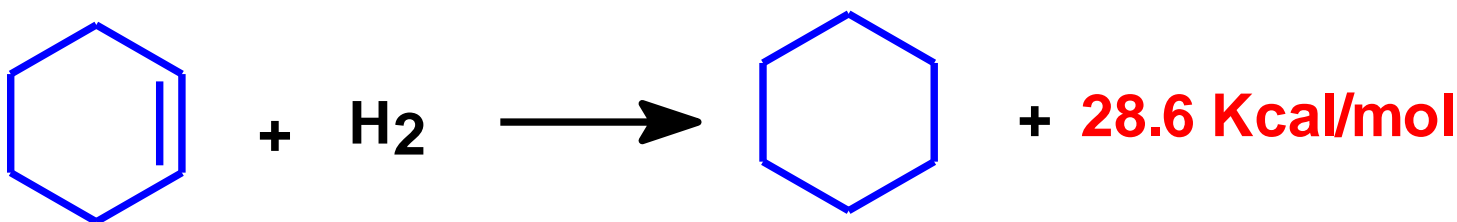


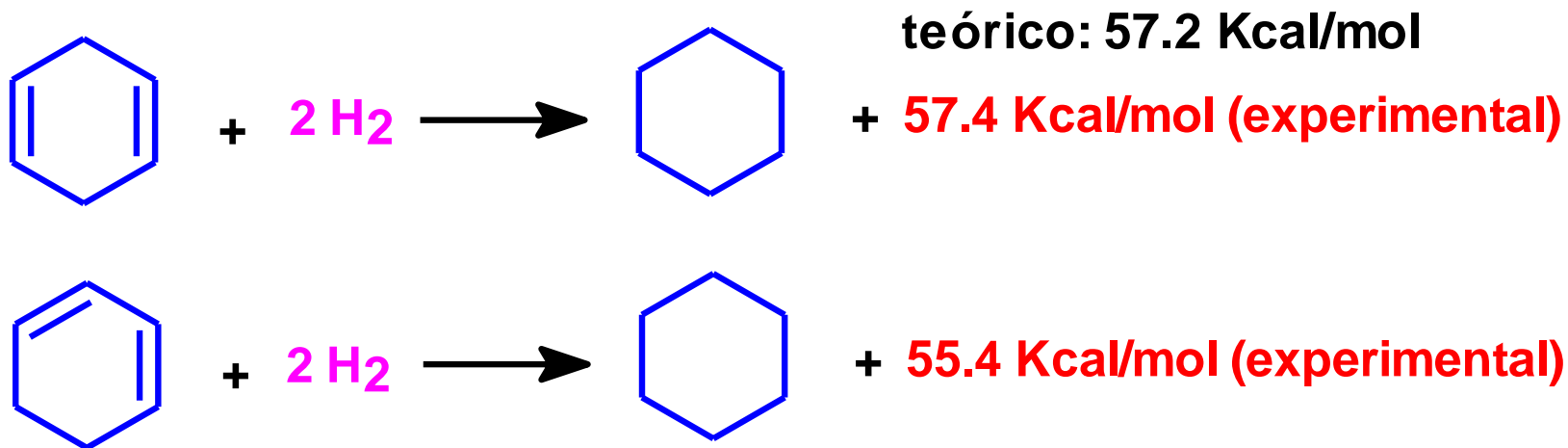
# ***BENCENO Y AROMATICIDAD***

# CALORES DE HIDROGENACIÓN COMO INDICADORES DE LA ESTABILIDAD

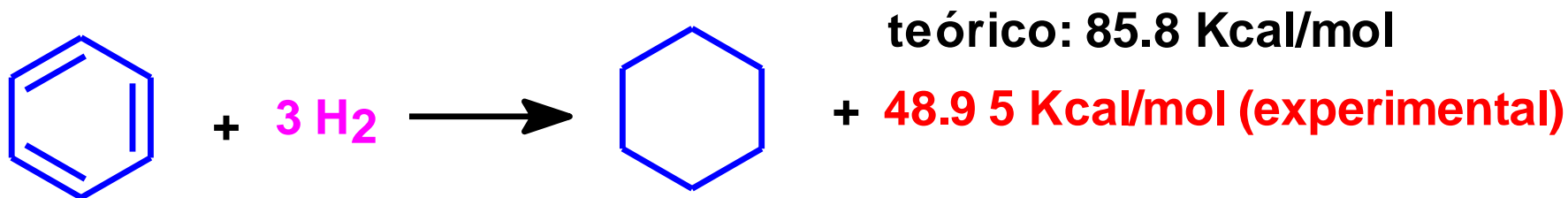
- La **adición de  $H_2$**  a un  $C=C$  es normal que libere (**calor de hidrogenación**) alrededor de 28.6 Kcal/mol (120 kJ/mol)

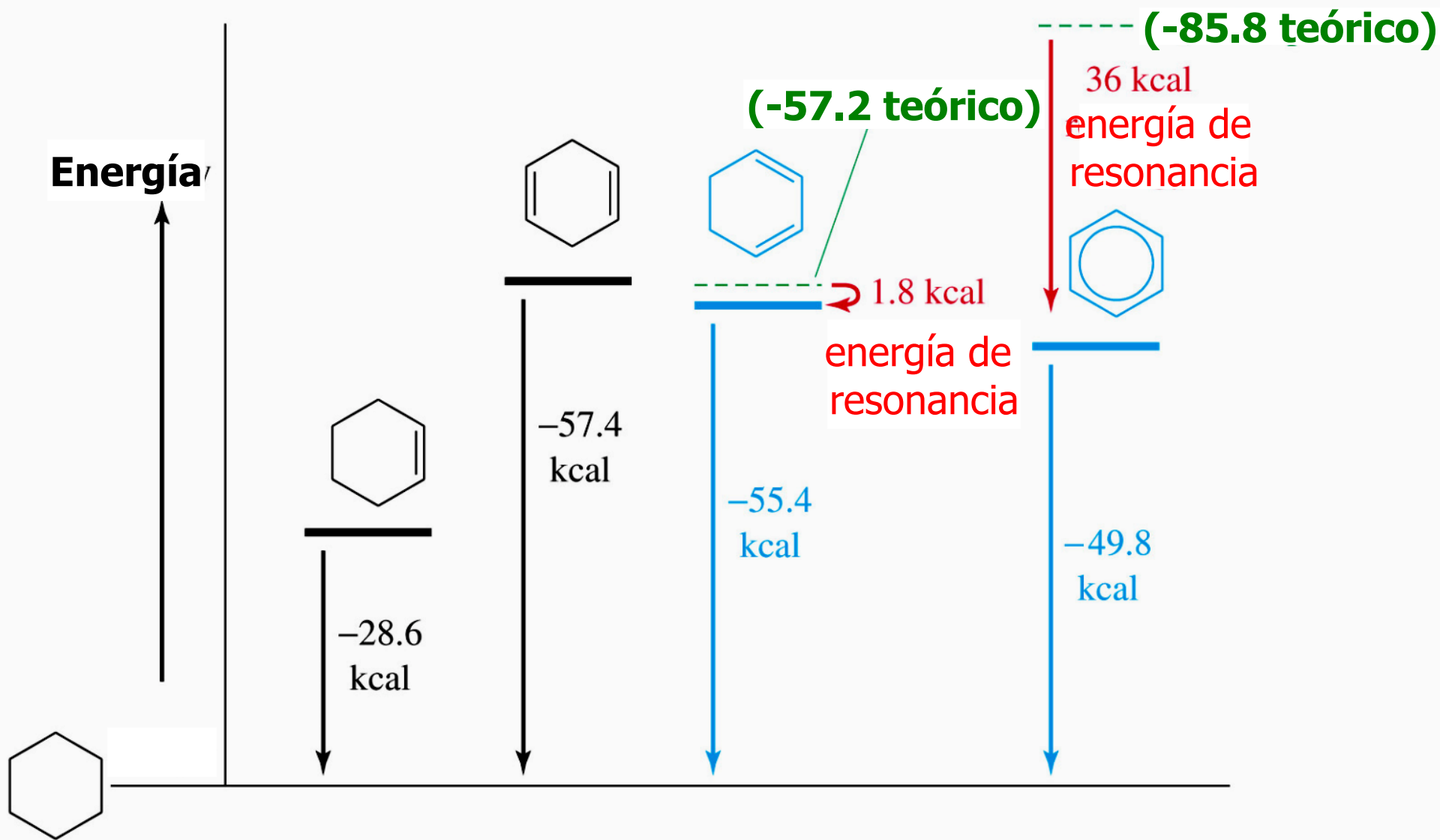


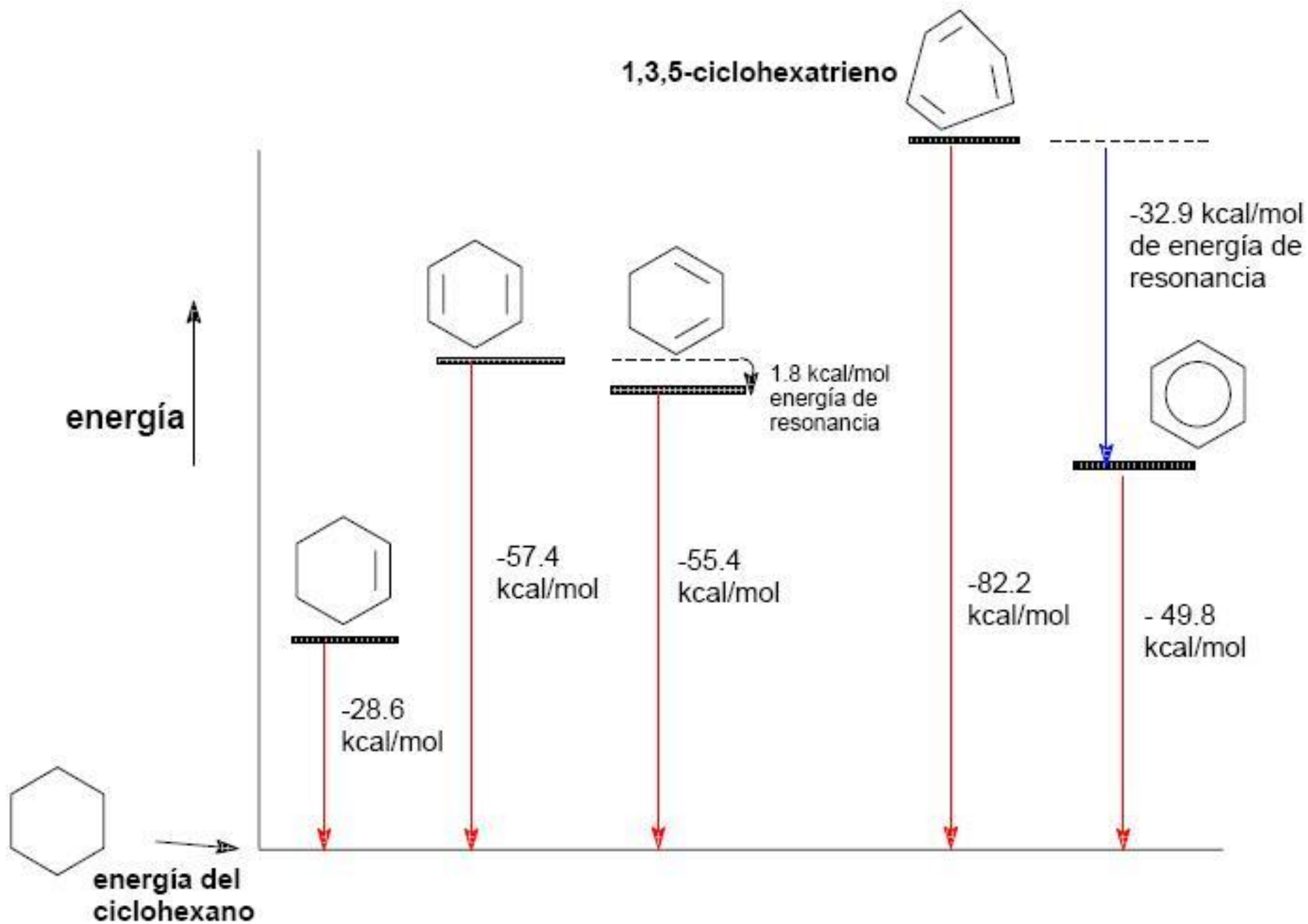
- Dos **dobles enlaces aislados** como en el 1,4-ciclohexanodieno añadirá 2 H<sub>2</sub> para dar ciclohexano, liberando 57.4 Kcal/mol (experimental) [teórico 2(28.6 Kcal/mol) = 57.2 Kcal/mol]
- Dos **dobles enlaces conjugados** como en el 1,3-ciclohexanodieno, añadirán 2 H<sub>2</sub> para dar ciclohexano, 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  $49.8 \text{ Kcal/mol}$
- En consecuencia el Benceno tienen alrededor de  $36 \text{ Kcal/mol}$  más de **“estabilidad”, energía de resonancia** que un conjunto de tres dobles enlaces aislados

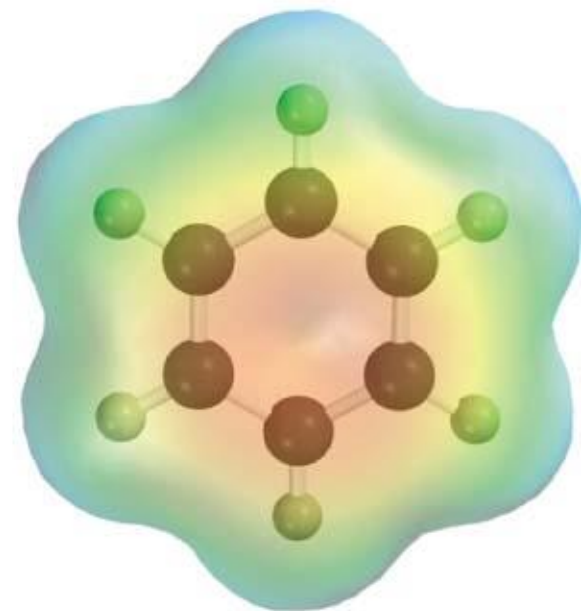
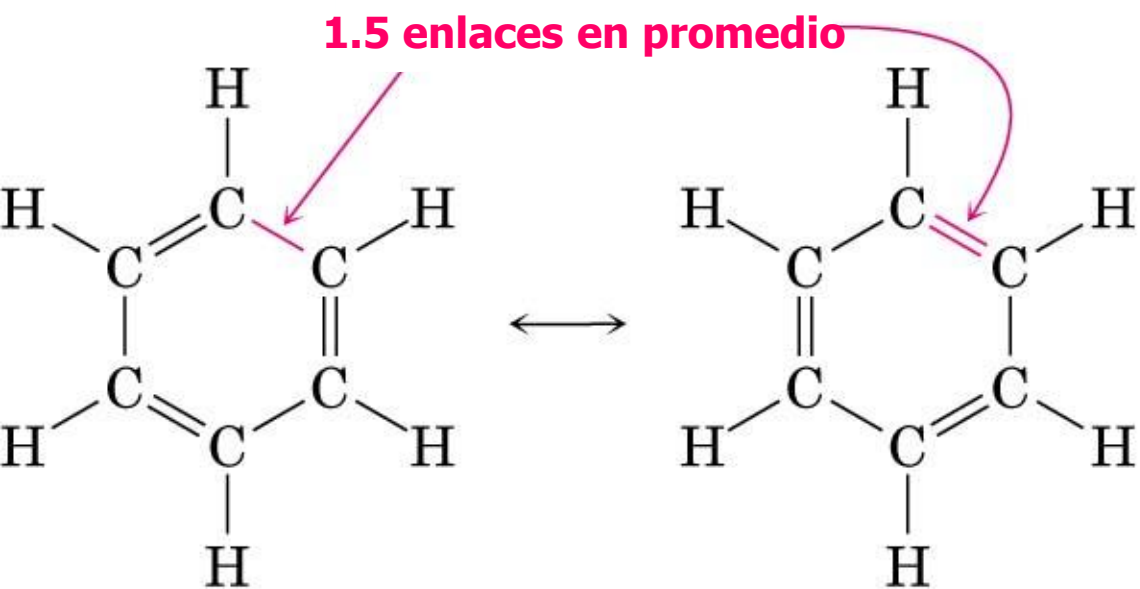




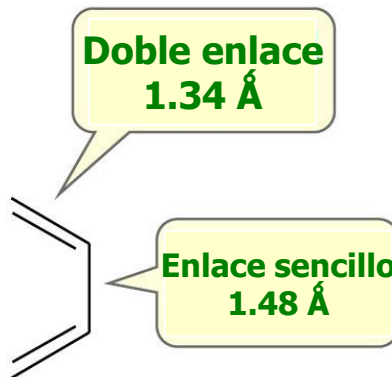


# LA ESTRUCTURA POCO USUAL DEL BENCENO

- 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

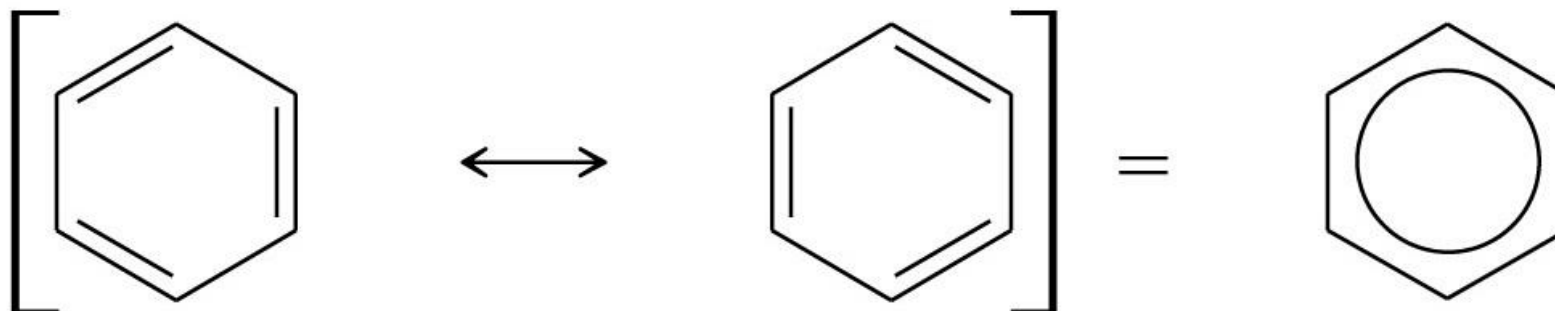






**BUTANODIENO**

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



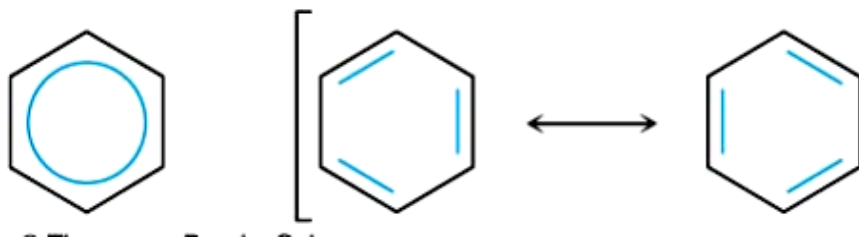
**Representación de la  
resonancia**

Orden de enlace = 1.5

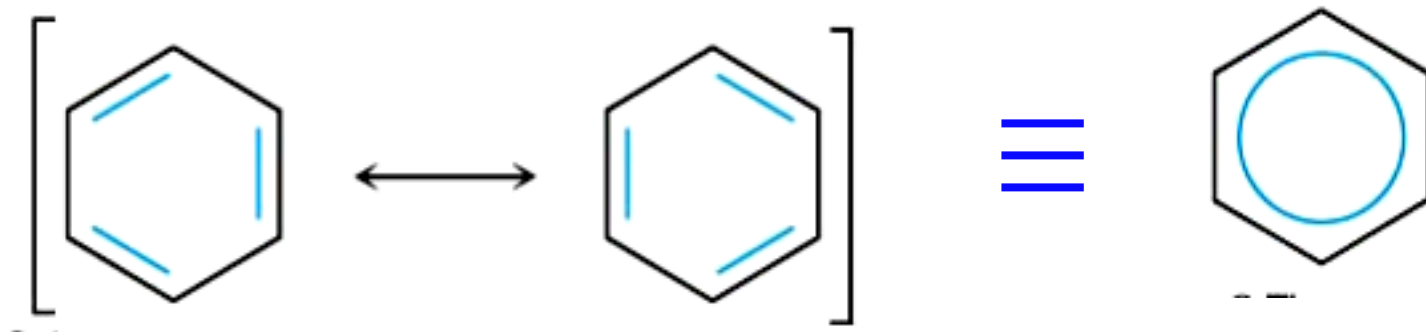
**REPRESENTACIÓN COMBINADA**

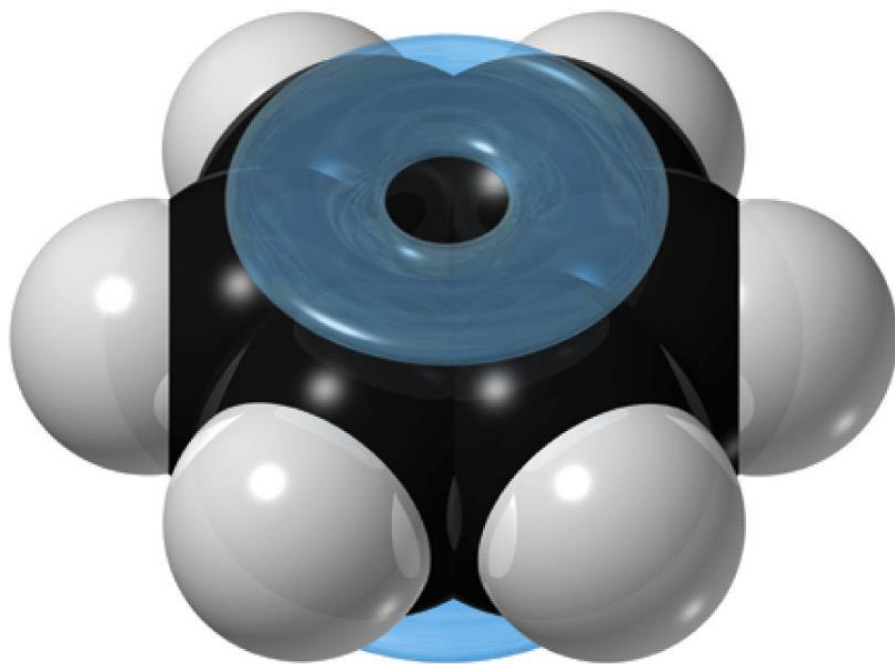
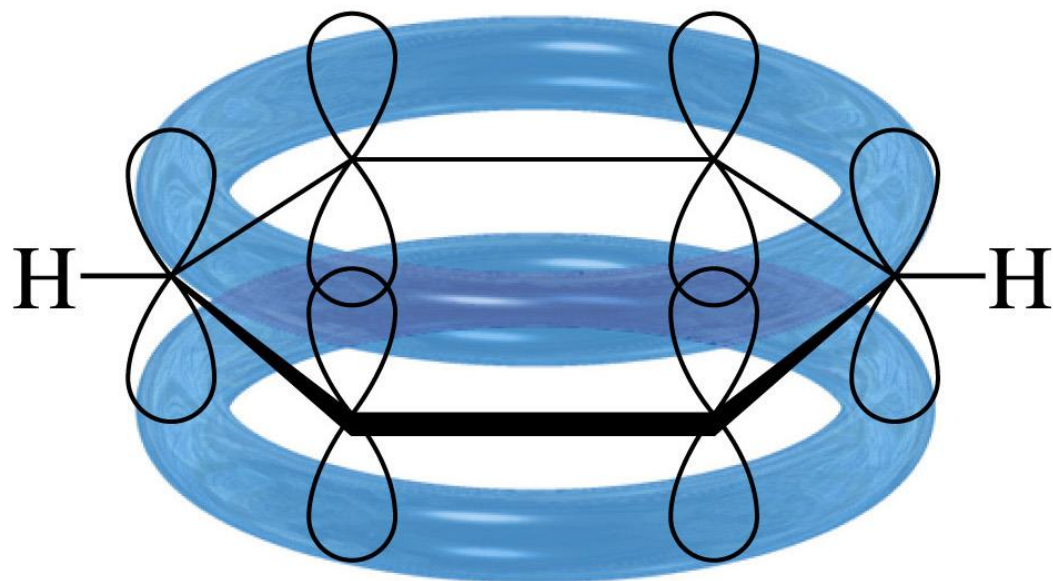
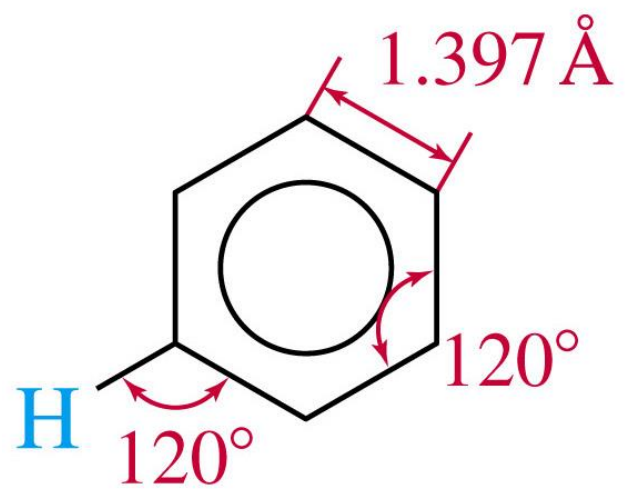
# DIBUJANDO AL BENCENO Y SUS DERIVADOS

- 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  $\pi$  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



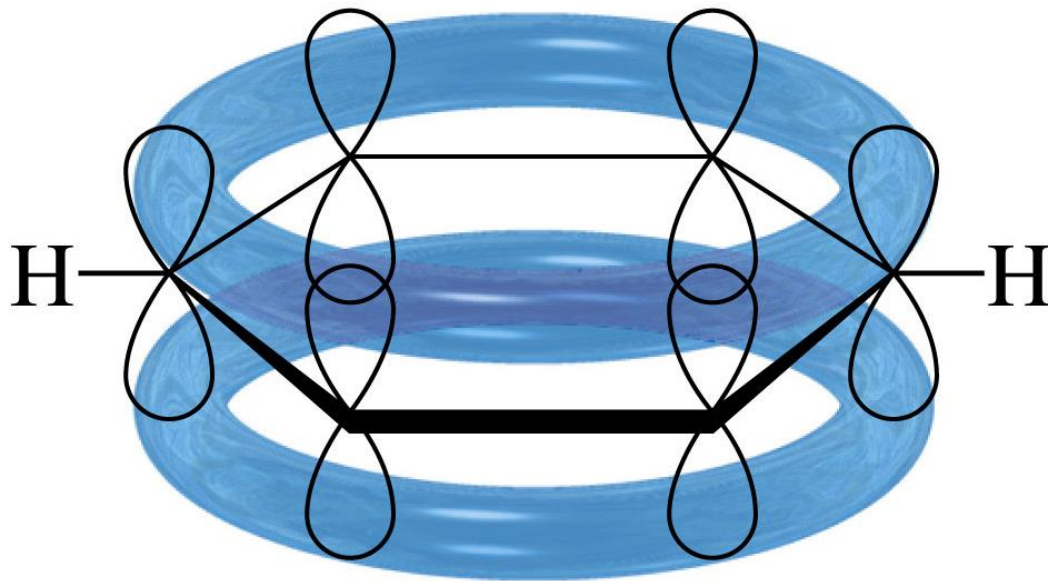
**Representaciones alternas del benceno.**  
**La representación de círculo se debe usar con**  
**cuidado puesto que esta no incluye**  
**el número de electrones  $\pi$  en el anillo**

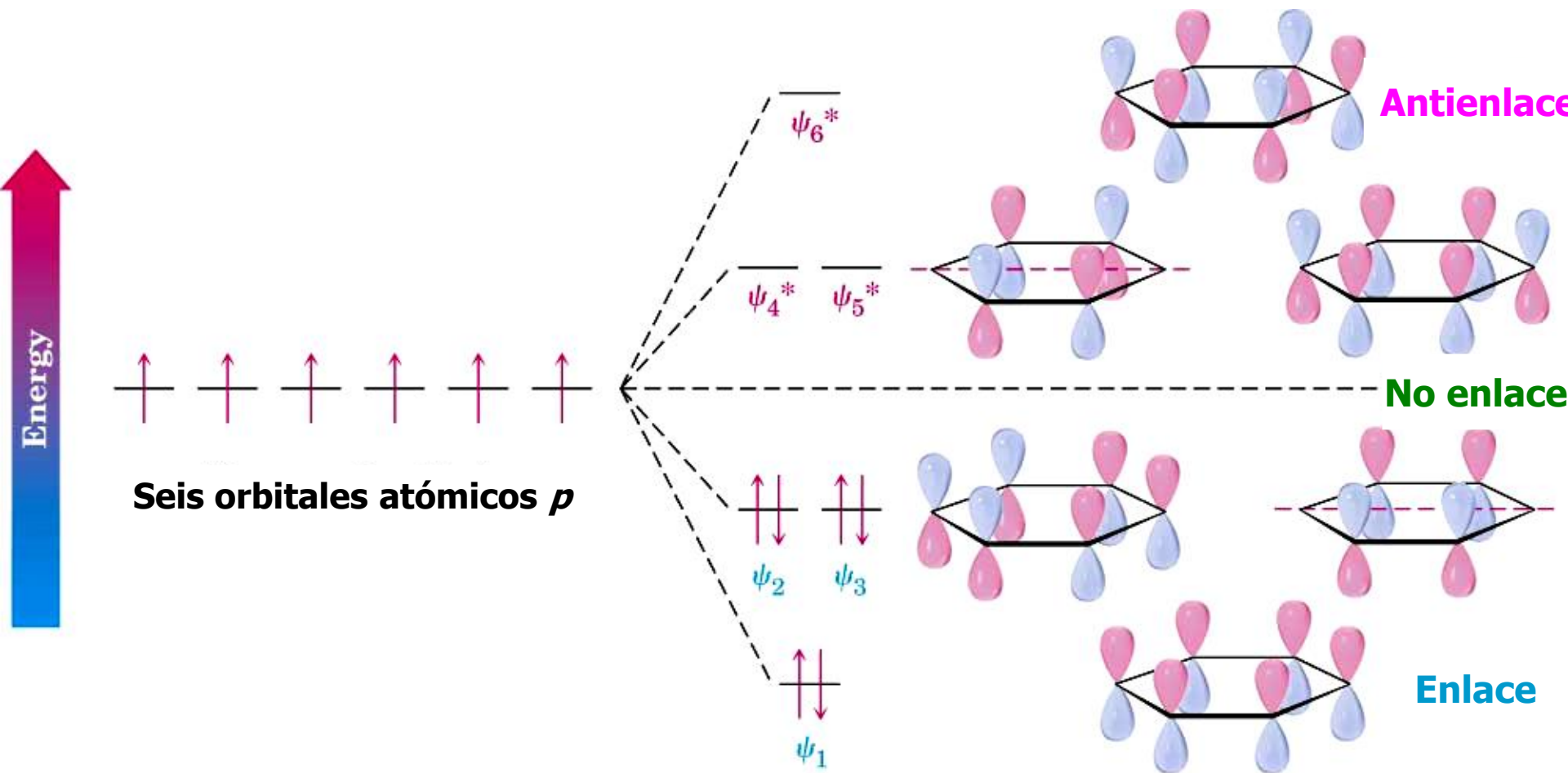




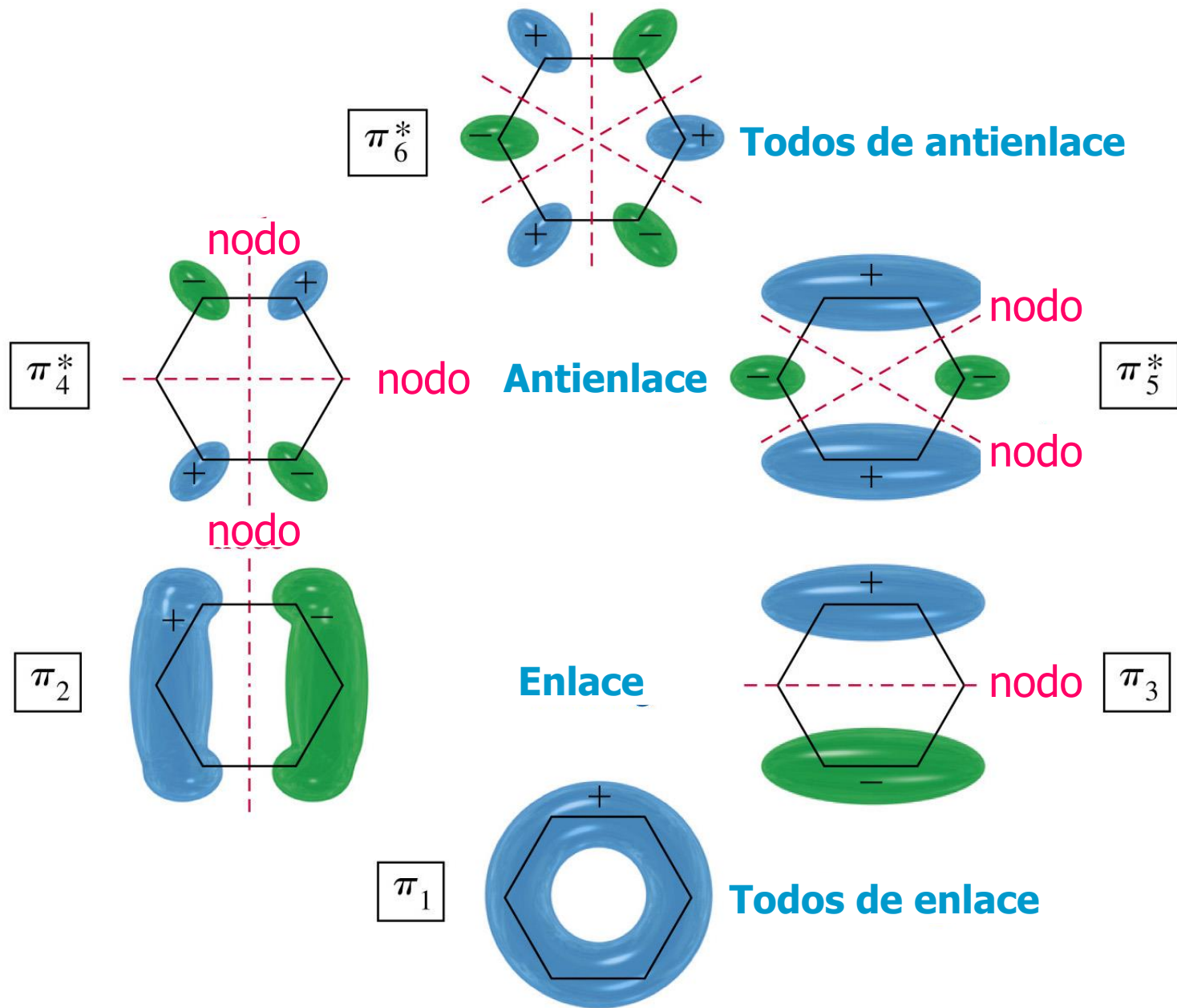
# DESCRIPCIÓN DE LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES DEL BENCENO

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







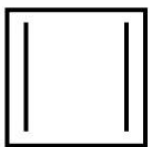


# PARA RECORDAR:

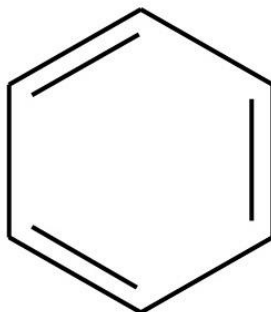
## IDEAS CLAVE PARA EL BENCENO

- 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  $120^\circ$ , 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

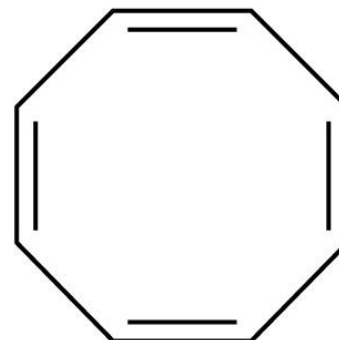




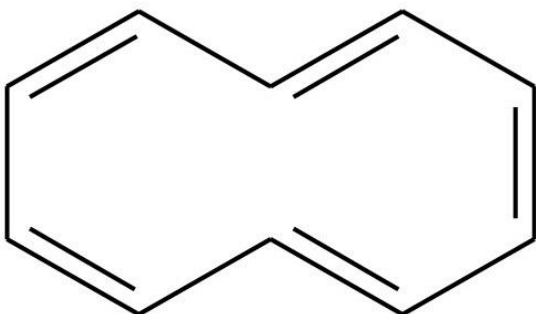
**Ciclobutanodieno**  
**[4]-anuleno**



**Benceno**  
**[6]-anuleno**



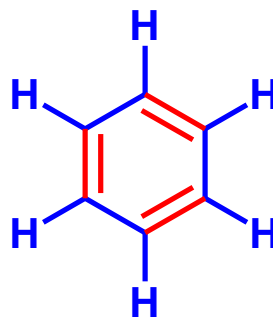
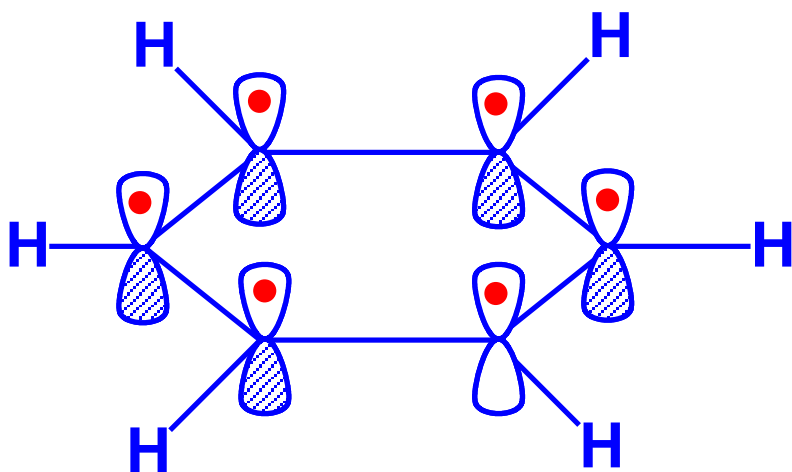
**Ciclooctanotetraeno**  
**[8]-anuleno**



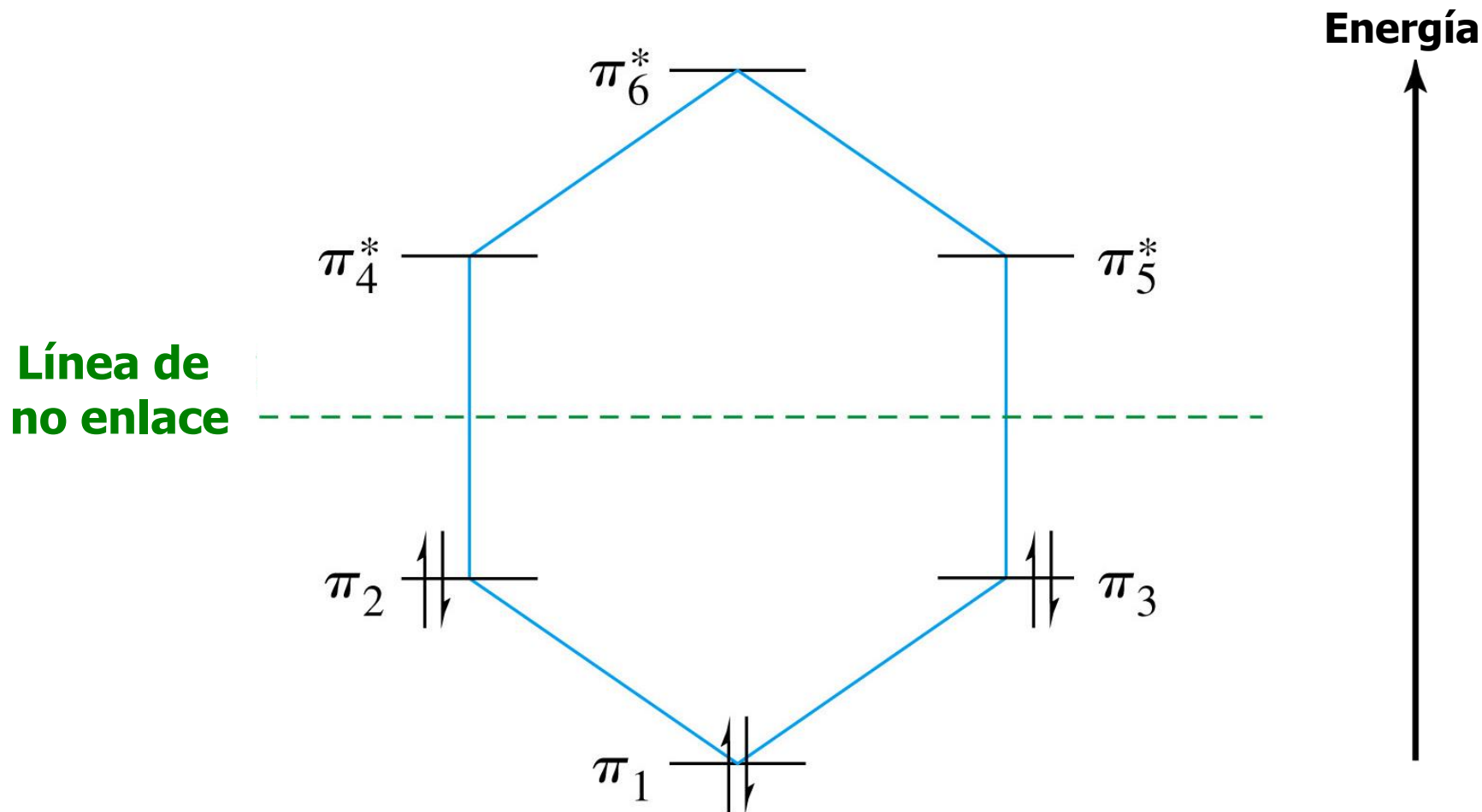
**Ciclodecapentaeno**  
**[10]-anuleno**

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

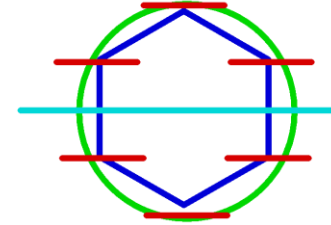
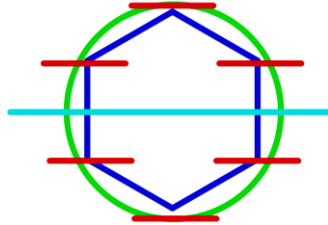
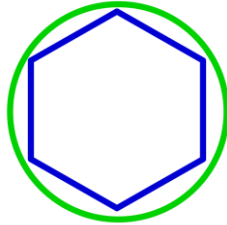
- La regla de Huckel, la cual se basa en cálculos empíricos – una molécula plana cíclica con enlaces sencillos y dobles alternados, tiene estabilidad aromática si este tiene  **$4n + 2$  electrones  $\pi$**  (donde  $n$  es un número entero  $0, 1, 2, 3, 4$ )
- Para  **$n=1$ :  $4n+2 = 6$** ; por lo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



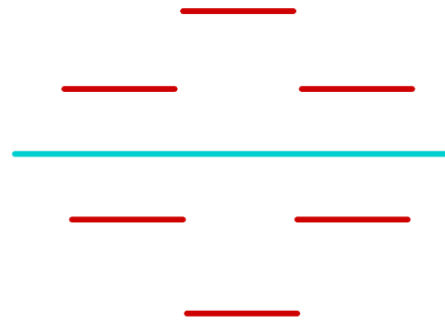
**BENCENO**  
**TRES DOBLES ENLACES**  
**SEIS ELECTRONES  $\pi$**



# DIAGRAMAS DE MUSULIN Y FROST



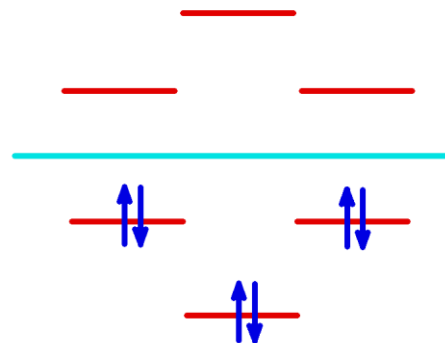
ANTIENLACE  
NO ENLACE  
ENLACE



ANTIENLACE

NO ENLACE

ENLACE



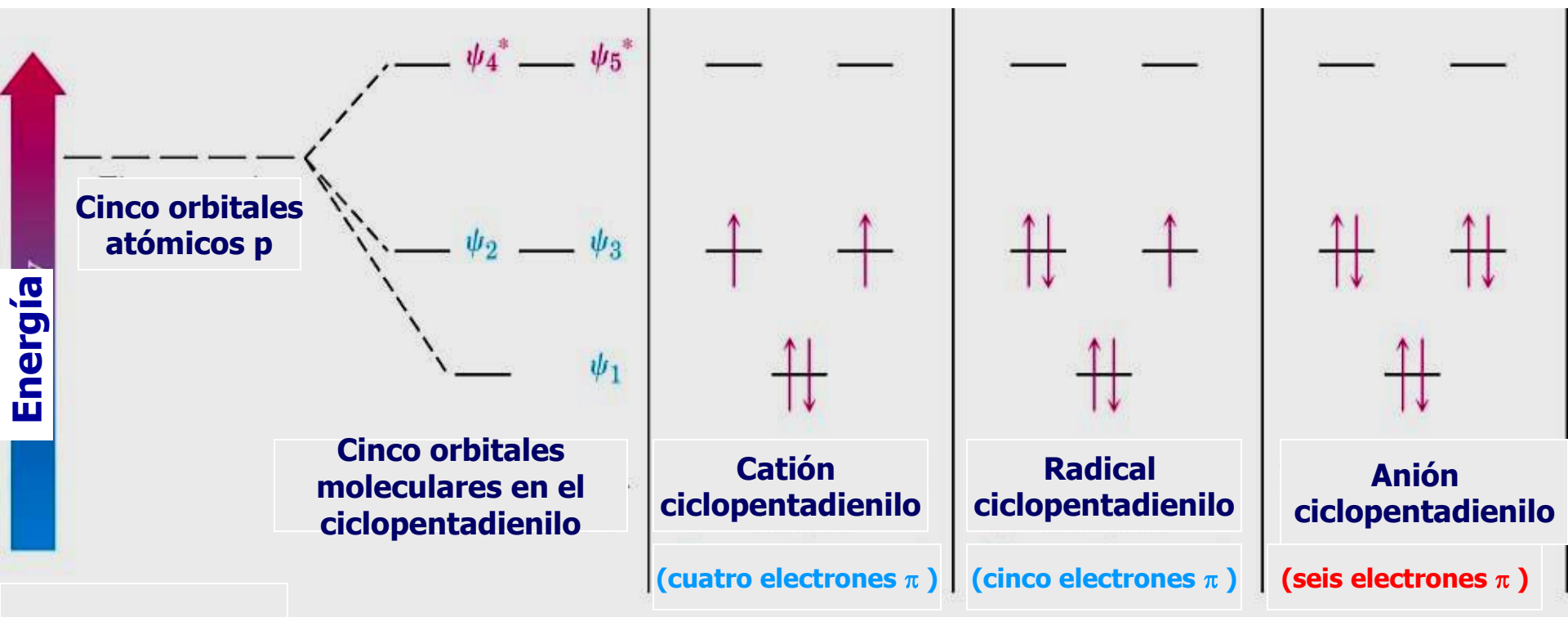
ANTIENLACE

NO ENLACE

ENLACE

# ¿POR QUE $4n + 2$ ?

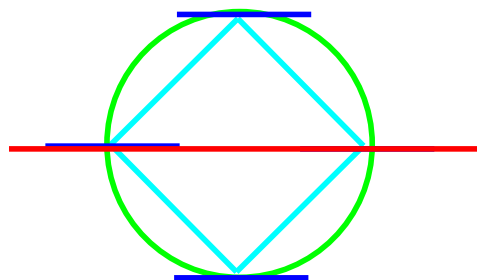
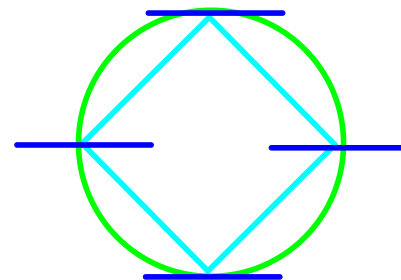
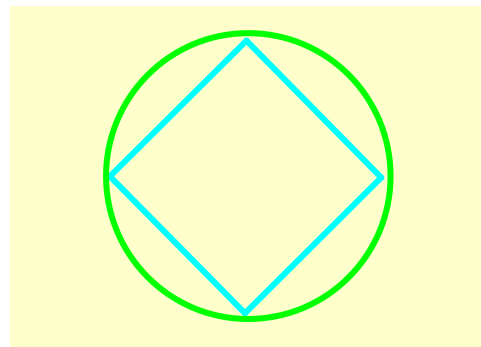
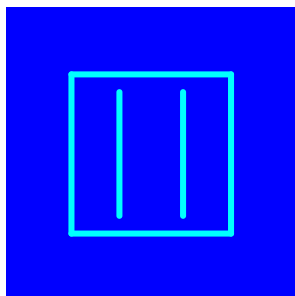
- Cuando los electrones llenan varios orbitales moleculares, se toman dos electrones (un par) para llenar el orbital de más baja energía y cuatro electrones (dos pares) para ir llenando cada uno de los siguientes niveles de energía
- Esto da el total de los  $4n + 2$  electrones  $\pi$



# LOS COMPUESTOS CON $4n$ ELECTRONES $\pi$ NO SON AROMÁTICOS (PUEDEN SER ANTIAROMÁTICOS)

- Las moléculas cíclicas, planas, con  **$4n$**  electrones  $\pi$  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  $\pi$  no están deslocalizados (solo tienen enlaces sencillos y dobles)

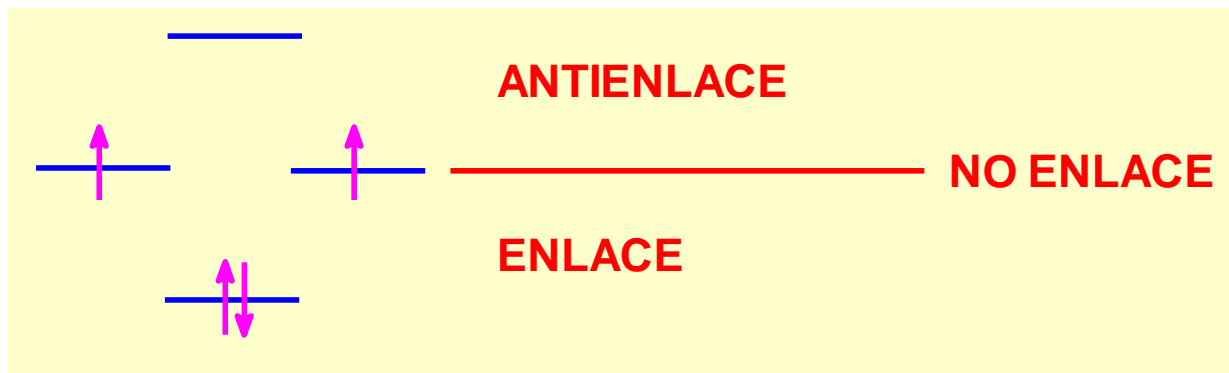
- El **Ciclobutanodieno** es tan inestable que se dimeriza por si mismo a través de una reacción de Diels-Alder a baja temperatura



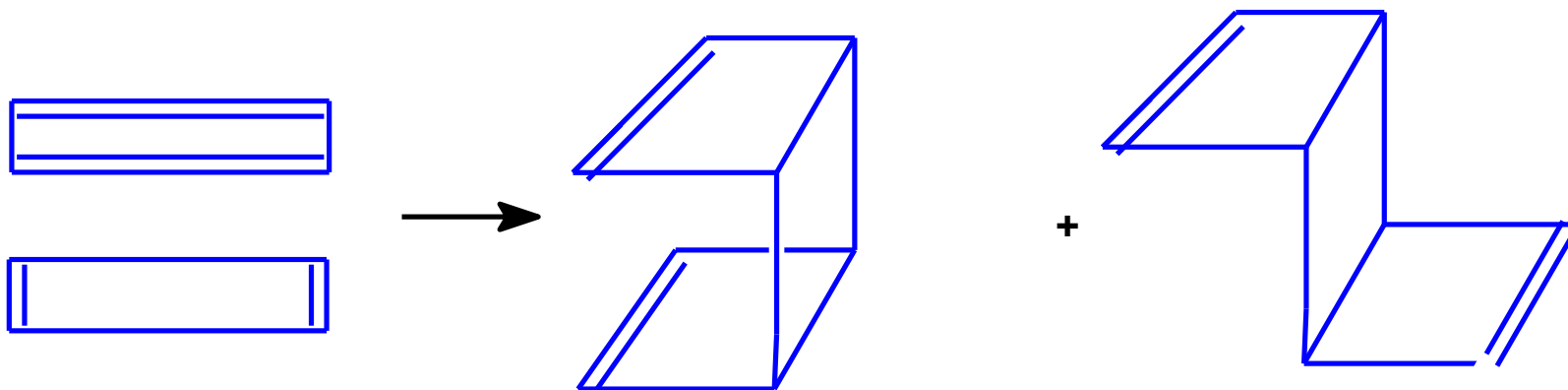
ANTIENLACE

NO ENLACE

ENLACE

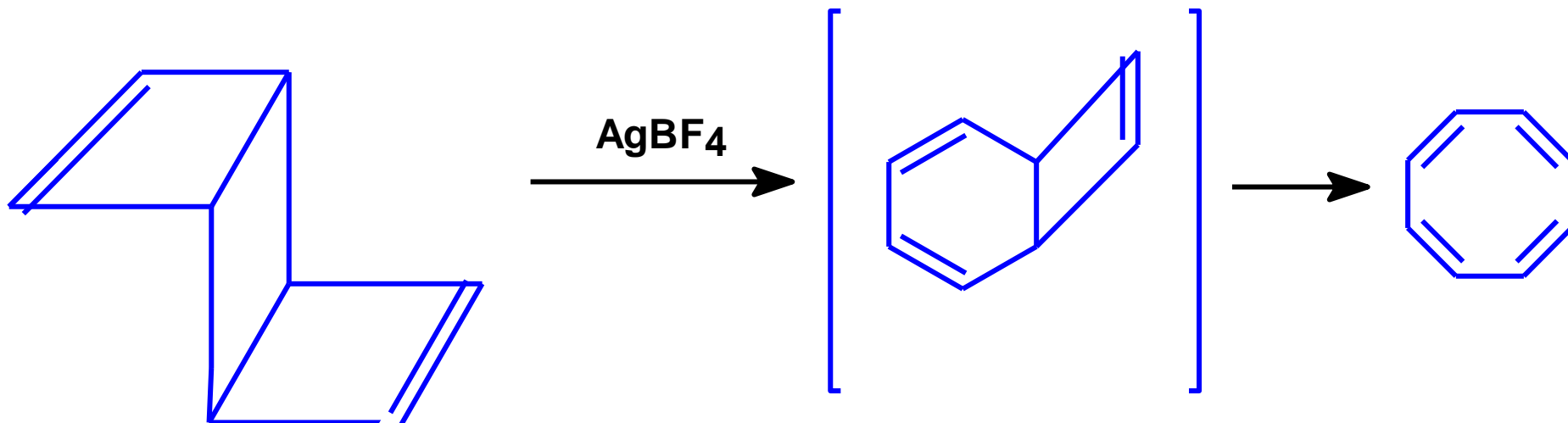


## Reacción de Diels-Alder del [4]-anuleno

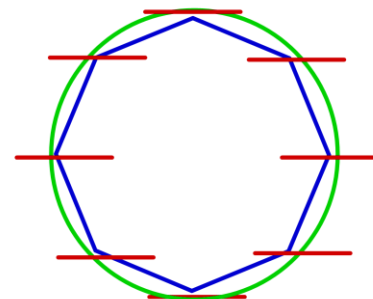
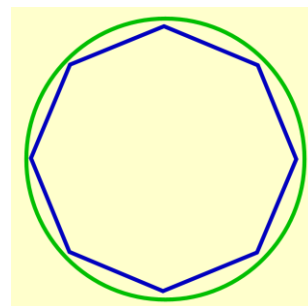
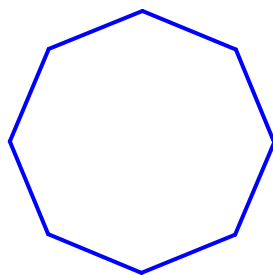
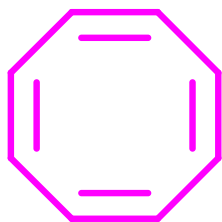




# ISOMERIZACIÓN DEL ADUCTO EXO: OBTENCIÓN DEL [8]-ANULENO



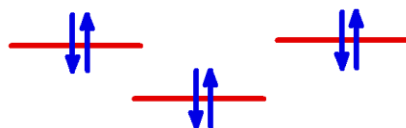
- El **Ciclooctatetraeno** tiene cuatro dobles enlaces, y reacciona con  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , y  $\text{HCl}$  como si este se comportara como cuatro alquenos



ANTIENLACE

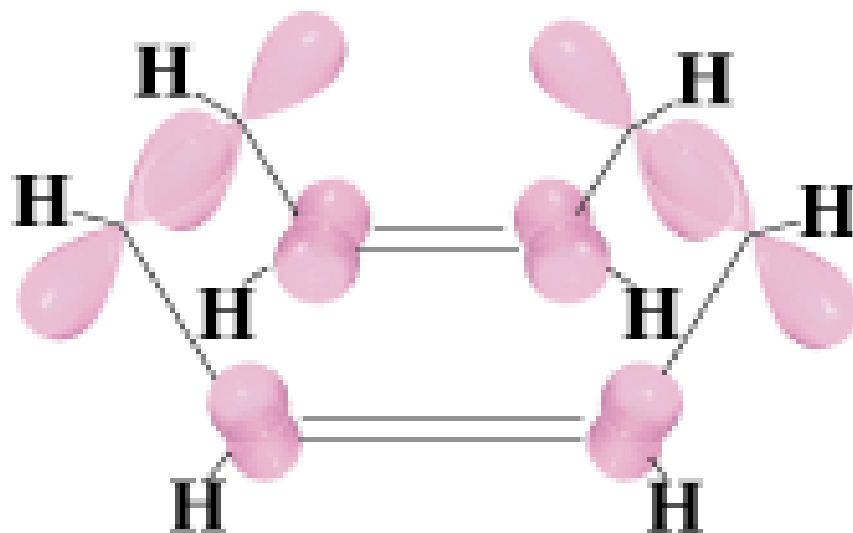


NO ENLACE

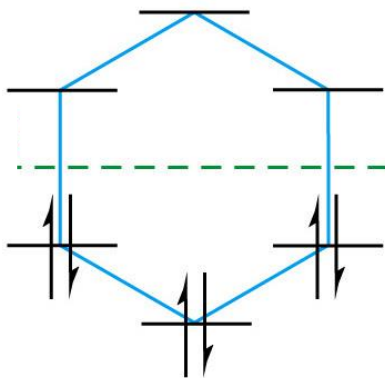


ENLACE

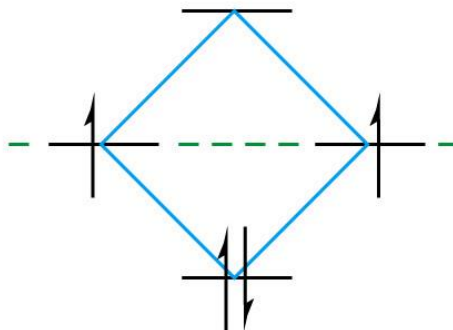
## CICLOOCTATETRAENO O [8]-ANULENO



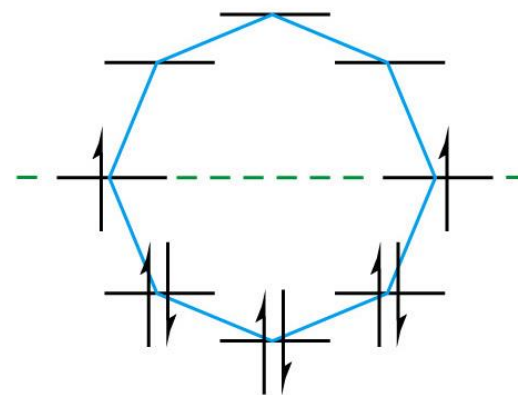
**Línea de  
enlace**



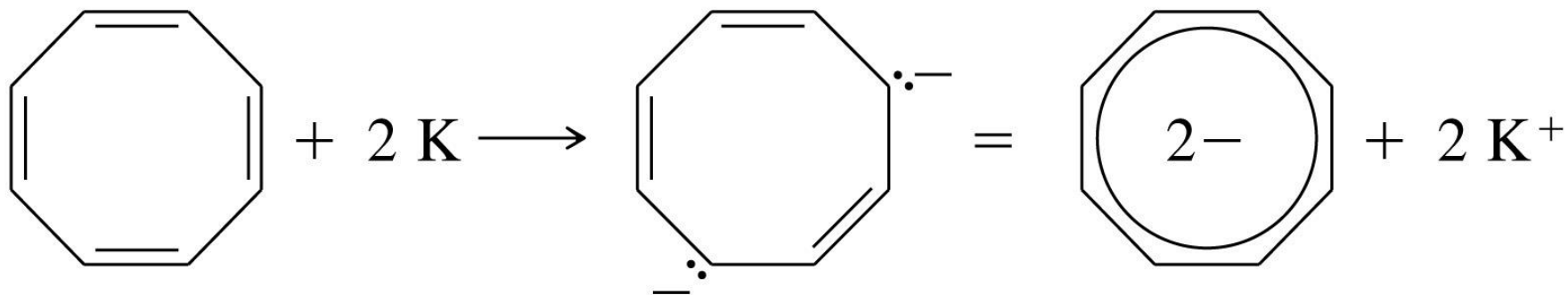
**Benceno**



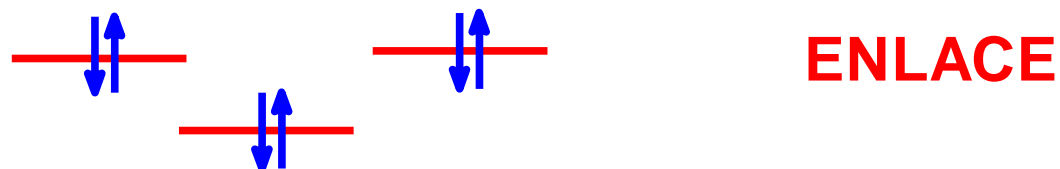
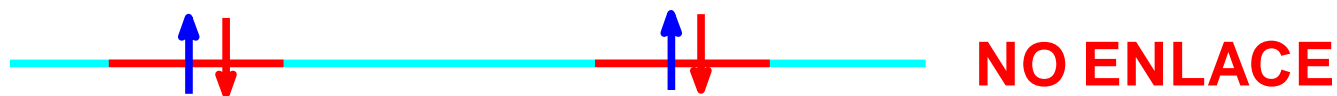
**Ciclobutanodieno**

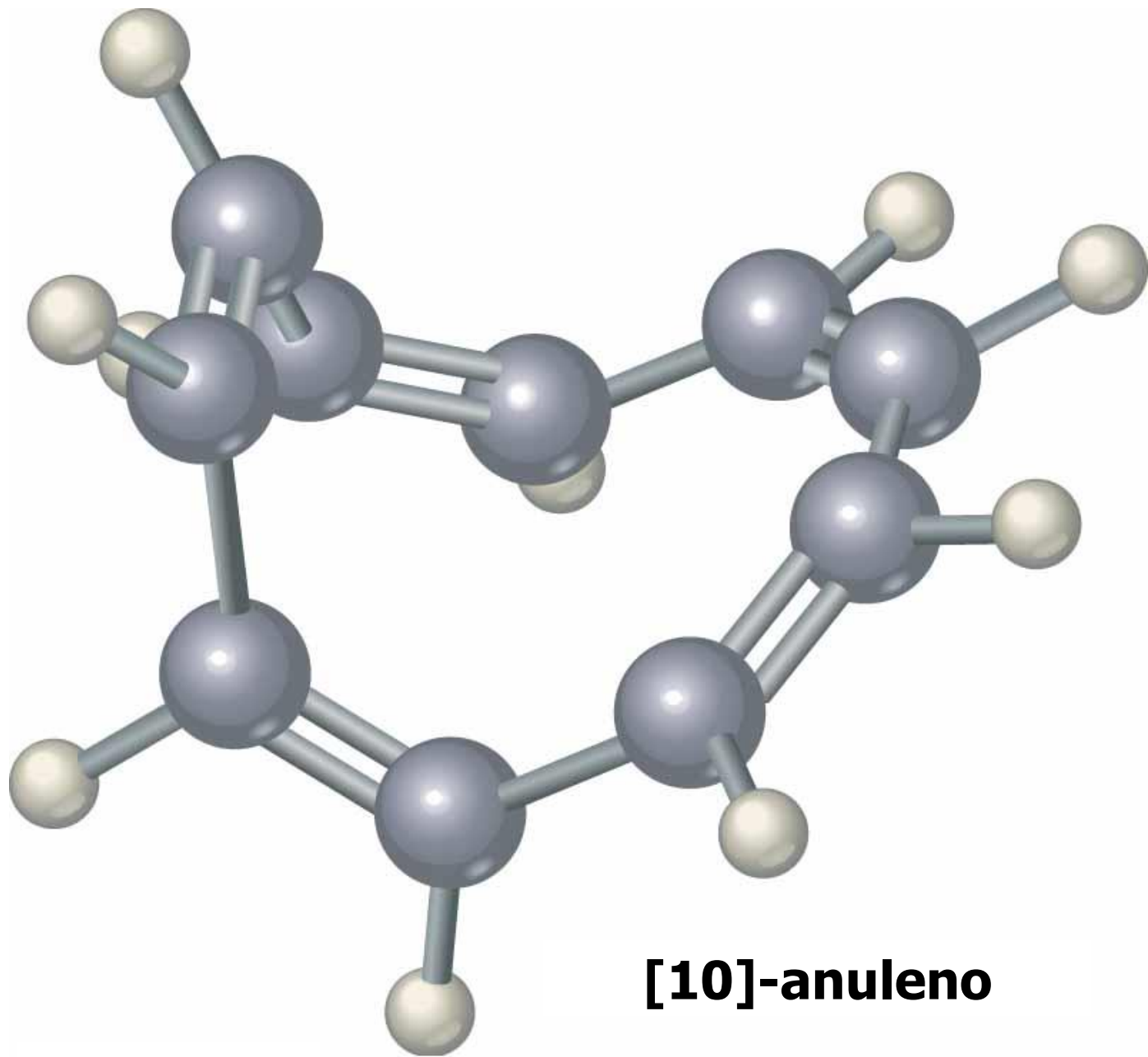


**Ciclooctanotetraeno**



**10 electrons  $\pi$**

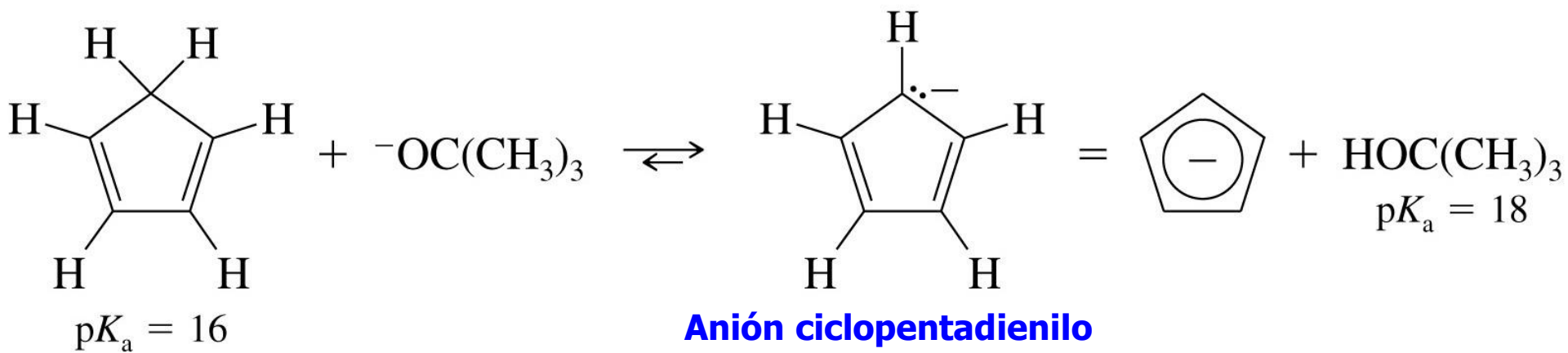




**[10]-anuleno**

# IONES AROMÁTICOS

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



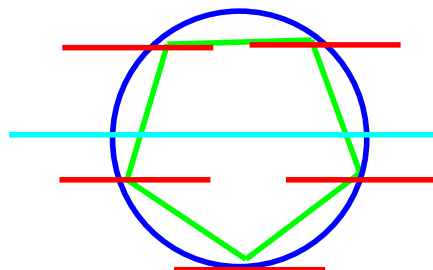
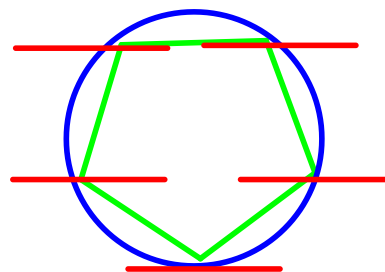
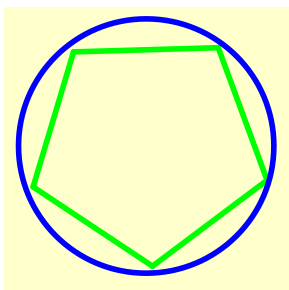
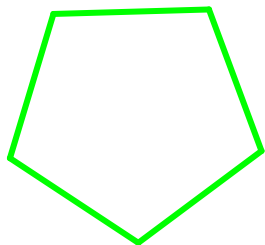
**Anión ciclopentadienilo**

**6 electrones  $\pi$**



# AROMATICIDAD DEL ANION CICLOPENTADIENILO

- El 1,3-Ciclopentadieno contiene dobles enlaces conjugados, unidos por un  $\text{CH}_2$  el cual bloquea la deslocalización
- Si se elimina un  $\text{H}^+$  en el  $\text{CH}_2$  se produce un sistema cíclico con 6 electrones  $\pi$ , el cual es estable
- La acidez relativa ( $\text{p}K_a = 16$ ) se debe a que el anión es estable



**ANTIENLACE**

**NO ENLACE**

**ENLACE**



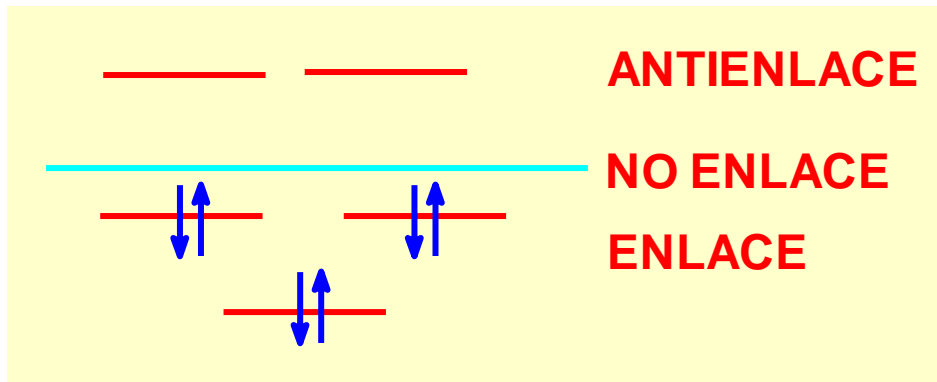
**ANTIENLACE**



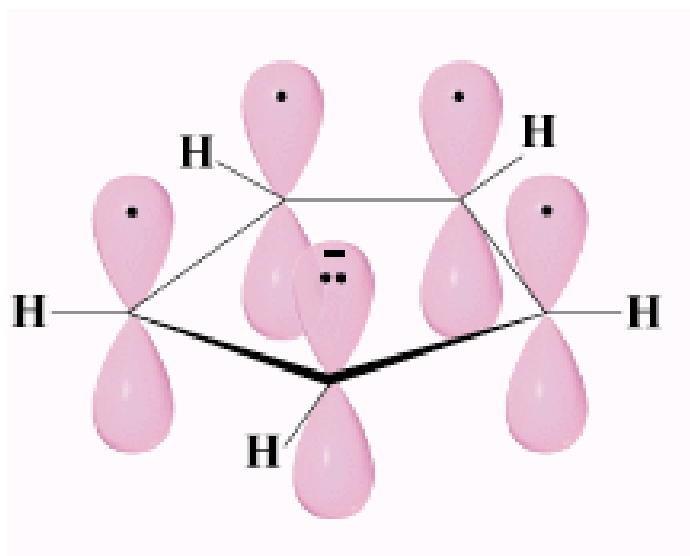
**NO ENLACE**



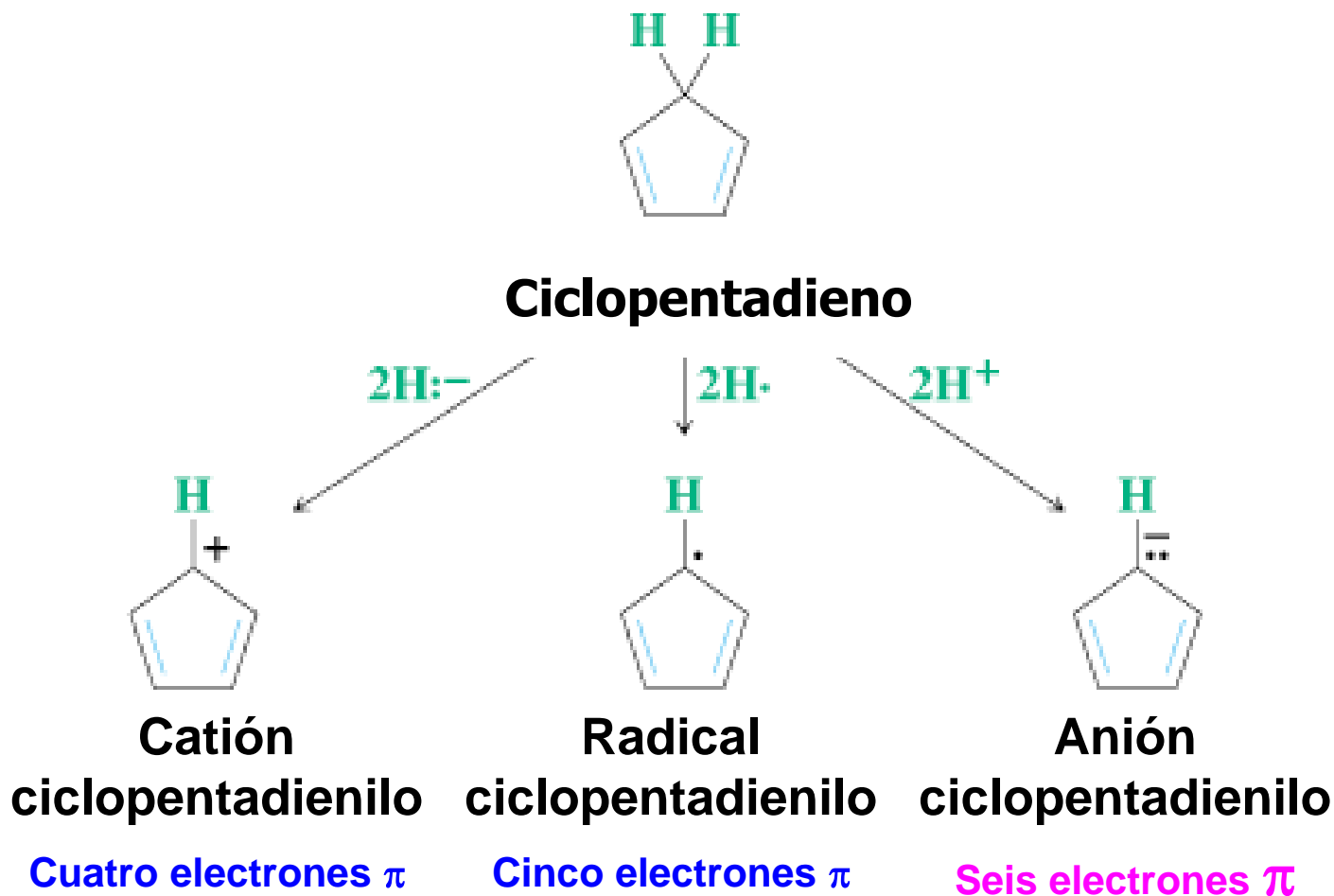
**ENLACE**



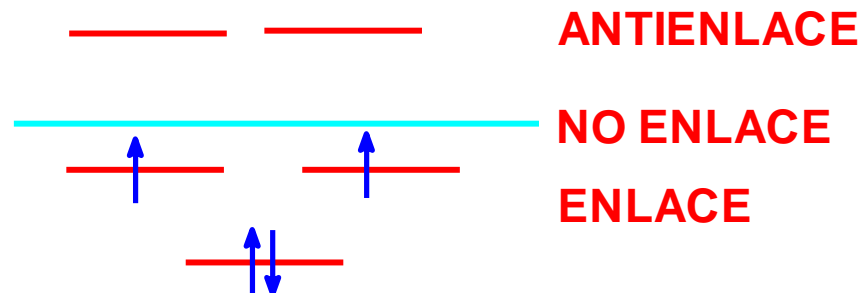
# ESTRUCTURA ANION CICLOPENTADIENILO



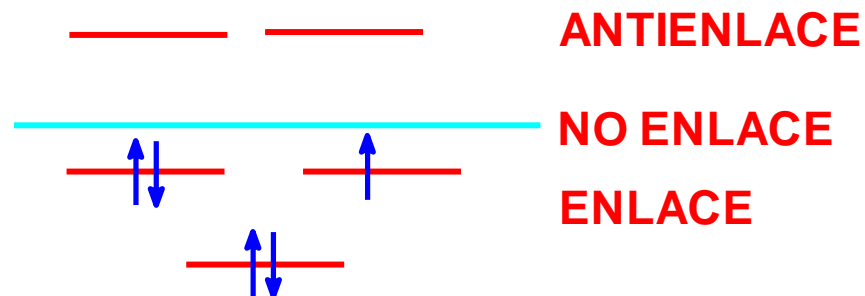
Si se elimina un  $\text{H}^-$  o un  $\text{H}^\bullet$  se generan sistemas no aromáticos con 4 y 5 electrones respectivamente

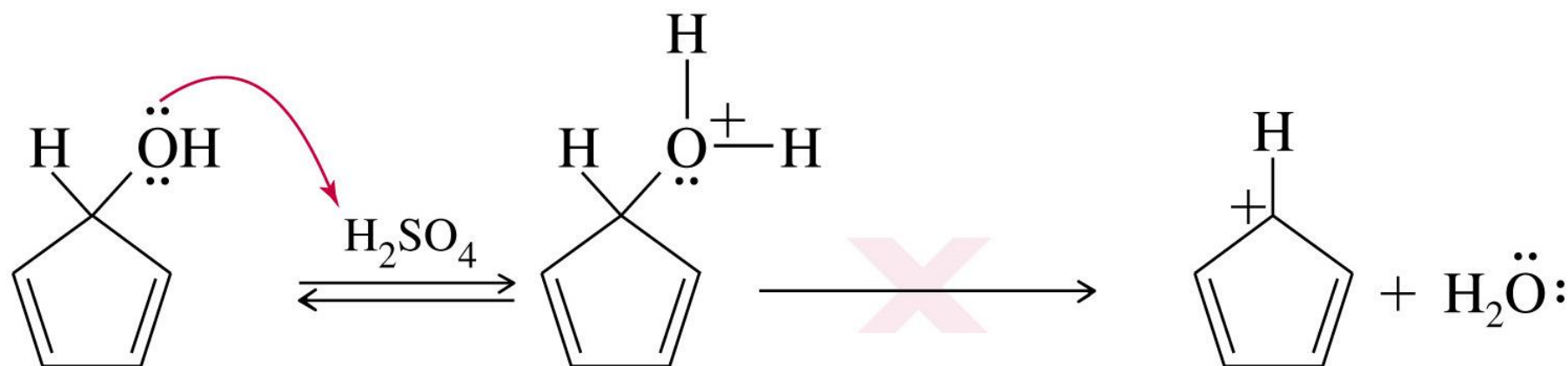


## CARBOCACIÓN CICLOPENTENILO



## RADICAL CICLOPENTENILO

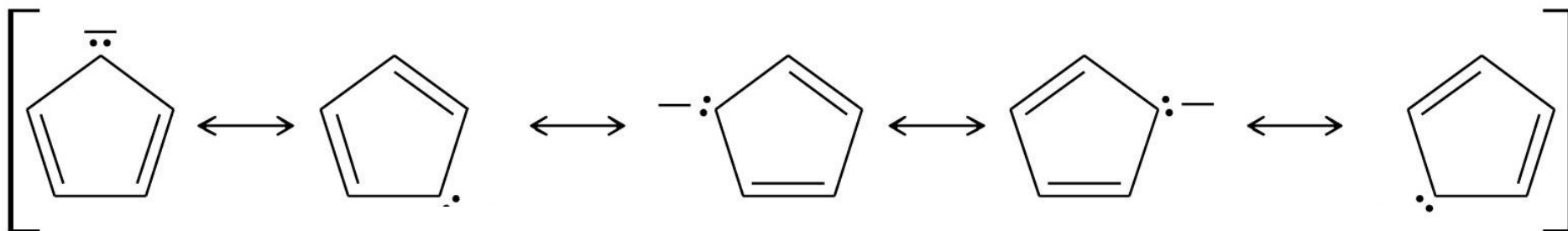




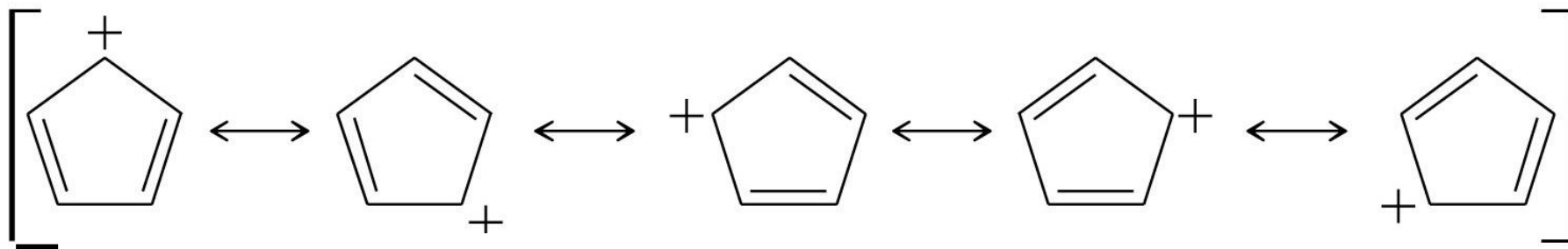
**Esto no ocurre**

**No se forma  
(4 electrones  $\pi$ )**

**2,4-ciclopentanodienol**



**Anión ciclopentadienilo: 6 electrones  $\pi$ , aromático**

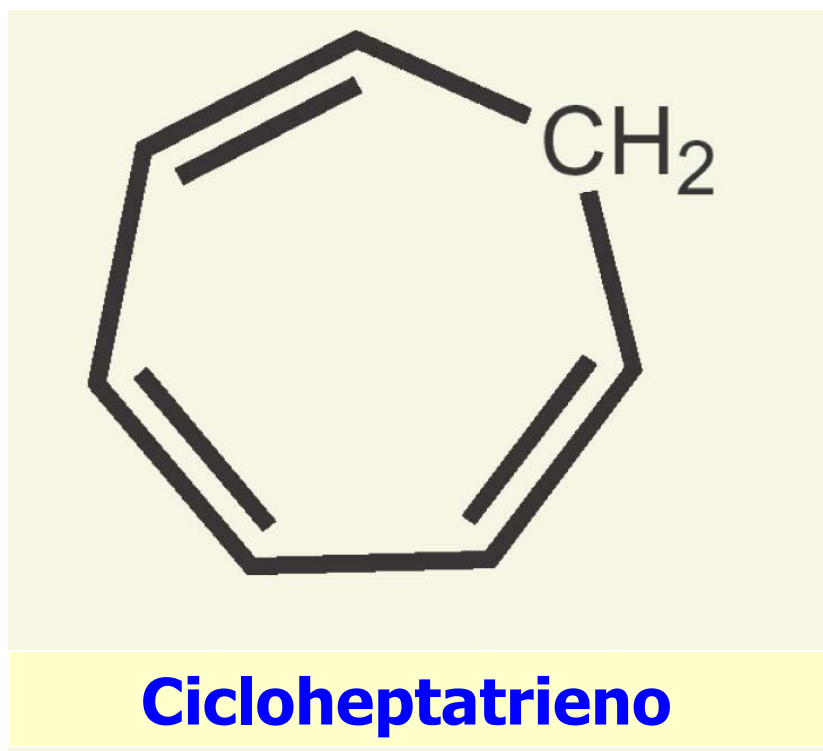


**Catión ciclopentadienilo: 4 electrones  $\pi$ , antiaromático**

**Las formas resonantes sugieren erroneamente que es estable**

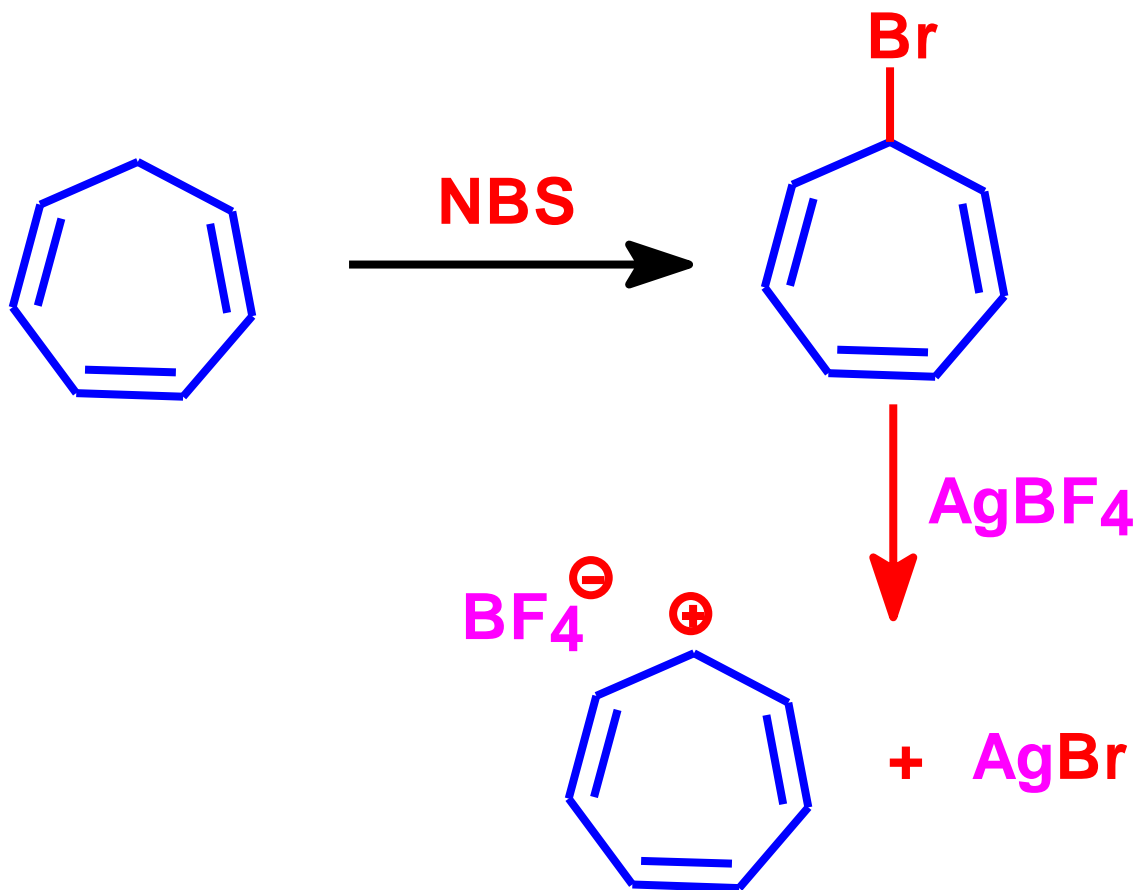
# CICLOHEPTATRIENO

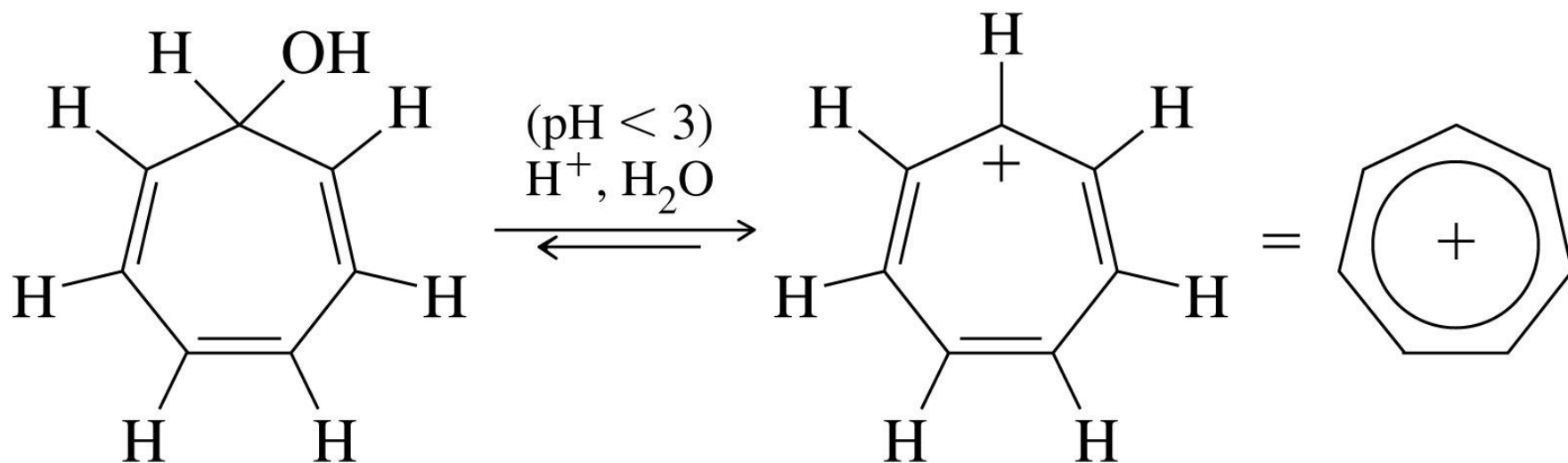
- El Cicloheptatrieno tiene 3 dobles enlaces conjugados unidos por un  $\text{CH}_2$



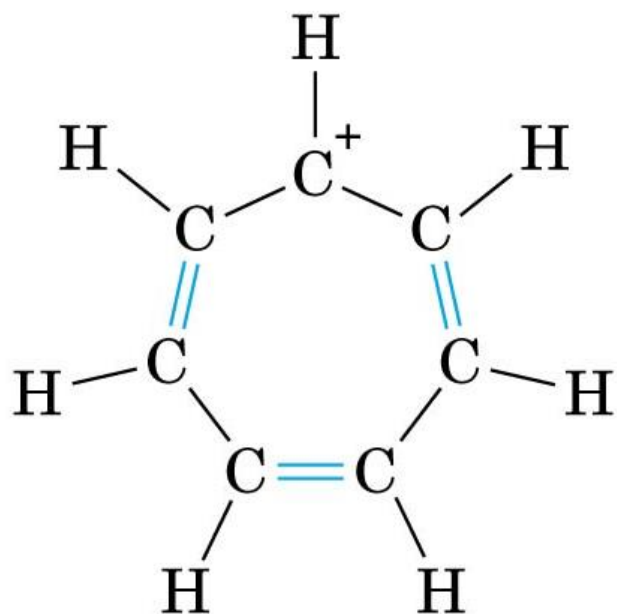


- Si se elimina un "H:-" se origina un catión
- El catión tiene 6 electrones y es aromático



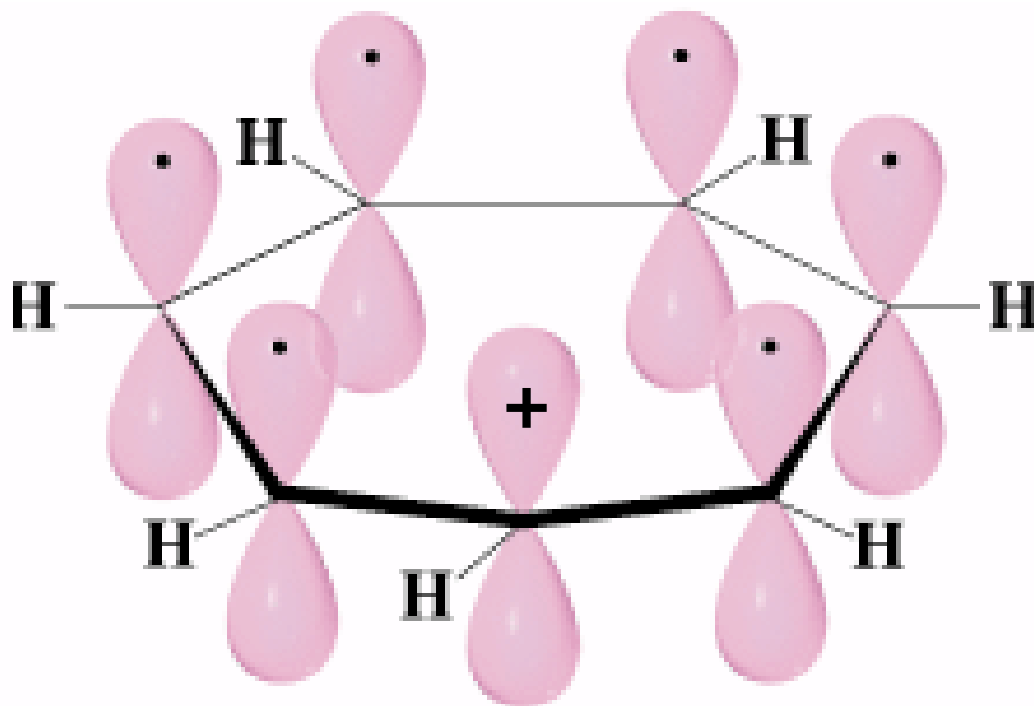


**Ion tropilio, 6 electrones  $\pi$**



**Catión cicloheptatrienilo**  
**(Ion tropilo)**

**Seis electrones  $\pi$ ,**  
**ión aromático**

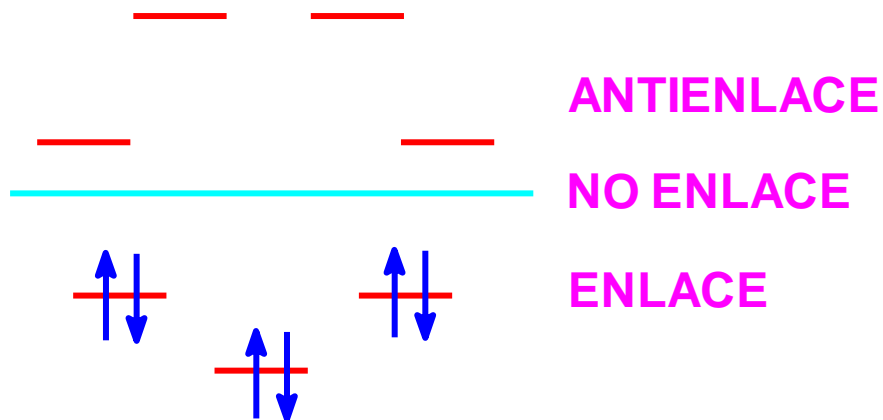
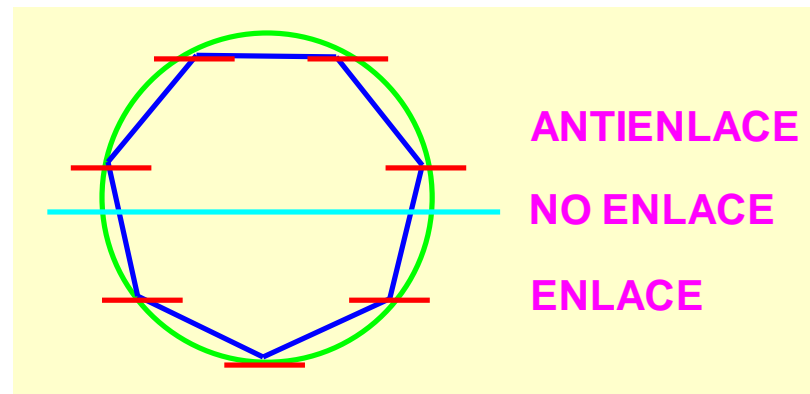
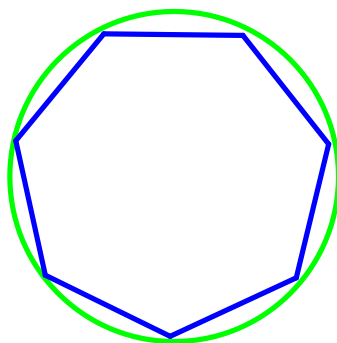
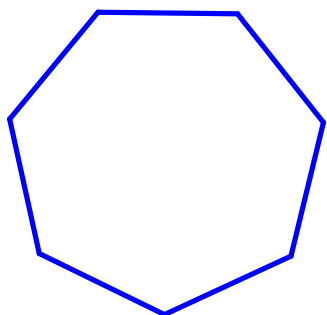


**Catión cicloheptatrienilo, ion tropilio**

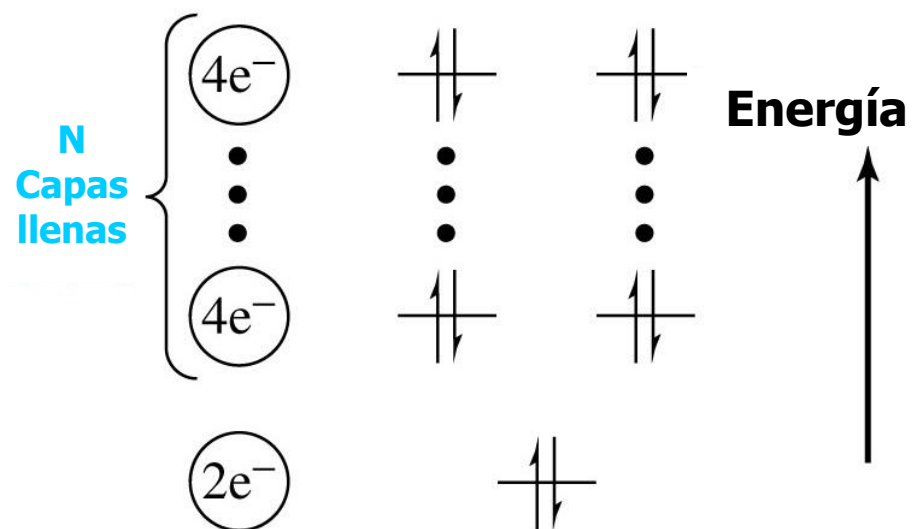
**Seis electrones  $\pi$**

# CATIÓN CICLOHEPTATRIENILO

## ION TROPILIO

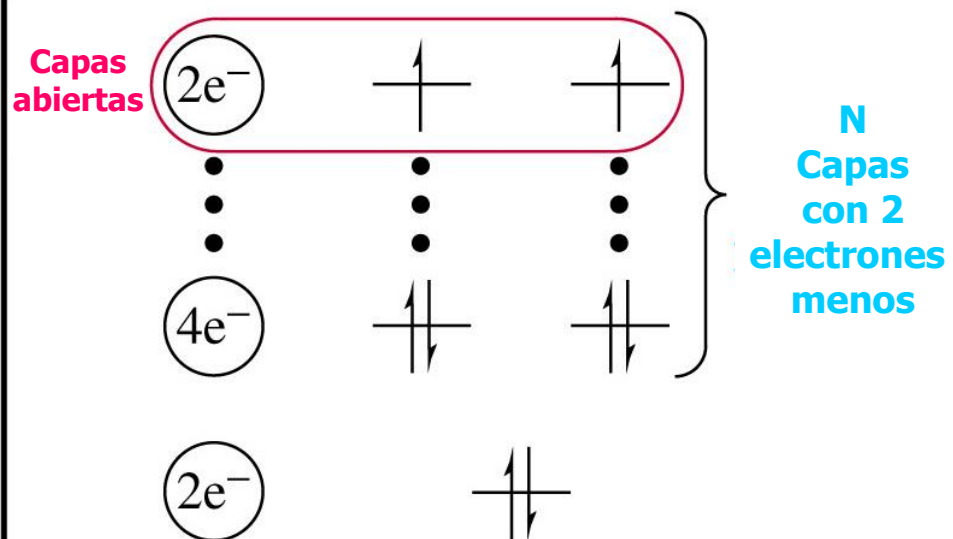


(Los orbitales vacíos no se muestran)



**Aromáticos:  $(4n + 2)$  electrones**

(Los orbitales vacíos no se muestran)



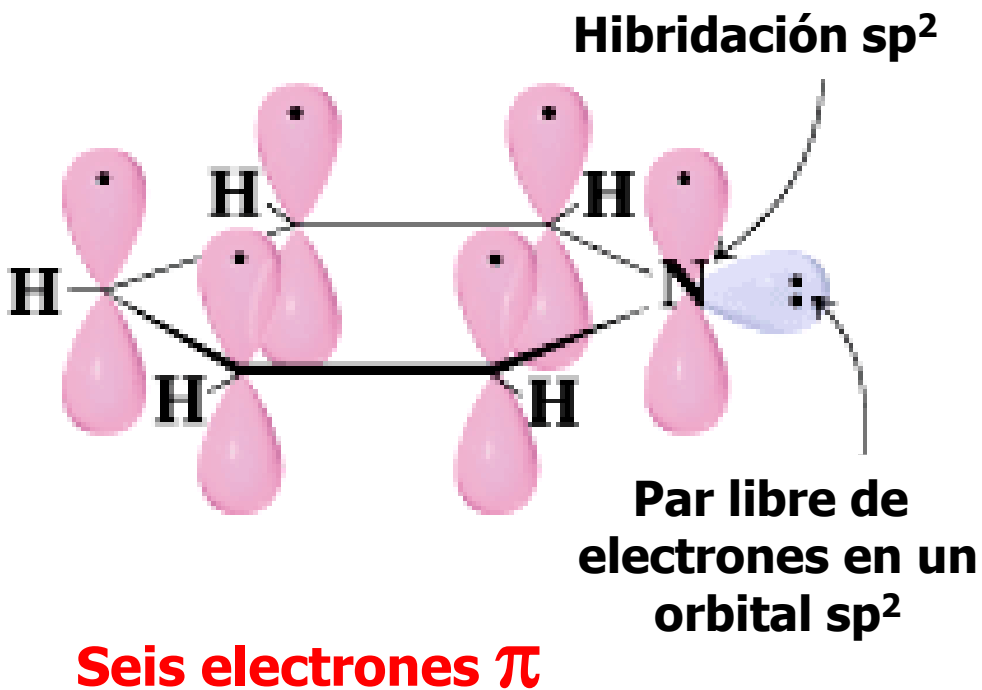
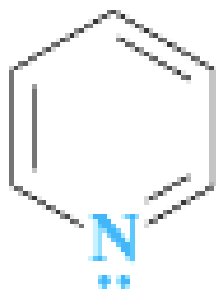
**Antiaromáticos:  $(4n)$  electrones**

# HETEROCICLOS AROMÁTICOS : PIRIDINA Y PIRROL

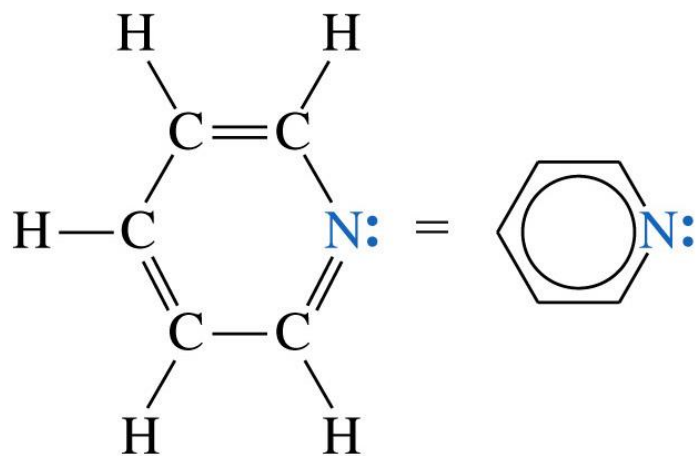
- Los compuestos heterocíclicos tienen en un anillo **otros elementos diferentes al carbono**, tales como N, S, O, P
- Los **compuestos aromáticos** pueden tener en el anillo elementos diferentes al carbono
- Hay muchos compuestos heterocíclicos aromáticos que son comunes
- Los compuestos cíclicos que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

# PIRIDINA

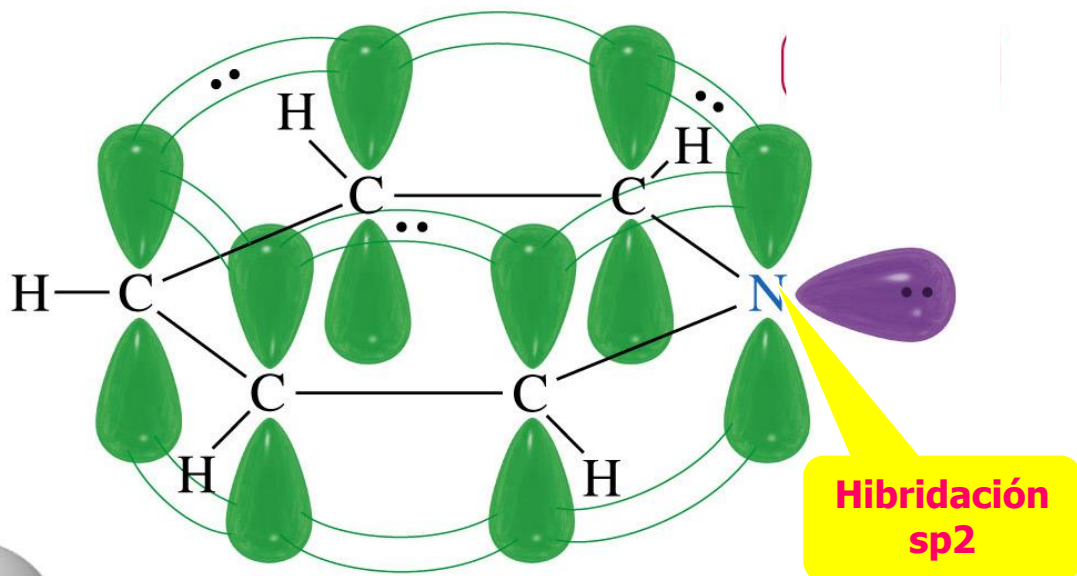
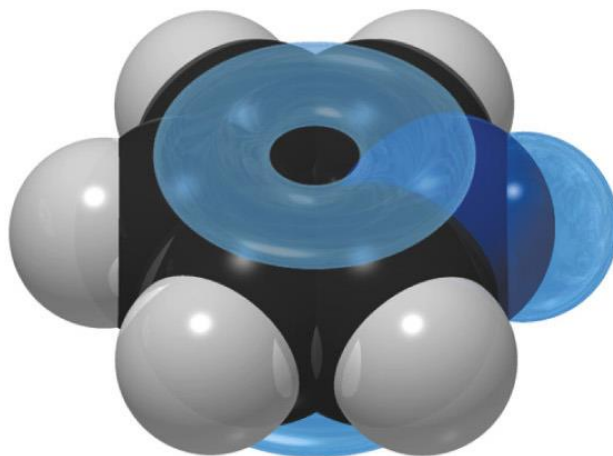
- Es un heterociclo de seis miembros con un átomo de **nitrógeno** en su anillo
- La estructura de los electrones  $\pi$  es semejante a la del benceno (6 electrones)
- El **par de electrones libres** del nitrógeno **no forman parte** del sistema aromático (se encuentran en un orbital perpendicular a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

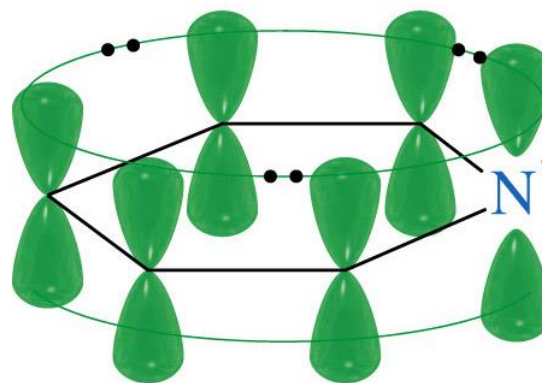
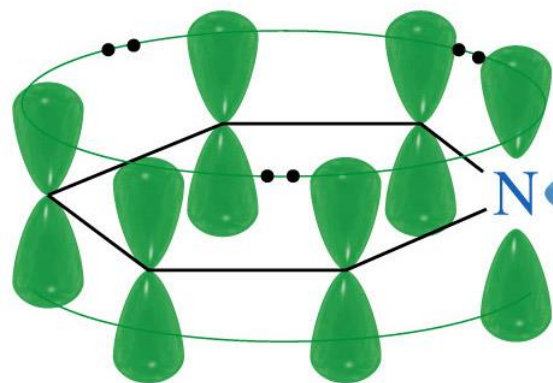
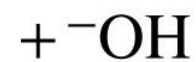
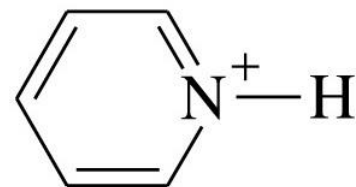






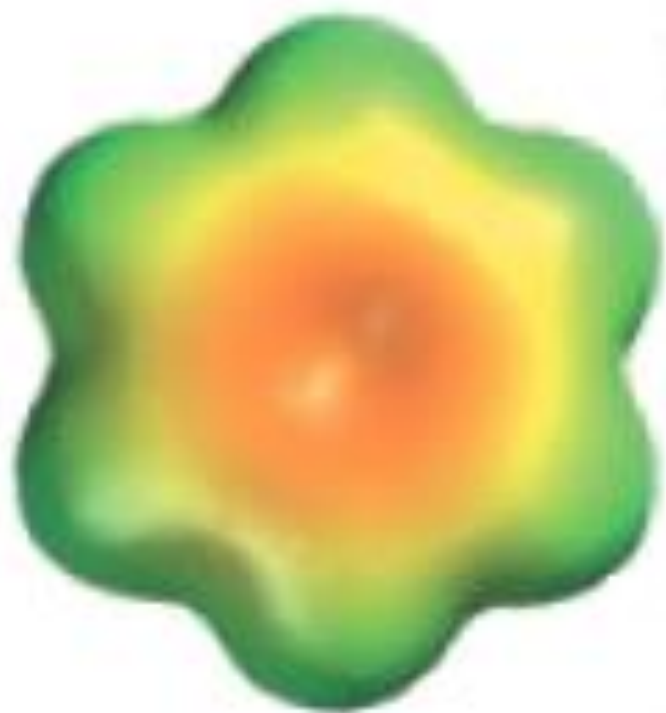
**Piridina**



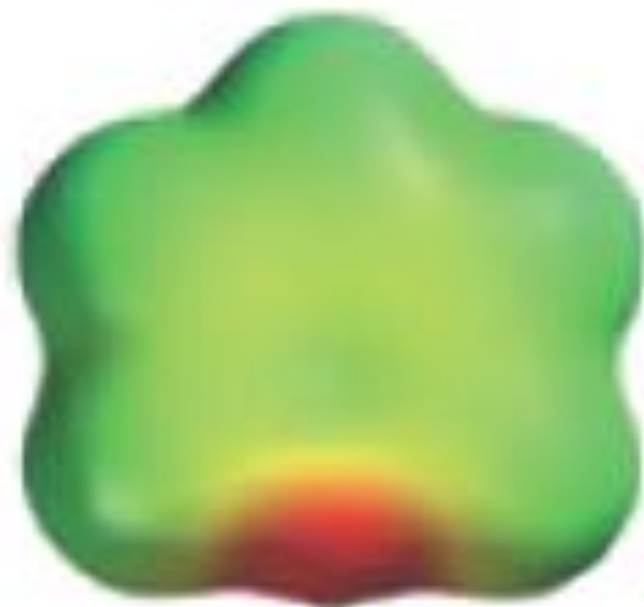


Piridina,  $\text{pK}_b = 8.8$

Ion piridinio,  $\text{pK}_a = 5.2$



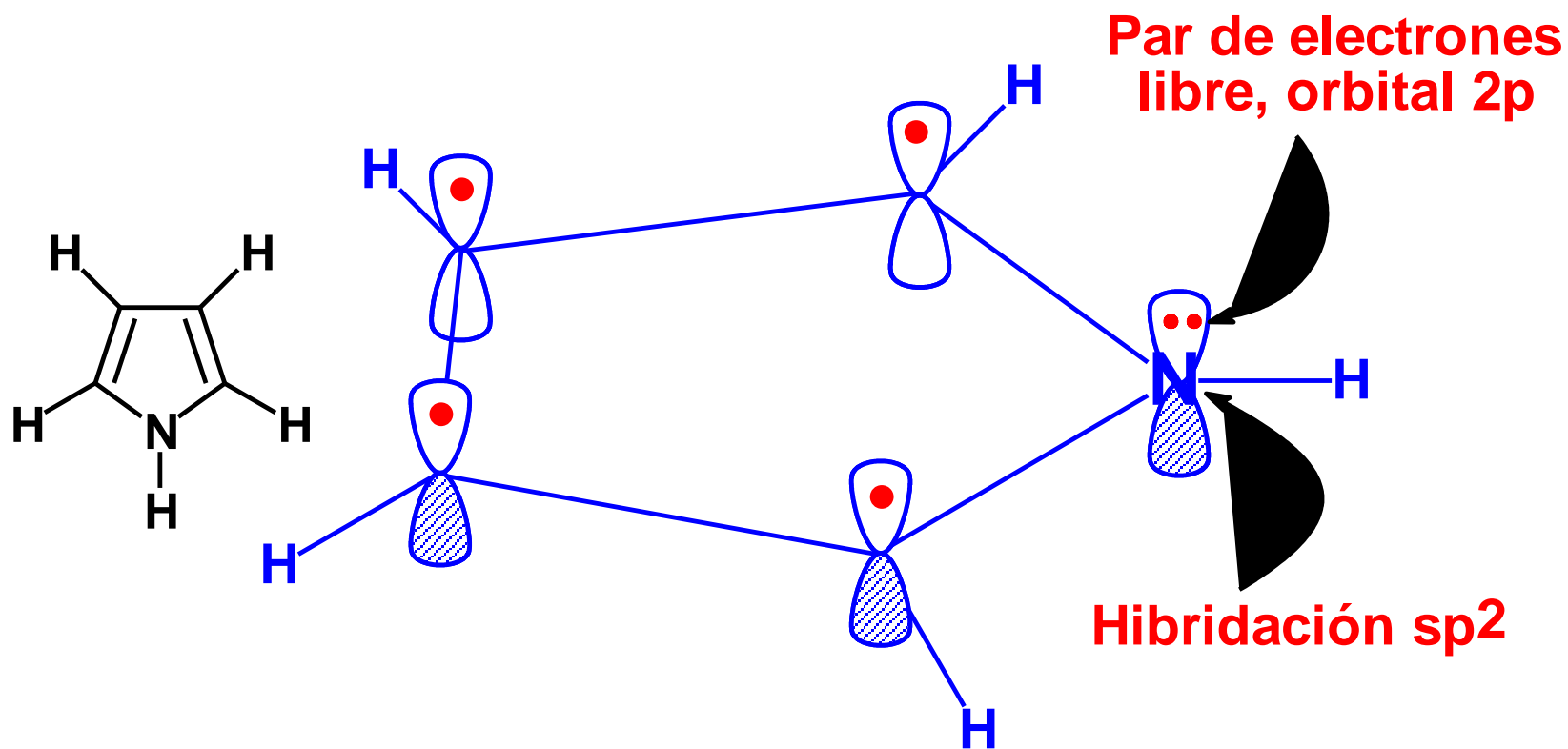
Benceno

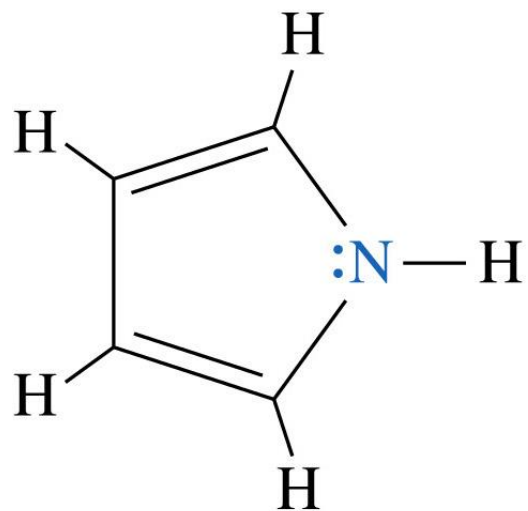


Piridina

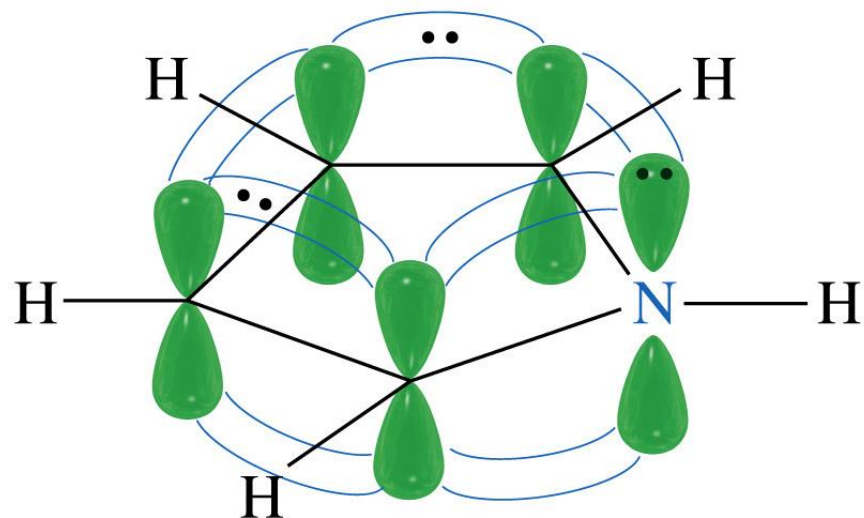
# PIRROL

- Es un anillo heterocíclico de **cinco miembros** con un nitrógeno
- Su **sistema de electrones  $\pi$**  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  $\pi$  )
- 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**



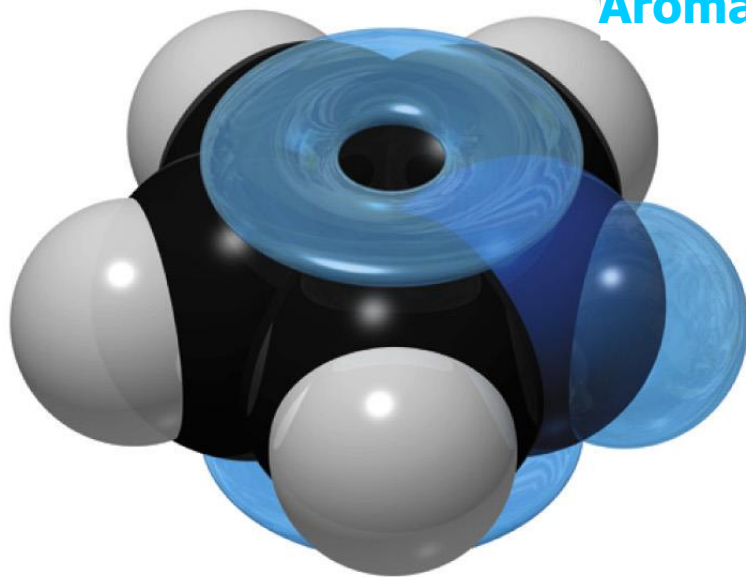


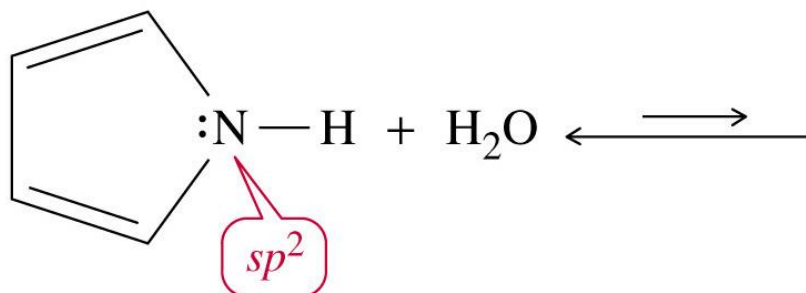
**Pirrol**



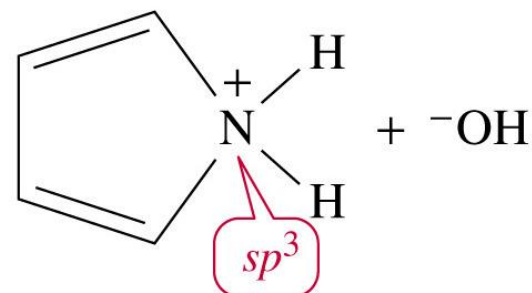
**Estructura de los orbitales del pirrol**

**Aromático, 6 electrones  $\pi$**

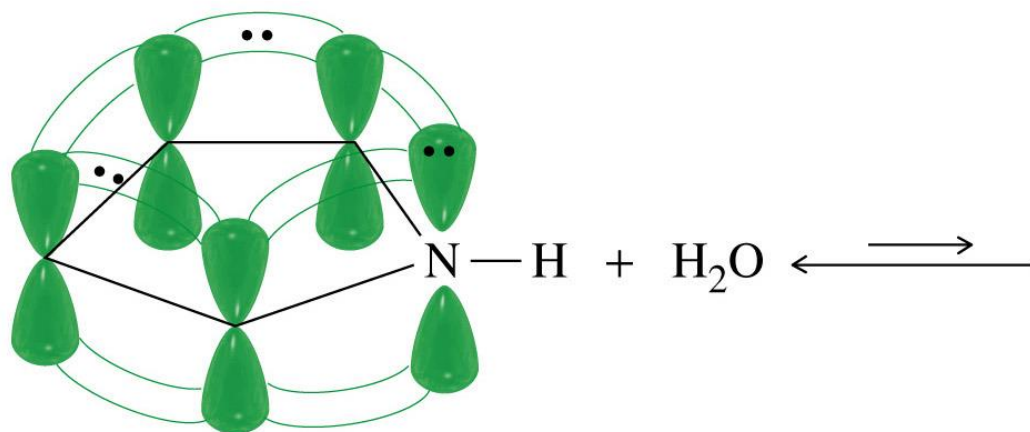




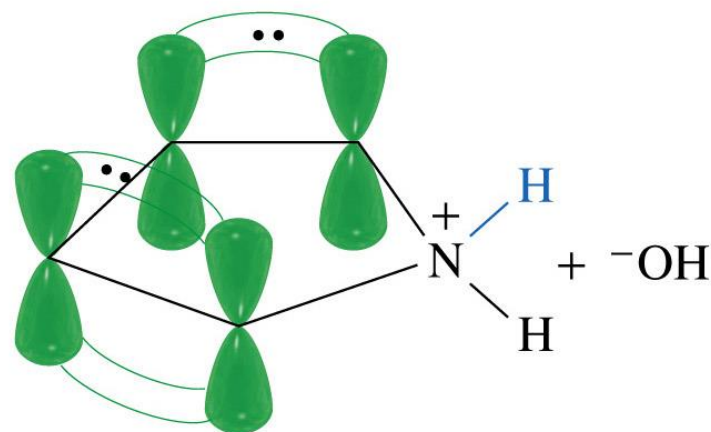
**Pirrol,  $pK_b = 13.6$   
(base débil)**



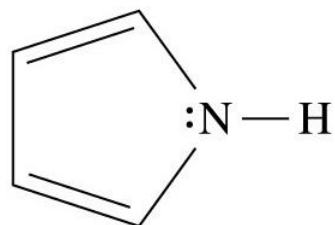
**Pirrol N-protonado,  $pK_a = 0.4$   
(ácido fuerte)**



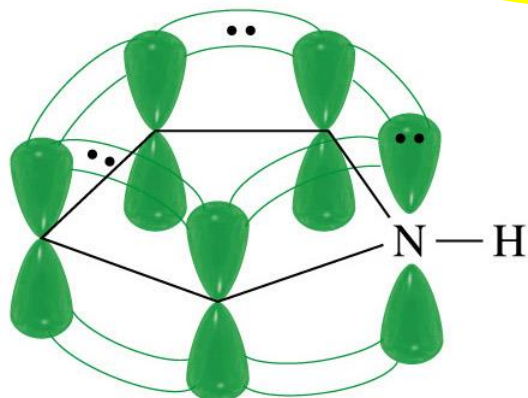
**Pirrol  
(Aromático)**



**Pirrol N-protonado  
(No aromático)**

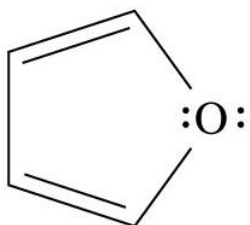


**Pirrol**

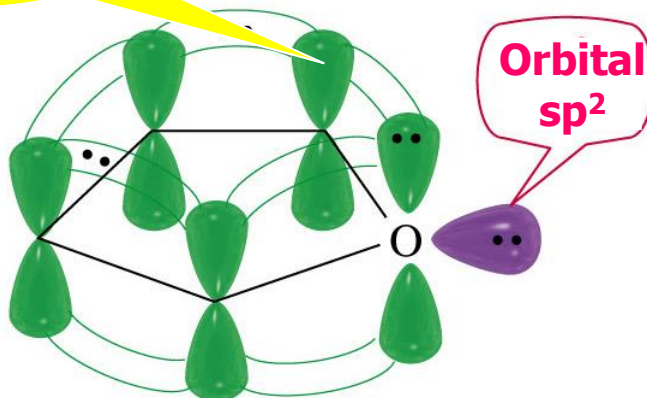


**Orbital  
 $sp^2$**

**6 electrones  $\pi$**

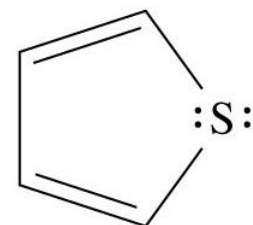


**Furano**

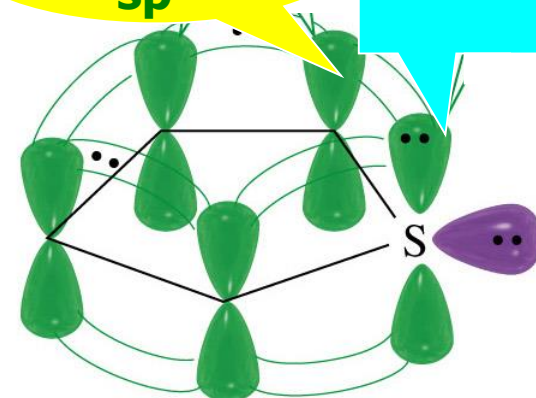


**Orbital  
 $sp^2$**

**6 electrones  $\pi$**



**Tiofeno**

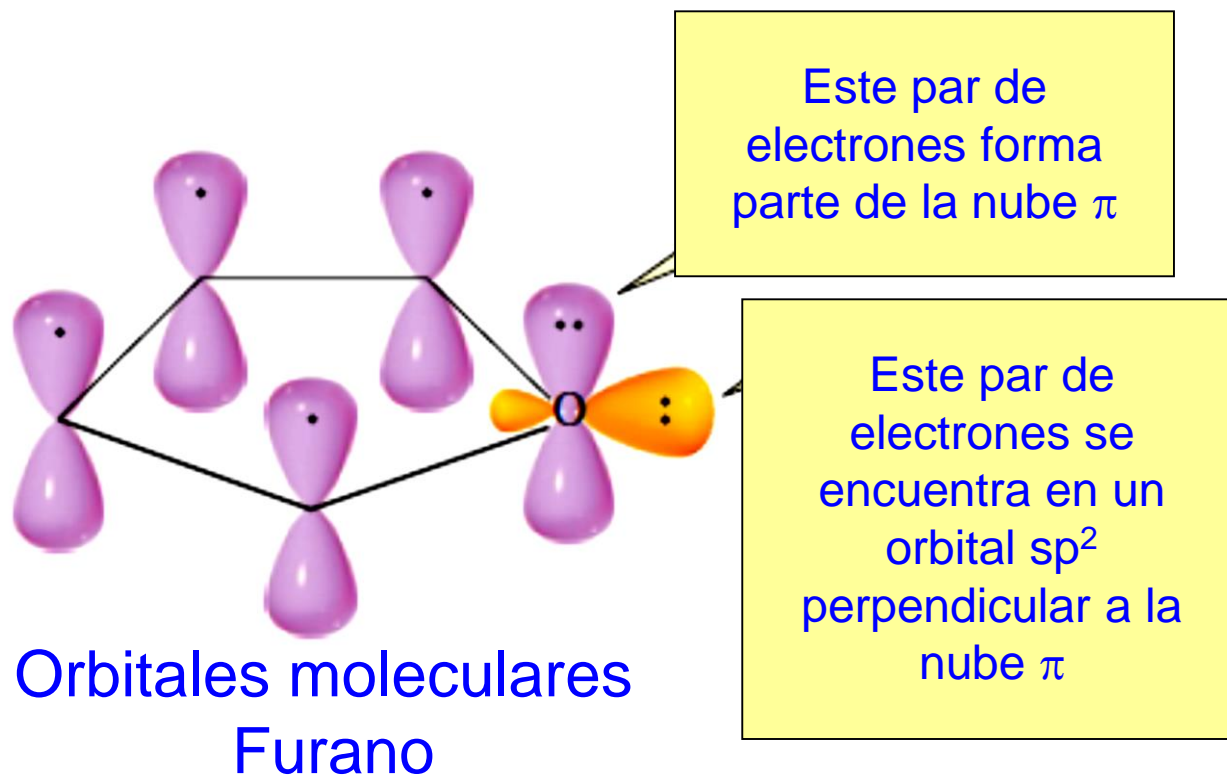
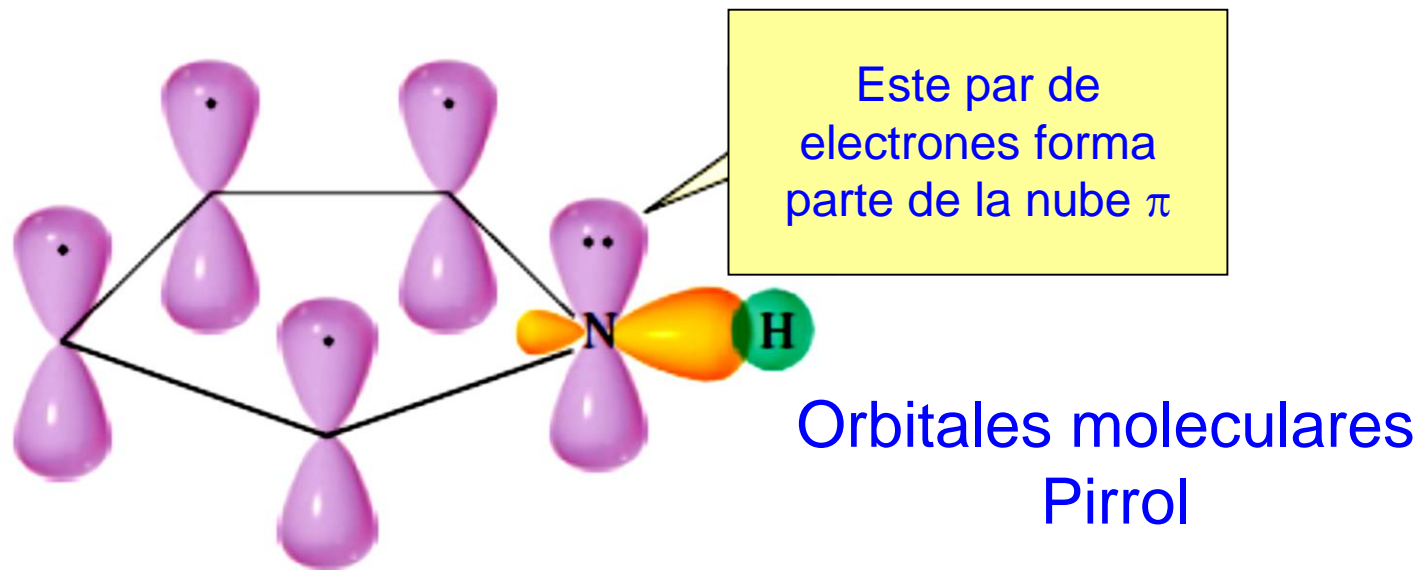


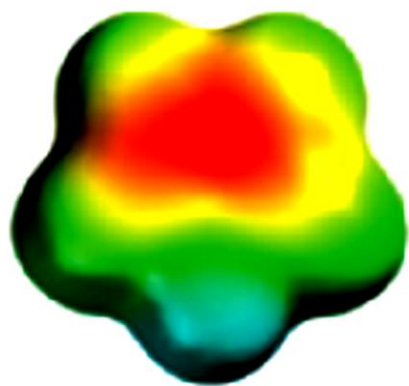
**Orbital  
 $sp^2$**

**Orbital  
3p**

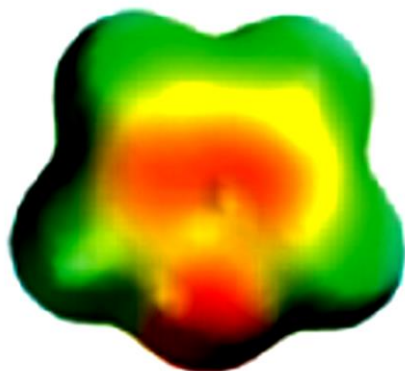
**6 electrones  $\pi$**



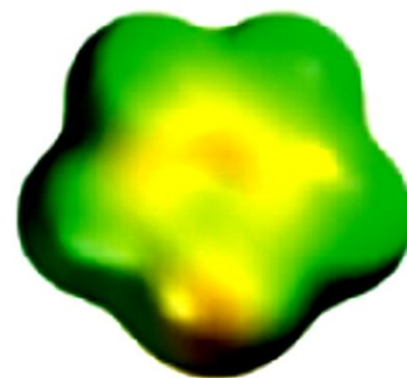




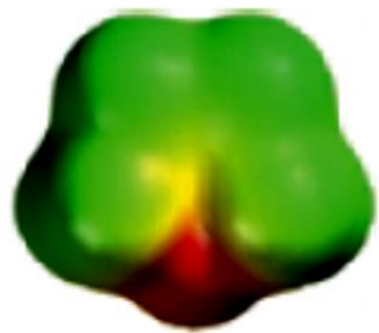
Pirrol



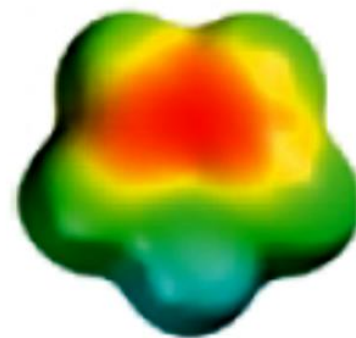
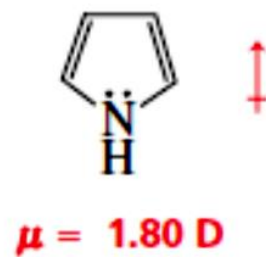
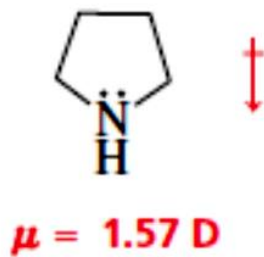
Furano



Tiofeno



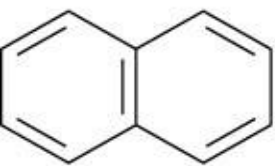
Pirrolidina



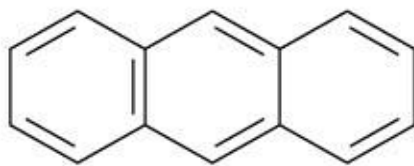
Pirrol

# COMPUESTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS: NAFTALENO

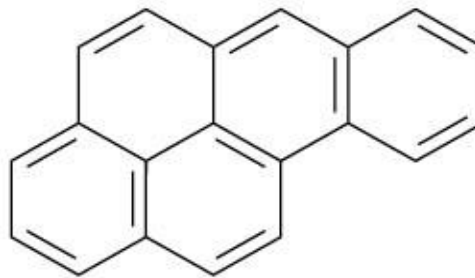
- Los compuestos aromáticos pueden tener anillos que comparten una serie de átomos de carbono (anillos fusionados)
- Los compuestos que se forman por la fusión de benceno o anillos heterocíclicos aromáticos, también son aromáticos



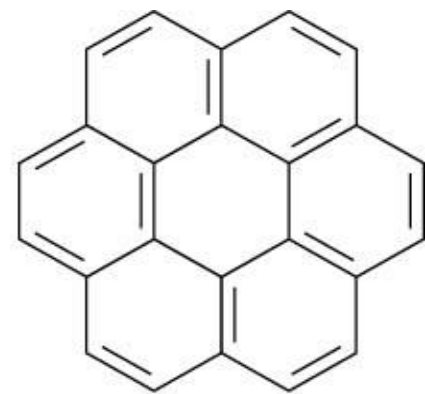
**Naftaleno**



**Antraceno**



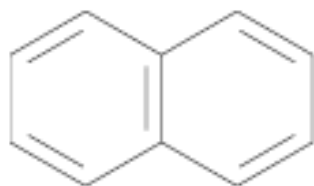
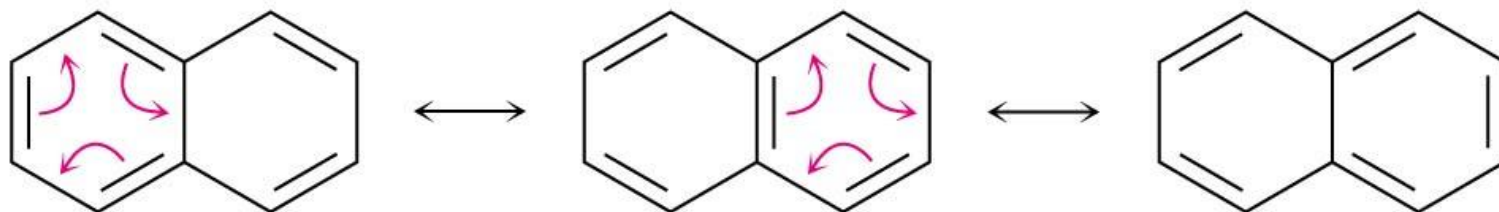
**Benzo[a]pireno**



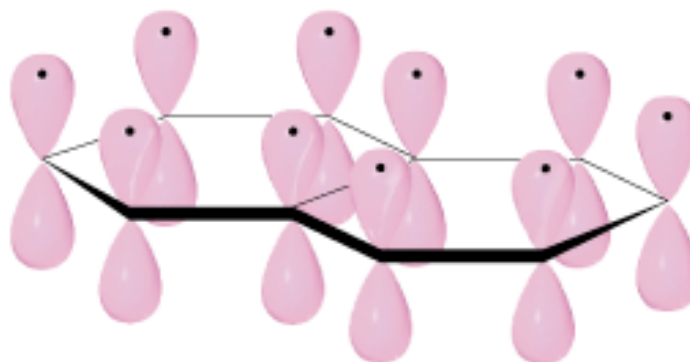
**Coroneno**

# ORBITALES DEL NAFTALENO

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



**Naftaleno**

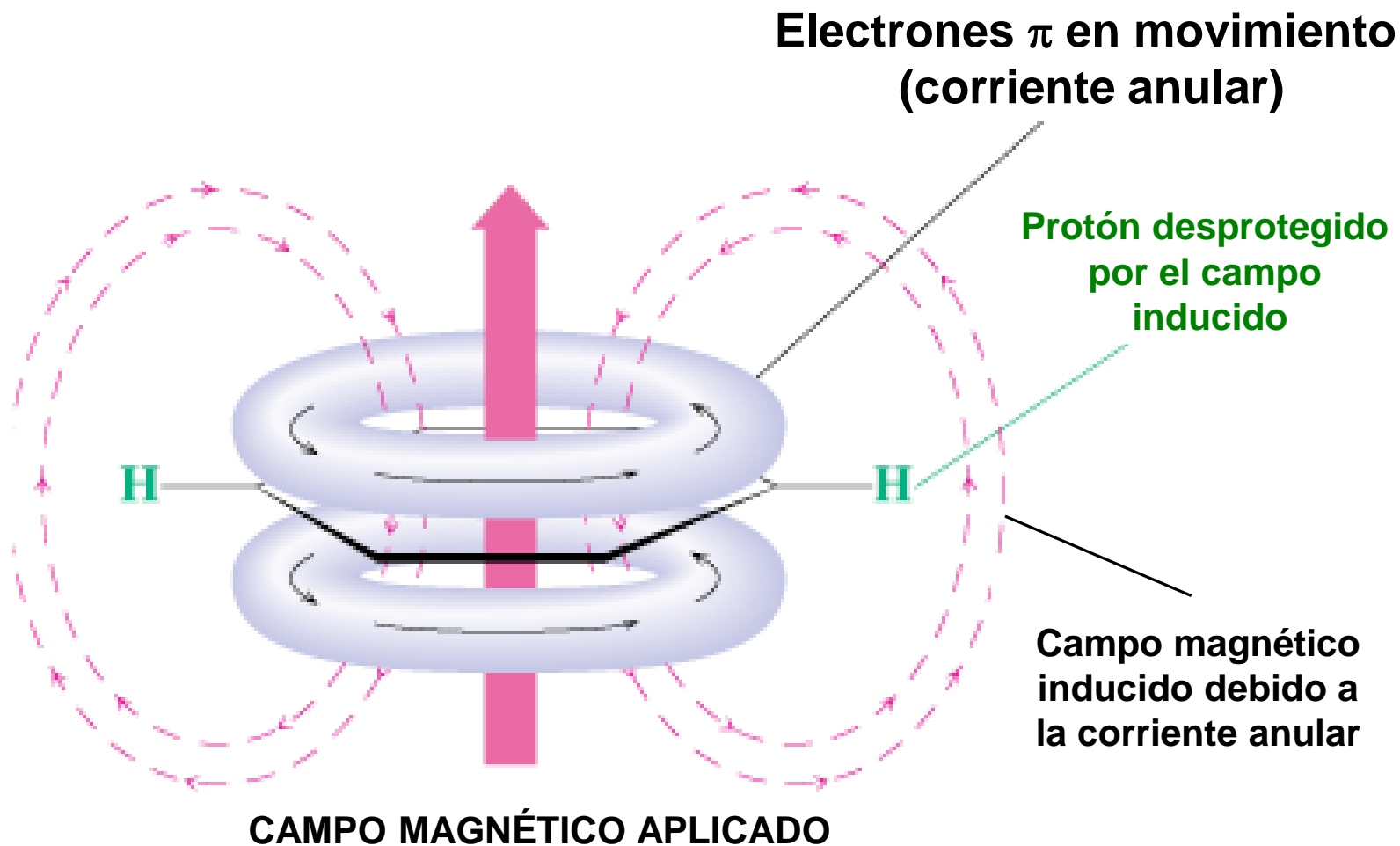


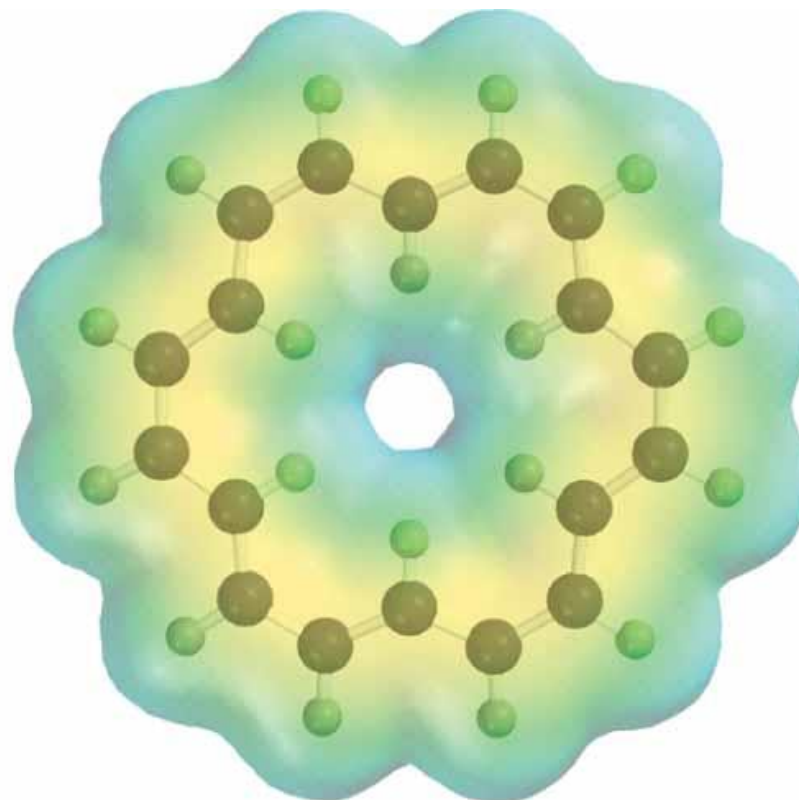
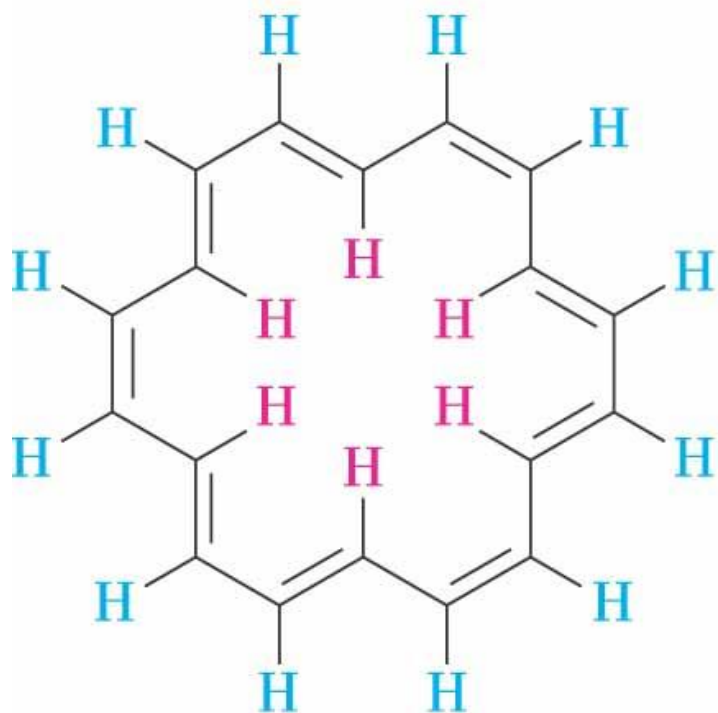
# CORRIENTES DE ELECTRÓNES

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





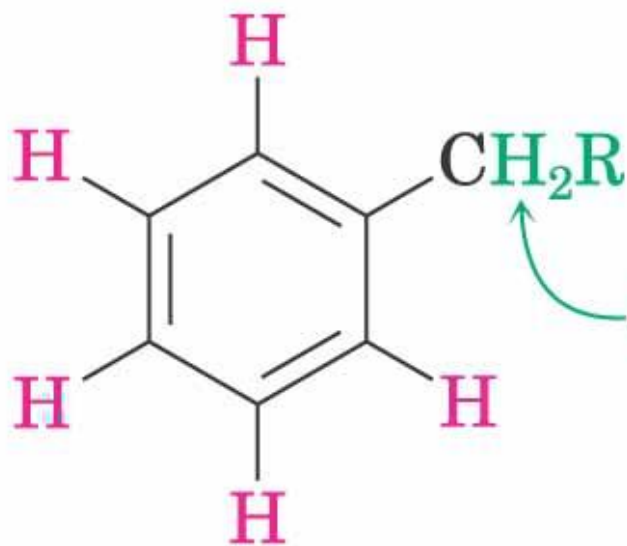
[18]-anuleno

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

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



**H arílicos,  
6.5-8.0  $\delta$**



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

## Resumen de las propiedades espectrocópicas de compuestos aromáticos

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

