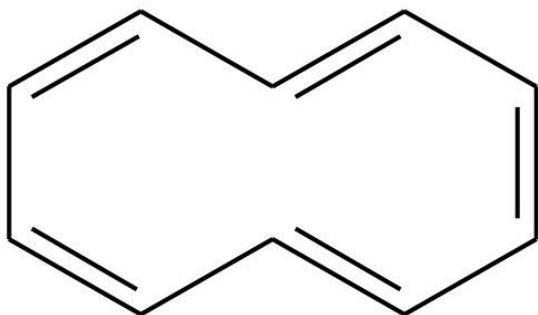
Ciclobutanodieno
[4]-anuleno



Benceno
[6]-anuleno



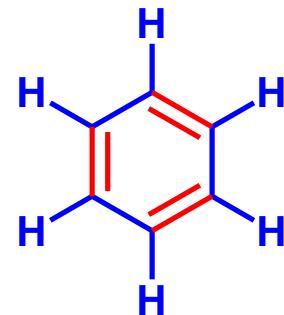
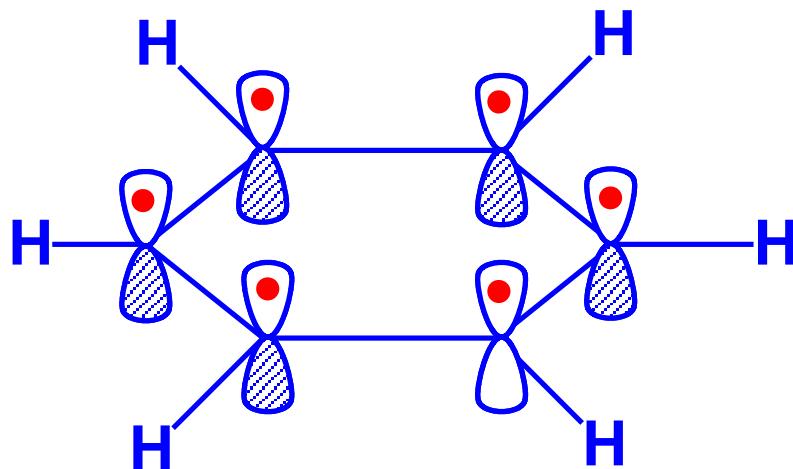
Ciclooctanotetraeno
[8]-anuleno



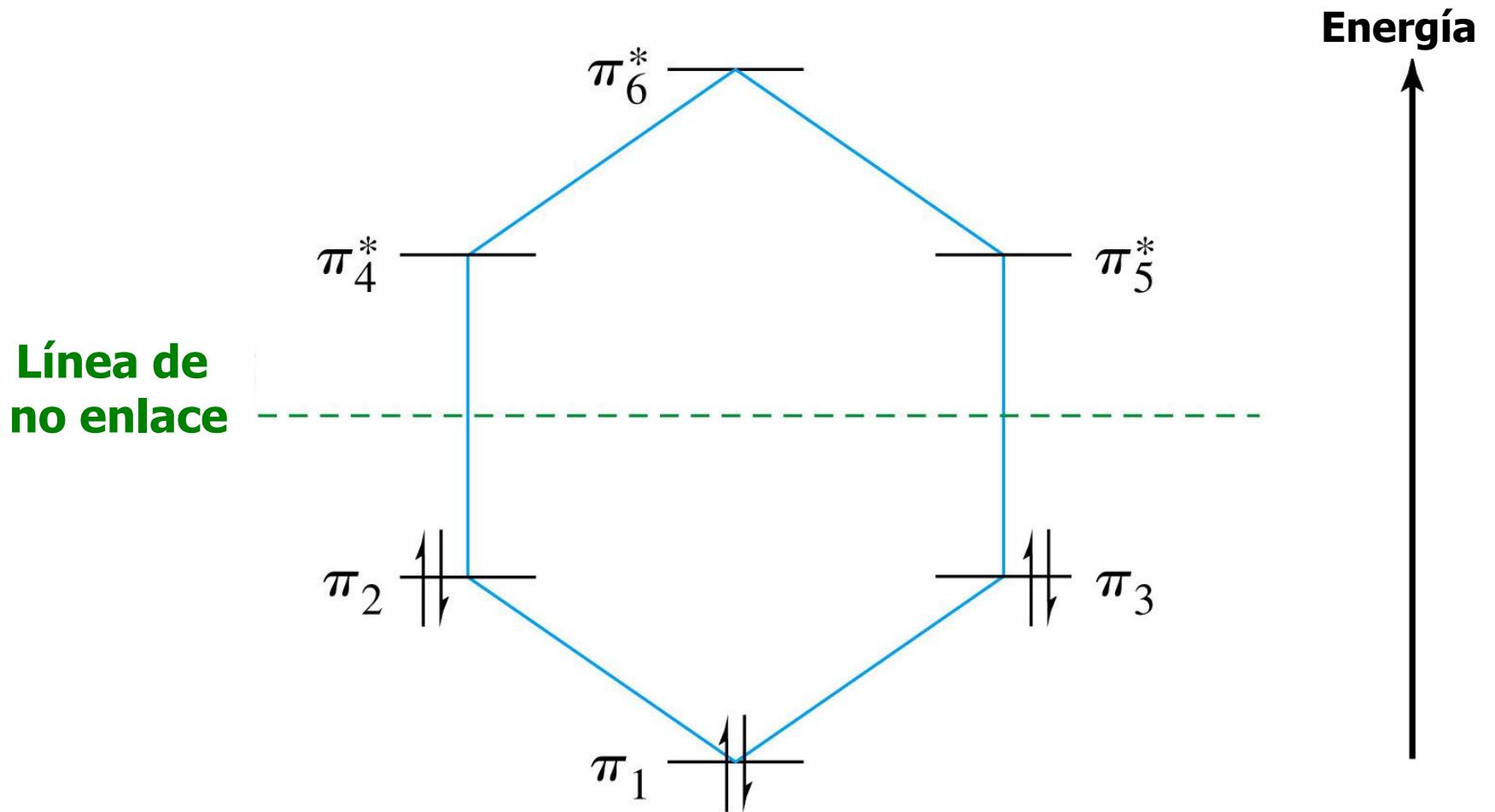
Cyclodecapentaeno
[10]-anuleno

AROMATICIDAD Y LA REGLA DE LOS (4n + 2) ELECTRONES π

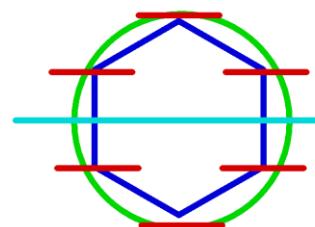
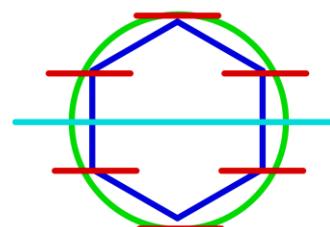
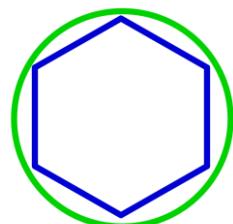
- La regla de Huckel, la cual se basa en cálculos empíricos – una molécula plana cíclica con enlaces sencillos y dobles alternados, tiene estabilidad aromática si este tiene **$4n+2$ electrones π** (donde n es un número entero $0, 1, 2, 3, 4$)
- Para $n=1$: $4n+2 = 6$; por lo que el **benceno** es estable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



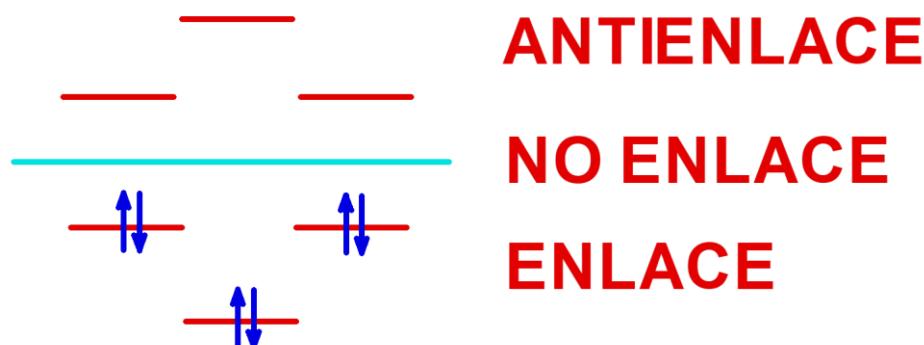
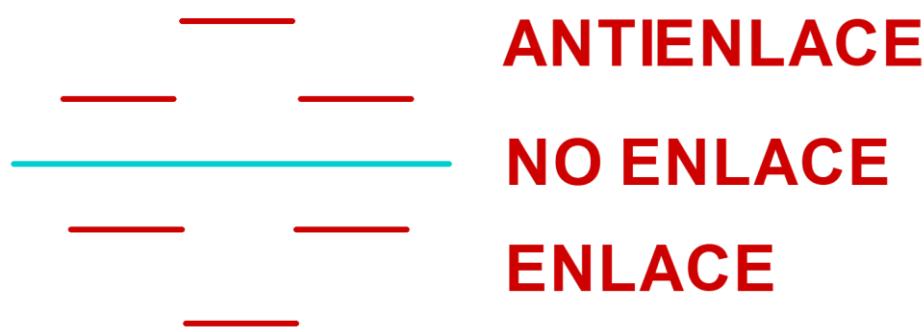
BENCENO
TRES DOBLES ENLACES
SEIS ELECTRONES π



DIAGRAMAS DE MUSULIN Y FROST

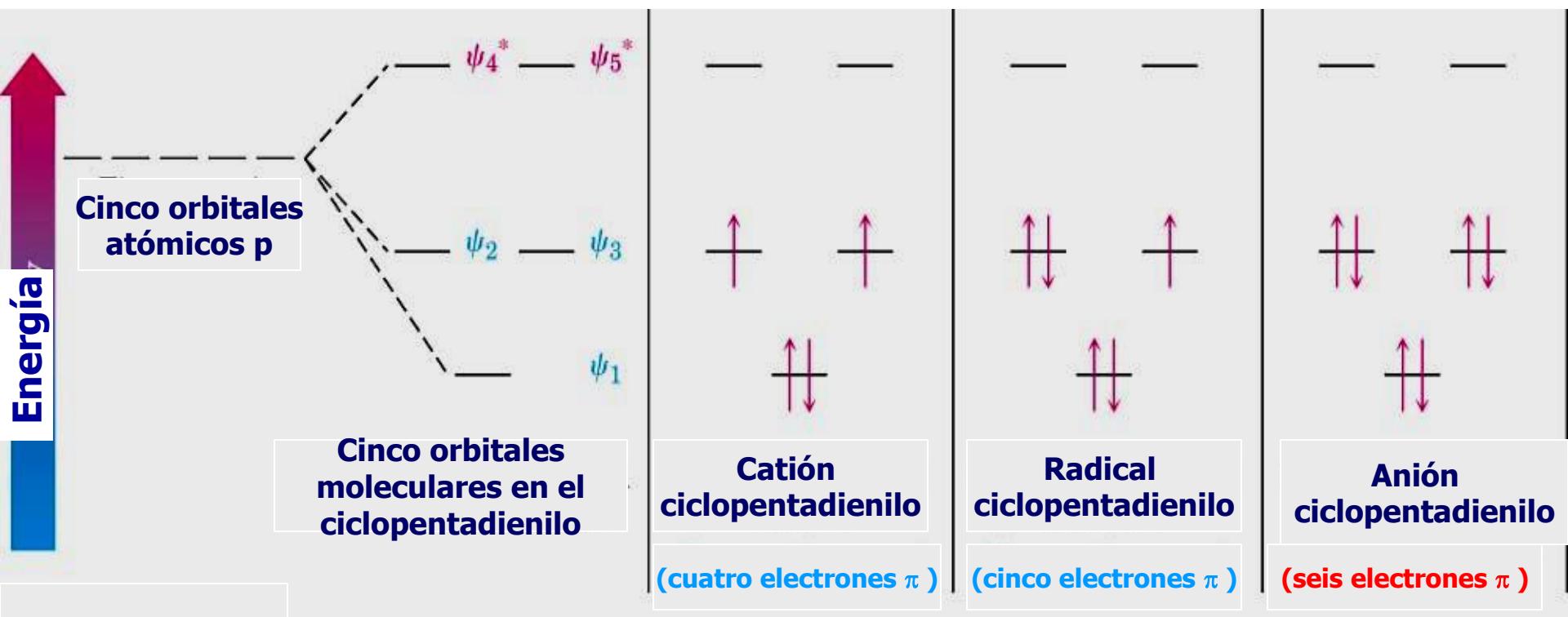


ANTIENLACE
NO ENLACE
ENLACE



¿POR QUE $4n + 2$?

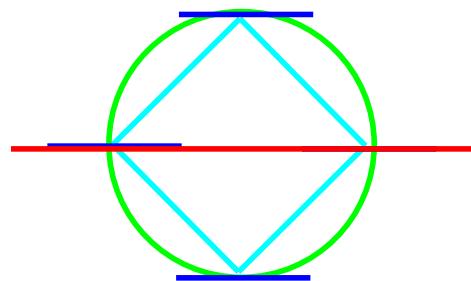
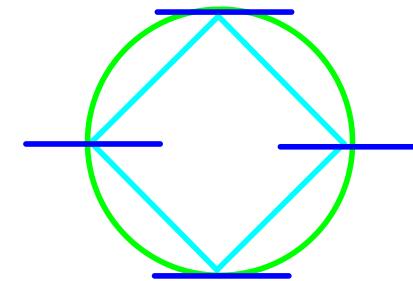
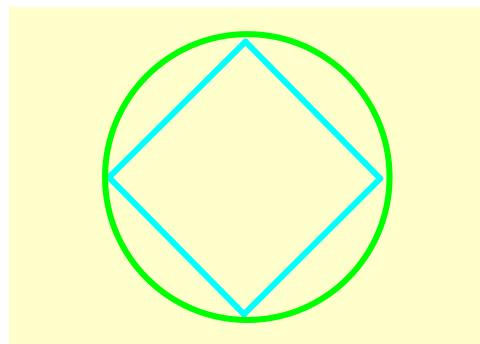
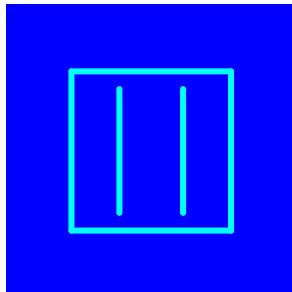
- Cuando los electrones llenan varios orbitales moleculares, se toman dos electrones (un par) para llenar el orbital de más baja energía y cuatro electrones (dos pares) para ir llenando cada uno de los siguientes niveles de energía
- Esto da el total de los $4n + 2$ electrones π



LOS COMPUESTOS CON $4n$ ELECTRONES π NO SON AROMÁTICOS (PUEDEN SER ANTIAROMÁTICOS)

- Las moléculas cíclicas, planas, con **$4n$** electrones π son mucho menos estables que lo que se esperaría (anti-aromáticos)
- Estos compuestos se encuentran distorsionados fuera del plano y se comportarán como alquenos ordinarios
- Los compuestos con **4-** y **8-**electrones π no están deslocalizados (solo tienen enlaces sencillos y dobles)

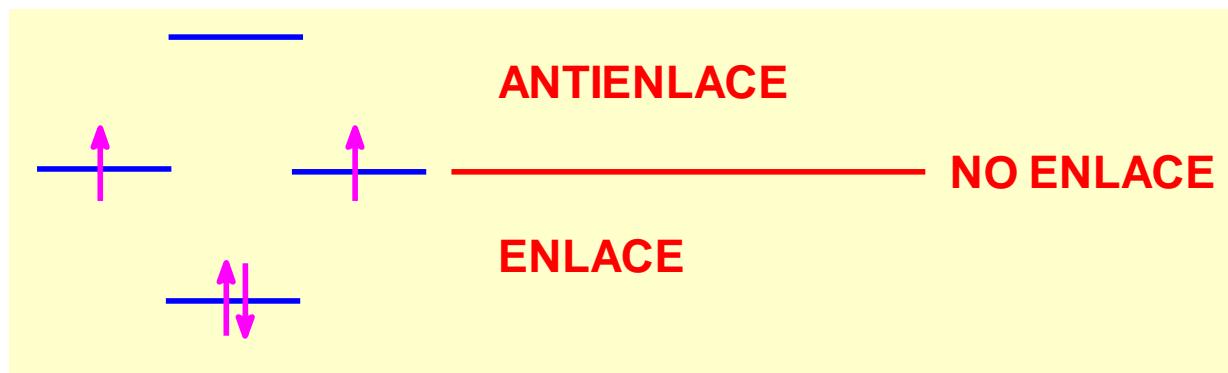
- El **Ciclobutanodieno** es tan inestable que se dimeriza por si mismo a través de una reacción de Diels-Alder a baja temperatura



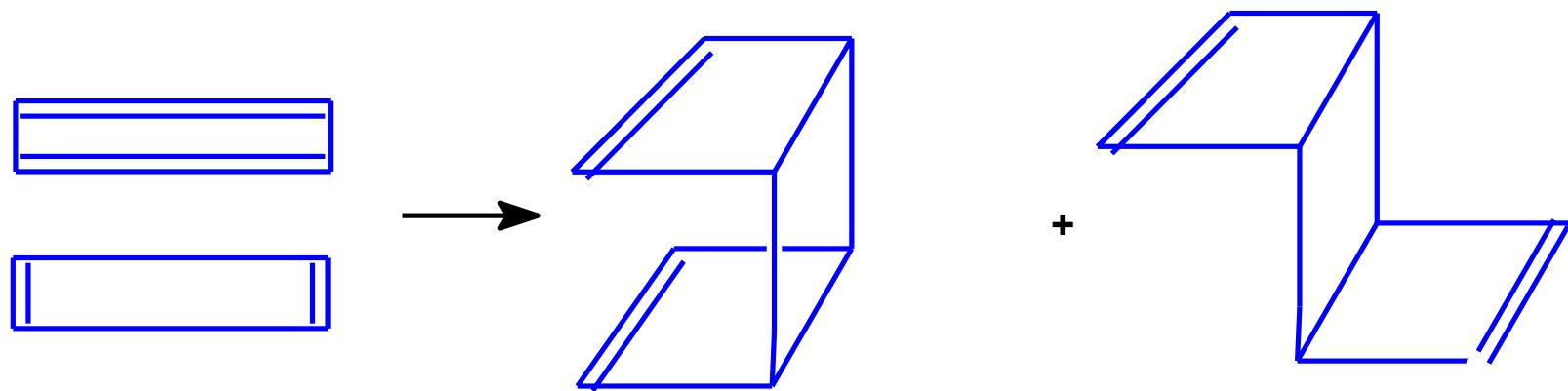
ANTIENLACE

NO ENLACE

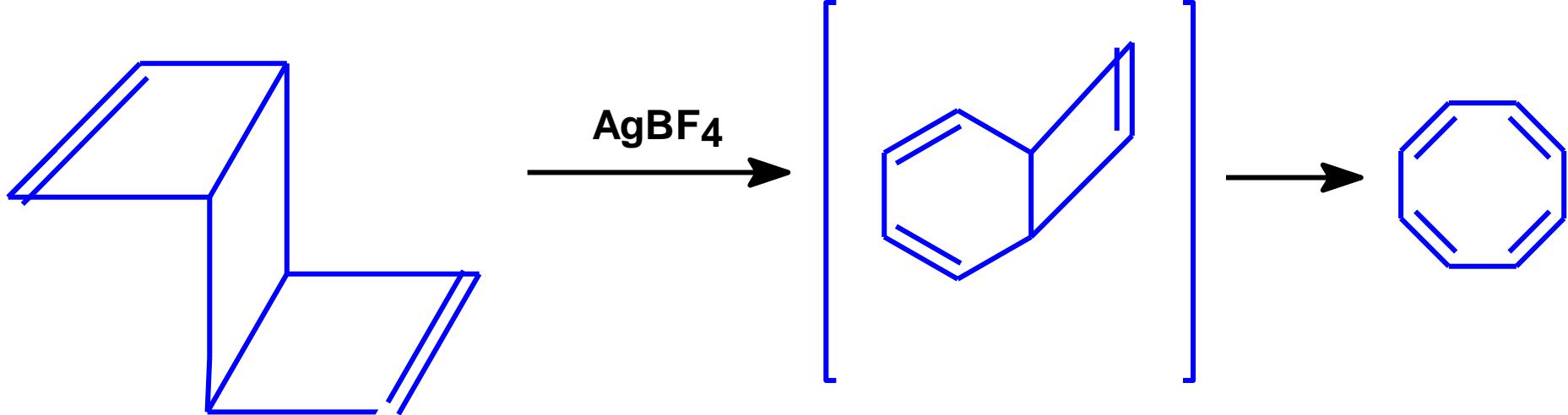
ENLACE



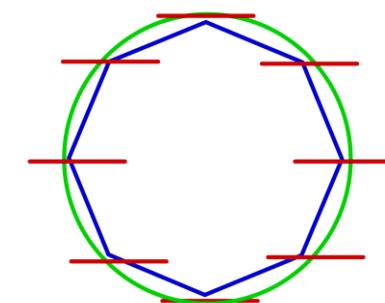
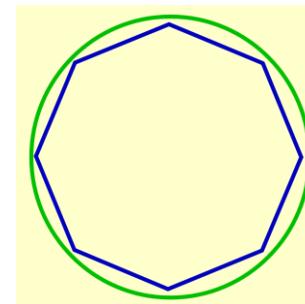
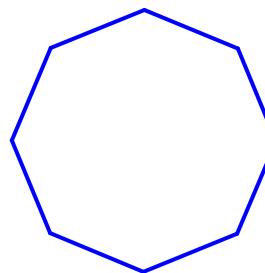
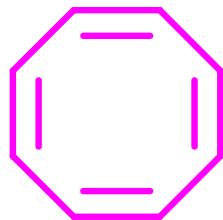
Reacción de Diels-Alder del [4]-anuleno



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



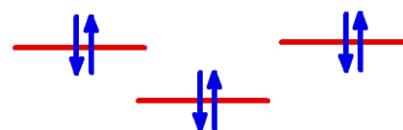
- El **Ciclooctatetraeno** tiene cuatro dobles enlaces, y reacciona con Br_2 , KMnO_4 , y HCl como si este se comportara como cuatro alquenos



ANTIENLACE

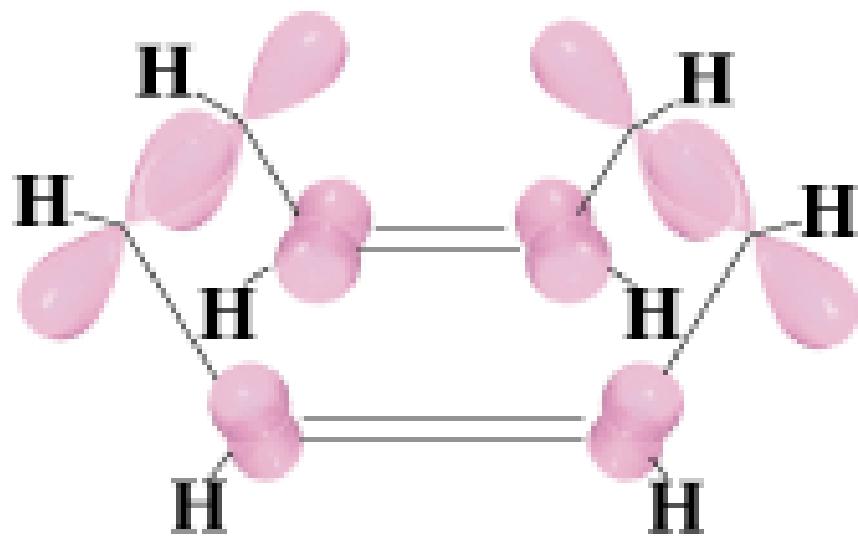


NO ENLACE

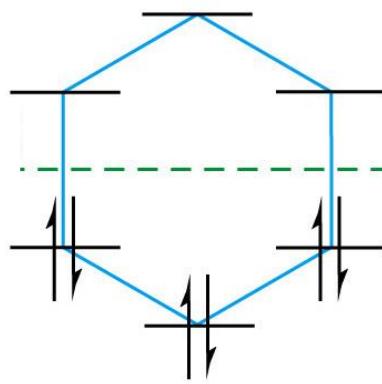


ENLACE

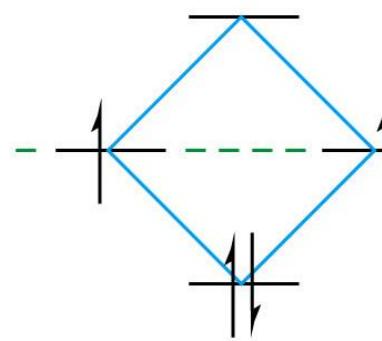
CICLOOCTATETRAENO O [8]-ANULENO



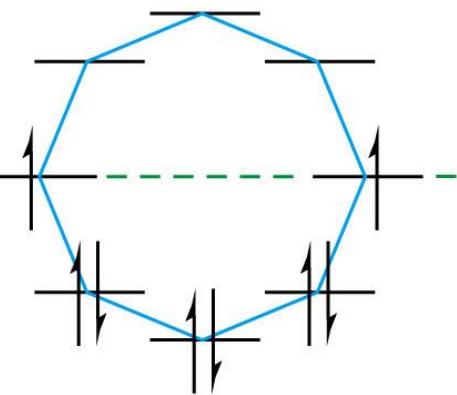
**Línea de
enlace**



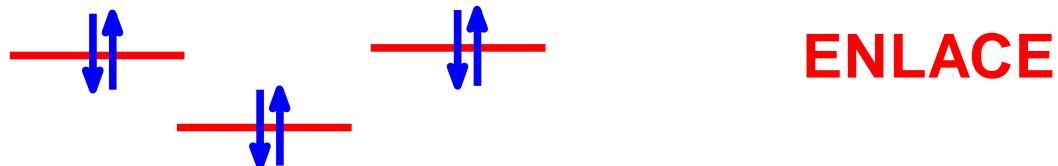
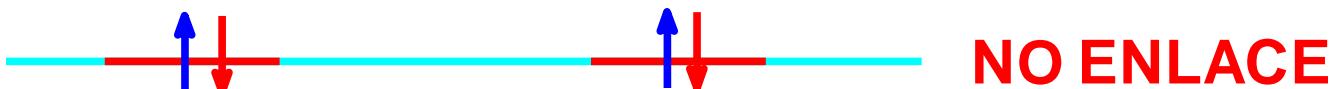
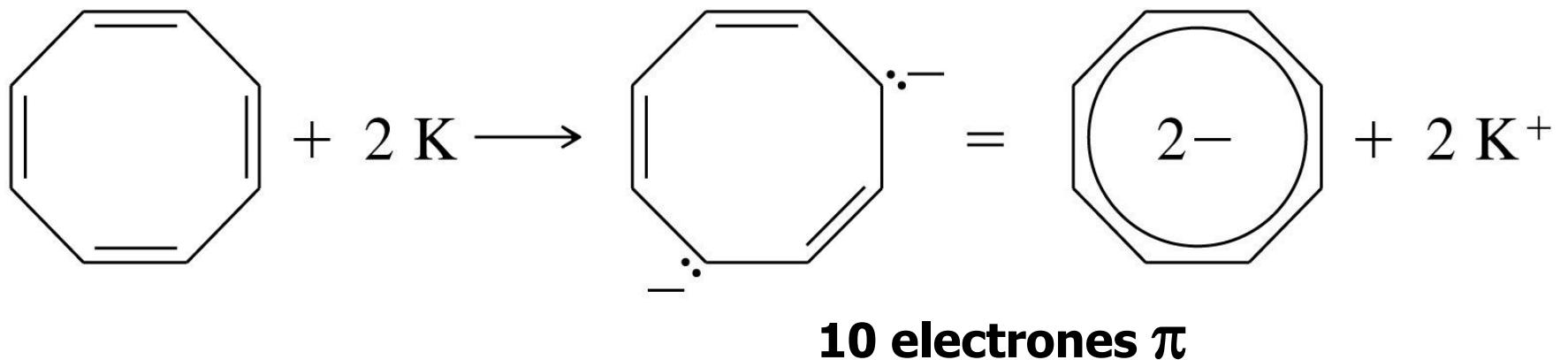
Benceno

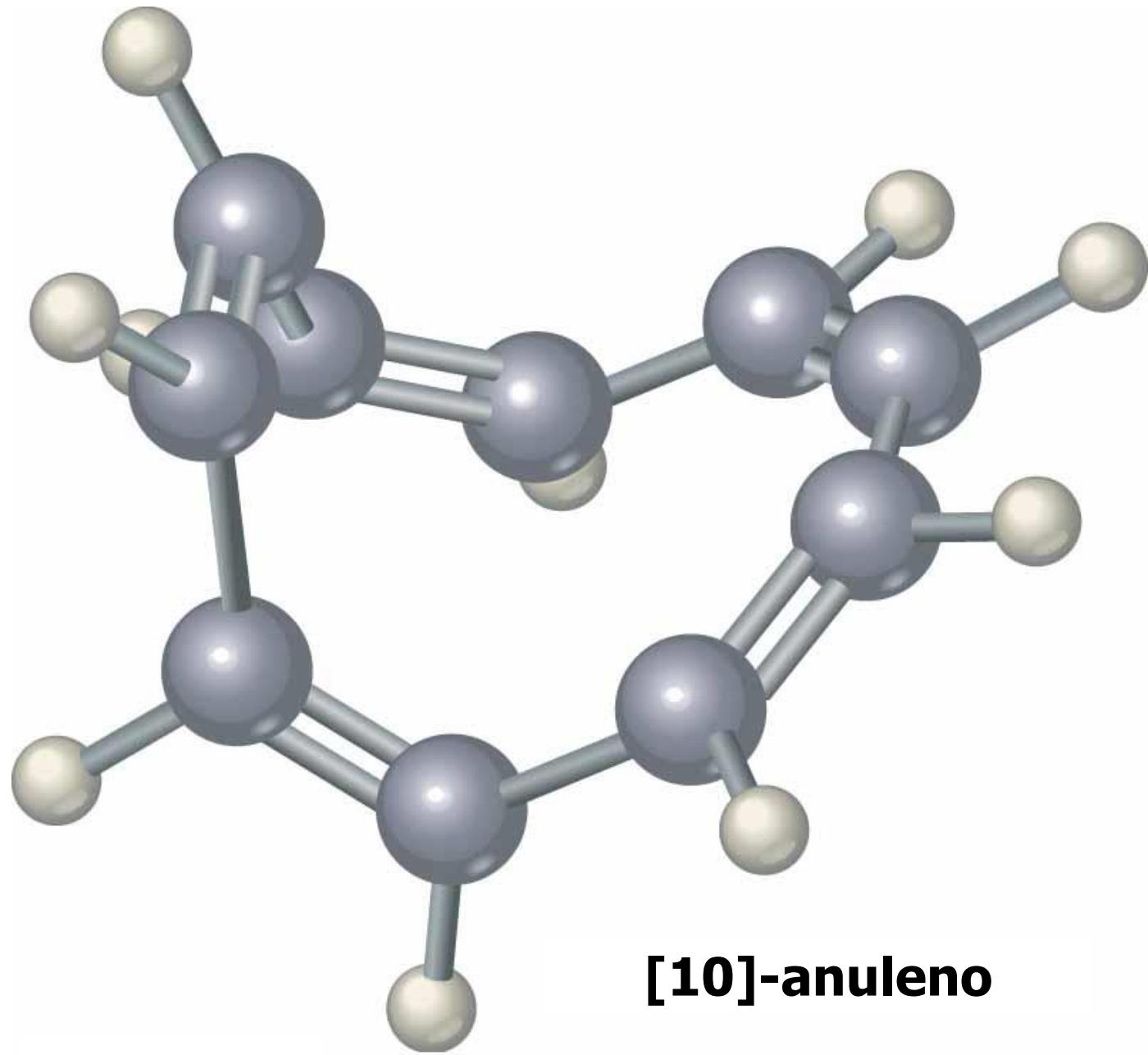


Ciclobutanodieno



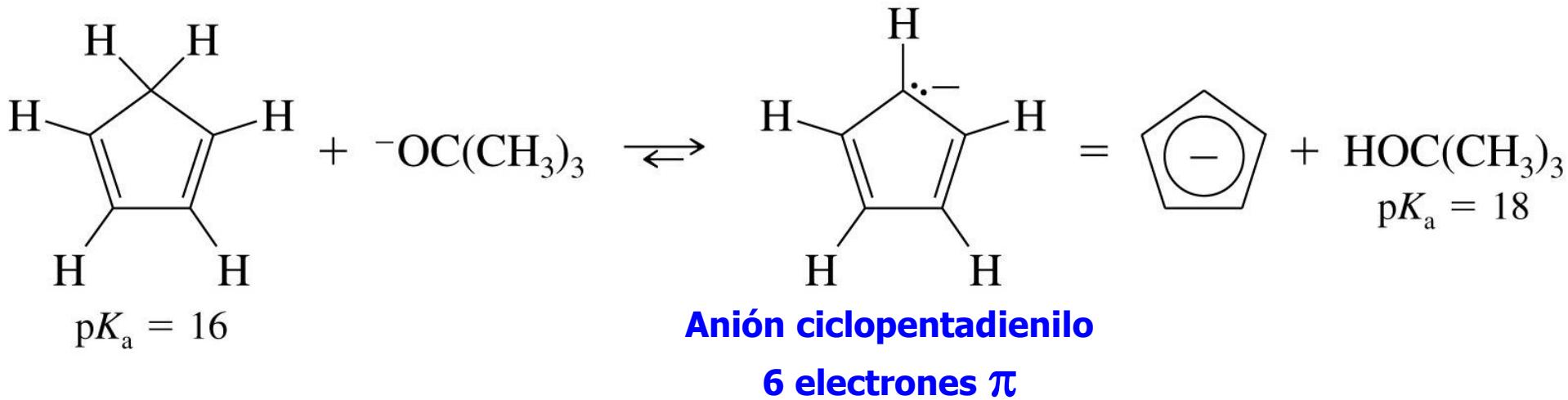
Ciclooctanotetraeno





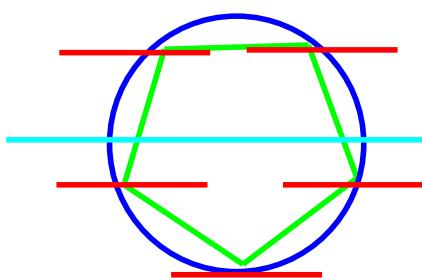
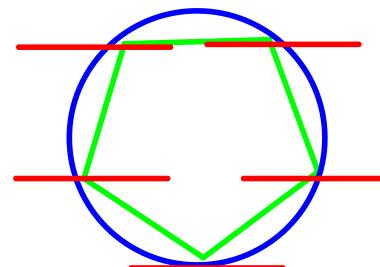
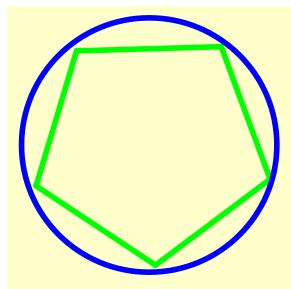
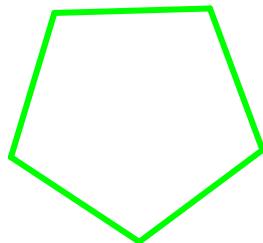
IONES AROMÁTICOS

- La regla (**$4n + 2$**) se aplica tanto a iones como a especies neutras
- Tanto el ***anión ciclopentadienilo*** como el ***cátion cicloheptatrienilo*** son aromáticos
- La propiedad clave de estos dos intermediarios es que los dos contienen ***6 electrones π*** dentro de un anillo conteniendo orbitales p continuos



AROMATICIDAD DEL ANION CICLOPENTADIENILO

- El 1,3-Ciclopentadieno contiene dobles enlaces conjugados, unidos por un CH_2 el cual bloquea la deslocalización
- Si se elimina un H^+ en el CH_2 se produce un sistema cíclico con 6 electrones π , el cual es estable
- La acidez relativa ($pK_a = 16$) se debe a que el anión es estable



ANTIENLACE

NO ENLACE

ENLACE



ANTIENLACE



NO ENLACE



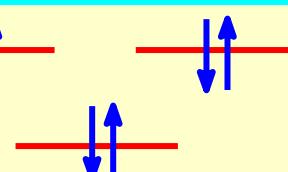
ENLACE



ANTIENLACE

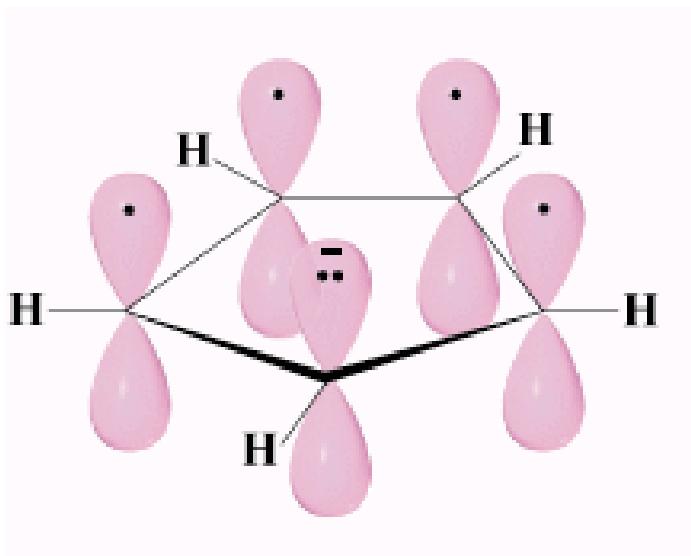


NO ENLACE

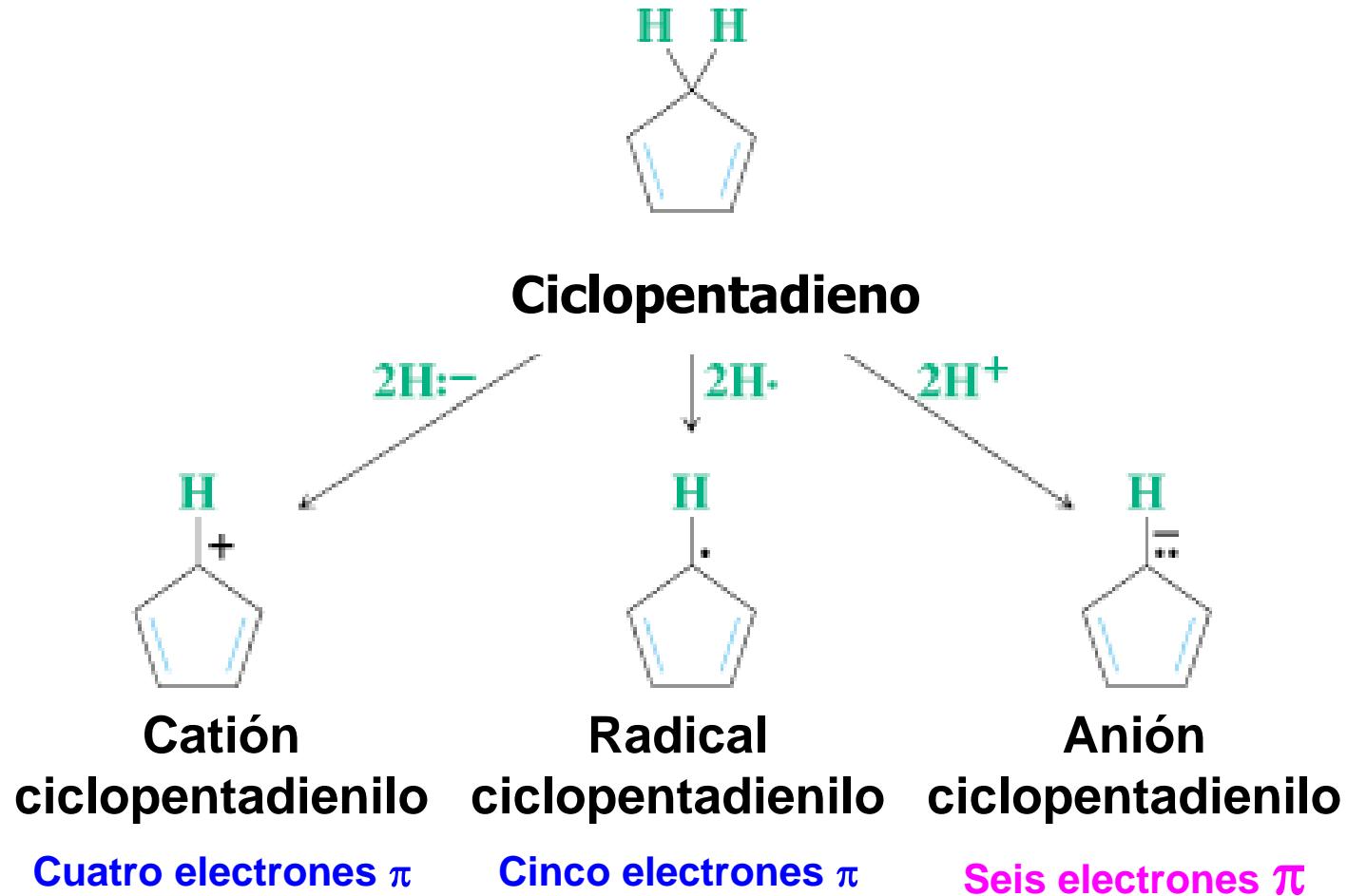


ENLACE

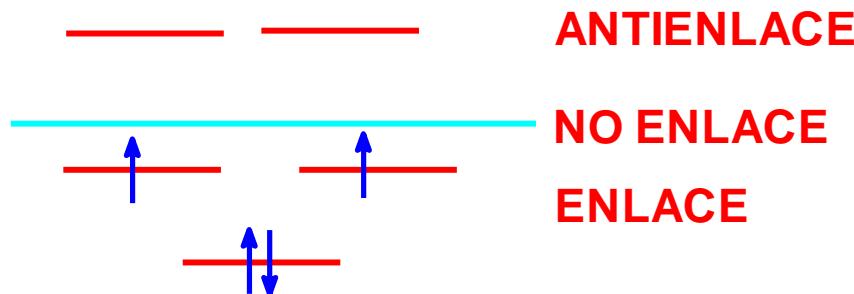
ESTRUCTURA ANION CICLOPENTADIENILO



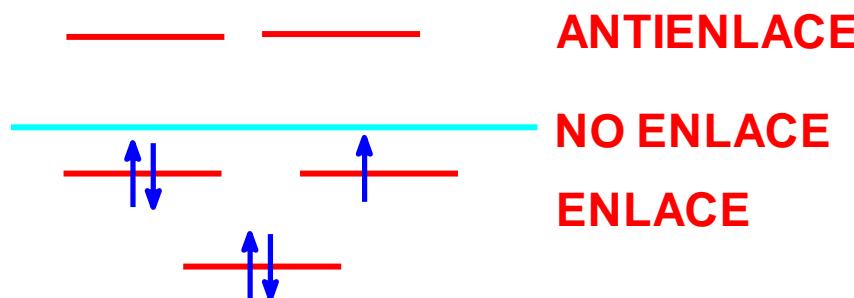
Si se elimina un H^- o un $\text{H}\cdot$ se generan sistemas no aromáticos con 4 y 5 electrones respectivamente

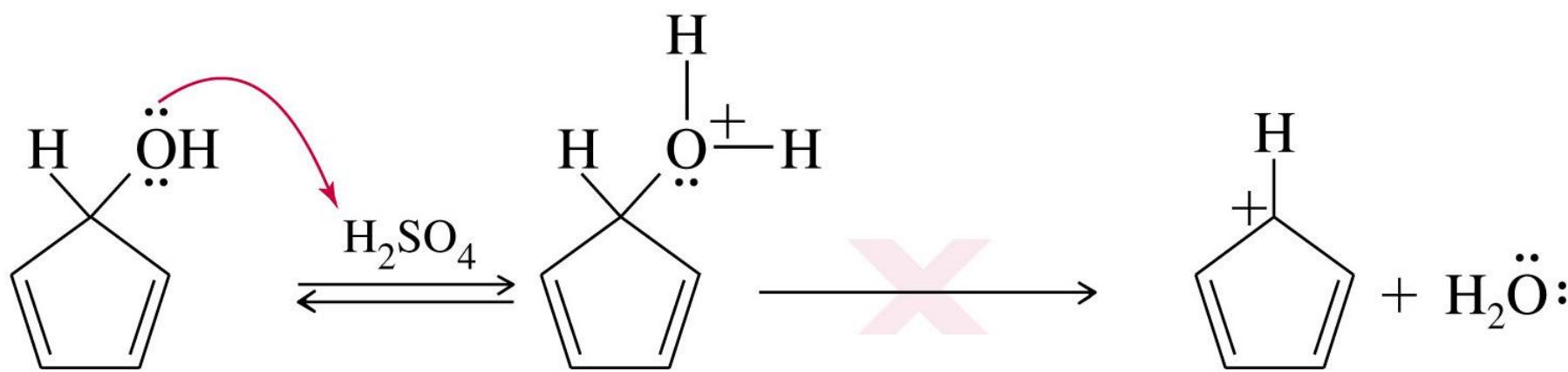


CARBOCATION CICLOPENTENILO



RADICAL CICLOPENTENILO

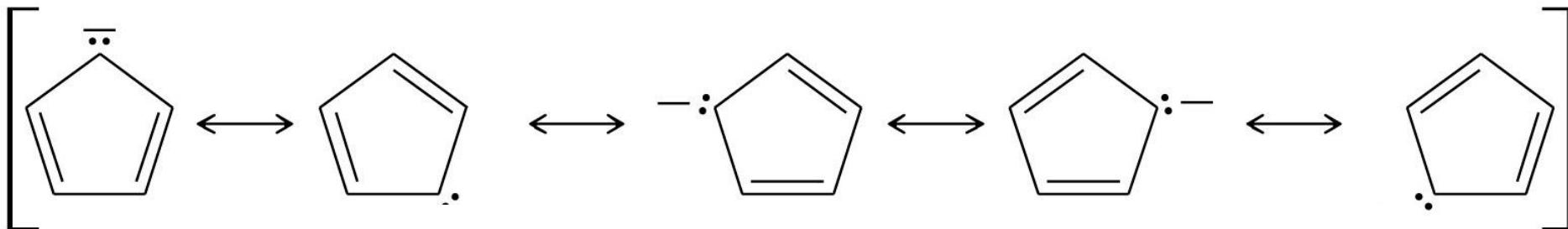




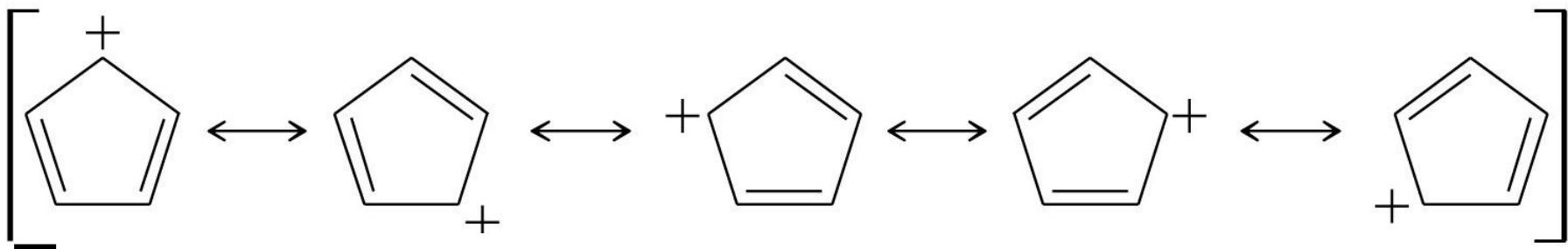
2,4-ciclopentanodienol

Esto no ocurre

No se forma
(4 electrones π)



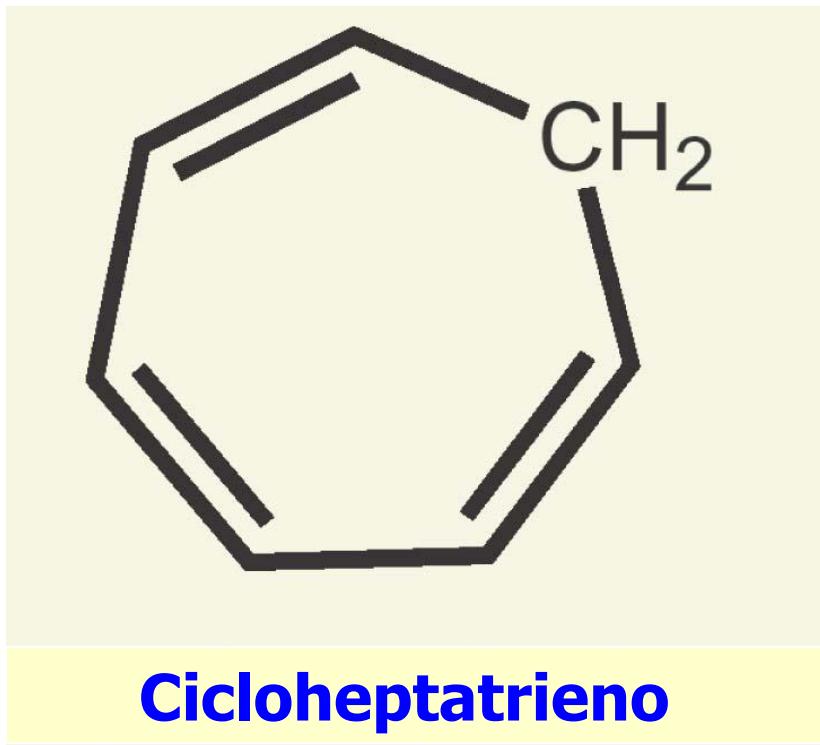
Anión ciclopentadienilo: 6 electrones π , aromático



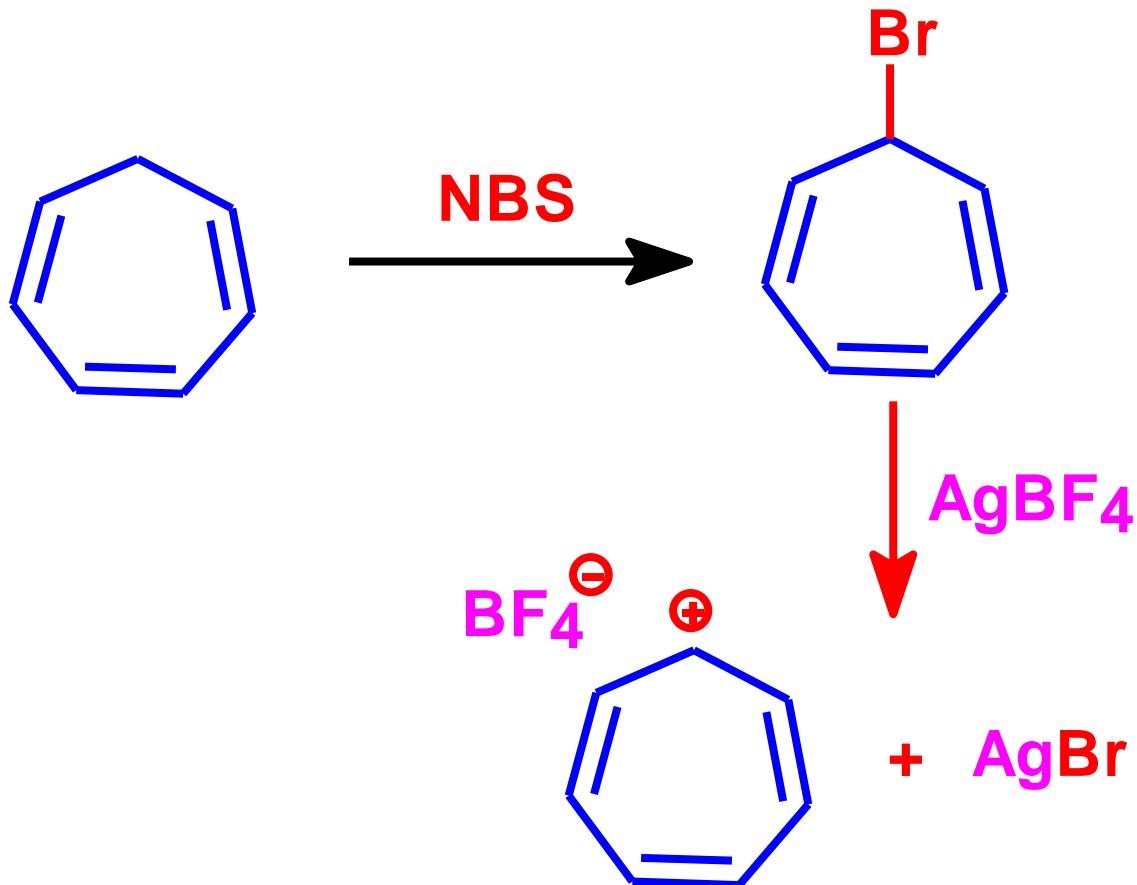
Catión ciclopentadienilo: 4 electrones π , antiaromático
Las formas resonantes sugieren erróneamente que es estable

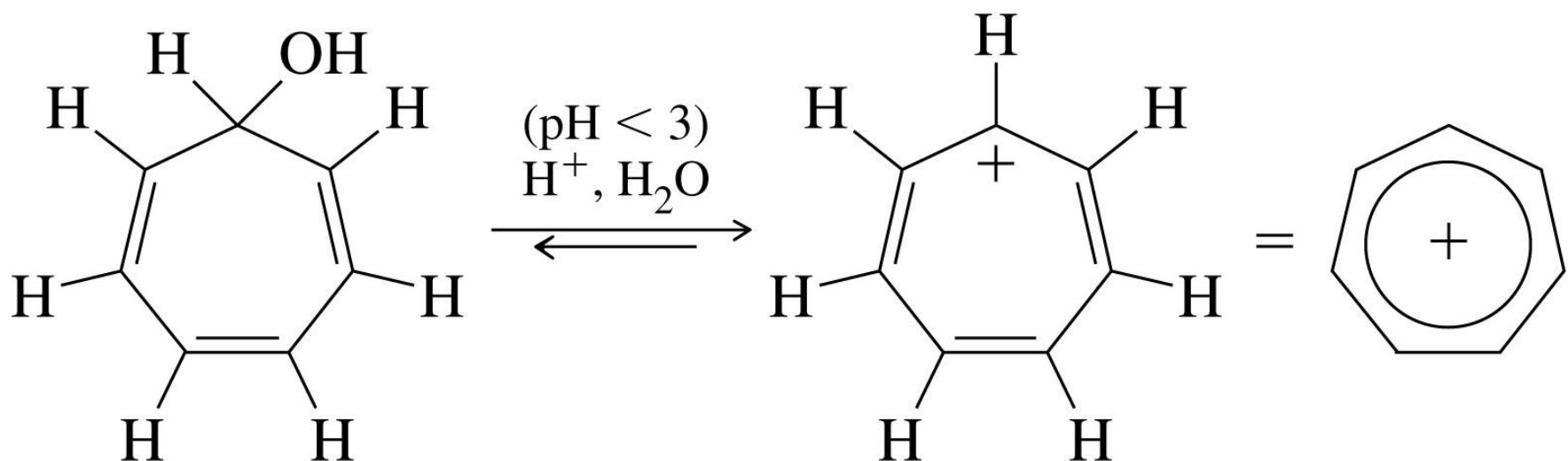
CICLOHEPTATRIENO

- El Cicloheptatrieno tiene 3 dobles enlaces conjugados unidos por un CH₂

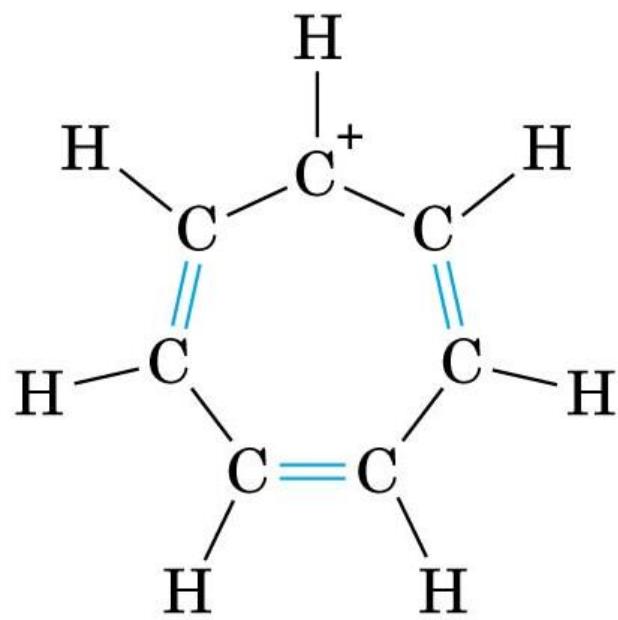


- Si se elimina un “H:-” se origina un catión
- El catión tiene 6 electrones y es aromático

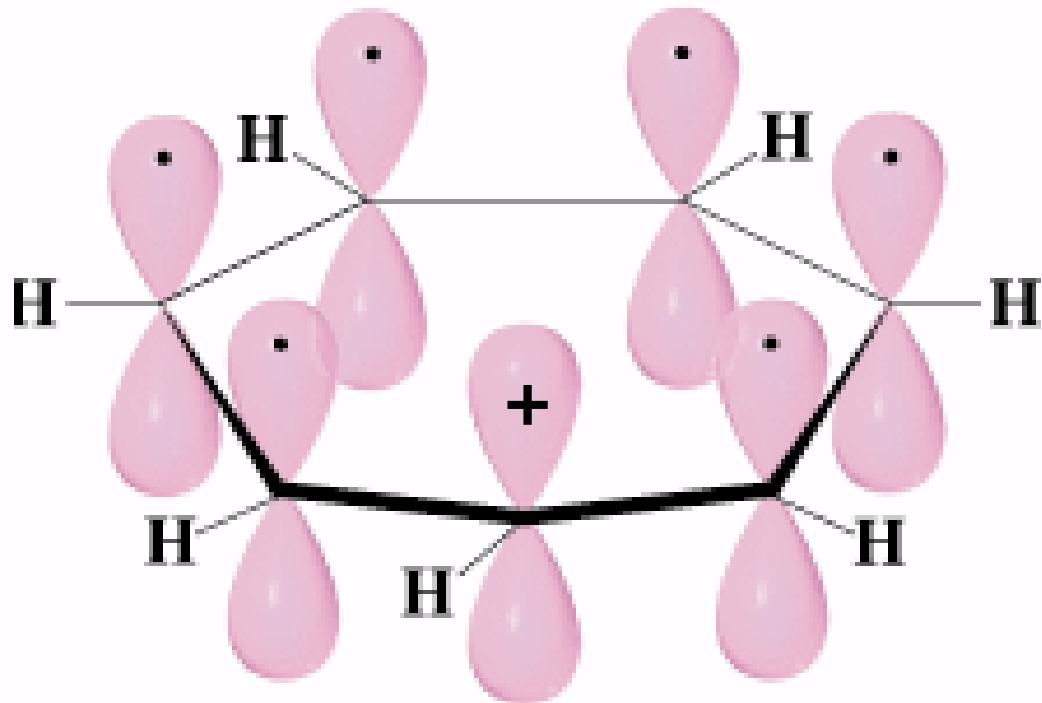




Ion tropilio, 6 electrons π

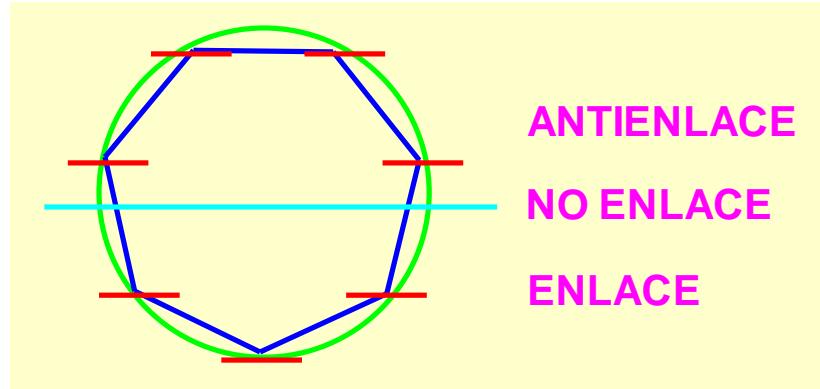
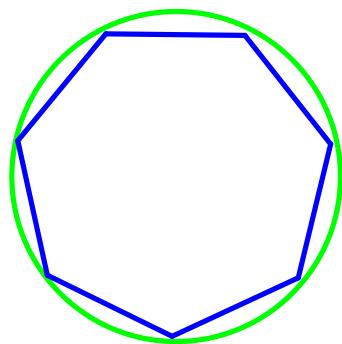
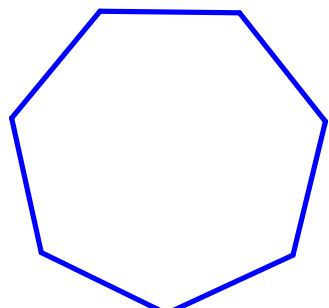


**Catión cicloheptatrienilo
(Ion tropilo)**
Seis electrones π ,
ion aromático



Catión cicloheptatrienilo, ion tropilio
Seis electrones π

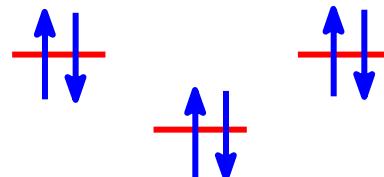
CATIÓN CICLOHEPTATRIENILO ION TROPILIO



ANTIENLACE

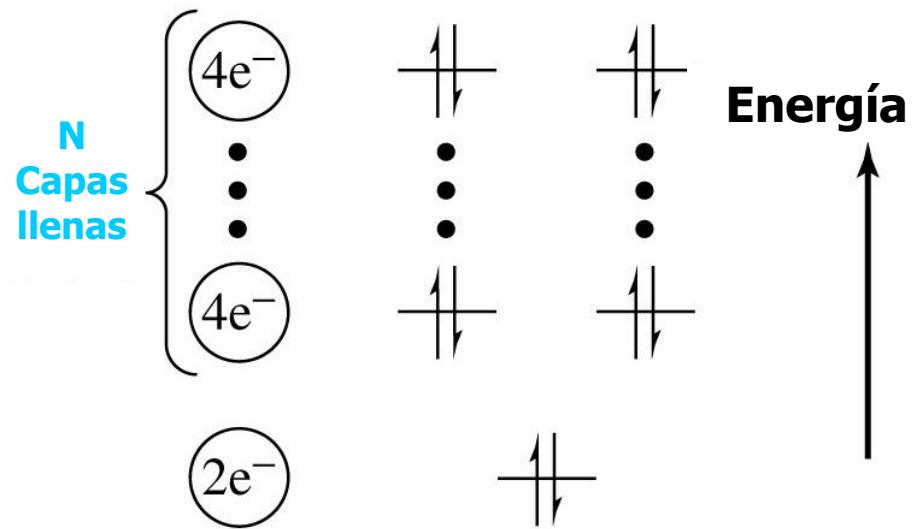


NO ENLACE



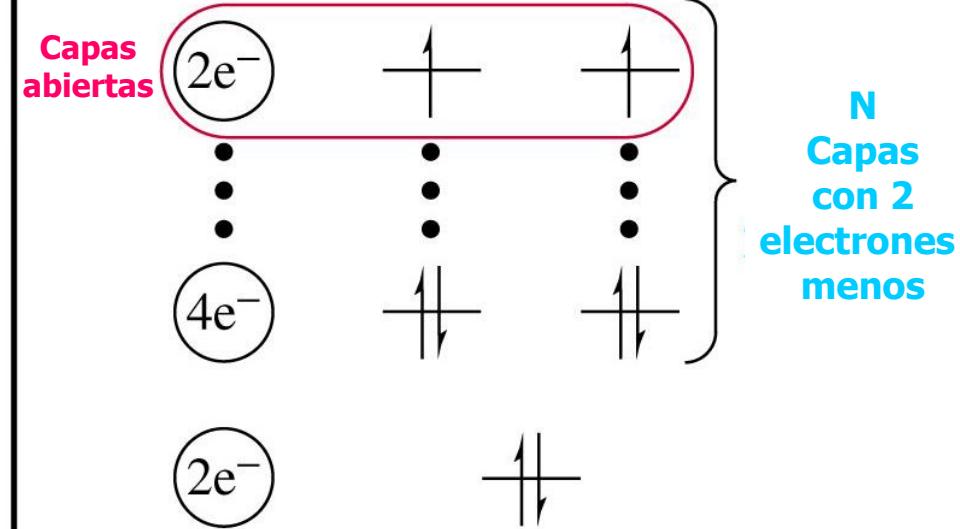
ENLACE

(Los orbitales vacíos no se muestran)



Aromáticos: (4n + 2) electrones

(Los orbitales vacíos no se muestran)



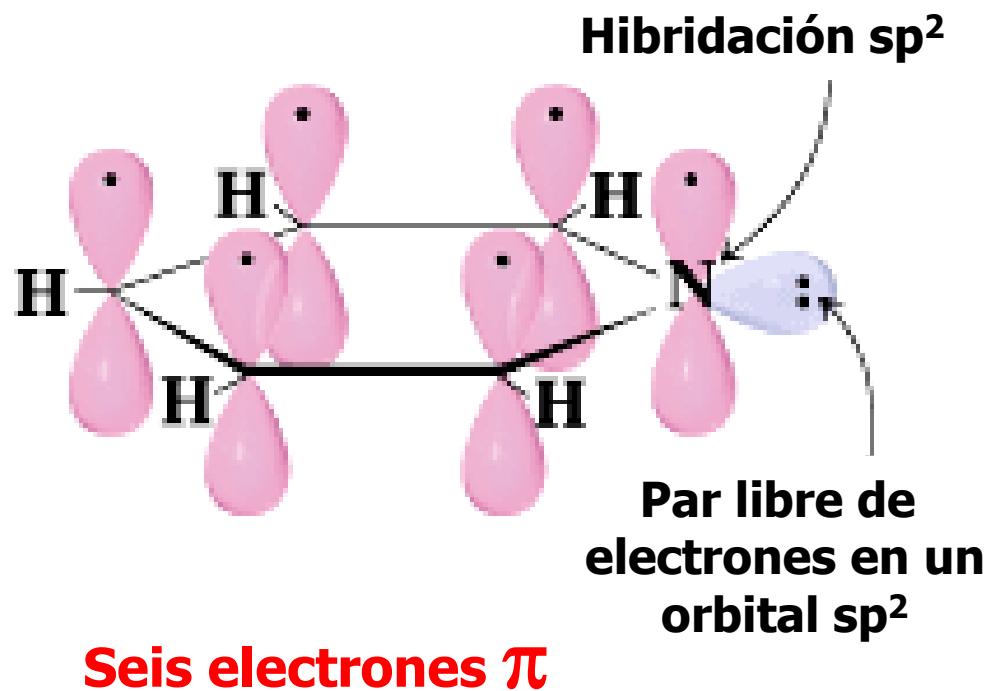
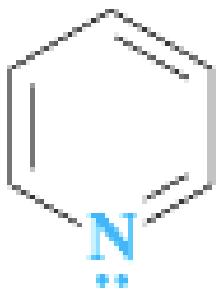
Antiaromáticos: (4n) electrones

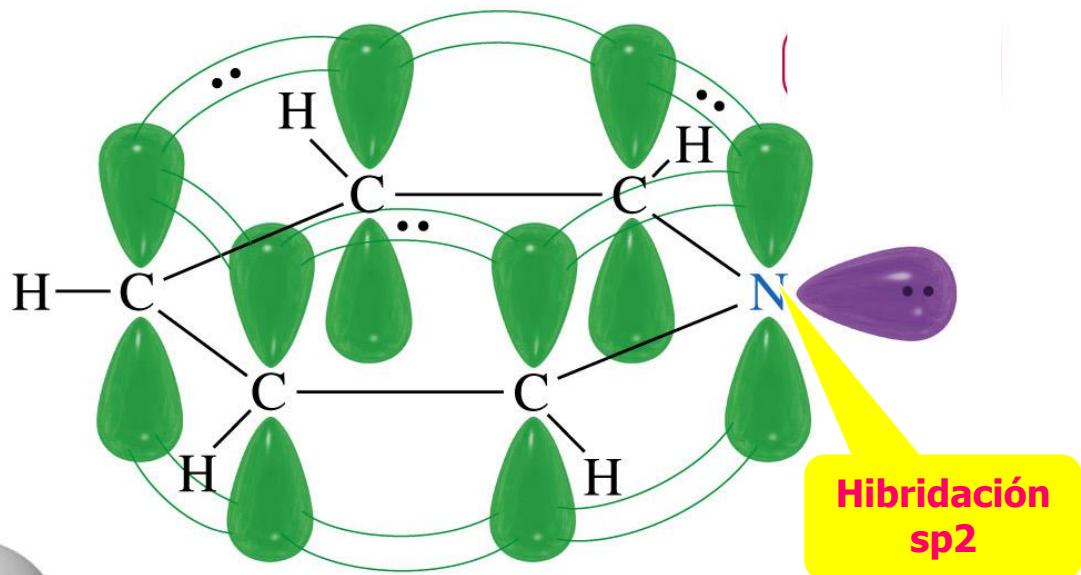
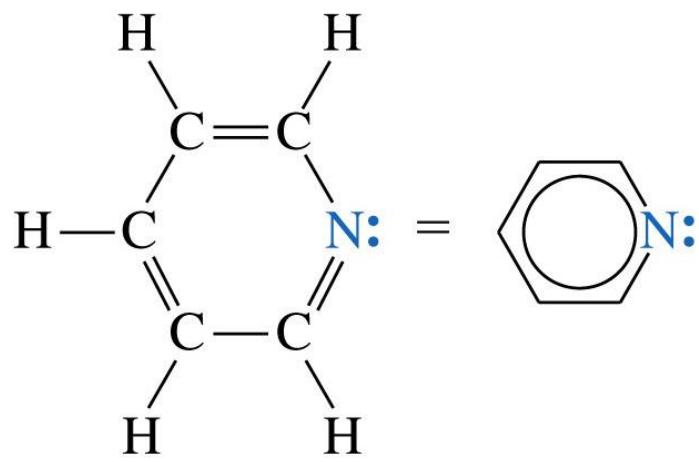
HETEROCICLOS AROMÁTICOS : PIRIDINA Y PIRROL

- Los compuestos heterocíclicos tienen en un anillo **otros elementos diferentes al carbono**, tales como N, S, O, P
- Los **compuestos aromáticos** pueden tener en el anillo elementos diferentes al carbono
- Hay muchos compuestos heterocíclicos aromáticos que son comunes
- Los compuestos cíclicos que solo contienen **carbono** son llamados **carbocíclos** (no homociclos)
- La nomenclatura es especializada

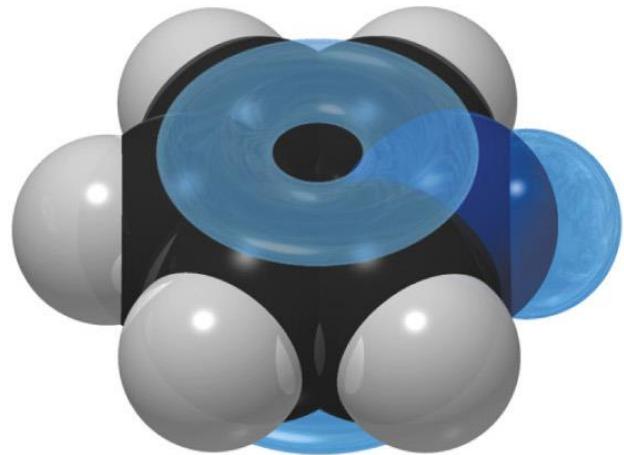
PIRIDINA

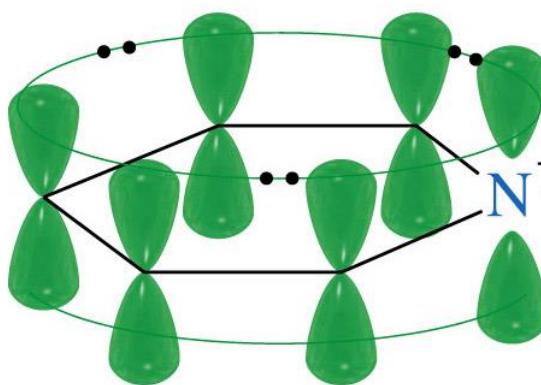
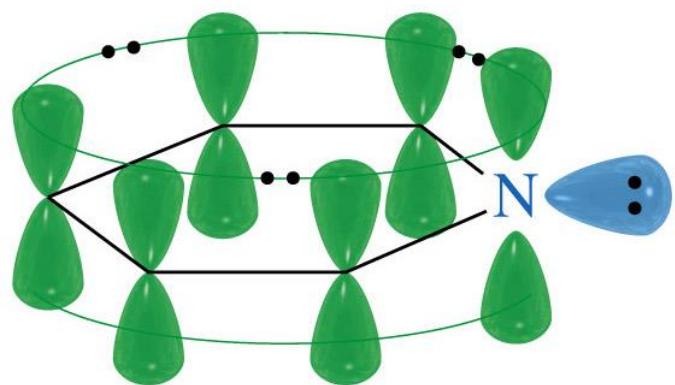
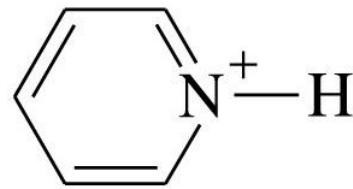
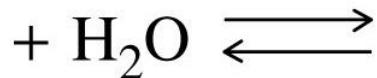
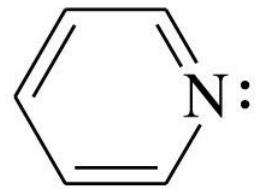
- Es un heterociclo de seis miembros con un átomo de **nitrógeno** en su anillo
- La estructura de los electrones π es semejante a la del benceno (6 electrones)
- El **par de electrones libres** del nitrógeno **no forman parte** del sistema aromático (se encuentran en un orbital perpendicular a la nube π)
- La piridina es una **base relativamente débil** comparada con las aminas normales pero la protonación no afecta a la aromaticidad





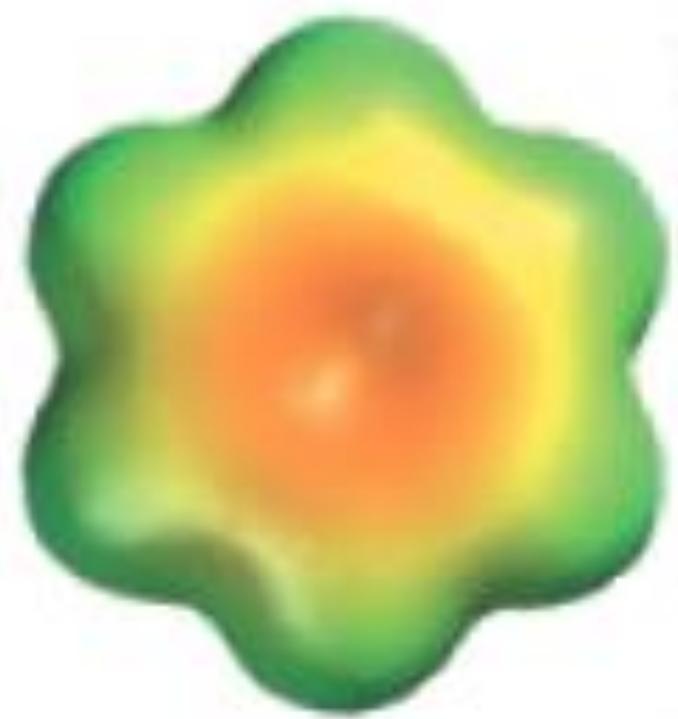
Piridina



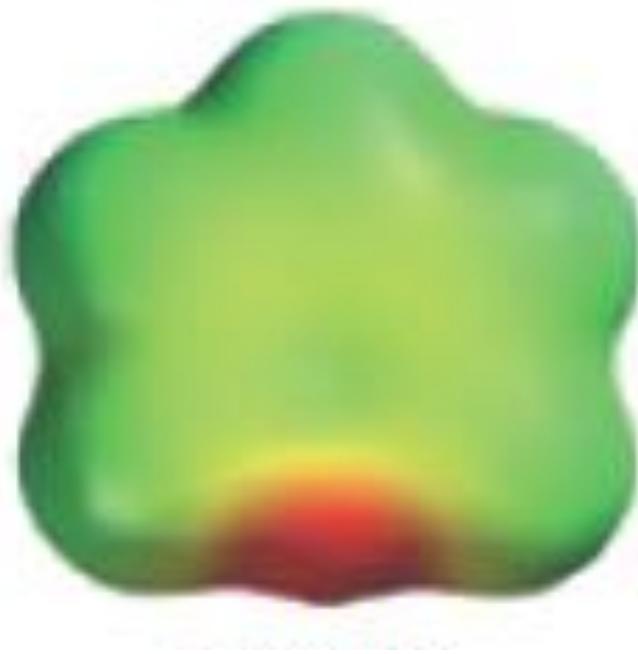


Piridina, $\text{pK}_\text{b} = 8.8$

Ion piridinio, $\text{pK}_\text{a} = 5.2$



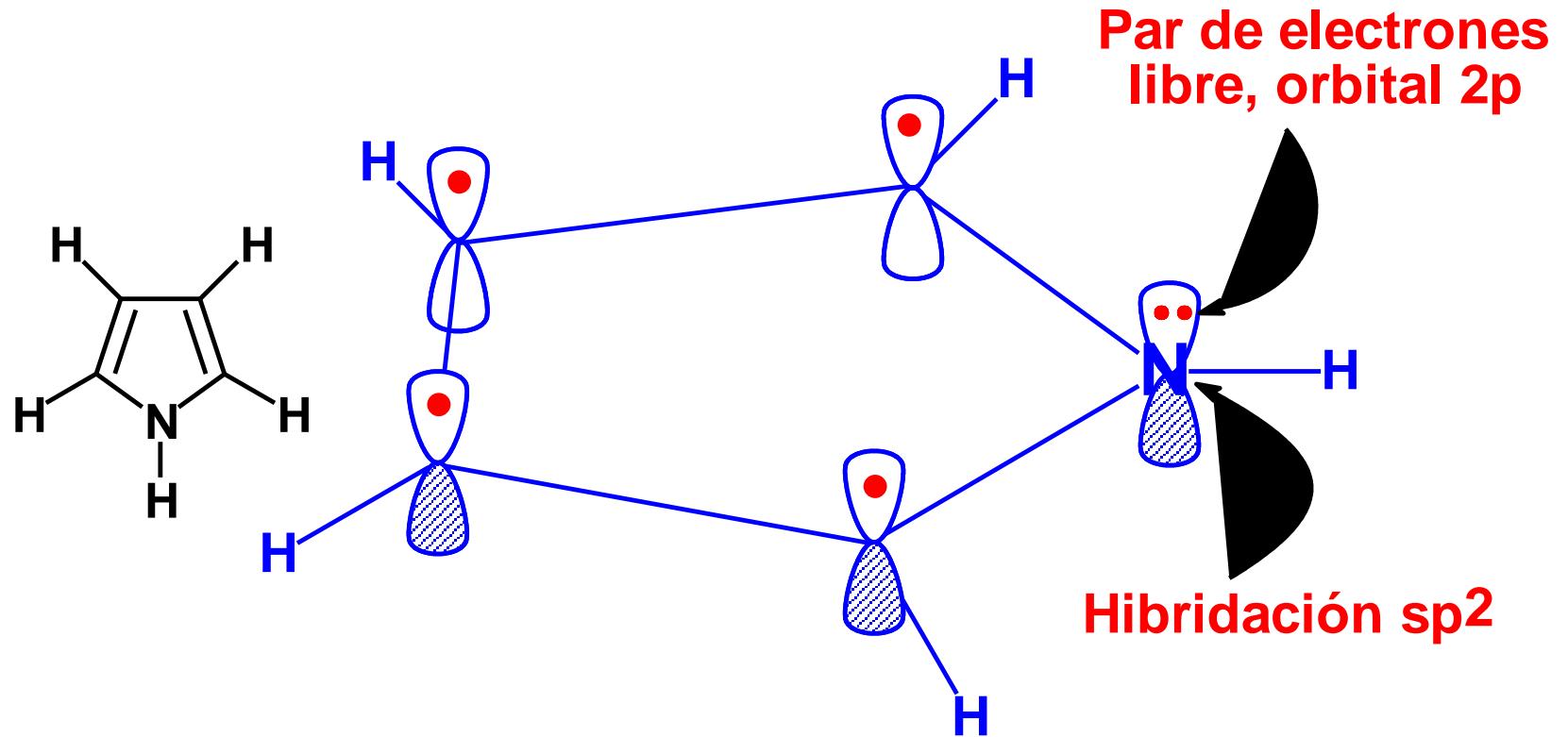
Benceno

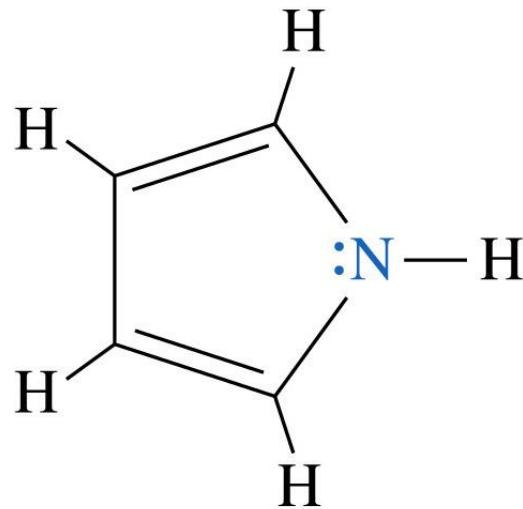


Piridina

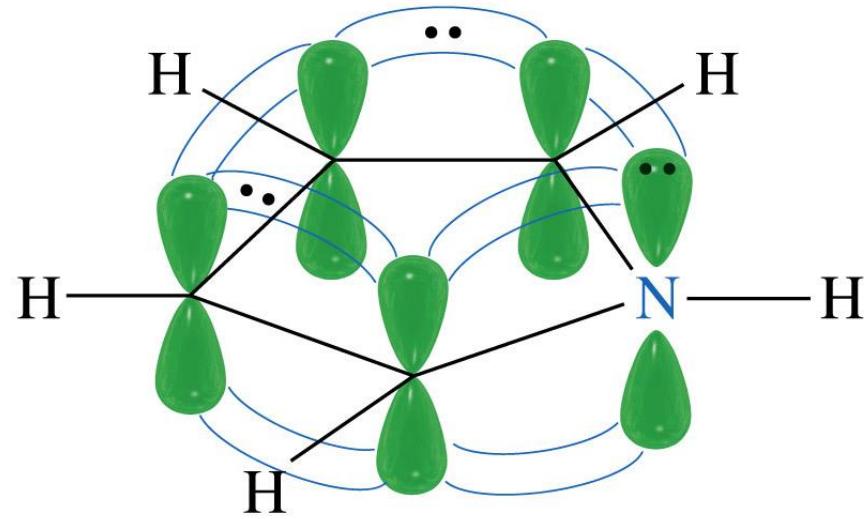
PIRROL

- Es un anillo heterocíclico de **cinco miembros** con un nitrógeno
- Su **sistema de electrones π** es similar al del anión ciclopentadienilo
- Hay cuatro carbonos con hibridación sp^2 con cuatro orbitales p perpendiculares al anillo y cada uno con 1 electron p
- El **átomo de nitrógeno** tiene **hibridación sp^2** , y un **par de electrones libre** ocupa un **orbital $2p$** (para tener un total de 6 electrones π)
- Puesto que el **par de electrones libre** se encuentran **dentro** del anillo aromático, la protonación destruiría la aromaticidad, por lo que el pirrol es una **base muy débil**

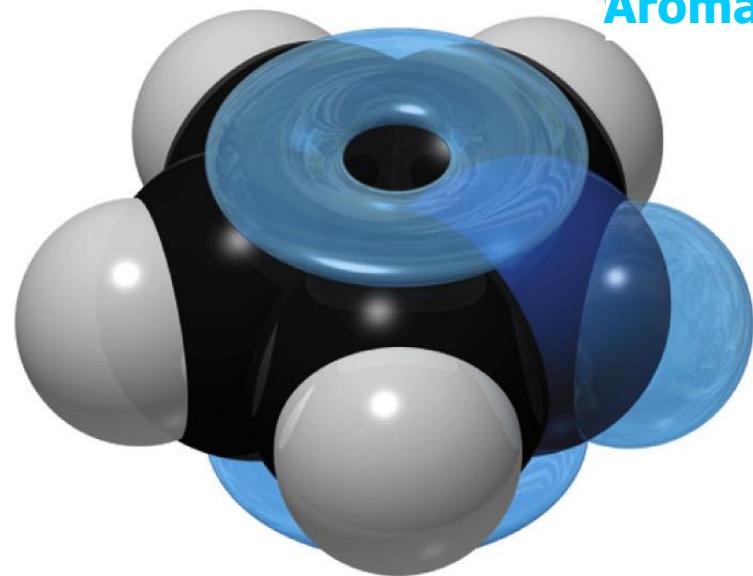


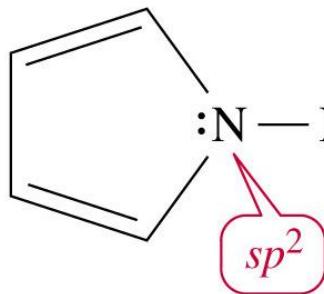


Pirrol

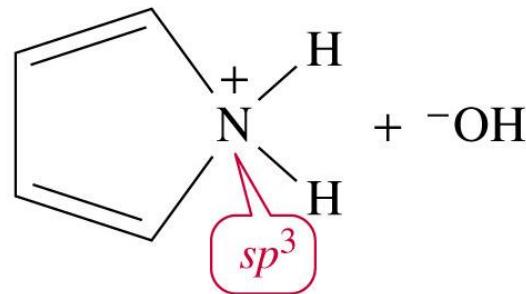


Estructura de los orbitales del pirrol
Aromático, 6 electrones π

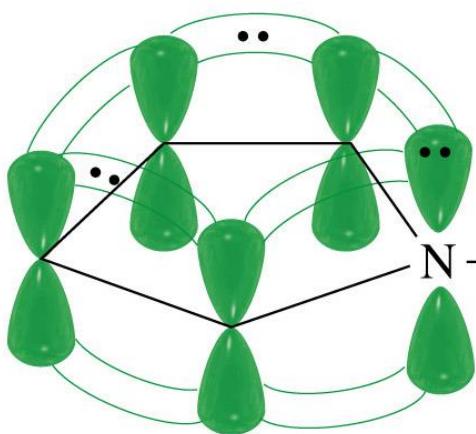




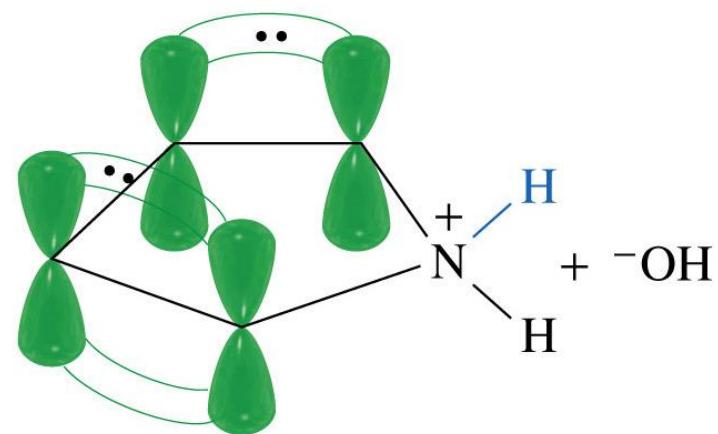
Pirrol, $pK_b = 13.6$
(base débil)



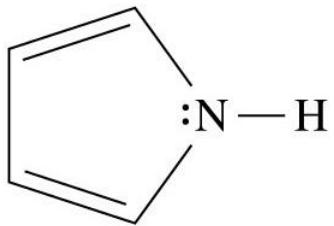
Pirrol N-protonado, $pK_a = 0.4$
(ácido fuerte)



Pirrol
(Aromático)

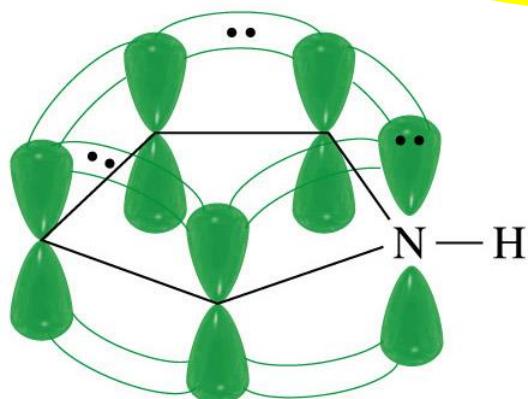


Pirrol N-protonado
(No aromático)

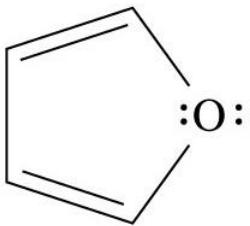


Pirrol

Orbital
 sp^2

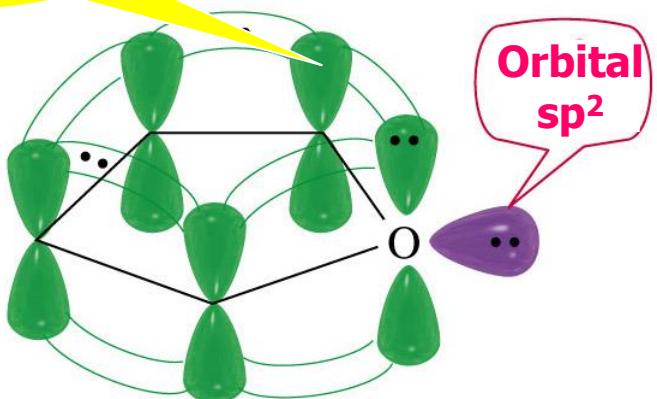


6 electrones π

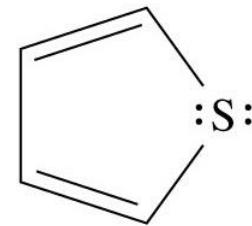


Furano

Orbital
 sp^2



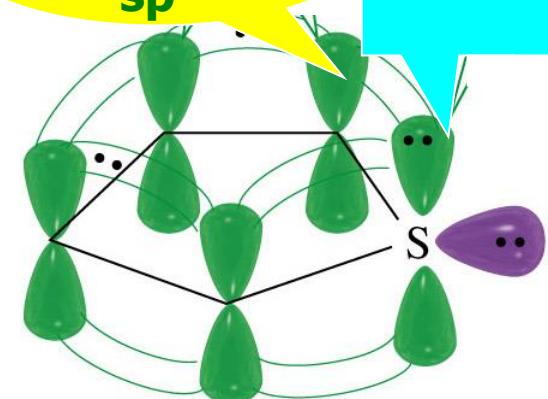
6 electrones π



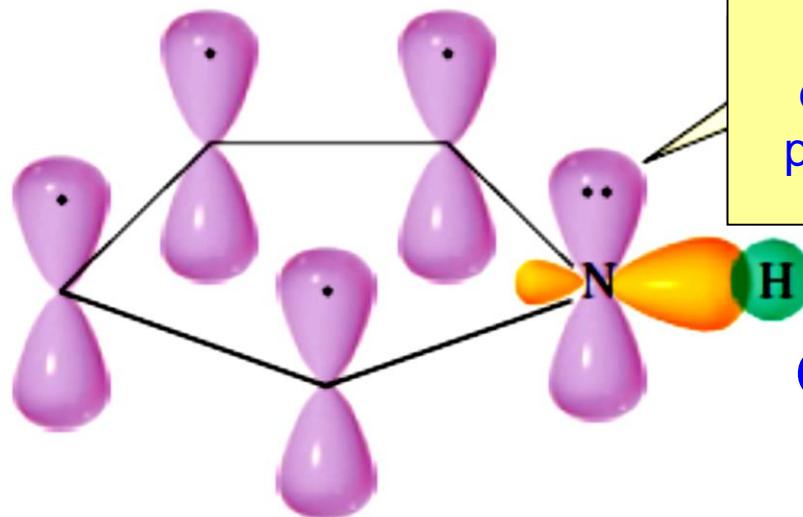
Tiofeno

Orbital
 sp^2

Orbital
3p

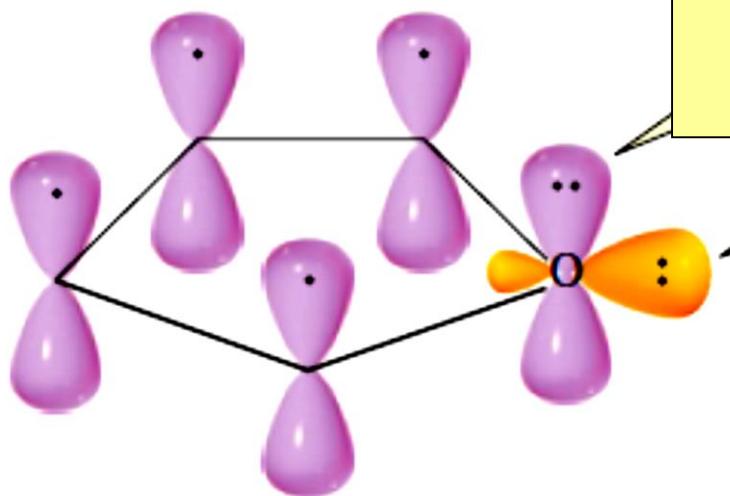


6 electrones π



Este par de electrones forma parte de la nube π

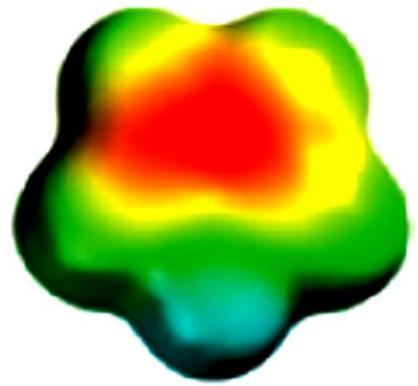
Orbitales moleculares Pirrol



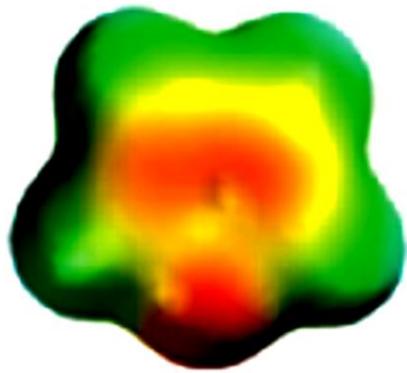
Este par de electrones forma parte de la nube π

Orbitales moleculares Furano

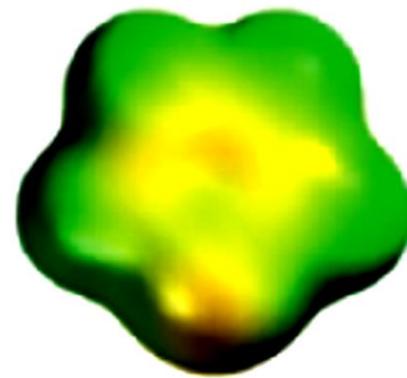
Este par de electrones se encuentra en un orbital sp^2 perpendicular a la nube π



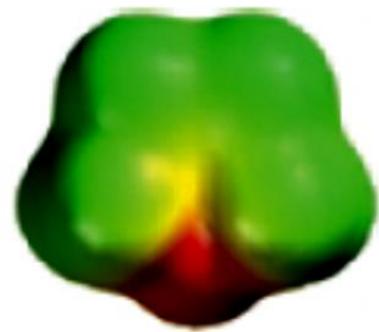
Pirrol



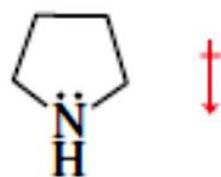
Furano



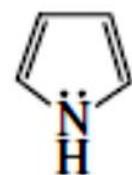
Tiofeno



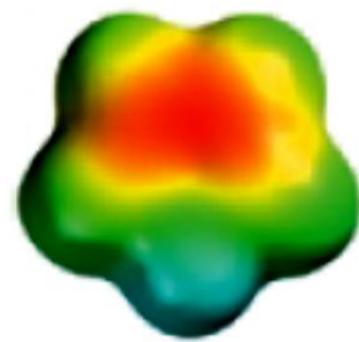
Pirrolidina



$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



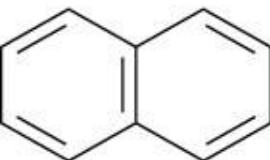
$$\mu = 1.80 \text{ D}$$



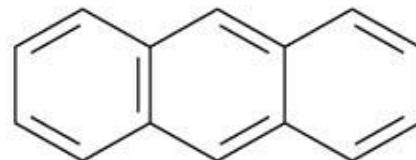
Pirrol

COMPUESTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS: NAFTALENO

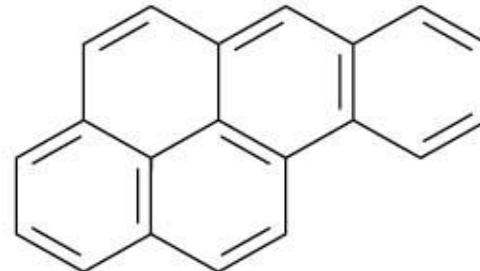
- Los compuestos aromáticos pueden tener anillos que comparten una serie de átomos de carbono (anillos fusionados)
- Los compuestos que se forman por la fusión de benceno o anillos heterocíclicos aromáticos, también son aromáticos



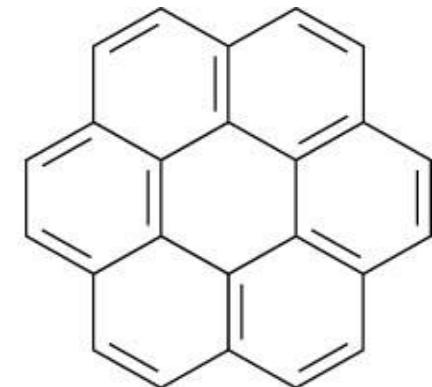
Naftaleno



Antraceno



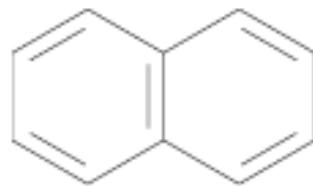
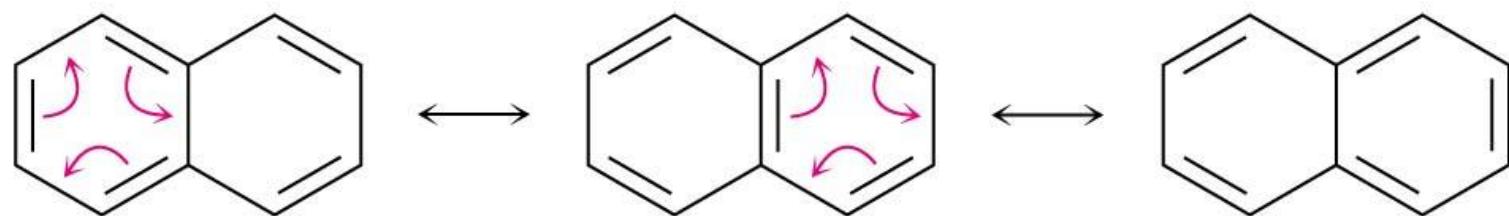
Benzo[a]pireno



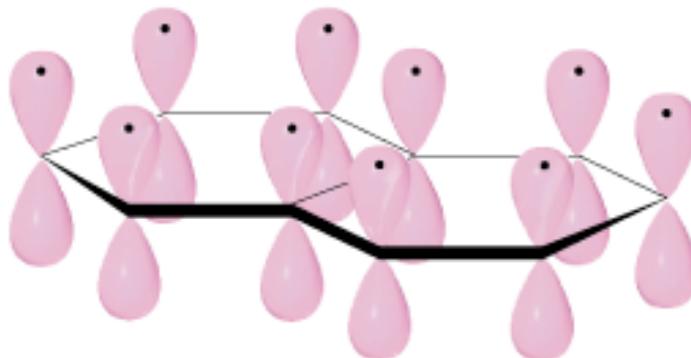
Coroneno

ORBITALES DEL NAFTALENO

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



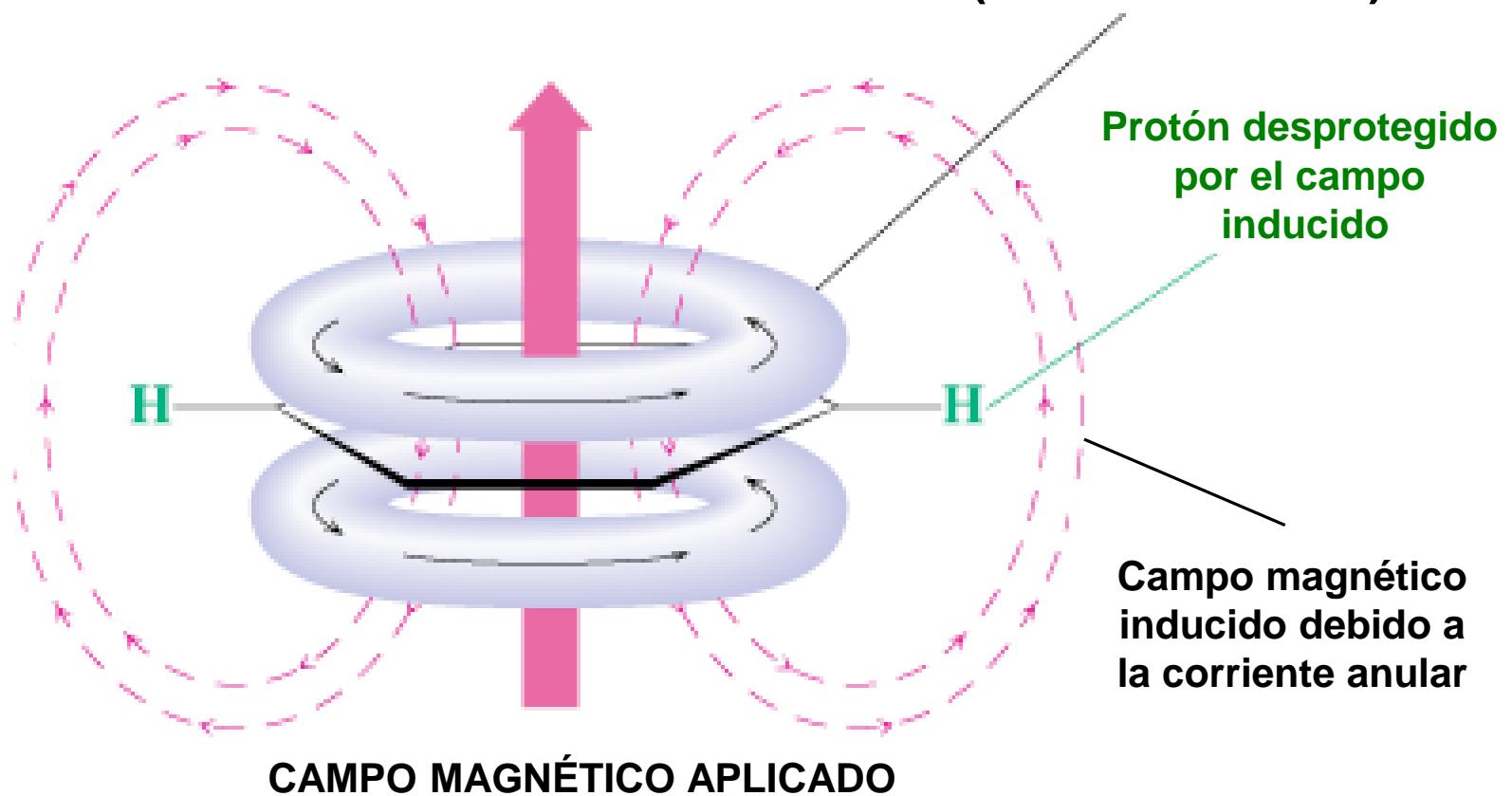
Naftaleno

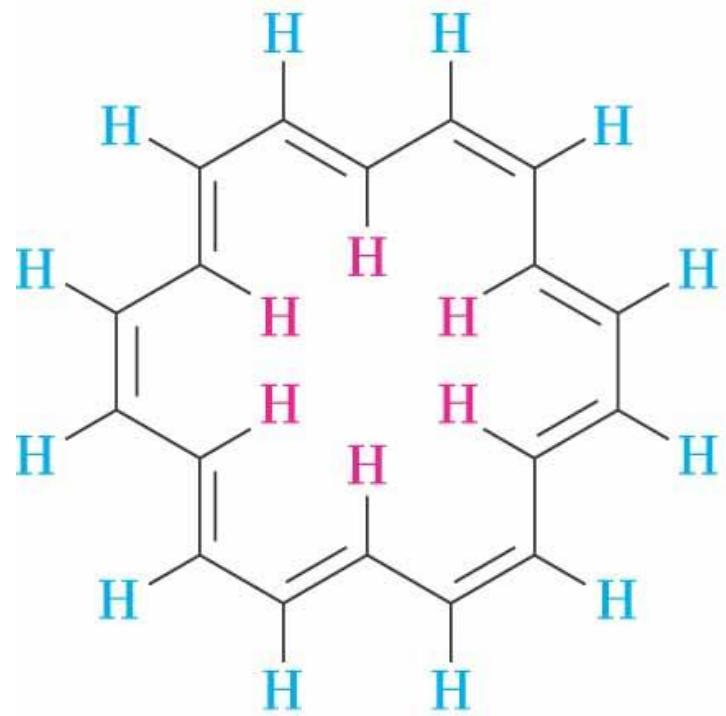


CORRIENTES DE ELECTRÓNES

- Cuando el anillo aromático se orienta perpendicularmente a un campo magnético fuerte, los electrones π 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**

Electrones π en movimiento (corriente anular)

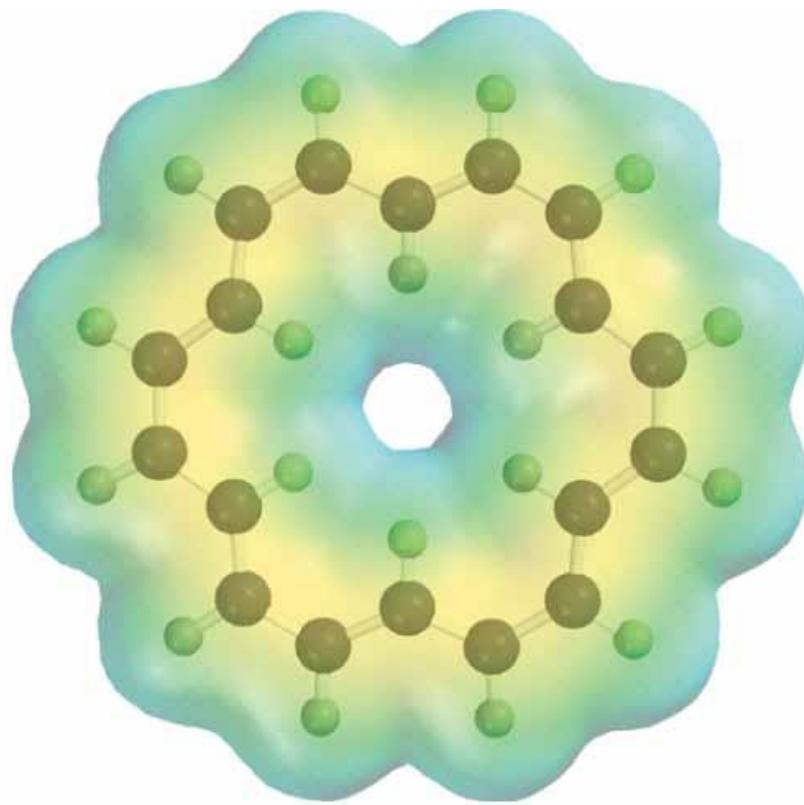




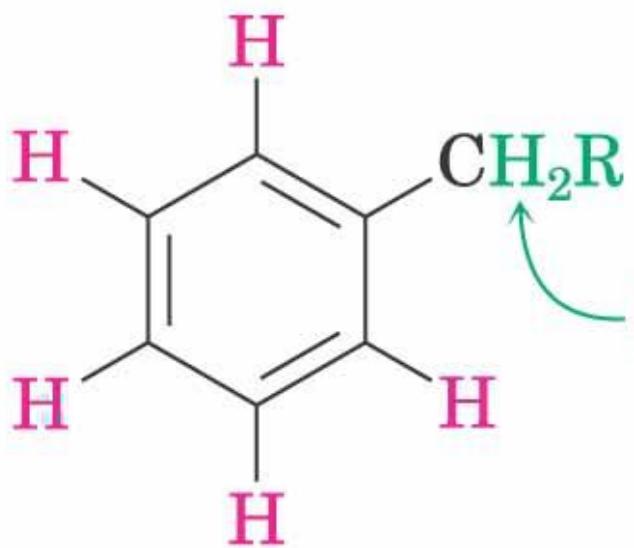
[18]-anuleno

H internos: - 3.0 δ

H externos: 9.3 δ



**H arílicos,
6.5-8.0 δ**



Hidrógenos bencílicos 2.3-3.0 δ

Resumen de las propiedades espectroscópicas de compuestos aromáticos

| Tipo de espectroscopía | Posición de la absorción | Interpretación |
|-----------------------------------|--------------------------------|---|
| Infrarrojo, cm^{-1} | 3030 1500 y 1600 690–900 | Alargamiento C-H Dos absorciones debidas a los movimientos del anillo Flexión fuera del plano, intensa, C-H |
| Ultravioleta (nm) | 205 255–275 | Absorción intensa Absorción débil |
| RMN- ^1H (δ) | 2.3–3.0 6.5–8.0 | Protónes bencílicos Protónes arílicos |
| RMN- ^{13}C (δ) | 110–140 | Carbonos del anillo aromático |

↑
Intensidad

