

El estudio se centrará en los compuestos heterocíclicos insaturados (alternados) aromáticos

- Los no aromáticos tienen unas características muy parecidas a los correspondientes derivados acíclicos
- Los aromáticos tienen propiedades diferentes, debidas al carácter aromático, que los hacen parecerse en parte (dependiendo de cada caso en particular) al benceno y relacionados

El carácter aromático se manifiesta por:

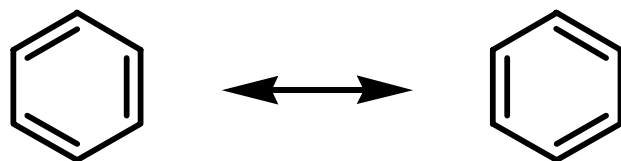
- La **mayor estabilidad** en relación a compuestos no aromáticos comparables
- La **reactividad**, ya que tienden a dar reacciones de **sustitución electrofílica aromática**, aunque esta característica es menos marcada que en el benceno. También dan otras reacciones que se deben a su carácter de compuestos insaturados, más que a su carácter de compuestos aromáticos
- **Propiedades**, como las espectroscópicas, que son típicas de compuestos aromáticos (p.ej. **RMN**)

A pesar de que marca parte de las características de los compuestos, la aromaticidad es difícil de definir

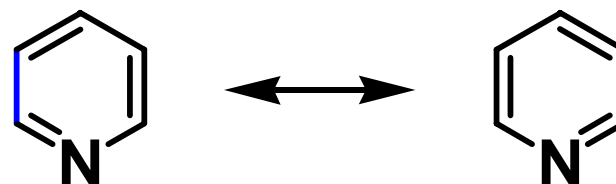
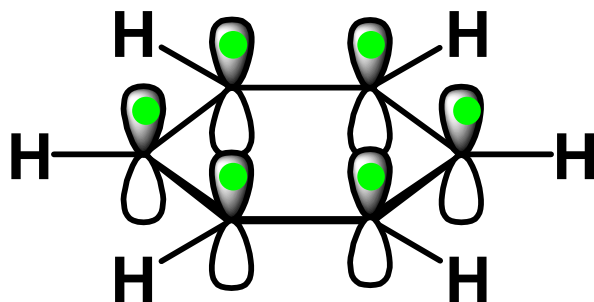
PIRIDINA (Azobenceno. Azina)

Su estructura se puede considerar como un benceno en el que se ha sustituido un CH por un N

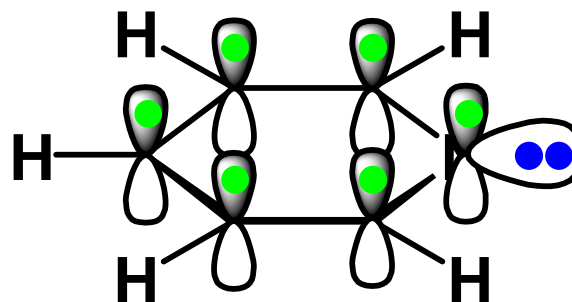
Se puede comparar la estructura de ambos compuestos mediante la estructura por formas resonantes o por los orbitales "p"



BENCENO



PIRIDINA



Existen algunas diferencias entre el benceno y la piridina:

- La piridina tiene un par de e- en el plano del anillo, donde en el benceno existe un enlace C-H
- Las distancias de enlace son diferentes, por ejemplo el enlace C-N es más corto
- La distribución electrónica no es uniforme (en benceno si) debido a la distorsión provocada por el N

También pueden compararse mediante orbitales moleculares OM (enlace por combinación de orbitales atómicos OA)

n O.A. ---> se combinan para dar ---> n O.M.

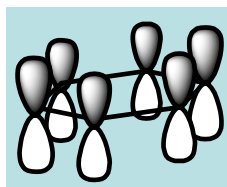
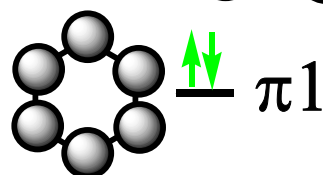
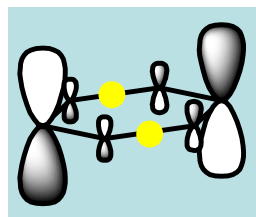
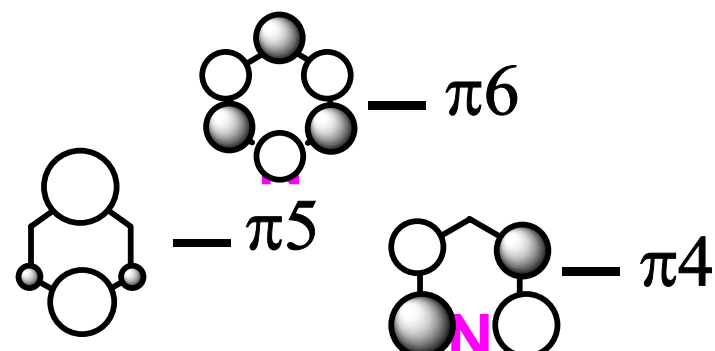
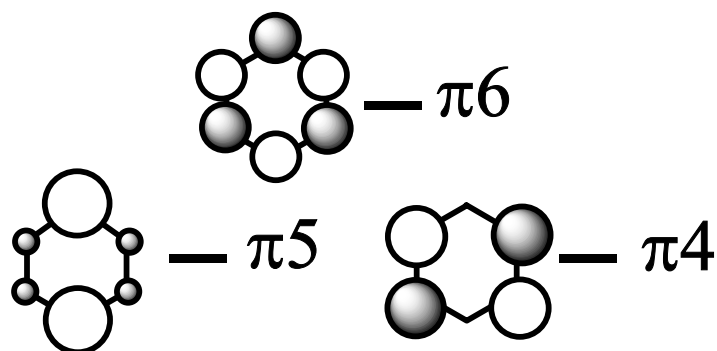
si el OM es de menor energía que los OA : orbital enlazante (la formación de enlace estabiliza)

si el OM es de igual energía que los OA : orbital no enlazante (la formación de enlace ni estabiliza ni desestabiliza)

si el OM es de mayor energía que los OA : orbital antienlazante (la formación de enlace desestabiliza)

Habría que combinar todos los OA para generar todos los OM, pero en la **aproximación de Hückel** se tiene una idea de la situación considerando únicamente los OA "p" (ortogonales al resto y con los que no interaccionan) para dar los OM " π "

6 O.A. "p" \longrightarrow 6 O.M. " π "



Diferencias:

- Los OM de la piridina son de menor energía
- En el benceno π_2 y π_3 ; y π_4 y π_5 están degenerados (igual energía) pero en la piridina no

COMPUESTOS AROMÁTICOS:

según la regla de Hückel son aquellos compuestos cíclicos insaturados alternados (un ciclo completo e ininterrumpido de orbitales "p") que poseen un número de electrones π igual a $4n+2$. Esta situación corresponde a que los electrones ocupan los orbitales enlazantes (de menor energía) llevando a situaciones de especial estabilidad.

En el benceno se da una situación especialmente favorable con 6 átomos idénticos formando un sistema regular

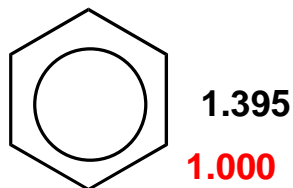
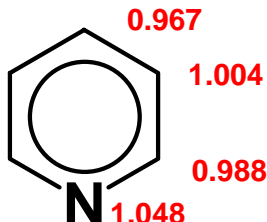
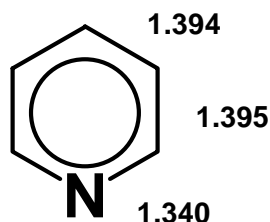
En el caso de la piridina existe un heteroátomo "N" que afecta a la simetría del sistema, produciendo variaciones en:

- Las distancias de enlace
- La densidad electrónica

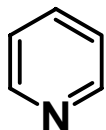
Disminución de la densidad electrónica en los átomos del anillo (posiciones 2 y 4) en relación al benceno, por lo que la piridina y heterociclos relacionados reciben el nombre de **π -DEFICIENTES**

Distancias de enlace

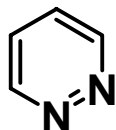
Densidades electrónicas



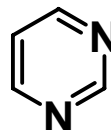
Otros sistemas semejantes son aquellos que poseen varios átomos de nitrógeno reemplazando grupos CH en un ciclo de seis eslabones. Se trata de las azinas



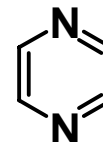
Piridina



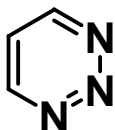
Piridazina



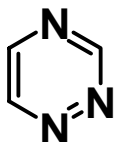
Pirimidina



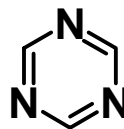
Pirazina



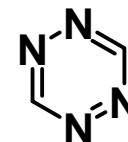
1,2,3-Triazina



1,2,4-Triazina

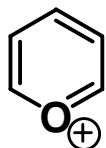
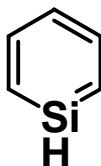


1,3,5-Triazina

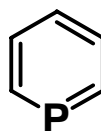


1,2,4,5-Tetrazina

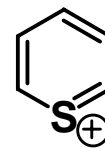
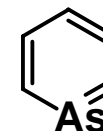
Otros heterociclos pentagonales con otros átomos. Los del grupo VI (O, S) solo pueden dar 3 enlaces si poseen carga

Cación
Pirilio

Silabenceno

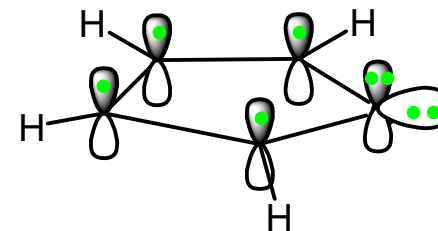
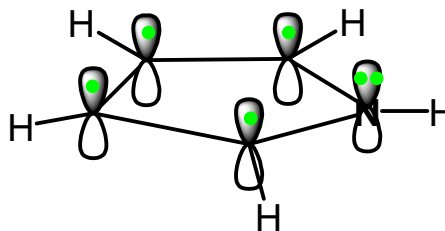
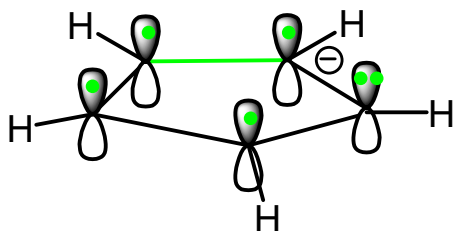
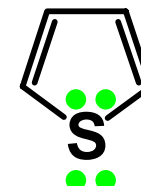
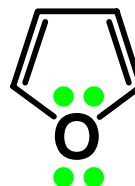
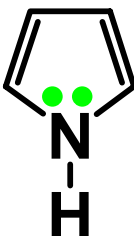
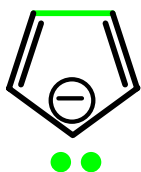


Fosfabenceno

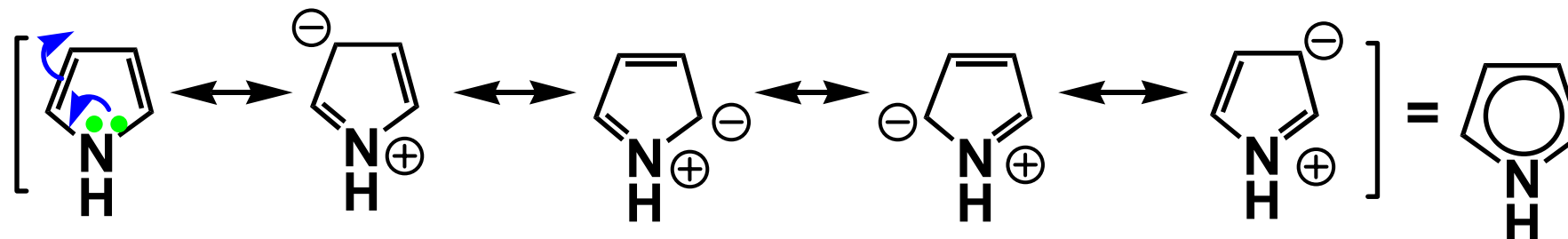
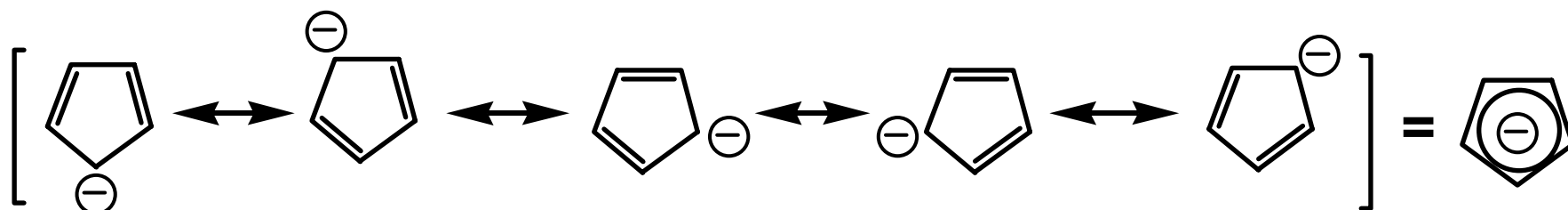
Cación
Tiopirilio

Arsabenceno

También se puede completar el sistema de $4n+2$ electrones π en un ciclo cerrado de cinco átomos. En este caso el número de posibilidades aumenta porque el heteroátomo puede tener valencia 2 (a condición de tener un par de electrones para aportarlos al sistema de electrones π), como N, S, O.

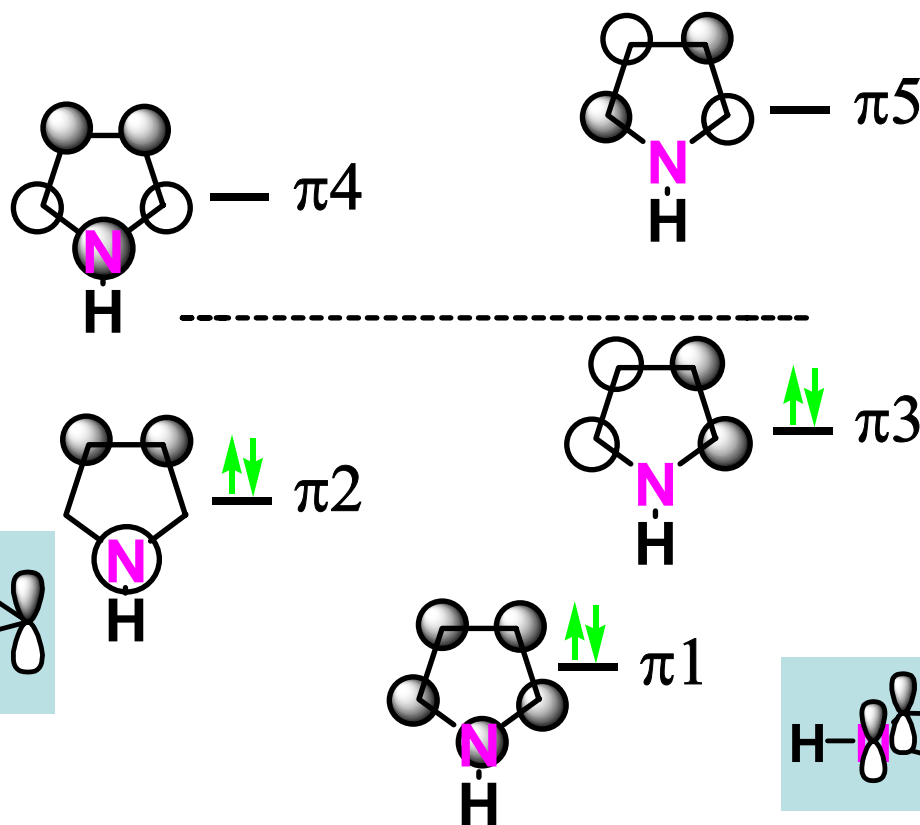


La deslocalización de electrones se puede ver en estos casos, pero en furano, tiofeno y pirrol es necesario separar cargas



Se puede hacer una representación mediante orbitales moleculares, de forma semejante a la del benceno y piridina.

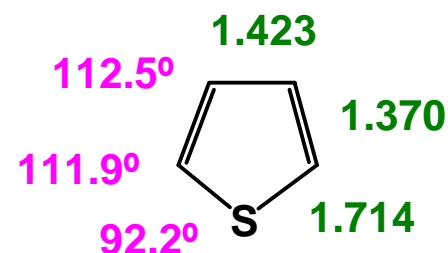
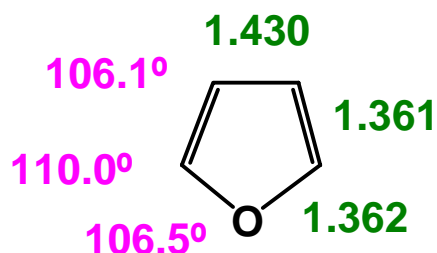
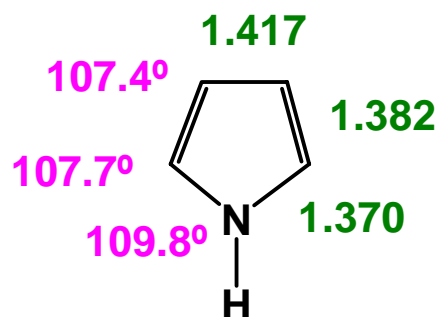
De esta forma se puede comprobar la estabilización que se produce al situarse los 6 electrones p ($4n+2$) en los orbitales enlazantes (a partir de 5 OA se forman 5 OM, tres de ellos de energía inferior a los OA de partida "enlazantes" y otros dos de mayor energía "antienlazantes")



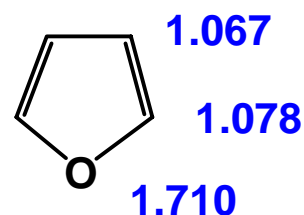
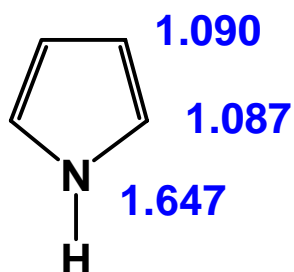
Los tres son aromáticos: furano, tofeno y pirrol, pero de ellos el furano es el menos aromático, debido a que el oxígeno retiene los electrones más y hace que contribuyan menos a la estabilización aromática

Estructuralmente el resultado son las longitudes y ángulos de enlace que se representan. La distribución electrónica sobre los átomos indica que existe una mayor densidad electrónica sobre los carbonos por lo que a estos compuestos heterocíclicos pentagonales se les denomina p-excedentes (un exceso de electrones π en comparación con el benceno)

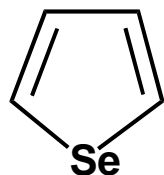
LONGITUDES y ÁNGULOS DE ENLACE



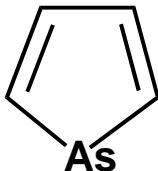
DENSIDADES ELECTRÓNICAS



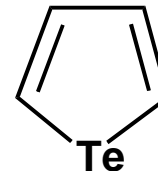
Otras posibilidades estructurales para sistemas de cinco eslabones se representan a continuación, todas ellas corresponden a compuestos aromáticos con $4n+2$ electrones π .



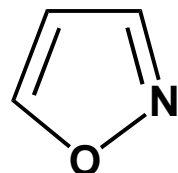
Selenofeno



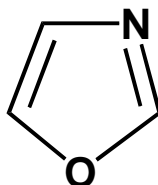
Arsol



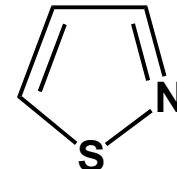
Telurofeno



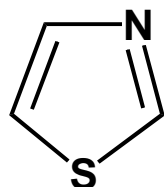
Isoxazol



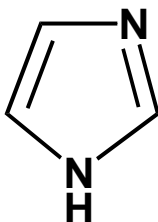
Oxazol



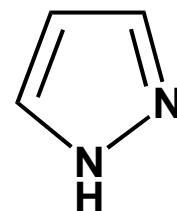
Isotiazol



Tiazol



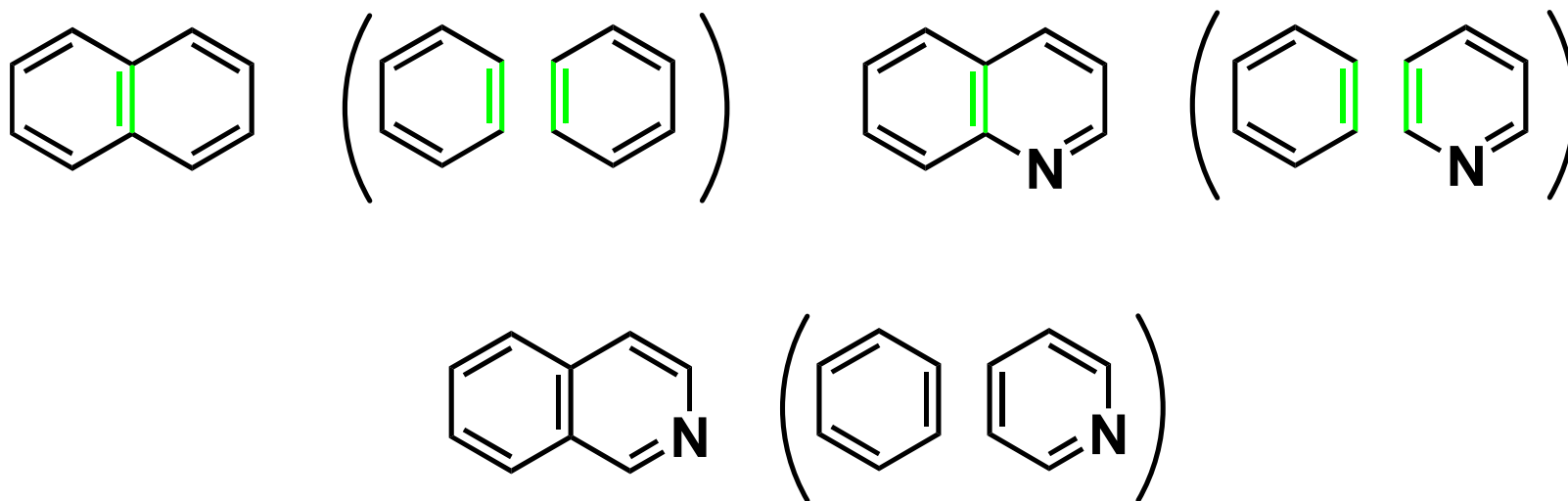
Imidazol

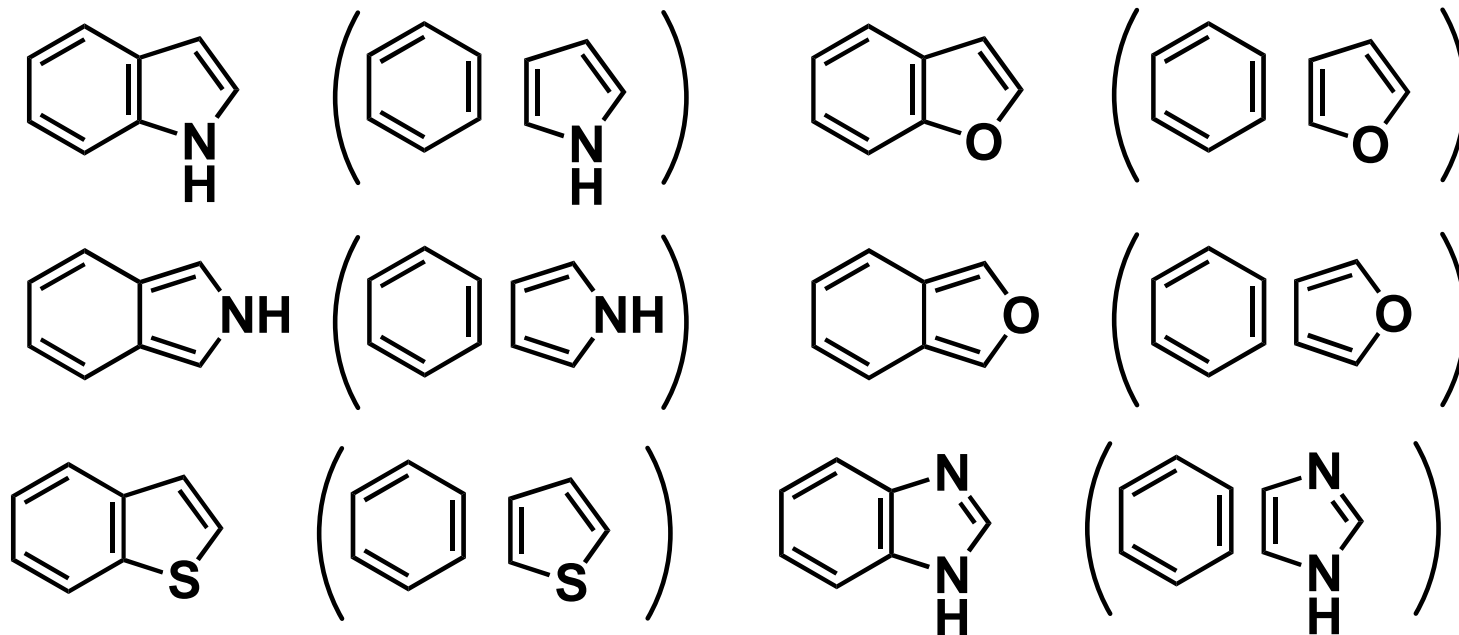


Pirazol

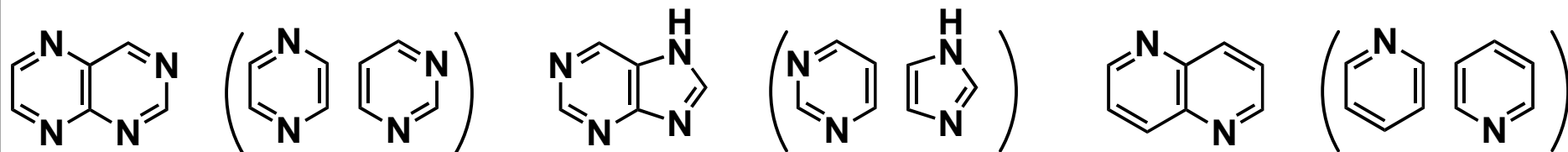
Benzofusionados: la fusión de dos anillos de benceno es el naftaleno, compuesto que también posee carácter aromático.

Igualmente la fusión de un benceno y un anillo heteroaromático da un heterociclo benzofusionado con carácter aromático, aunque con el número de fusiones disminuye el carácter aromático (se produce alternancia en las longitudes de enlace, lo que indica que predomina el doble enlace sobre la deslocalización aromática)





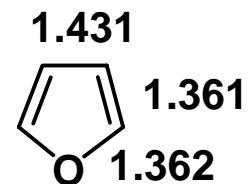
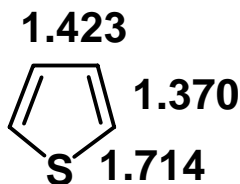
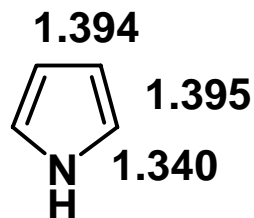
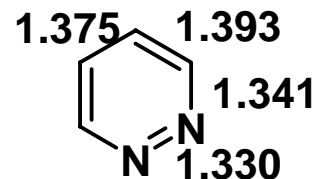
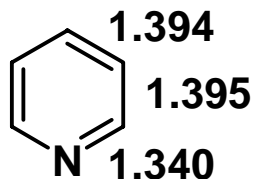
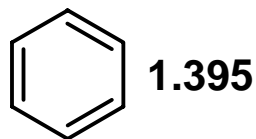
Heterociclos fusionados: la fusión de dos heterociclos aromáticos es un sistema que se puede clasificar como aromático



Longitudes de enlace:

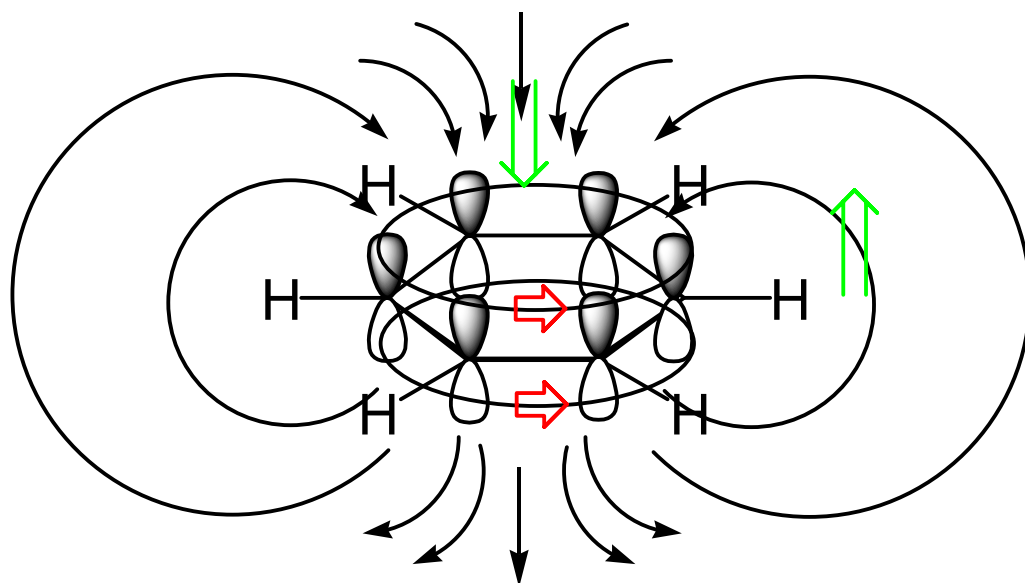
En los compuestos no aromáticos se alternan los enlaces dobles y sencillos, reflejándose en la alternancia de enlaces cortos y largos, mientras que en los compuestos aromáticos los enlaces son intermedios entre dobles y sencillos y lo mismo sucede con su longitud

C-C	1.48	C=C	1.34
C-N	1.45	C=N	1.27
C-O	1.36	C=O	1.22
C-S	1.75	C=S	1.64
N-N	1.41	N=N	1.23

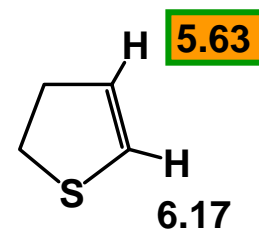
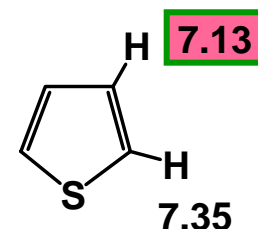
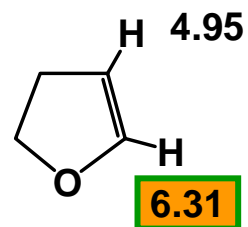
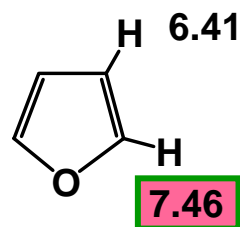
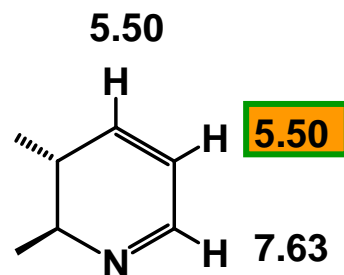
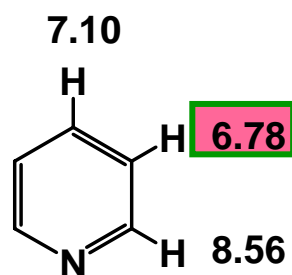


Desplazamientos químicos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ^1H):

El anillo aromático posee un ciclo cerrado de electrones cuya circulación en presencia de un campo magnético se traduce en un efecto observable en RMN



CAMPO
MAGNÉTICO
EXTERNO



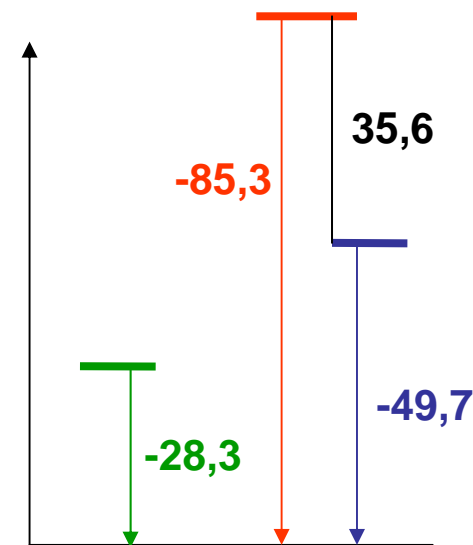
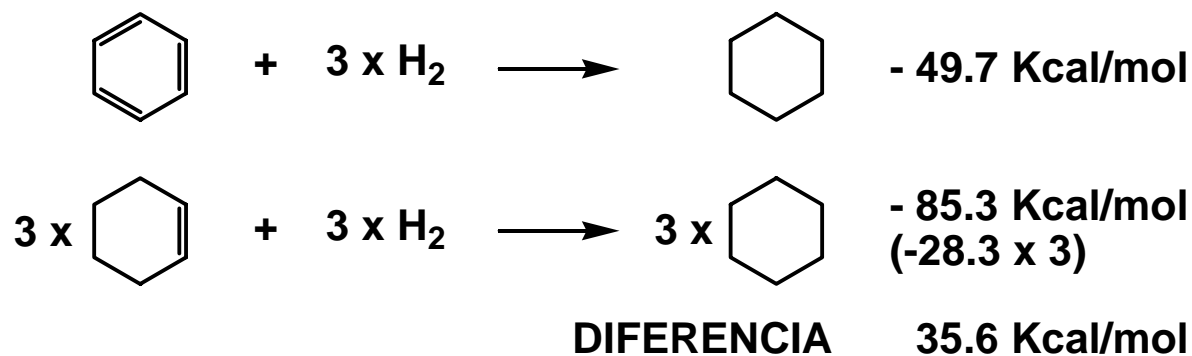
Espectroscopía UV:

hay transiciones electrónicas entre orbitales moleculares características de los compuestos aromáticos en comparación con los correspondientes compuestos no aromáticos

Medidas termoquímicas:

Mediante las entalpías standard de combustión e hidrogenación

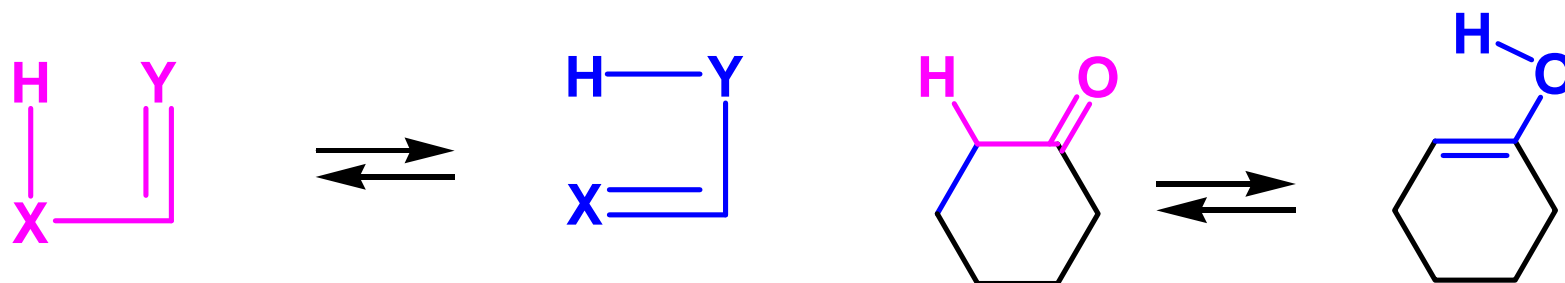
La diferencia entre el valor calculado y el valor experimental (más pequeño) indica que el compuesto es más estable. Este valor es la energía empírica de resonancia



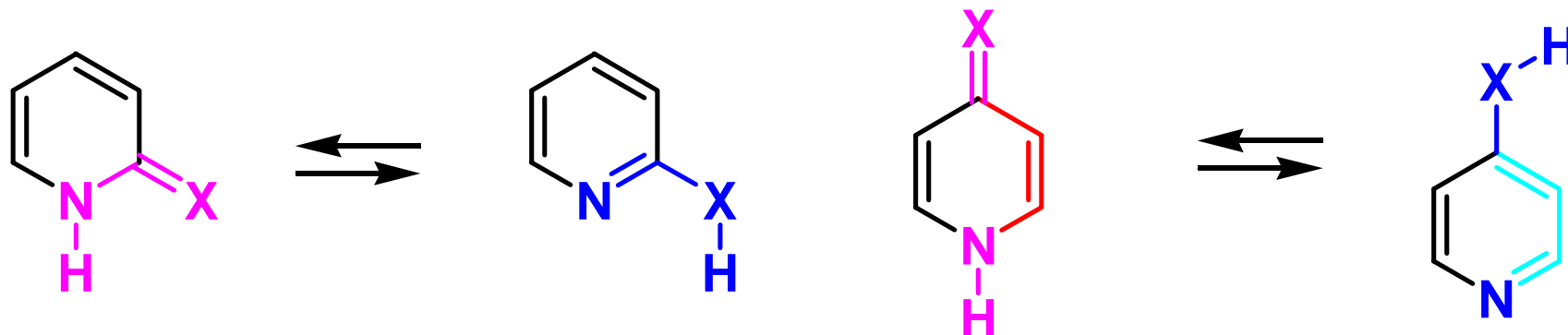
Energías de resonancia (empíricas)

Benceno	35.6
Piridina	27.9
Quinolina	48.4 (24.2)
Pirrol	21.6
Indol	46.8 (23.4)
Tiofeno	29.1
Furano	16.2

Se conoce como tautomería la situación en la que existe un equilibrio entre dos compuestos semejantes, que se diferencian estructuralmente en la posición que ocupa un átomo (Hidrógeno) y un enlace múltiple. El ejemplo más característico es la tautomería ceto-enólica

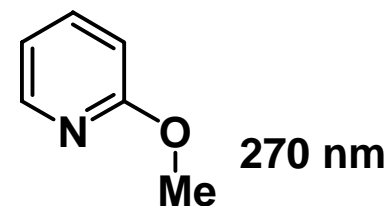
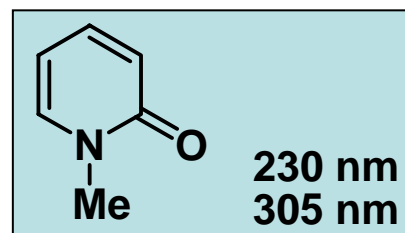
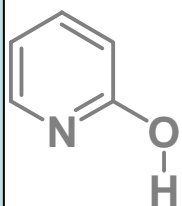
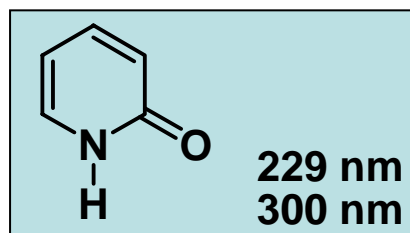


La tautomería es muy importante en en los compuestos heterocíclicos sustituidos que tienen un N en el ciclo y un sustituyente con N, O, S con el que intercambia el protón

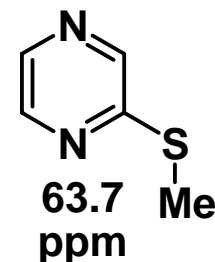
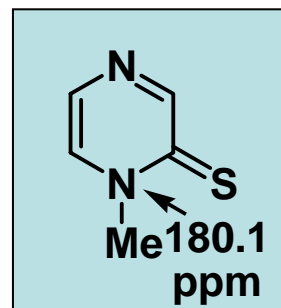
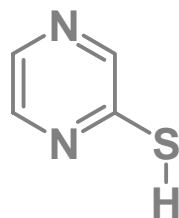
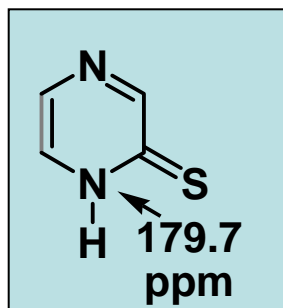


Es posible saber cual predomina en disolución si se hacen comparaciones espectroscópicas con los alquil derivados correspondientes, entre los que no puede producirse tautomería

UV

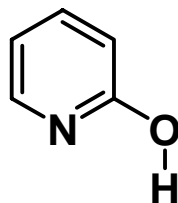


RMN-15N

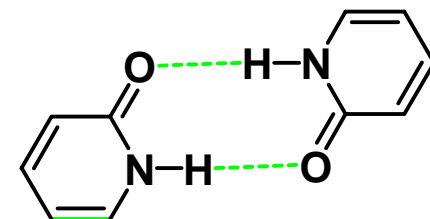
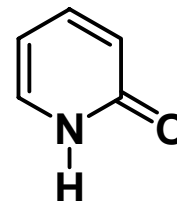


El compuesto que predomina puede variar en fase gaseosa, disolventes apolares, disolventes polares, concentración, etc...

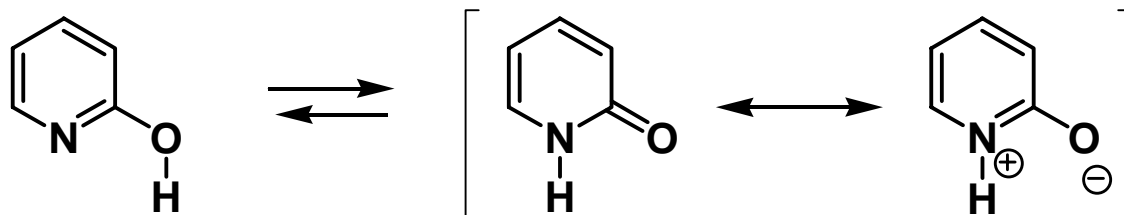
Fase gaseosa
diluida (10^{-7} M)



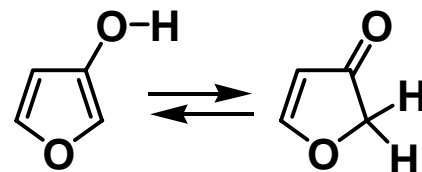
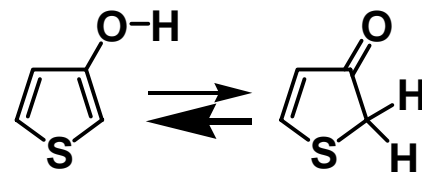
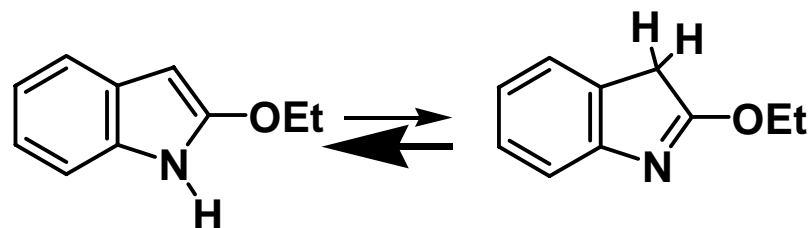
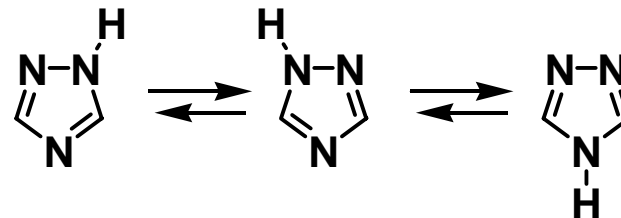
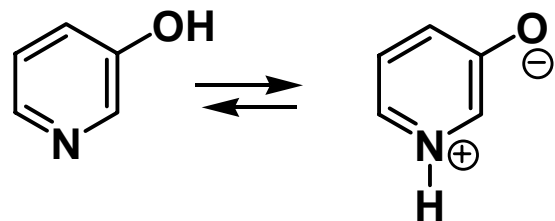
En disolventes
no polares pues se
estabiliza por enlace de H



Las diferencias de energía entre las dos formas tautómeras no son muy grandes, pues ambos compuestos tienen carácter aromático, en consecuencia influye mucho más la disolución



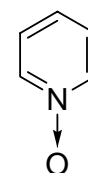
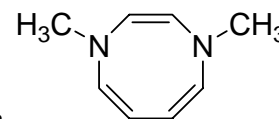
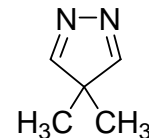
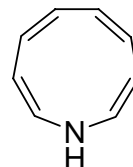
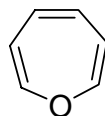
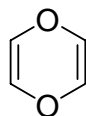
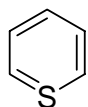
El compuesto que predomina en equilibrio tampoco determina el tautómero que reacciona, ya que esto depende de la reactividad (de los dos tautómeros reacciona el que lo hace más deprisa)



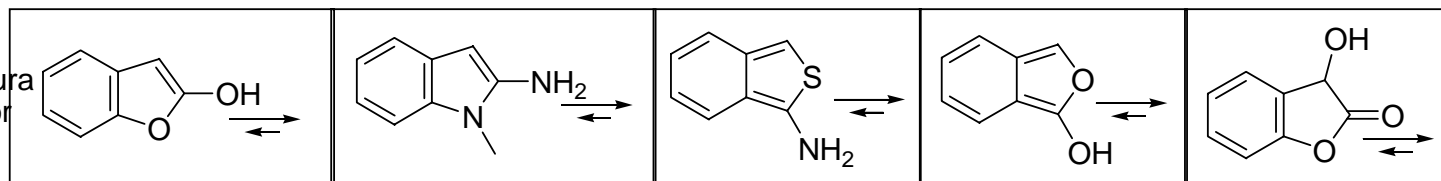
TEMA 5: ESTRUCTURA Y PROPIEDADES GENERALES

Problemas

1.-Predecir si los compuestos siguientes son aromáticos. En el caso que sea necesario situar cargas en las posiciones correspondientes de la estructura que se representa debajo.

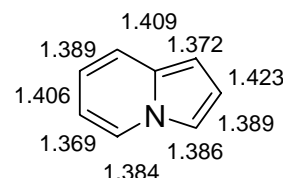
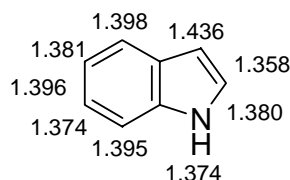


2.-En los casos que se presentan a continuación, representar la otra estructura tautómera de igual o mayor estabilidad

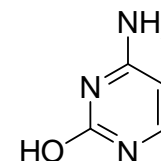


3.-En función de las distancias de enlace del indol y de la indolizina, comentar el carácter aromático de ambos compuestos. ¿Cual de los enlaces implicados tendrá un comportamiento más parecido a un doble enlace?

C-C	C=C	C-N	C=N
1.48	1.34	1.45	1.27



4.-Representar las otras cinco estructuras tautómeras posibles de la citosina



5.-Teniendo en cuenta que los enlaces de hidrógeno entre citosinas y guaninas en el ADN se establecen entre las posiciones indicadas, proponer estructuras tautómeras de ambas bases, que sean compatibles con el establecimiento de dichos enlaces de hidrógeno

