

# AROMATICIDAD Y HETEROAROMATICIDAD

## **José Elguero e Ibon Alkorta**

Instituto de Química Médica, Centro de Química Orgánica 'Manuel Lora Tamayo', CSIC,  
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid, España, E-mail: iqmbe17@iqm.csic.es & ibon@iqm.csic.es

## **Carmen Pardo**

Departamento de Química Orgánica I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense,  
E-28040 Madrid, España, E-mail: chpardo@quim.ucm.es

## **Rosa M. Claramunt, Pilar Cornago y Concepción López**

Departamento de Química Orgánica y Biología, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey, 9, E-  
28040 Madrid, España, E-mail: rclaramunt@ccia.uned.es, mcornago@ccia.uned.es &  
clopez@ccia.uned.es

---

## **I. INTRODUCCIÓN**

- 1. Regla de Hückel**
- 2. Reglas de Woodward-Hoffmann**

## **II. AROMATICIDAD**

- 1. Criterio químico**
- 2. Criterio termodinámico**
- 3. Criterio magnético**
- 4. Criterio espectroscópico**
- 5. Aromaticidad y rayos X**
- 6. Química teórica y aromaticidad**

*Método de Julg*

*Método de Krygowski*

*Método de Dewar*

## **III. ANTIAROMATICIDAD**

- 1. Anión ciclopropenilo**
- 2. Ciclobutadieno**
- 3. Catión ciclopentadienilo**
- 4. Ciclooctatetraeno**

## **IV. HOMOAROMATICIDAD**

**1. Cationes homotropilio, homociclotropilio y derivados**

**2. Aniones y moléculas neutras**

## **V. ANULENOS**

**1. Las series 4, 6, 8 y 10**

**2. Las series 12, 14, 16, 18, 24 y 30**

**3. Los anulenos ponteados**

**4. El caso del anuleno[10]**

## **VI. AROMATICIDAD Y EQUILIBRIO**

**1. Acidez y basicidad**

**2. Tautomería**

## **VII. HETEROAROMATICIDAD (sistemas de 6 electrones $\pi$ )**

**1. Clasificación de Albert**

**2. Principio de arenología de Kauffmann**

**3. Métodos experimentales de estudio de la aromaticidad de heterociclos**

*a) Método de la tautomería (o de Beak-Katritzky)*

*b) Método de la protonación*

*c) Método de las pseudobases (carbinolaminas, hidratación covalente)*

*d) Método de la deshidratación*

**4. Fosfoles, fosfabencenos y compuestos relacionados**

## **VIII. RMN Y AROMATICIDAD**

**1. Desplazamientos aromáticos**

**2. Corriente de anillo**

**3. Corriente de anillo y aromaticidad**

**4. Constantes de acoplamiento y orden de enlace**

**5. Los parámetros "dilution shift" y "solvent shift"**

*Método "dilution shift"*

*Método "solvent shift"*

## **IX. HETEROANTIAROMATICIDAD Sistemas de 4 y de 8 electrones $\pi$**

**1. Ciclos de tres eslabones ( $4\pi$ , análogos del anión ciclopropenilo)**

**2. Ciclos de cuatro eslabones ( $4\pi$ , análogos del ciclobutadieno)**

**3. Ciclos de seis eslabones ( $8\pi$ , análogos del dianión del benceno)**

**4. Ciclos de siete eslabones ( $8\pi$ , análogos del anión del cicloheptatrieno)**

## **X. HETEROCICLOS HOMOAROMATICOS**

## **XI. HETEROANULENOS Y PORFIRINAS**

**1. Clasificación de los heteroanulenos**

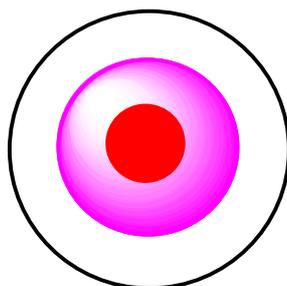
2. Azaanulenos de tipo I
3. Azaanulenos de tipo II
4. Porphirinas
5. Azaanulenos de tipo IIIa
6. Azaanulenos de tipo IIIb
7. Sistemas bicíclicos

**SABER MÁS**

---

## I. INTRODUCCIÓN

La química se diferencia de la física (no es una pura extensión de la física) en el uso de nociones generales y difusas que tienen un núcleo duro y claro y un envoltorio blando y discutible.

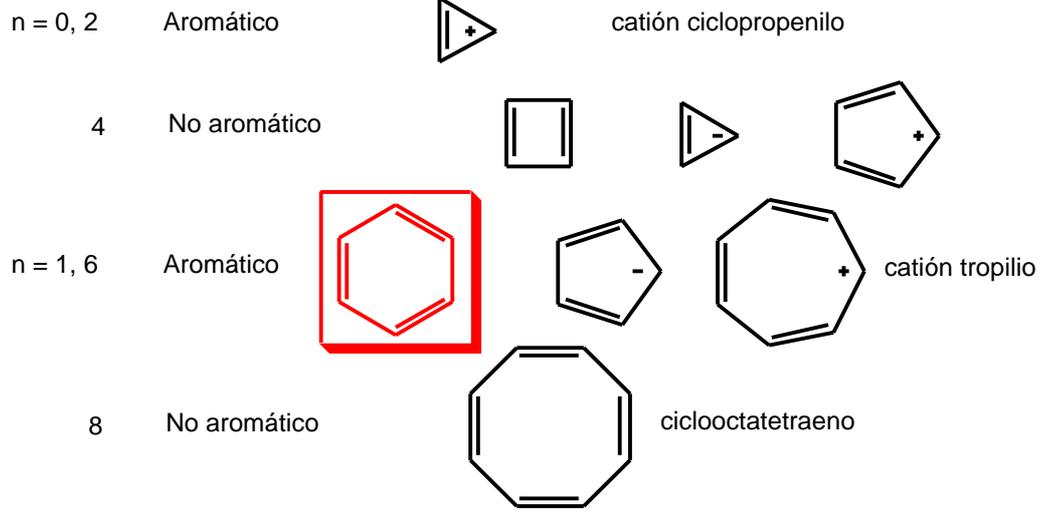


Quizás la noción que mejor ilustra esta afirmación es la de **aromaticidad**. El centro lo ocupa el benceno: paradigma de compuesto aromático, cumple todos los requisitos y en muchas escalas de aromaticidad tiene el índice 100 (es 100% aromático). Pero a medida que nos alejamos de él, algunos criterios se cumplen y otros no, el orden de aromaticidad decreciente tiene mucho desorden y es necesario introducir nociones nuevas.

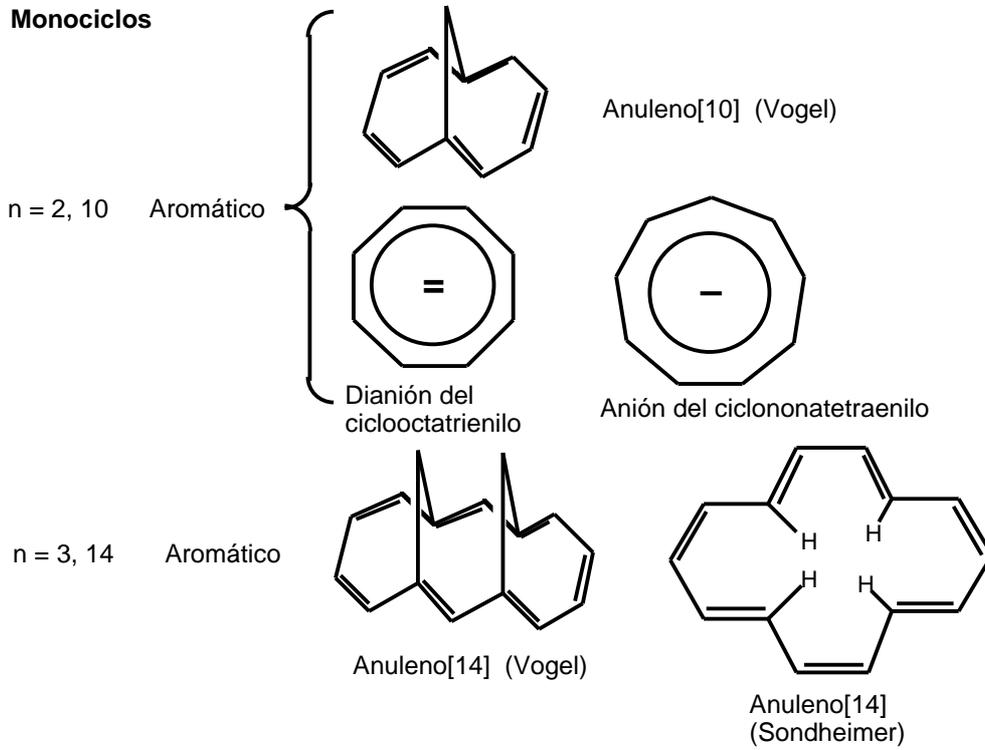
### 1. Regla de Hückel

Consideraciones mecanocuánticas llevaron a Hückel, en momento de inspiración genial, a la conclusión siguiente: **un sistema cíclico conjugado será aromático si posee  $4n+2$  electrones  $\pi$** . Por ejemplo:

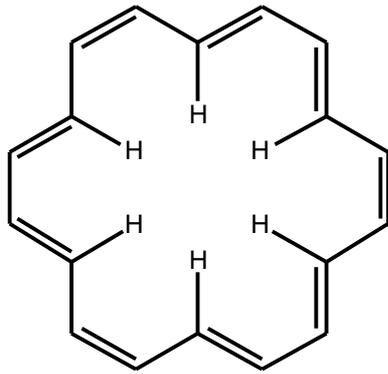
**Monociclos**



**Monociclos**

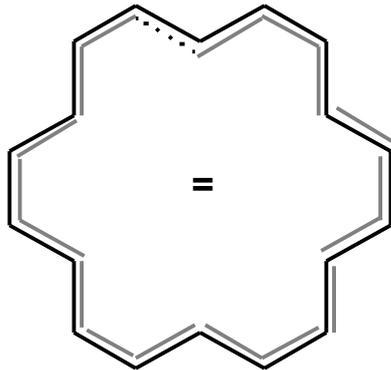


$n = 4$  18



Anuleno[18]  
(Sondheimer)

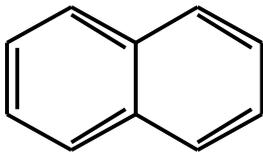
18



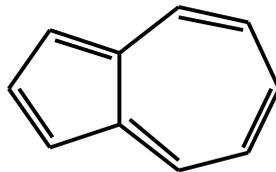
Dianión del  
anuleno[16]

### Biciclos

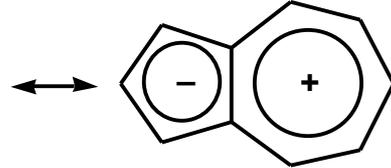
$n = 2$   
10



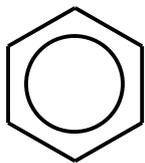
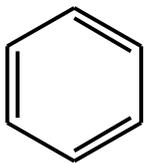
Naftaleno



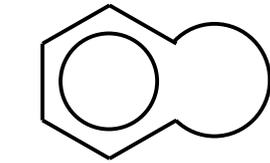
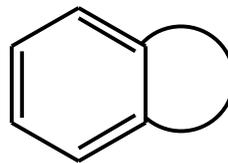
Azuleno



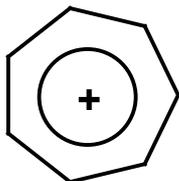
Winstein hizo una audaz extrapolación de la regla de Hückel: se pueden suprimir partes del esqueleto sin suprimir el carácter aromático del compuesto:



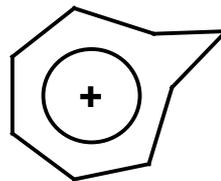
Benceno



Homobenceno



Tropilio



Homotropilio

## 2. Reglas de Woodward-Hoffmann

Woodward demostró que el intercambio formal de dobles electrónicos entre dos fórmulas de Kekulé es un proceso pericíclico permitido. Según Rassat, un compuesto es aromático cuando tiene un número  $N$  impar de dobles. Lo que Kaneko expresa así: un sistema circular es estable (es decir, aromático) si el número de flechas necesarias para dar la vuelta es impar:



$N = 3$   
Aromático



$N = 2$   
Antiaromático

## II. AROMATICIDAD

El fenómeno de la aromaticidad es uno de los fenómenos esenciales en química orgánica. Si la hibridación  $sp^3$  conduce a la estereoquímica, la hibridación  $sp^2$  permite construir moléculas planas que pueden dar lugar al fenómeno de la aromaticidad.

Hay que decir de inmediato que el término aromaticidad engloba varios conceptos sin que sea seguro que todos reflejen una realidad común. Una de las razones de estos problemas semánticos, es que la palabra no ha cambiado mientras que la concepción del fenómeno ha evolucionado con la química.

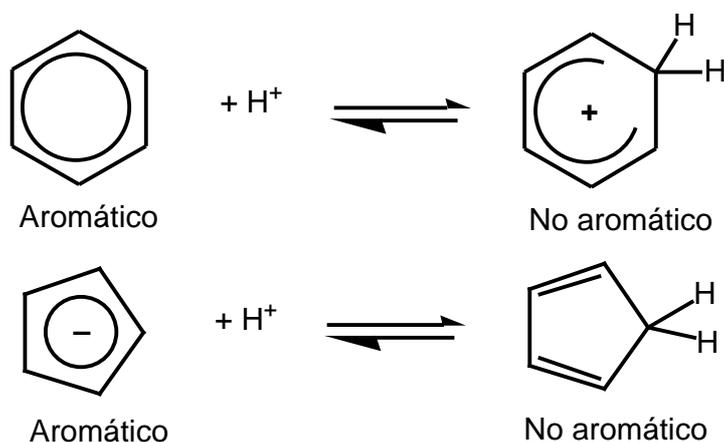
El compuesto aromático patrón es el **benceno**. El benceno tiene unas determinadas propiedades químicas, termodinámicas y espectrales, y cualquier otra molécula que posea esas propiedades será llamada aromática. El problema radica en que existen moléculas que poseen algunas de esas propiedades pero no otras, es decir, que son aromáticas según ciertas definiciones pero no según otras.

### 1. Criterio químico

Se dice que un compuesto es aromático cuando tiene una reactividad análoga a la del benceno: no polimeriza en medio ácido, da reacciones de sustitución en vez de adición, etc. Los inconvenientes de tal definición son múltiples. En primer lugar elimina a compuestos tales como los

iones tropilio y ciclopentadienilo que son muy reactivos pero que tienen un comportamiento totalmente diferente de otros carbocationes y carbaniones.

Es necesario completar la definición química añadiendo que en el caso de los iones, el criterio de aromaticidad vendrá dado por el sentido en que esté desplazado el equilibrio entre la molécula neutra y el ion:



A pesar de este aditivo la definición química:

- Es puramente cualitativa o, a lo sumo, semicuantitativa.
- Ciertos compuestos presentan simultáneamente propiedades químicas de tipo bencénico y de tipo olefínico. Por ejemplo, el furano reacciona como un dieno dando aductos pero con los reactivos electrofílicos da reacciones de sustitución más fácilmente que el benceno. Por el contrario, la piridina da menos fácilmente sustituciones electrófilas que el benceno, pero es más resistente que éste a la oxidación.

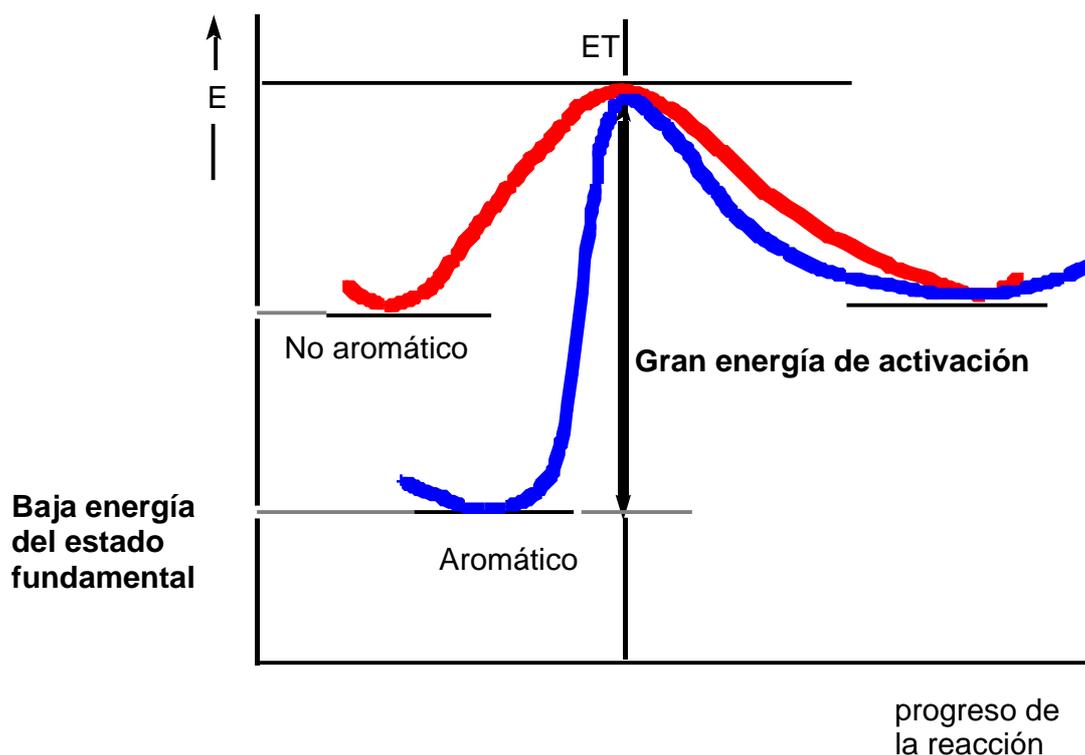
## 2. Criterio termodinámico

Un análisis de los calores de combustión y de hidrogenación ha permitido observar que el benceno y compuestos análogos muestran diferencias excepcionalmente grandes entre los calores calculados y los medidos. Esta diferencia recibe el nombre de **energía de resonancia** y constituye una medida de la aromaticidad.

No hay relación sencilla entre los dos criterios de aromaticidad. El primero, estabilidad característica de los sistemas aromáticos, está relacionado con una gran energía de activación (es un criterio cinético), el segundo es una consecuencia de la pequeña entalpía del estado fundamental.

Suponer que los dos están relacionados es admitir implícitamente que cuanto más pequeña

es la energía del estado fundamental mayor es la energía de activación. Cosa que sólo es cierta si la energía del estado de transición es constante.



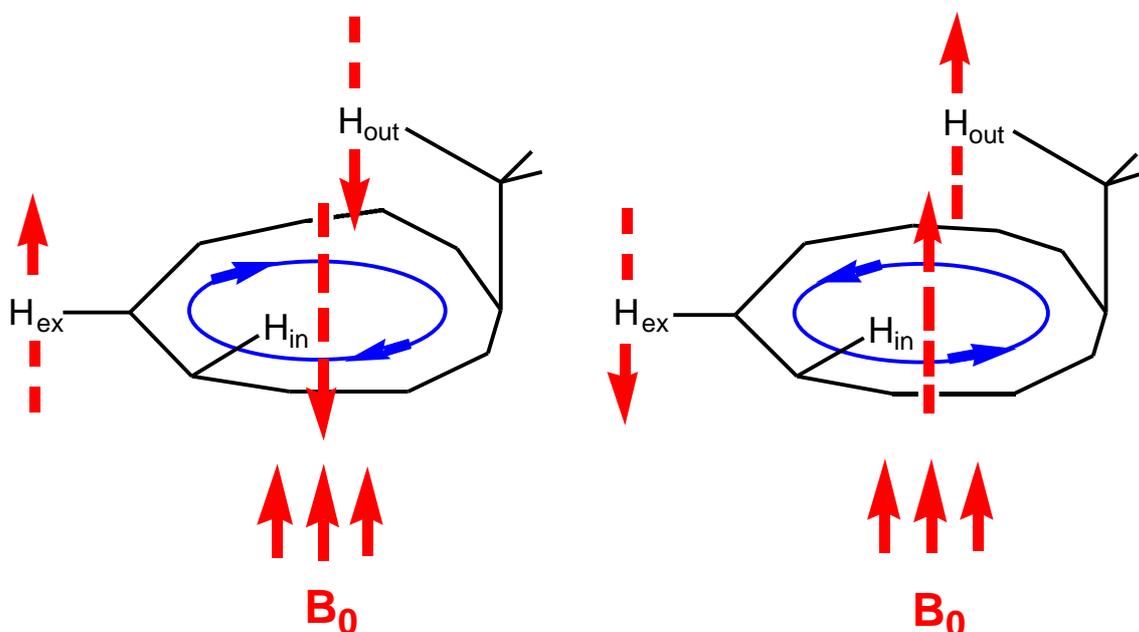
Pero no hay razón para suponer que eso ocurra siempre y que no se den casos de pequeña energía del estado fundamental (aromático) con barrera baja (no aromático).

### 3. Criterio magnético

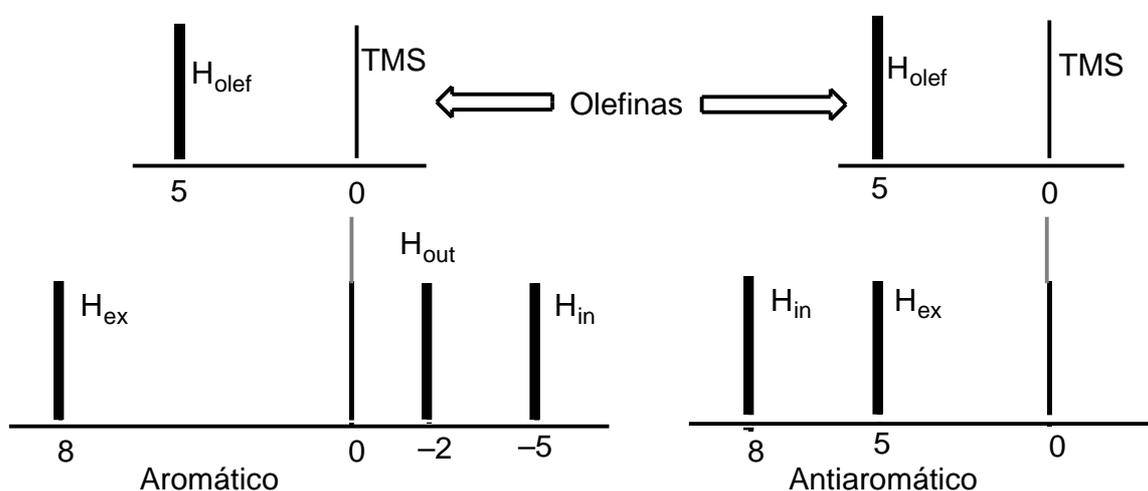
Pauling explicó que la baja entalpía de los compuestos aromáticos en el estado fundamental es debida a la fácil deslocalización del sistema de electrones. El campo magnético existente en el entrehierro de un aparato de RMN es capaz de inducir corrientes de anillo llamadas también, en el caso del benceno, corrientes de Pauling-Pople.

Hay que darse cuenta de que esas corrientes no existen en ausencia del campo magnético. La definición magnética de aromaticidad es: "aromaticidad es la propiedad potencial de ciertos compuestos de ser el lugar de una circulación electrónica bajo el efecto de un campo magnético".

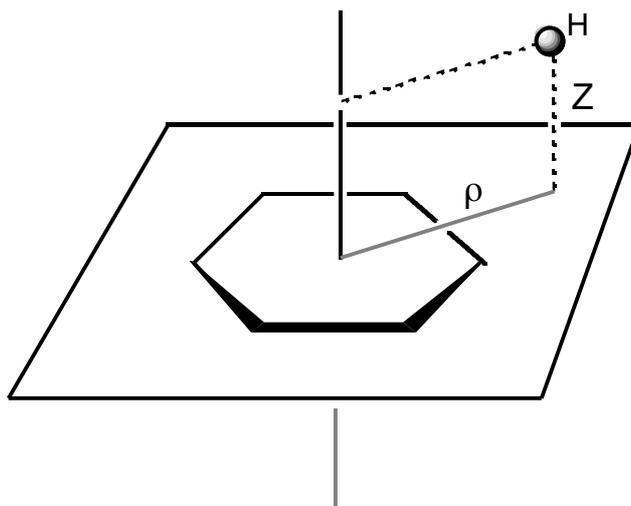
Recordemos como se traducen esas corrientes de anillo en los desplazamientos químicos de los protones.



Es decir en los compuestos aromáticos (izquierda) se genera una corriente diamagnética (en azul) que se opone al campo  $B_0$  mientras que en antiarómicos (derecha) se genera una corriente paramagnética que refuerza el efecto del campo  $B_0$ . Con respecto a un protón olefínico  $H_{olef}$ , como referencia, los tres tipos de protones  $H_{in}$ ,  $H_{ex}$  y  $H_{out}$ , van a experimentar efectos opuestos en sus desplazamientos químicos (no hay datos de  $H_{out}$  en antiarómicos):



Estas previsiones cualitativas son susceptibles de un tratamiento semicuantitativo. Existen, en efecto, diferentes fórmulas para calcular el efecto de la corriente de anillo sobre los protones próximos en el espacio. La más clásica es la de Bovey-Johnson que ha sido tabulada en función de dos parámetros,  $\rho$  y  $Z$ , expresados en unidades  $a$  ( $a = \text{radio del benceno}, 1,39 \text{ \AA}$ ):



El protón  $H_{ex}$  del benceno se encuentra a  $Z = 0$  y  $\rho = 1,78$  a ( $2,47 \text{ \AA}$ ).

#### 4. Criterio espectroscópico

La espectroscopía UV es útil para decidir si un polieno cíclico es o no aromático. Así, un sistema de  $4n$  electrones dará un espectro de polieno abierto todo *cis*, mientras que un sistema de  $4n+2$  electrones dará un espectro diferente, absorbiendo a mayores longitudes de onda (en el visible) y presentando una estructura fina característica.

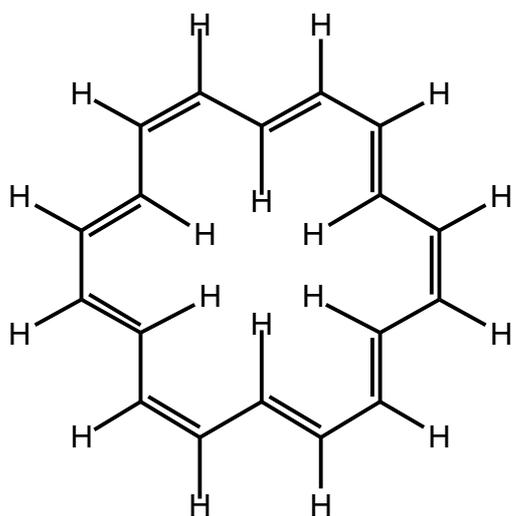
La presencia de heteroátomos perturba mucho los niveles electrónicos y el criterio anterior se vuelve delicado de utilizar. Señalemos que otras espectroscopías son también sensibles a la aromaticidad (IR, Raman, RPE, EM,...) pero se utilizan raramente.

#### 5. Aromaticidad y rayos X

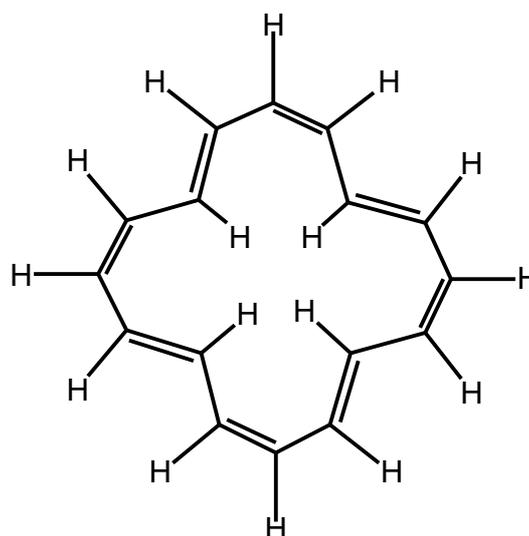
Existen dos criterios importantes de aromaticidad que son susceptibles de ser puestos en evidencia por cristalografía (de rayos X o, más raramente, de neutrones):

- Planaridad de la molécula
- Igualdad en la longitud de los enlaces CC

Así, la molécula de benceno es plana y todos los enlaces CC son de  $1,397 \text{ \AA}$ . En anillos de más eslabones, este criterio se cumple peor.

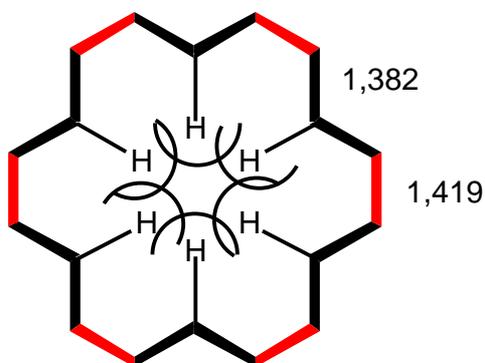


Anuleno[18] ( $4 \times 4 + 2$ )



Anuleno[16] ( $4 \times 4$ )

El anuleno[18] es plano y todas las distancias CC son iguales mientras que el [16] no es plano y posee distancias C=C de 1,333 Å y C-C de 1,454 Å. Más tarde, se volvió a determinar la estructura del [18] a 78 K y se observó que, debido a repulsiones entre los  $H_{int}$ , no es completamente plano (ciertos carbonos se desvían 0,085 Å del plano medio) y presenta distancias CC de 1,382 (negras) y 1,419 Å (rojas).



Obsérvese que no se trata de una alternancia C-C/C=C (hay dos negras por cada roja) y que la diferencia de longitudes de enlace, que es de 0,121 Å para el anuleno[16], es sólo de 0,037 Å para el [18].

## 6. Química teórica y aromaticidad

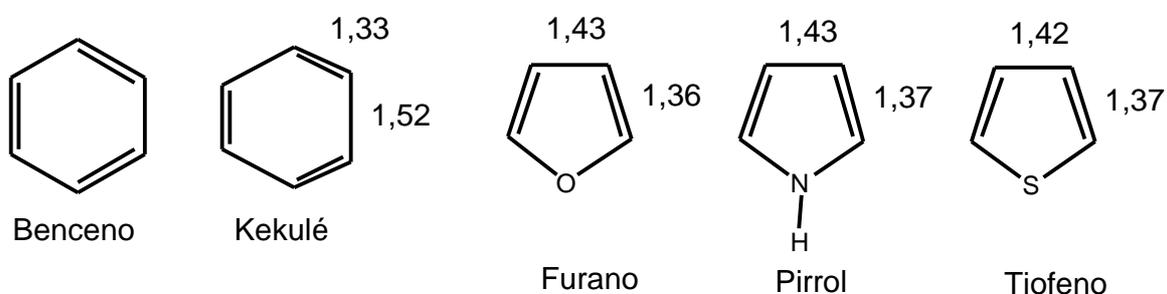
### *Método de Julg*

Julg utiliza un criterio de aromaticidad basado en la igualdad de las distancias CC (que calcula teóricamente). La aromaticidad de Julg,  $A_J$  está relacionada con la desviación cuadrática media de las longitudes de los enlaces periféricos:

$$1/n \sum_{rs} (d_{rs} - d)^2 \quad n = \text{número de enlaces periféricos y } d = 1/n \sum_{rs} d_{rs}$$

Se fijan los límites de  $A_J$  de tal manera que  $A_J = 1$  para el benceno ( $d = d_{rs}$ ) y  $A_J = 0$  para el ciclohexatrieno (estructura de Kekulé que no existe y que es preciso calcular):  $d_{C-C} = 1,52 \text{ \AA}$  y  $d_{C=C} = 1,33 \text{ \AA}$ . De ahí se deduce que:

$$A_J = (1 - 225/n \sum_{rs} [(1 - d_{rs})/d]^2)$$



Valores de  $A_J$ : benceno 1 (por definición), azuleno 1,00, naftaleno 0,90, furano 0,87, pirrol 0,91, tiofeno 0,93. Según Julg la gradación de la aromaticidad de los tres heterociclos está de acuerdo con el criterio químico de reactividad: resistencia a la oxidación y dificultad creciente para dar reacciones diénicas cuando se pasa del furano al pirrol y luego al tiofeno, mientras que las reacciones de sustitución son cada vez más fáciles.

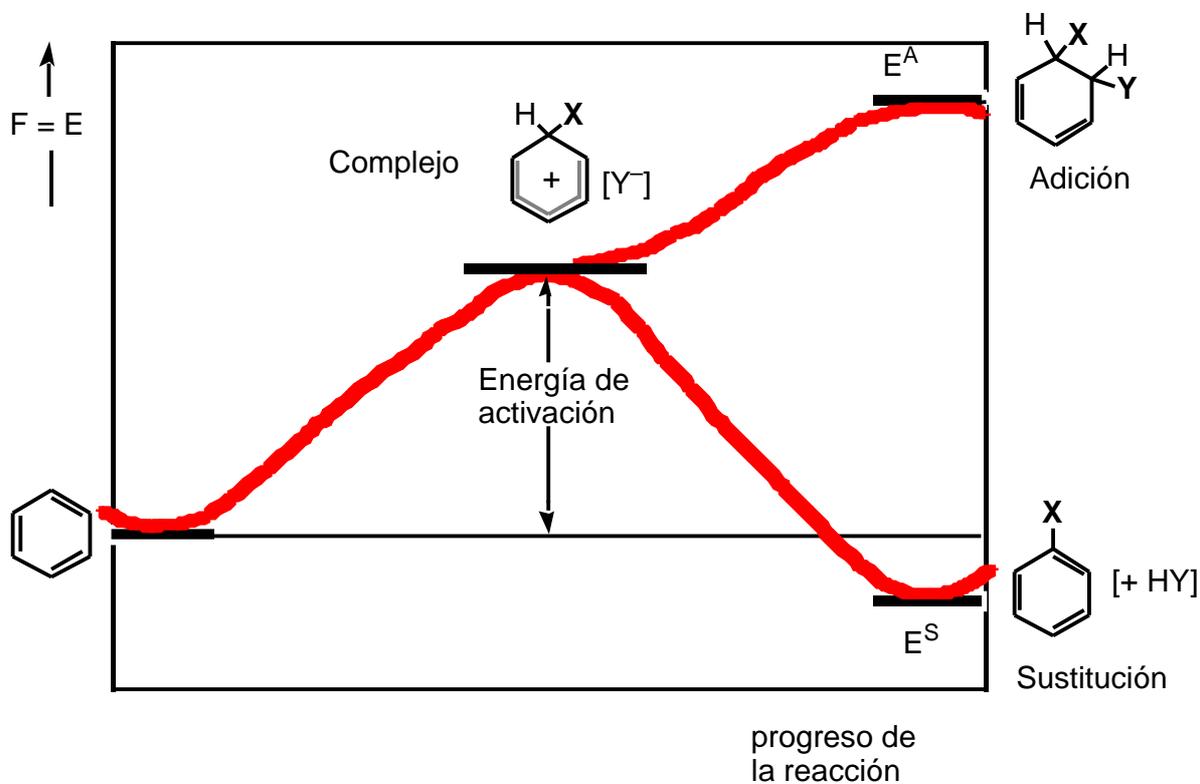
#### *Método de Krygowski*

Si el método de Julg estaba próximo a la definición termodinámica, puesto que es posible imaginar que la baja energía del estado fundamental esté relacionada con una alta simetría y una fácil deslocalización del sistema de electrones, el método de Krygowski está relacionado con la definición química, es decir, con la energía de activación. He aquí su razonamiento:

Compuesto aromático =====> Reacciones de sustitución

Compuesto olefínico =====> Reacciones de adición

Consideremos el perfil energético de esas dos reacciones en el caso del benceno. Sea XY el reactivo (Br<sub>2</sub> por ejemplo). El eje vertical corresponde a la energía .

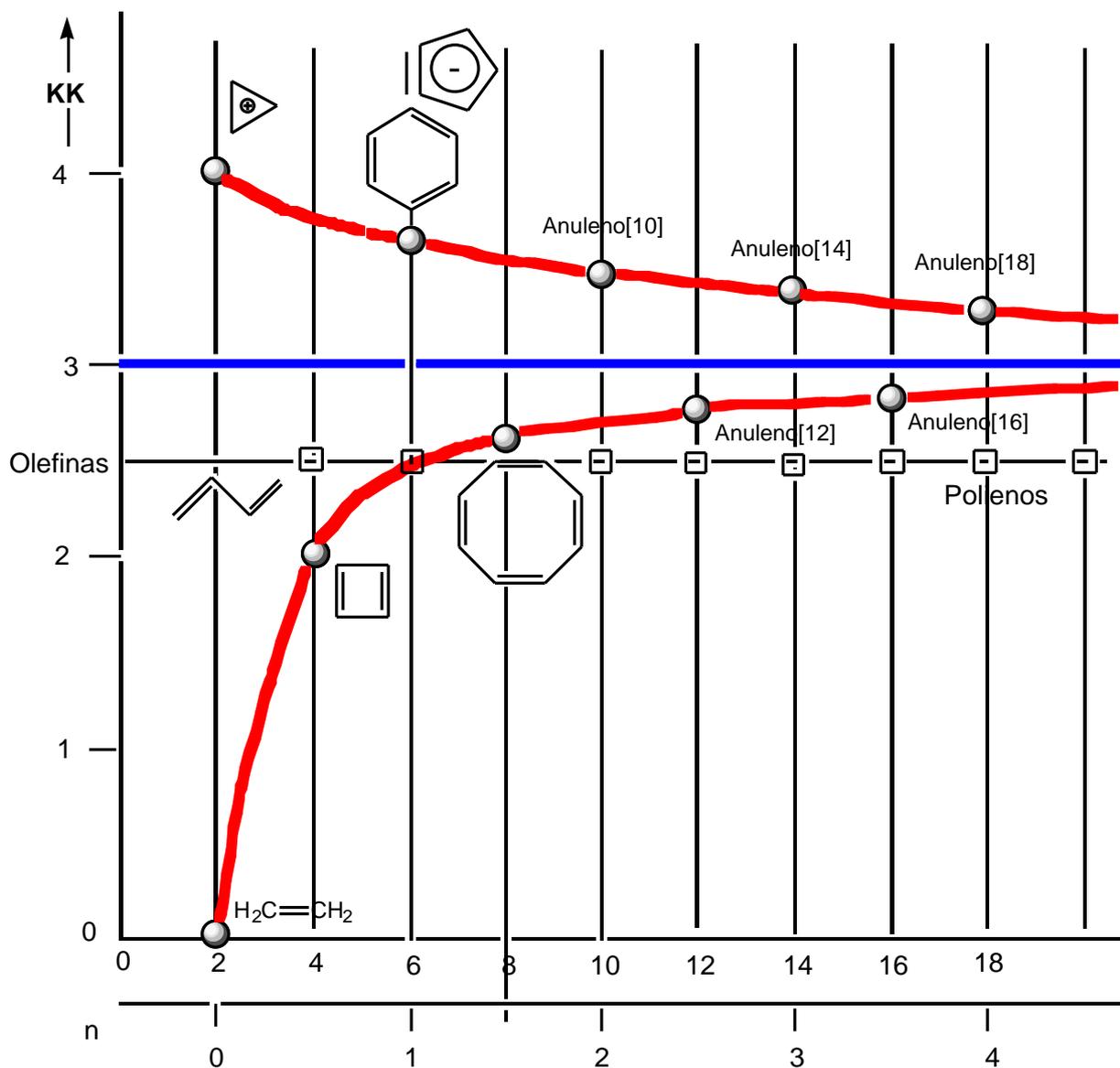


El que la reacción de adición o de sustitución tenga lugar dependerá de la diferencia de energía entre los estados finales. Una serie de consideraciones conducen al autor a introducir un índice numérico de aromaticidad **KK** proporcional a la diferencia de energía entre el producto inicial y el producto de adición.

**KK** es la energía -electrónica que pierde la molécula como consecuencia de una reacción de adición en las posiciones r y s (no necesariamente vecinales) es decir cuando en esas posiciones la hibridación pasa de  $sp^2$  a  $sp^3$ . Para una molécula dada:



He aquí una representación gráfica de valores de **KK** para diferentes sistemas:

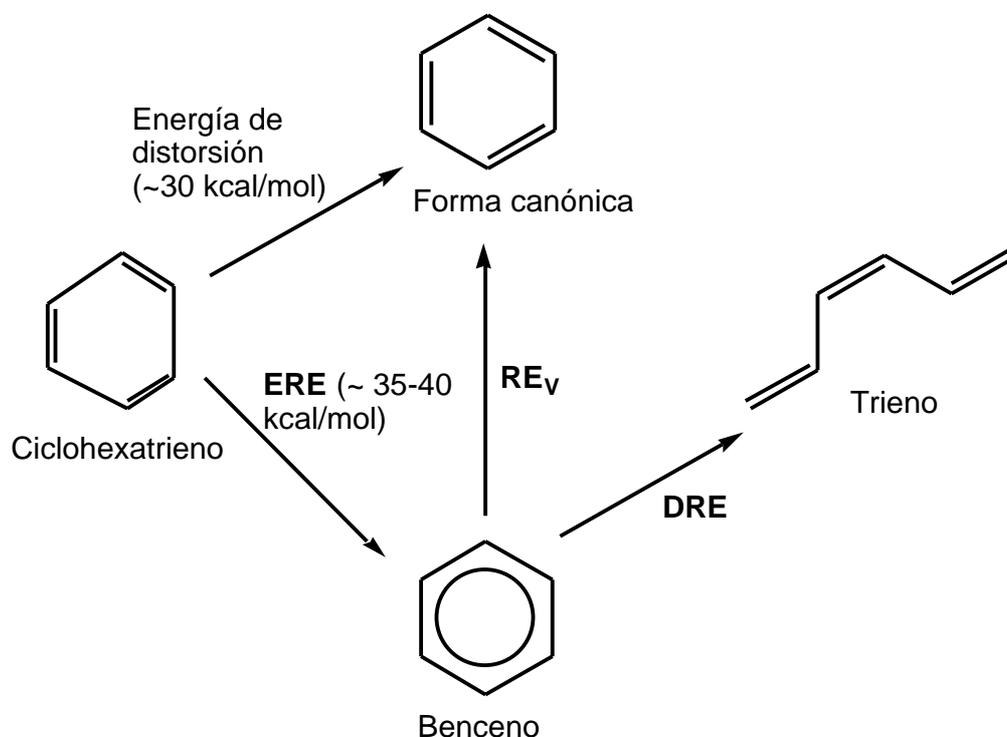


Lo que hay que recordar de los cálculos de Krygowski es que la diferencia entre los sistemas aromáticos ( $4n+2$  electrones) y los antiarómicos ( $4n$  electrones) se desvanece a medida que el tamaño del ciclo aumenta. No hay que dar a estos cálculos, muy rudimentarios, una precisión mayor que la que su autor pretende. Por ejemplo, para sistemas de 12 electrones, el anuleno[12] tiene un **KK** mayor que el polieno correspondiente, pero, como veremos estudiando sus propiedades RMN, el anuleno[12] es antiaromático y, por lo tanto, debería de situarse por debajo del polieno (no obstante, recordemos que los criterios de Krygowski -reactividad- y de la RMN no son idénticos).

#### *Método de Dewar*

Dewar introdujo una definición de la energía de resonancia, **energía de resonancia de Dewar -Dewar Resonance Energy, DRE-**, o energía de deslocalización que corresponde a la diferencia de los calores de formación entre una molécula cíclica conjugada y un polieno

convenientemente elegido. Dewar cree que la **DRE** es preferible a la **ERE** (**Empirical Resonance Energy**, energía de resonancia empírica) dado que los químicos están más interesados por conocer la diferencia de energía entre dos moléculas "reales". Así, **DRE** es accesible experimentalmente, mientras que **ERE** y **RE<sub>v</sub>** (energía de resonancia vertical) sólo pueden ser calculadas.

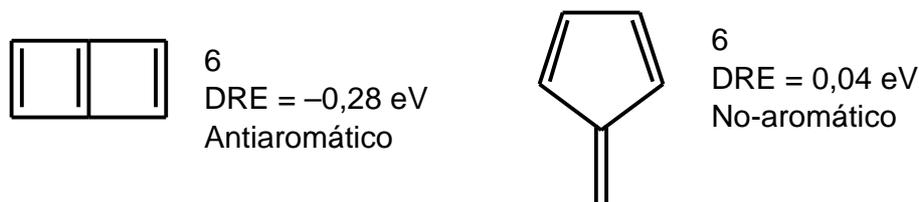


He aquí algunos valores de **DRE** (en eV, 1 eV = 23,06 kcal mol<sup>-1</sup>) calculados por Dewar (considerando a todos los anulenos planos):

Anuleno	ciclo	<b>DRE</b> (eV)	Carácter	Regla de Hückel (4n+2)
Ciclobutadieno	4	-0,90	Anti-A	No aromático
Benceno	6	+0,96	Aromático	Aromático
Ciclooctatetraeno (COT)	8	-0,15	Débil anti-A	No aromático
---	10	+0,43	Aromático	Aromático
---	12	+0,08	No-A (polieno)	No-A
---	14	+0,17	Débil A	Aromático
---	16	+0,13	No-A (polieno)	No-A
---	18	+0,14	No-A (polieno)	Aromático
---	20-30	+0,13	No-A (polieno)	

Estos resultados son coherentes con los de Krygowski: a partir del anuleno[16] la

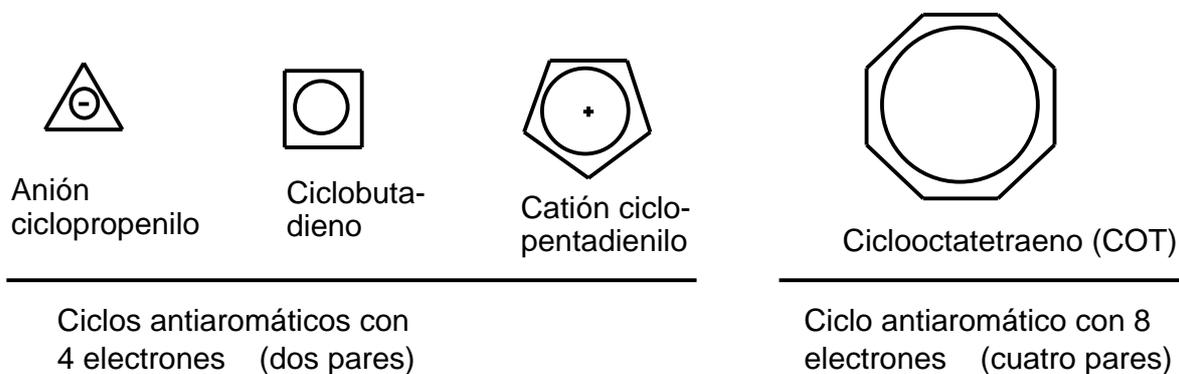
aromaticidad desaparece tanto si el ciclo posee  $4n$  o  $4n+2$  electrones . Dewar demostró que varios anillos que cumplen la regla de Hückel (y también los cálculos tipo Hückel, HMO) no son aromáticos o, incluso, son ligeramente antiaromáticos:



### III. ANTIAROMATICIDAD

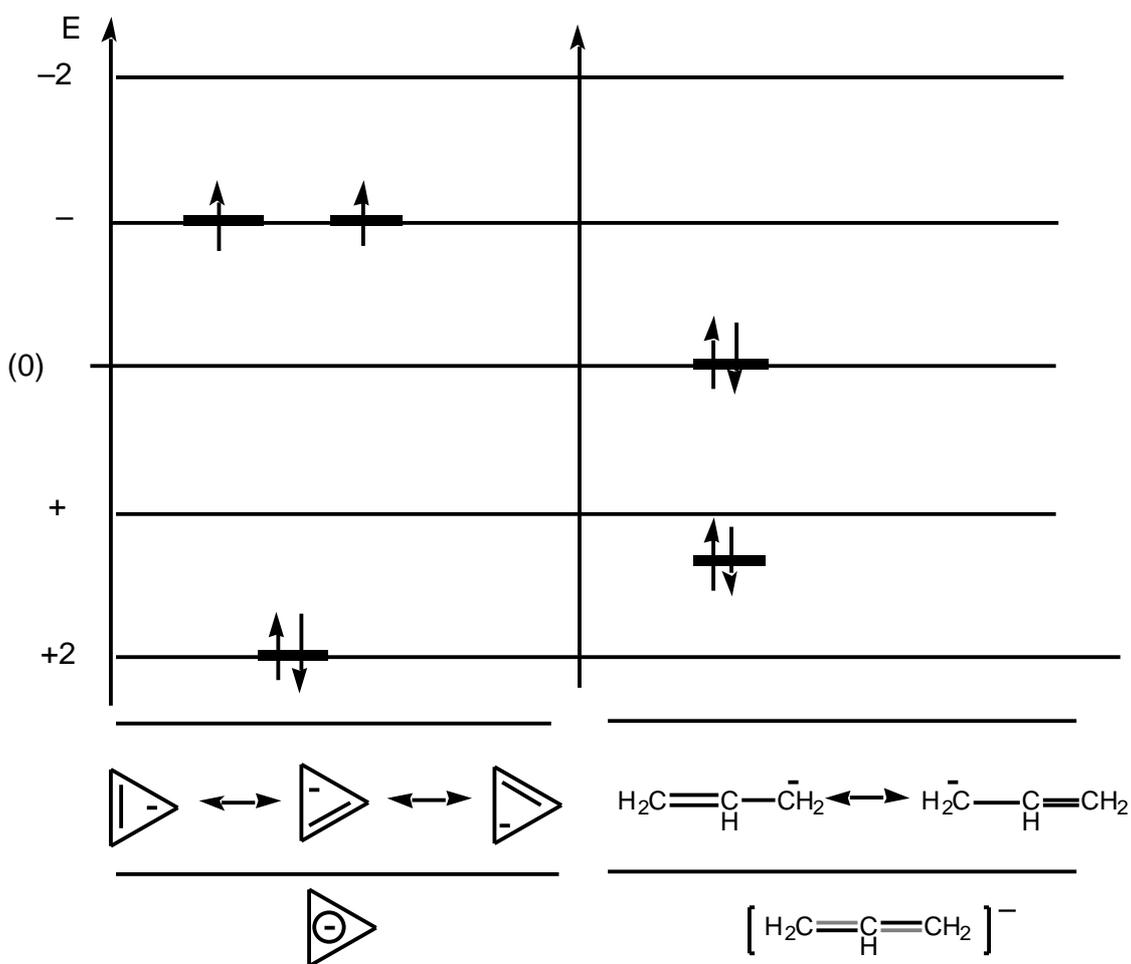
Breslow introdujo la noción de compuestos **antiaromáticos** para designar compuestos tales como el ciclobutadieno y otros que tienen  $4n$  electrones . Este autor define la antiaromaticidad como la desestabilización por resonancia. Breslow calcula la pérdida energética comparando el producto cíclico con el producto correspondiente de cadena abierta.

En principio todos los polienos conjugados cíclicos que tengan  $4n$  electrones son antiaromáticos, en realidad, según Breslow, sólo las moléculas con 4 electrones ( $n = 1$ ) presentan el fenómeno de una manera clara. Como la aromaticidad, la antiaromaticidad se pierde con el aumento del tamaño del anillo (no así en RMN, ver anulenos antiaromáticos).



#### 1. Anión ciclopropenilo

Comparemos desde el punto de vista teórico los aniones alilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^- \leftrightarrow ^-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y ciclopropenilo (suponiendo, como hace Breslow, que es un triángulo equilátero). Un cálculo HMO conduce a los siguientes resultados:



Para el anión ciclopropenilo la energía de deslocalización (o de resonancia,  $E_{del}$ ) vale 0,00 unidades (2 - - ) lo cual parece indicar ausencia de aromaticidad. Pero para el anión alilo,  $E_{del} = 0,82$  , por lo cual el anión ciclopropenilo es **antiaromático** (tiene una energía de resonancia inferior a la del anión alilo).

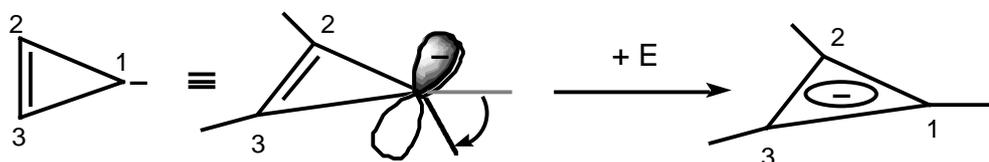
Recordemos que si se realiza el mismo tratamiento para la pareja catión ciclopropenilo/ catión alilo se obtiene un ganancia energética considerable, pues el catión ciclopropenilo es aromático, 2 electrones ,  $n = 0$ .

La segunda conclusión concerniente a la estructura electrónica del anión ciclopropenilo es que el producto debe de ser considerado como un diradical puesto que la regla de Hund obliga a los dos electrones situados en dos orbitales degenerados a ser de la misma paridad (espines paralelos).



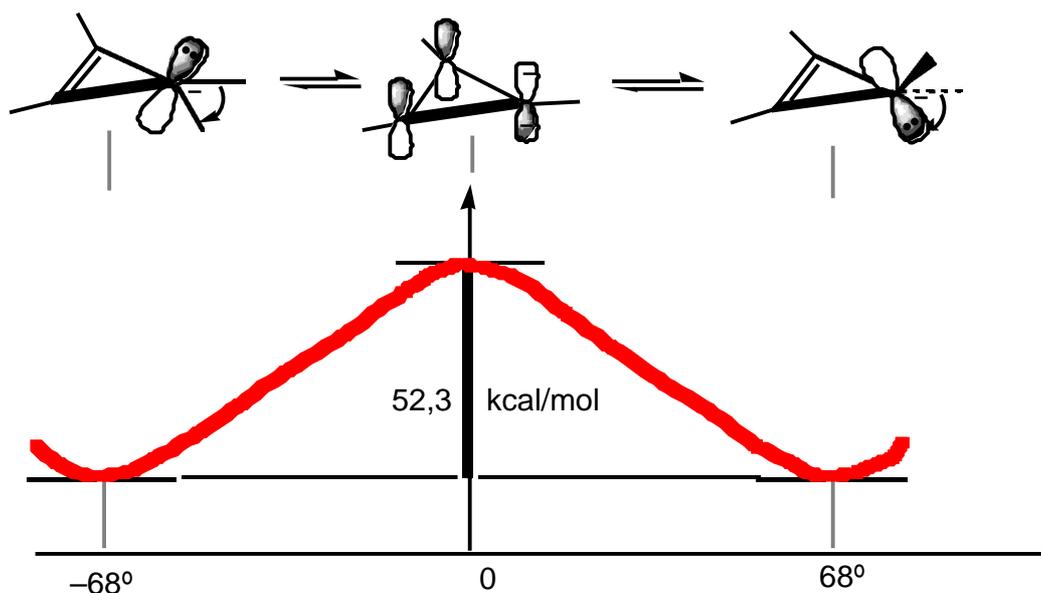
En principio, en las moléculas en el estado fundamental, todos los electrones tienen los espines apareados, es decir en el **estado singlete**, puesto que el espín total es nulo [ $S = +1/2 - 1/2 = 0$ ] y la multiplicidad  $2S + 1 = 1$  (singlete). En el caso del anión ciclopropenilo, el espín total  $S = +1/2 + 1/2 = 1$  y la multiplicidad  $2S + 1 = 3$  (triplete). Por lo tanto el estado fundamental del anión ciclopropenilo es un **estado triplete** (triplet ground state). Breslow ha estimado teóricamente la antiaromaticidad del anión ciclopropenilo singlete en  $46 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Clark ha criticado la manera de calcular de Breslow basándose en el argumento de que las geometrías de los aniones alilo y ciclopropenilo son esencialmente diferentes. Clark prefiere definir la antiaromaticidad del anión ciclopropenilo como la energía necesaria para deslocalizar los electrones del orbital p de  $C_1$  con el doble enlace  $C_2=C_3$ :

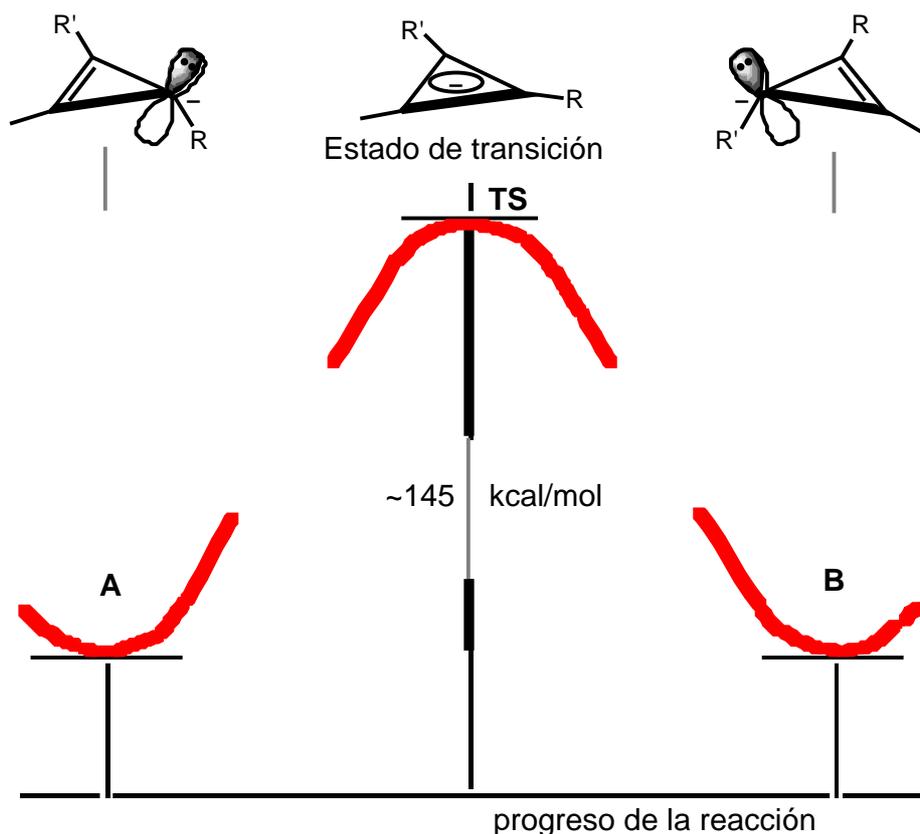


Un cálculo *ab initio* conduce a  $E = 143 \text{ kcal mol}^{-1}$ . También concluye que el enlace que parte de  $C_1$  está fuera del plano de la molécula ( $\theta = 68^\circ$ ). Podemos representar gráficamente la imagen del anión ciclopropenilo que da Clark de las siguientes maneras:

a) Barrera a la inversión:

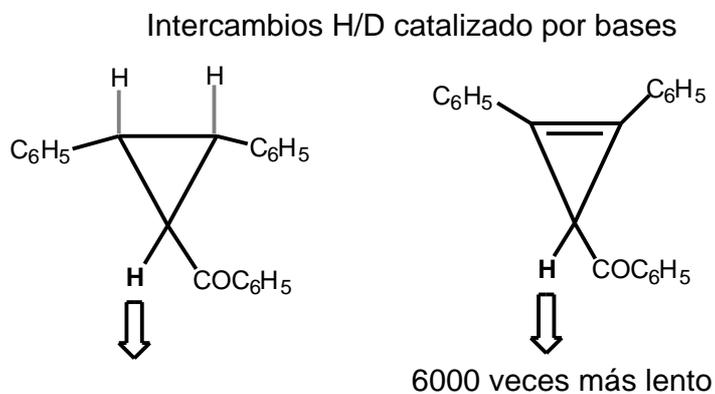


b) Barrera a la isomerización:

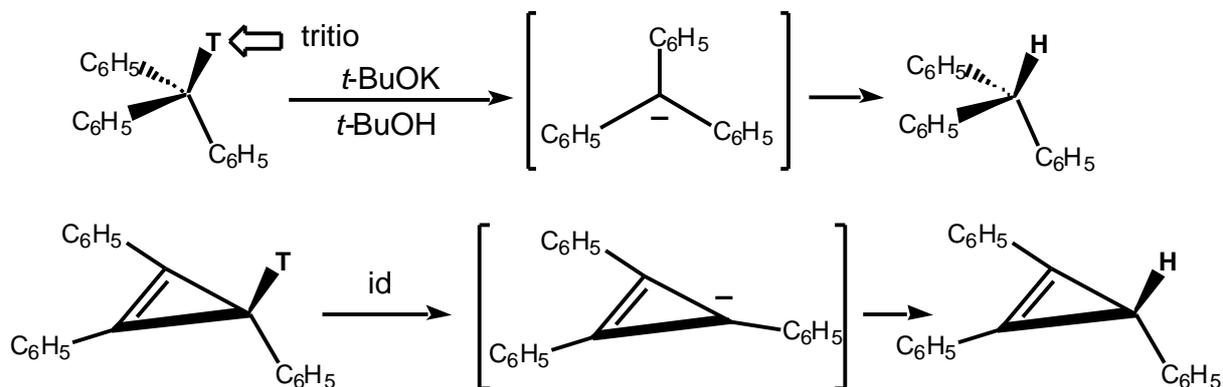


La diferencia entre las representaciones de Breslow y de Clark radica en que el primero supone que el anión ciclopentadienilo es un triángulo equilátero y el segundo que es isósceles (mismos niveles electrónicos que el anión alilo). Si se pudiese sintetizar el producto y si el modelo de Clark fuese válido, se deberían poder separar **A** y **B** dada la enorme barrera que les separa.

Son los experimentos cinéticos de Breslow los que han permitido poner en evidencia la inestabilidad de este anión:

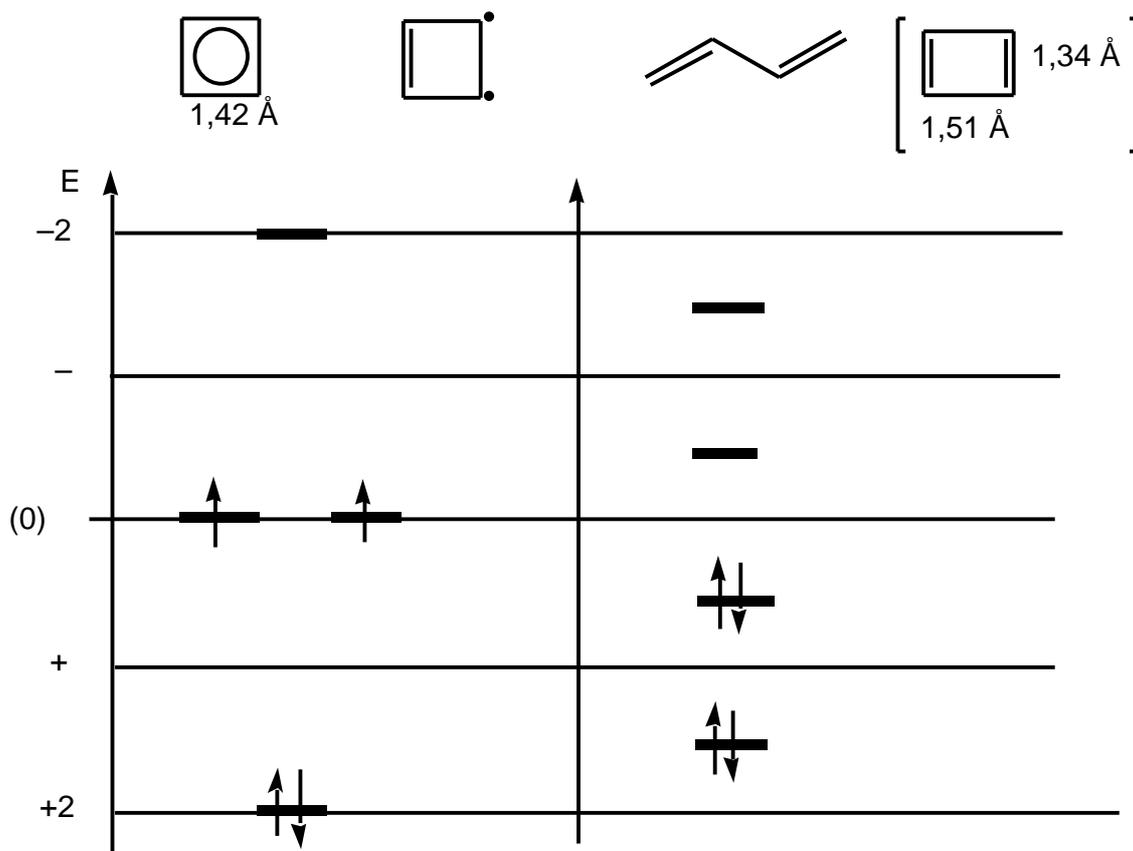


El trifenilmetano pierde 80% de su radiactividad después de 8 horas de reflujo, mientras que el ciclopropeno mantiene íntegra su radiactividad al cabo de 24 h de reflujo.



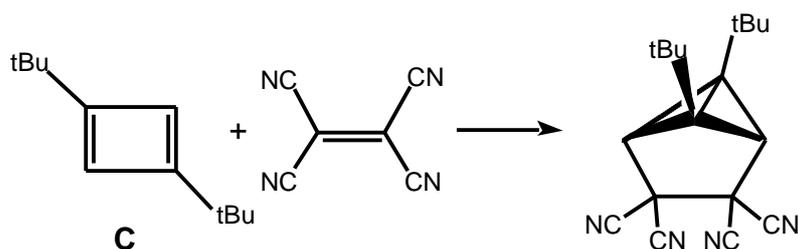
## 2. Ciclobutadieno

En la siguiente figura se representan los niveles electrónicos HMO del ciclobutadieno (plano cuadrado) y del butadieno (un ciclobutadieno plano rectangular es equivalente a un butadieno):

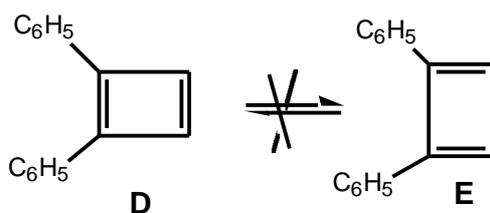


Si una estructura "singlete cuadrado" puede ser excluida, al estar prohibida por el teorema de Jahn-Teller, ha habido una larga controversia entre los partidarios de un "triplete cuadrado" (Allinger) y los partidarios de un "singlete rectangular" (Dewar). Pettit pudo demostrar que el butadieno es un "singlete rectangular" realizando dos experimentos:

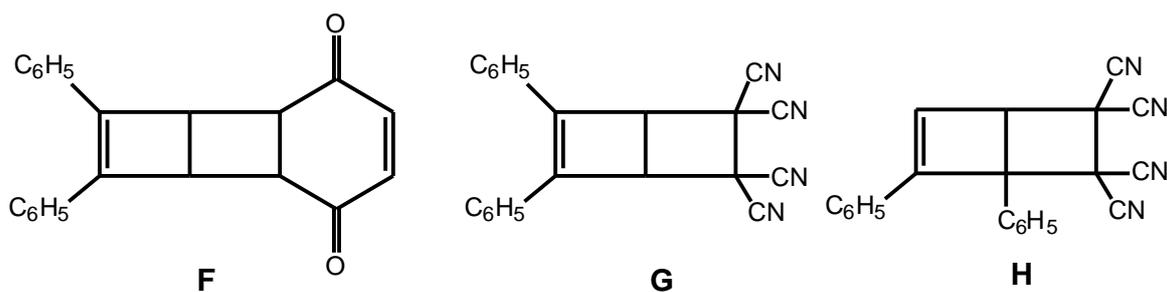
1) La reacción del ciclobutadieno **C** con TCE (tetracianoetileno) conduce al cicloaducto correspondiente. Como estaría prohibida por las reglas de Woodward-Hoffmann si **C** posee un estado triplete y permitida si está en un estado singlete, se debe concluir que el ciclobutadieno se encuentra como un rectángulo singlete:



2) Un ciclobutadieno 1,2-disustituido debe de presentar dos isómeros cuya interconversión está prohibida por las reglas de Woodward-Hoffmann (nótese que es necesario un número par de flechas curvas –dos– para girar los dobles enlaces). De los dos dienos, **E** debe de ser el más reactivo ya que es el menos impedido estéricamente (la reacción de Diels-Alder es muy sensible a los efectos estéricos).



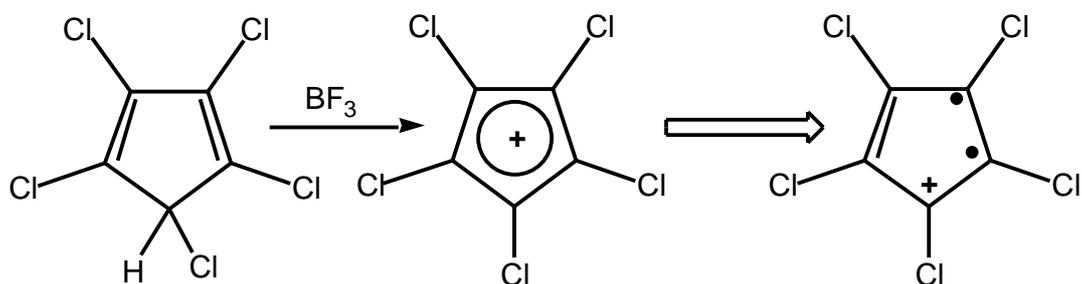
Con un filodieno medianamente reactivo (quinona) se obtiene el aducto **F** que deriva de **E**:



Pero con un filodieno muy reactivo (tetracianoetileno, TCE) se obtiene una mezcla de **G** y de **H** en una relación 7:1 (independientemente del filodieno con tal de que sea muy reactivo). Se puede concluir que el 1,2-difenilbutadieno es una mezcla de **D/E** en relación 7/1 (es decir 87%-13%, lo cual corresponde a una pequeña diferencia energética).

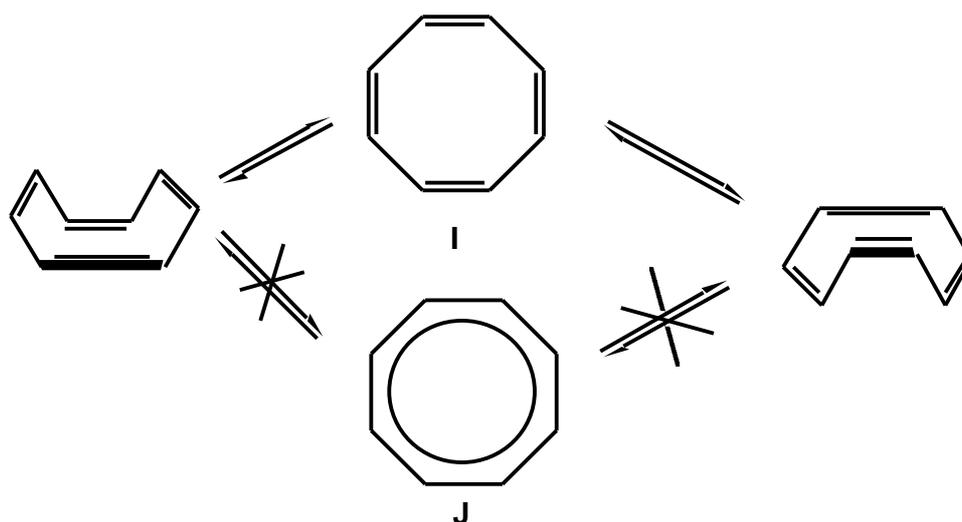
### 3. Cation ciclopentadienilo

Breslow ha demostrado por RPE (resonancia paramagnética electrónica) que el catión perclorado siguiente es un triplete en el estado fundamental.



### 4. Ciclooctatetraeno

Anet demostró que la inversión del anillo del COT (que en su estado fundamental no es plano) transcurre a través de un octágono irregular **I** y no a través de un anillo antiaromático **J**:



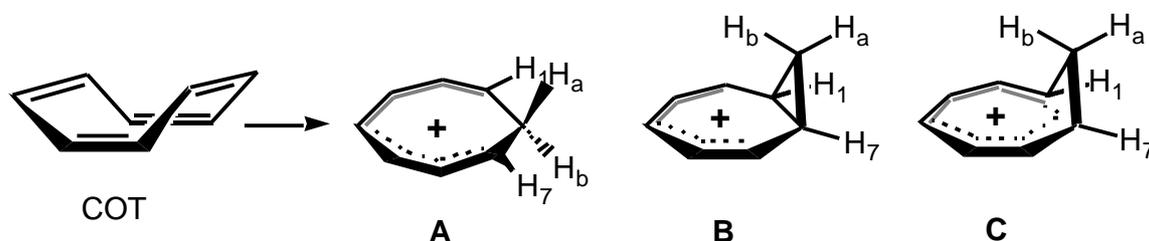
Estimó la diferencia de energía entre **I** y **J** en  $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  en favor de **I**. La estructura **J** (singlete regular) está prohibida por el teorema de Jahn-Teller, tiene que ser o un triplete regular o un singlete irregular.

## IV. HOMOAROMATICIDAD

Winstein introdujo la noción de homoaromaticidad basándose en que el esqueleto no es necesario para sustentar la nube aromática. Un sistema homoaromático se caracteriza desde el punto de vista teórico por su energía de deslocalización, y desde el punto de vista experimental por RMN: el paradigma de homoaromaticidad es el catión homotropilio.

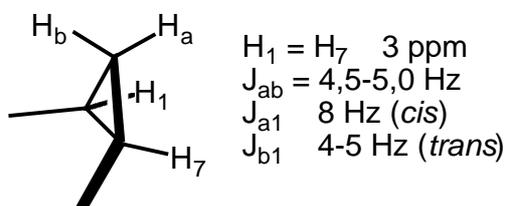
### 1. Cationes homotropilio, homociclotropilio y derivados

Cuando se protona el ciclooctatetraeno (COT, no aromático y por lo tanto fácil de protonar) se forma un catión para el cual son posibles tres estructuras:



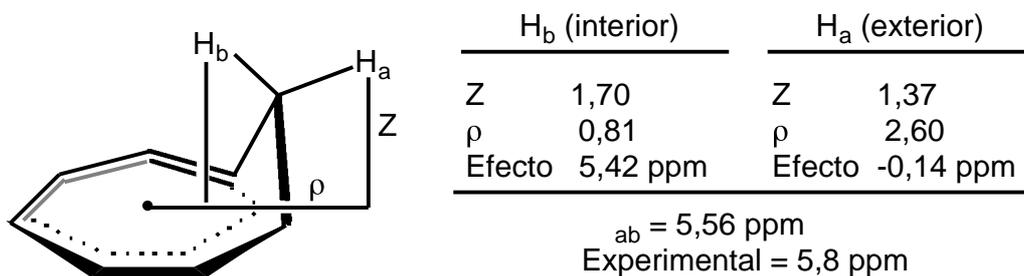
Su espectro <sup>1</sup>H RMN muestra los valores siguientes de δ: H<sub>a</sub> = 5,10, H<sub>b</sub> = -0,67, H<sub>1</sub> = H<sub>7</sub> = 6,42 y H<sub>2,3,4,5,6</sub> = 8,5 ppm; J<sub>ab</sub> = 6,5, J<sub>a1</sub> = 7,6 (*cis*), J<sub>b1</sub> = 9,7 Hz (*trans*). El hecho que H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> tengan desplazamientos químicos diferentes elimina la estructura A que tiene un plano de simetría.

Para ciclopropanos convencionales, se obtienen los datos siguientes:



El valor hallado para los desplazamientos químicos de los protones H<sub>1</sub> y H<sub>7</sub> así como el hecho de que en el catión J<sub>trans</sub> > J<sub>cis</sub>, mientras que en los ciclopropanos J<sub>cis</sub> > J<sub>trans</sub>, excluye la estructura B. Conclusión: el catión tiene la estructura homoaromática C y por eso se le denomina homotropilio.

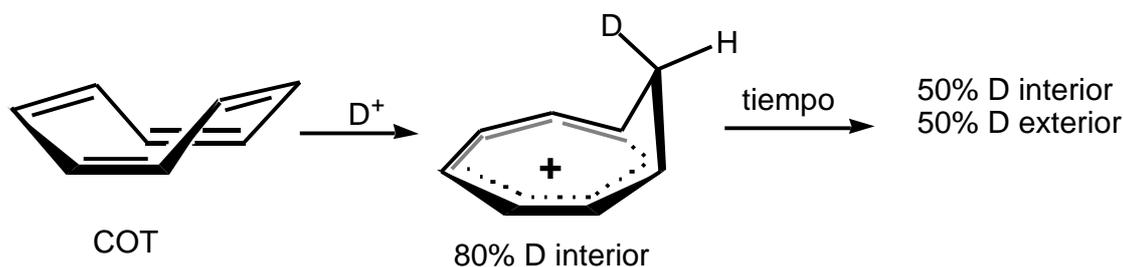
Si aplicamos la fórmula de Johnson-Bovey al catión **C**:



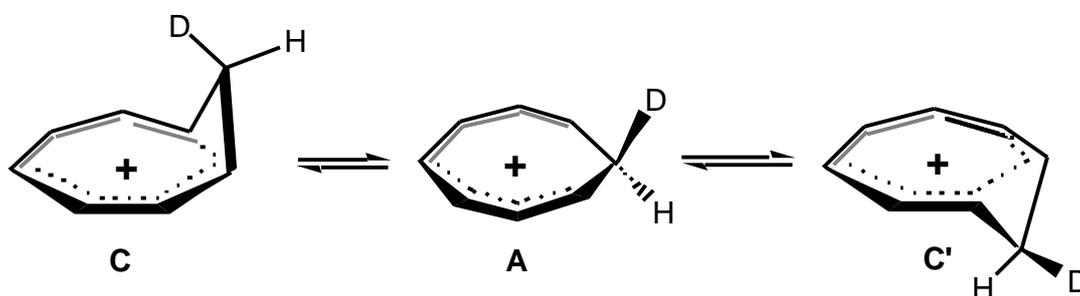
De este resultado se puede concluir:

- Que la estructura **C** queda confirmada.
- Que es un anillo aromático, según el criterio RMN.
- Que la fórmula de Bovey-Johnson funciona bien.

Si se lleva a cabo la protonación del COT con  $SO_4D_2$  a  $-15^\circ C$  se puede poner de manifiesto una estereoespecificidad inicial importante que se pierde con el tiempo:

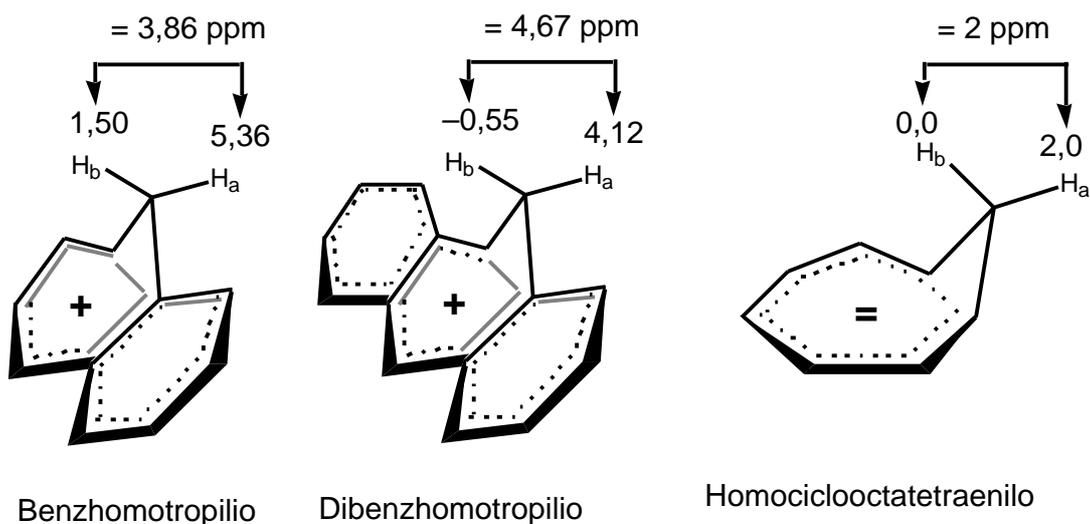


El mecanismo de la isomerización es el siguiente:



Un estudio cinético a  $+32^\circ C$  conduce a una energía de activación de  $22,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Si el estado de transición es el catión ciclooctatrienilo clásico **A**, se puede estimar que el catión homotropilio es  $22,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable.

He aquí algunos datos suplementarios de RMN para iones homoaromáticos:

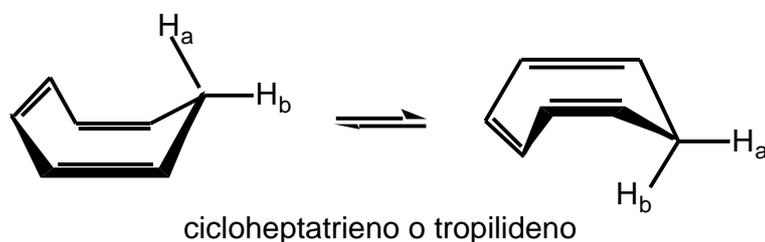


## 2. Aniones y moléculas neutras

En teoría, es posible la existencia de homoaromaticidad en moléculas neutras tales como el homobenceno, el trishomobenceno o el triquinaceno:



En RMN el homobenceno no presenta un comportamiento aromático sino el correspondiente a una interconversión rápida entre dos formas "bote":



A  $-170 \text{ }^\circ\text{C}$  la interconversión queda bloqueada y los protones  $H_a$  y  $H_b$  dan dos señales separadas por 1,4 ppm, diferencia pequeña comparada con los 5,8 ppm del ion homotropilio.

Además la barrera a la inversión es sólo de 6 kcal mol<sup>-1</sup>. Su estructura, determinada por difracción de electrones, corresponde a una forma "bote":

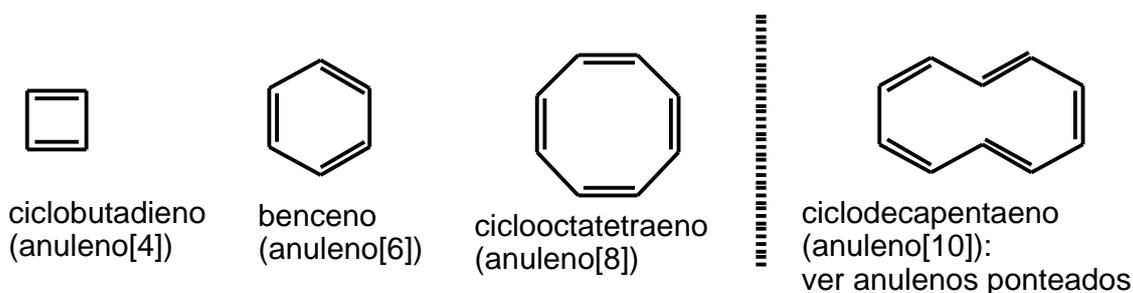


La aromaticidad calculada para el trishomobenceno es el 8% de la del benceno, demasiado pequeña para ser detectada. Woodward sintetizó el triquinaceno para ver si era aromático encontrando que absorbe en UV a 187 nm (ciclopenteno: 188 nm) y sus protones olefínicos aparecen a 5,68 ppm (ciclopenteno: 5,60 ppm). Es pues una olefina sin ningún carácter aromático.

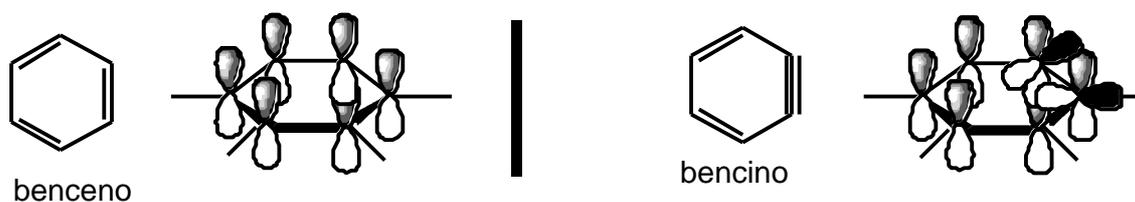
## V. ANULENOS

Se llama anulenos a los hidrocarburos monocíclicos con enlaces sencillos y dobles alternados y deshidroanulenos a los compuestos que resultan de reemplazar un doble enlace por un triple enlace. Se usan esos términos a partir de 10 átomos de carbono, pero los productos siguientes también cumplen la condición de alternancia de C-C y C=C:

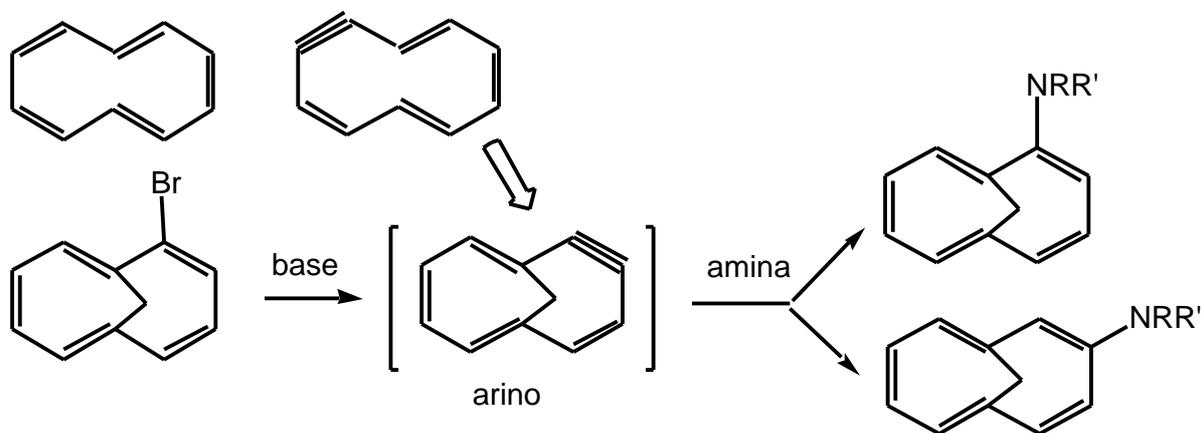
### 1. Las series 4, 6, 8 y 10



El hecho de reemplazar un doble enlace por uno triple no modifica el comportamiento electrónico de la molécula, si es aromática ( $4n+2$  electrones), conservará su aromaticidad:



Un hecho sorprendente es que, para un ciclo pequeño, el producto con el triple enlace (arino) es muy reactivo, mientras que para un ciclo de talla media, por ejemplo el anuleno[12], el producto es estable. Aunque es un ejemplo de anuleno puenteado, el arino del anuleno[10] ha sido caracterizado por Vogel:



## 2. Las series 12, 14, 16, 18, 24 y 30

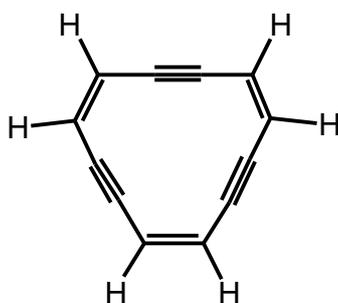
A pesar de que Sondheimer haya utilizado los espectros electrónicos (UV y visible) para caracterizar los anulenos, aquí el criterio de aromaticidad, no-aromaticidad (poliolefina) y antiaromaticidad será el basado en la RMN de protón:

$(4n+2)$	aromático	corrientes diamagnéticas	diatrópico
$(4n)$	antiaromático	corrientes paramagnéticas	paratrópico

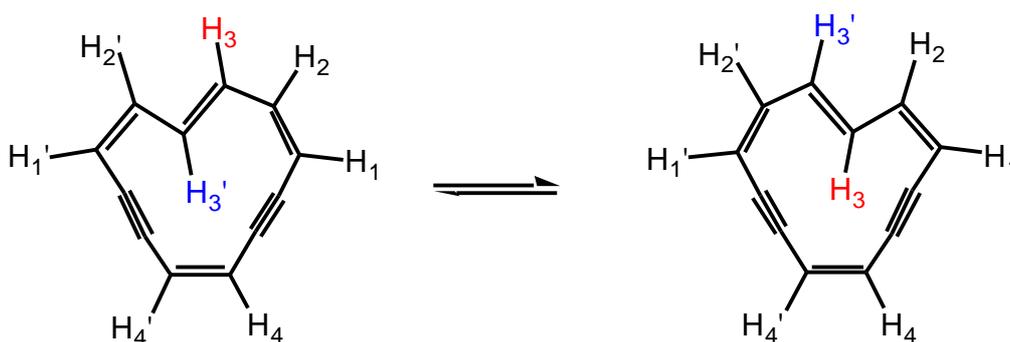
### Serie del anuleno[12]: $n = 3$ , $4n = 12$ , **antiaromático**

Por ejemplo, consideremos para empezar el 1,5,9-tridehidroanuleno[12]

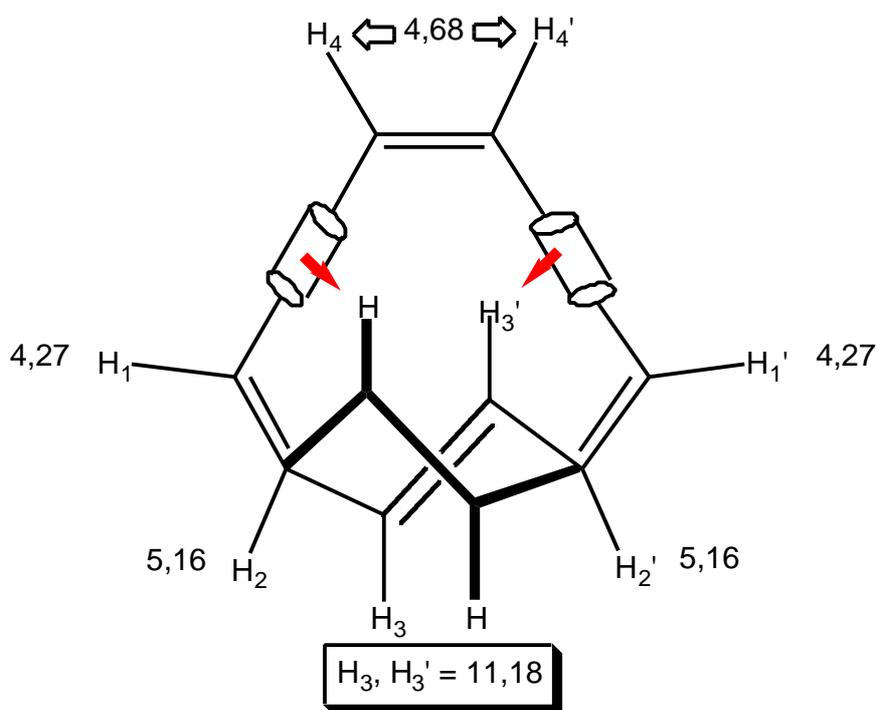
Es una estructura "perfecta" ya que los triples enlaces no aportan tensión angular. Los 6 protones aparecen a 4,42 ppm. Dado que los del vinilacetileno resuenan a 5,8 ppm, se observa un efecto de corriente de anillo paramagnética, lo cual indica una débil antiaromaticidad. El espectro no varía entre  $+37^\circ$  y  $-80^\circ$  C.



El 1,5-didehidroanuleno[12] constituye otro ejemplo:



Las dos formas en equilibrio son idénticas, la rotación simultánea de los enlaces  $C_2-C_3$  y  $C_3-C_2$  (el sistema  $C-C=C-C$ ) conlleva una interconversión de los protones H y H'. A temperatura ambiente el fenómeno es lo suficientemente rápido para que los protones sean isocronos.



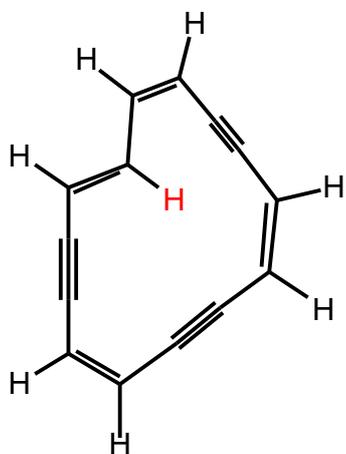
Es un caso ejemplar de "corriente de anillo paramagnética": los protones externos están apantallados (a campos más elevados que los olefínicos) mientras que el protón interno está fuertemente desapantallado. En realidad, 11,18 ppm es la media entre el protón externo ( $H_3$ ) que debe resonar a 5,2 ppm como  $H_2$  y el protón interno  $H_3'$  que debería resonar a 17,2 ppm  $[(17,2 + 5,2)/2 = 11,2 \text{ ppm}]$ .

Pople ha calculado el efecto sobre  $H_3'$  de los dos triples enlaces (+1,48 ppm) por lo que este protón debería de aparecer a: 5,60 (valor medio de un  $C=CH$ ) + 1,48 = 7,08 ppm y no a 17,2 ppm: el efecto de la corriente paramagnética es de  $\sim -10$  ppm!

Si se reemplaza  $H_3$  por un bromo, la isomería no tiene lugar (demasiado voluminoso para entrar en la cavidad) y  $H_3'$  aparece a 16,4 ppm, cercano al valor calculado para un protón interior.

### Serie del anuleno[14]: $n = 3$ , $4n + 2 = 14$ , **aromático**

Primer ejemplo, el 1,5,9-tridehidroanuleno[14]



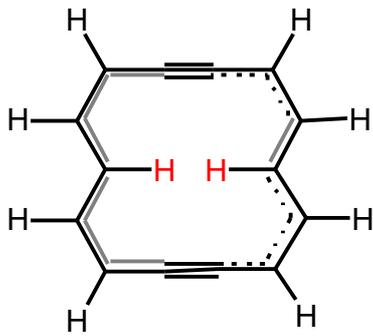
7 H aromáticos entre 8,08 y 9,47 ppm

1 H a  $-4,96$  ppm (más apantallado que el TMS) aparece como un triplete por acoplamiento con los dos H vecinos



= 13.75 ppm: corriente de anillo diamagnética

1,8-Didehidroanuleno[14]



8H aromáticos entre 8,54 y 9,64 ppm

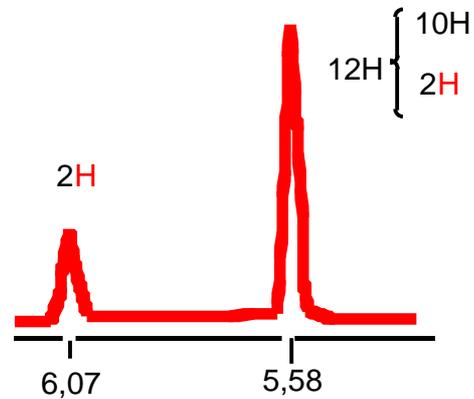
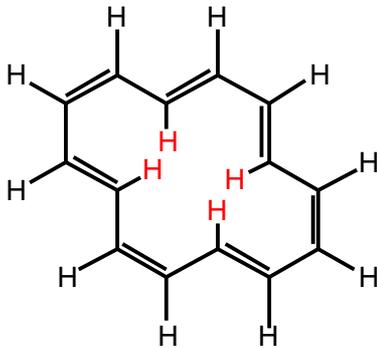
2 H a  $-5,48$  ppm (más apantallados que el TMS)  
aparecen como un triplete por acoplamiento  
con los dos H vecinos



=  $14,6$  ppm: corriente de anillo diamagnética

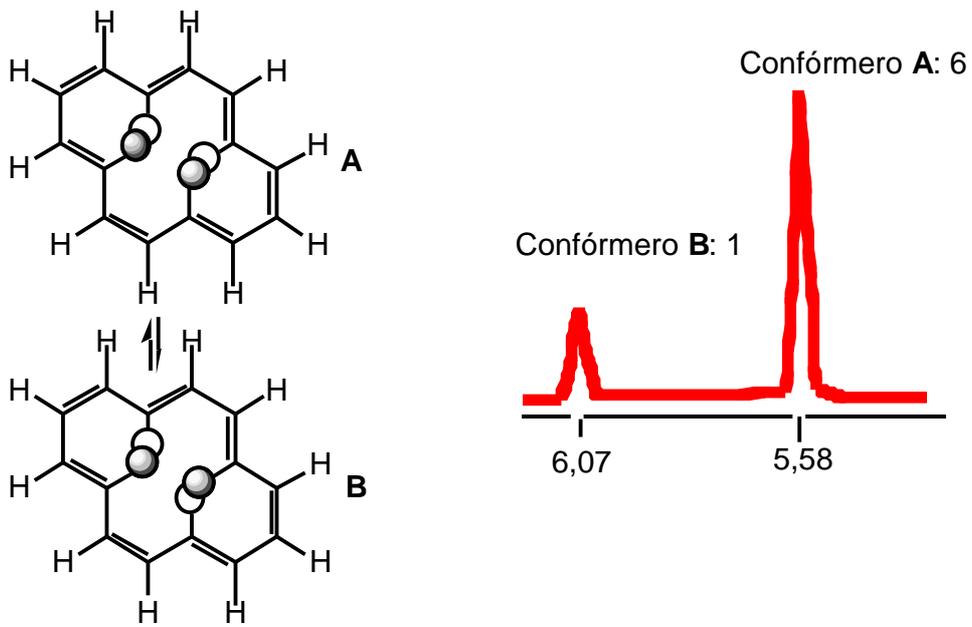
¡No se pueden escribir estructuras de Kekulé!

Anuleno[14]

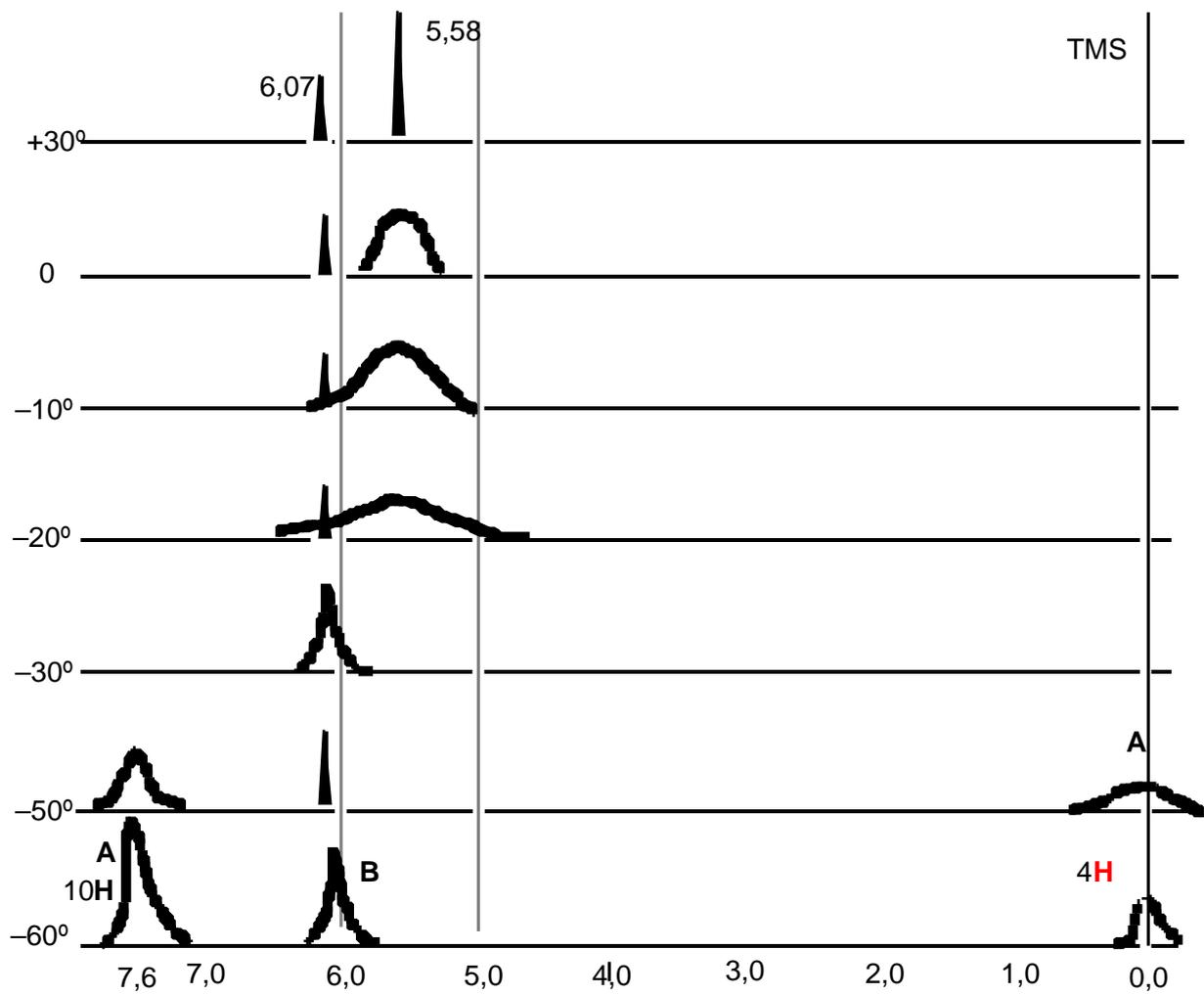


Presenta un espectro sorprendente: corresponde a un compuesto no-aromático (tampoco anti-aromático) puesto que los protones internos (H) y los externos (H) aparecen juntos.

Se trata de una extraña coincidencia: ¡la atribución anterior es falsa! Este anuleno es una mezcla de dos conformémeros en proporción 1:6. La velocidad de interconversión (debido al cruce de los H interiores) es lenta y eso conduce a señales separadas y finas:



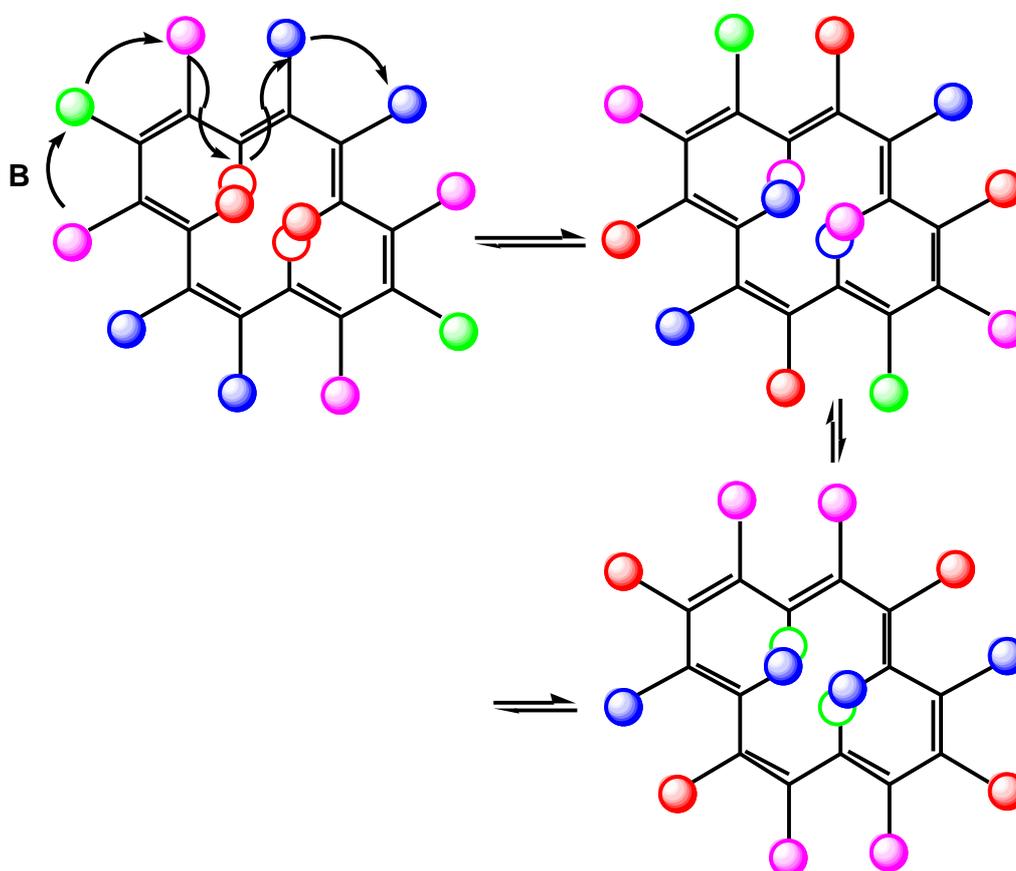
Si se hace un estudio en RMN de protón del anuleno[14] en función de la temperatura (grados Celsius), se observa la siguiente evolución del espectro:



El conformero **B** empieza a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a presentar el mismo fenómeno que el conformero **A** a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Si se descendiese aún más la temperatura, **B** se separaría en dos partes como **A**.

El espectro de **A** a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  es un espectro típico de anuleno aromático con los protones internos apantallados y externos desapantallados. El proceso responsable de la coalescencia es un equilibrio rotacional que permuta protones internos y externos. Se puede calcular que la señal a  $5,58\text{ ppm}$  se encuentra próxima del centro de gravedad de las señales a  $7,6$  y  $0,0\text{ ppm}$ :  $[(10 \times 7,6) + (4 \times 0,0)]/14 = 5,43\text{ ppm}$ .

Un proceso similar es responsable de la coalescencia de las señales de **B** pero, debido a la diferente disposición de los cuatro protones interiores, la energía de activación es mucho más pequeña que en el caso de **A**.

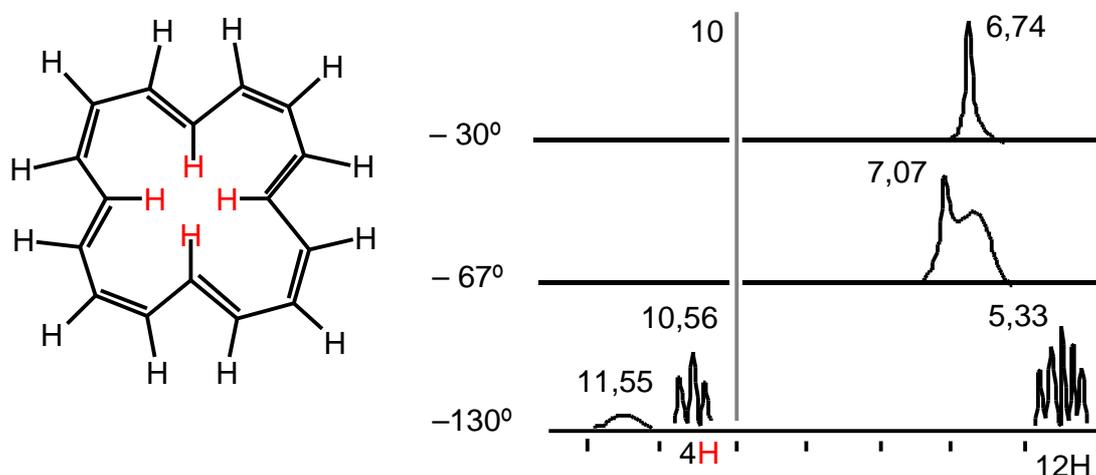


No se pueden efectuar esas isomerizaciones girando alrededor de los "enlaces sencillos". En una estructura poliénica conjugada, el proceso implica rotaciones acompañadas de isomería de valencia. En una estructura aromática, donde no hay enlaces sencillos ni isómeros de valencia, los estados de transición son, probablemente, no aromáticos.

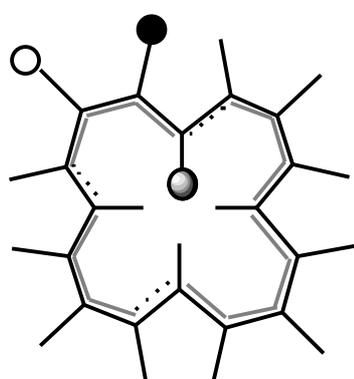
**Serie del anuleno[16], n = 4, 4n = 16, no aromático**

Anuleno[16]

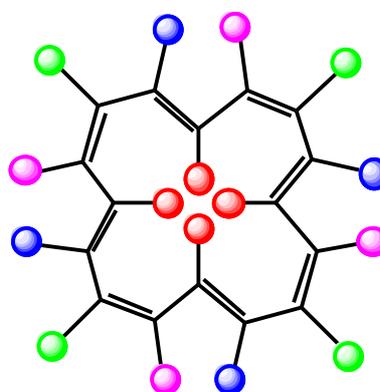
Este compuesto ha sido estudiado por Oth. El espectro cambia con la temperatura (disolvente: 20% CS<sub>2</sub>-80% THF-d<sub>8</sub>). Se trata de un proceso "isodinámico" en el cual las rotaciones alrededor de los enlaces sencillos seguidas de isomería de valencia permiten obtener 8 estructuras superponibles. De esta manera, todo protón puede ocupar uno de las 4 posiciones magnéticamente diferentes (anisocronos) que presenta este compuesto.



Si el compuesto fuese antiaromático, esta estructura solamente presentaría 3 posiciones diastereotópicas (blanca, gris y negra). Pero tiene 4 (rojas, azules, moradas y verdes) por lo tanto es un polieno.



Aromático: 3 posiciones

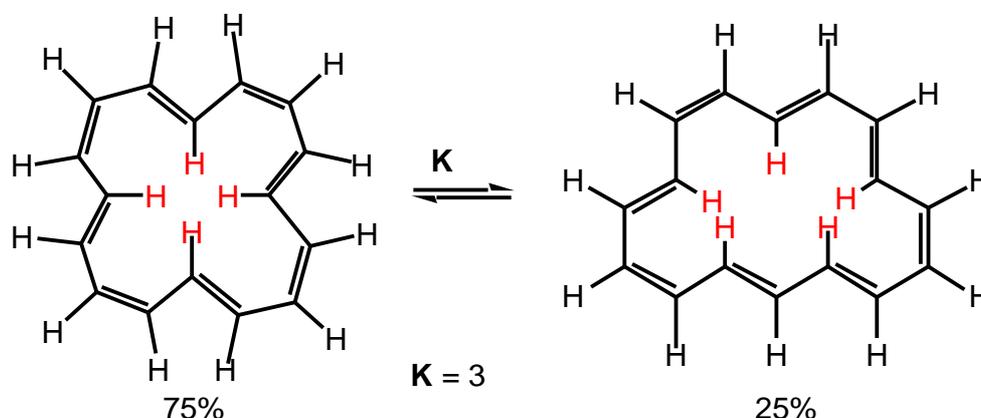


Polieno: 4 posiciones

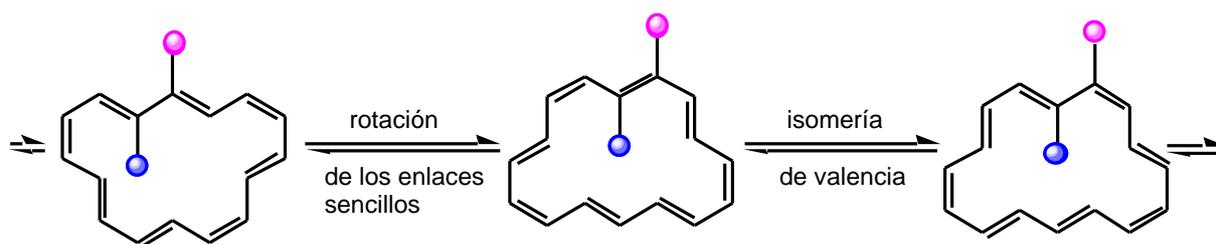
Incluso a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  el proceso de interconversión es lo bastante rápido como para ver sólo una señal a 6,74 próxima del centro de gravedad de las señales a  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $[(12 \times 5,33) + (4 \times 10,56)]/16 = 6,64\text{ ppm}$ .

El espectro a  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  es típicamente antiaromático (corriente de anillo paramagnética) con sus protones internos desapantallados y los externos apantallados.

Un examen cuidadoso del espectro a baja temperatura (en particular la señal a 11,55 ppm) y cálculos de la forma de las curvas en función de la temperatura, llevaron a Oth a suponer la presencia en equilibrio de un 25% de otra estructura del anuleno[16]:

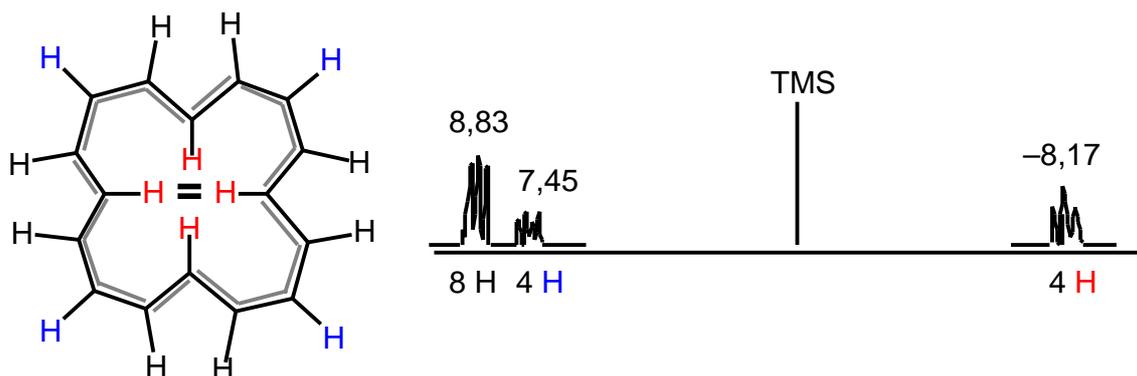


que también está en equilibrio dinámico (32 estructuras equivalentes). A su protón central (azul) se debe la señal a 11,55 ppm):

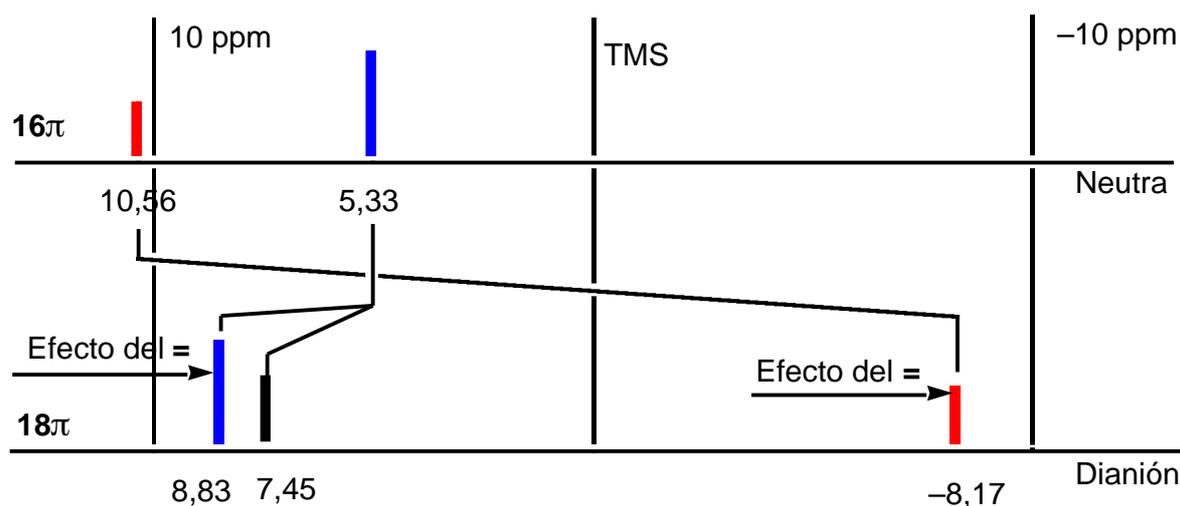


El dianión del anuleno[16]

Oth ha preparado el dianión del anuleno[16] en un tubo de RMN, por acción de potasio metálico sobre una disolución de anuleno[16] en THF- $d_8$ . Como posee  $16 + 2 = 18$  electrones debería de ser aromático. Es efectivamente lo que demuestra su espectro RMN.



- Sólo hay **3** posiciones diasterotópicas.
- Presenta los protones interiores apantallados y los exteriores desapantallados (¡a pesar del efecto apantallante de las cargas negativas!). Las diferencias entre la molécula neutra y el dianión son espectaculares:



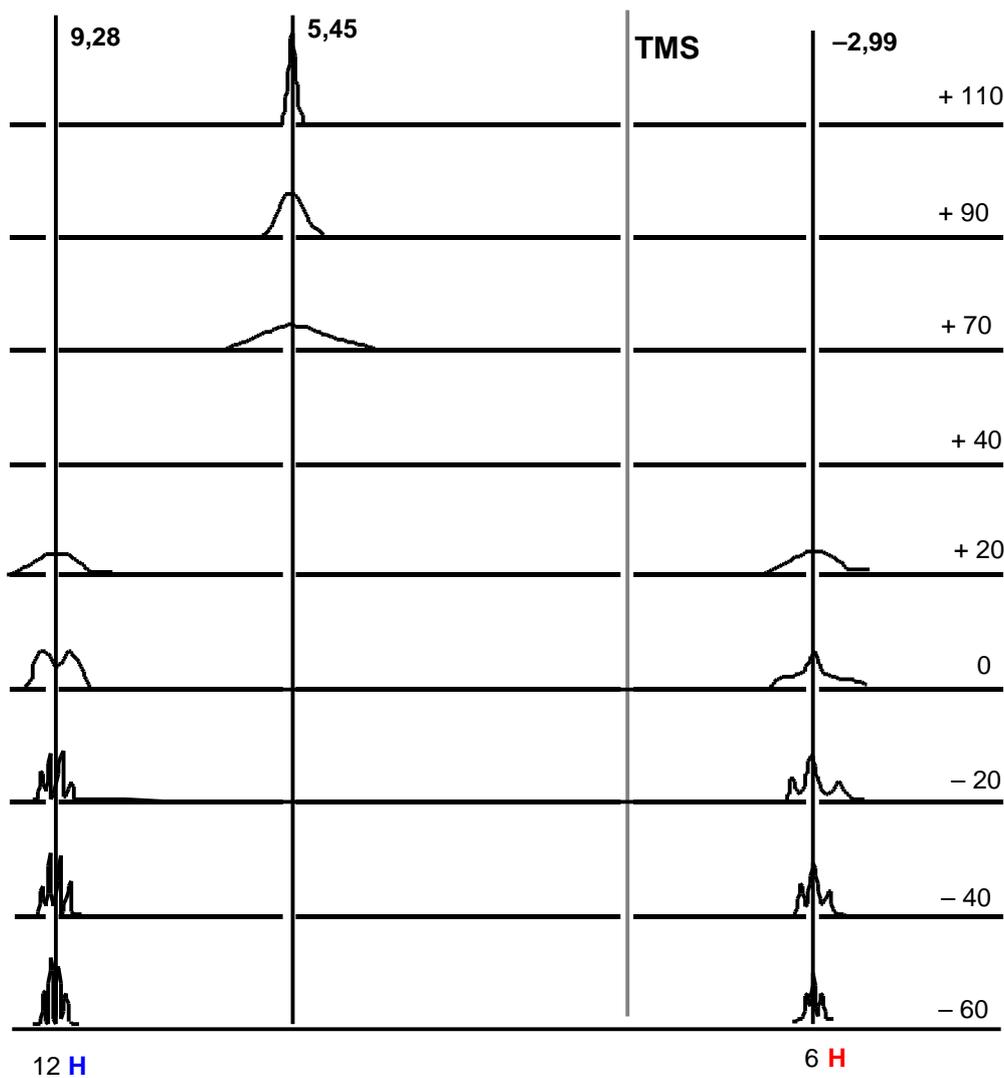
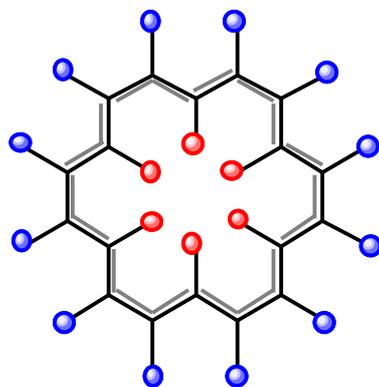
**Serie del anuleno[18]:  $n = 4$ ,  $4n+2 = 18$ , aromático**

Caso del anuleno[18]

Este compuesto se comporta de una manera muy peculiar. La primera vez que se preparó, se registró su espectro RMN de protón y ¡no se observó ninguna señal! Su estudio a temperatura variable en THF- $d_8$  permitió esclarecer el problema.

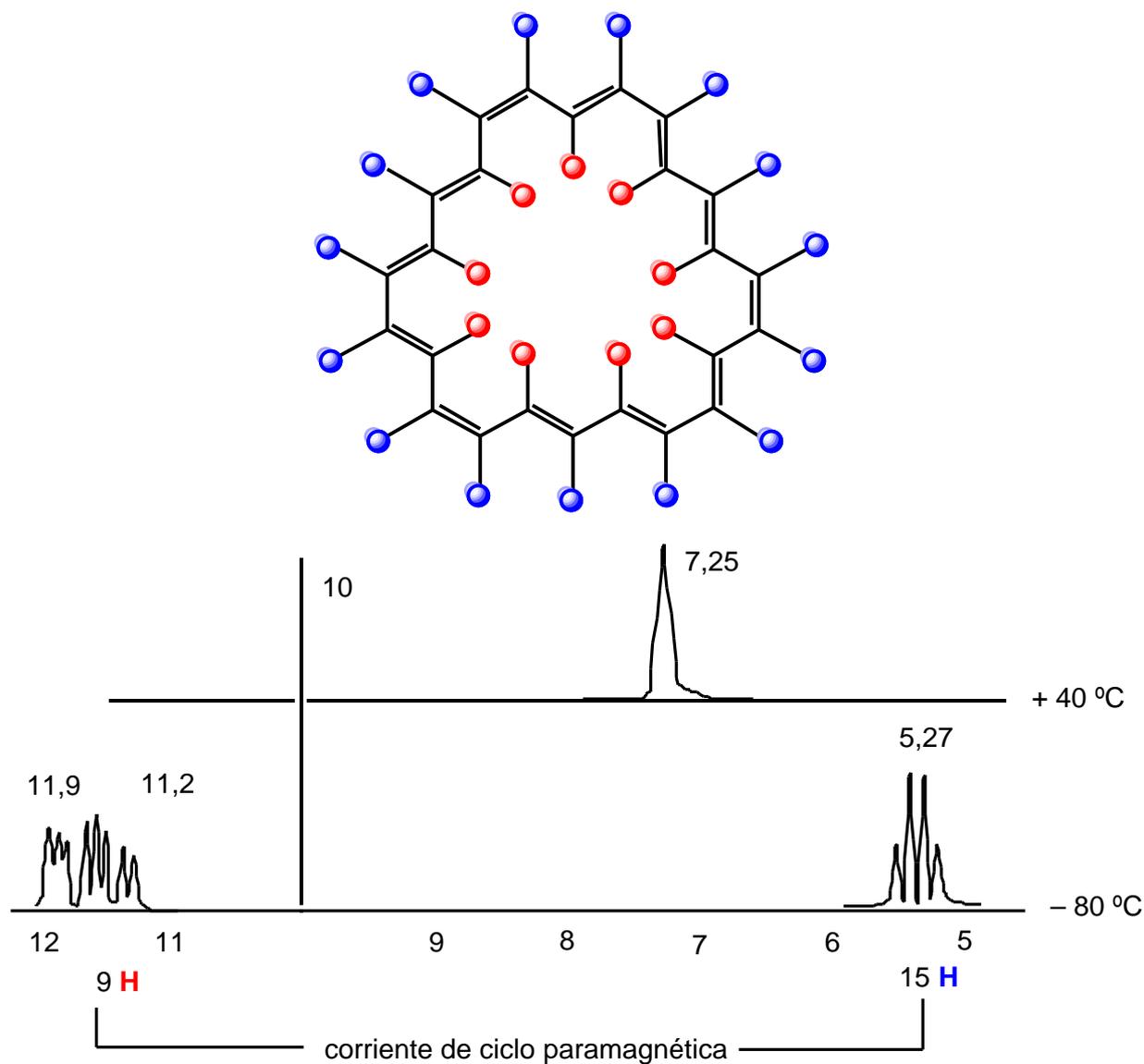
A + 40 °C, temperatura usual (depende de la frecuencia del aparato), el ensanchamiento de

las señales es tal, que los picos se confunden con la línea de base. El espectro a baja temperatura es típicamente aromático, con sus 6 protones internos apantallados y sus 12 protones externos desapantallados. La gran simetría del producto (parecida a la del benceno) conduce a un sistema  $A_{12}X_6$ , que aparece como un  $(A_2X)_6$  triplete y cuadruplete. A temperatura elevada, los procesos dinámicos que permutan los protones externos e internos se vuelven lo bastante rápidos como para que los 18 protones den una señal única, cercana al centro de gravedad (calculado a 5,2 ppm).



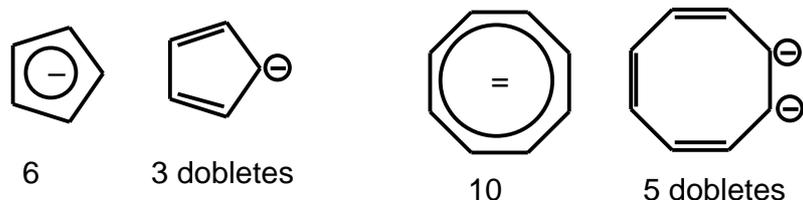
Serie del anuleno[24]:  $n = 6$ ,  $4n = 24$ , **antiaromático**

Anuleno[24]

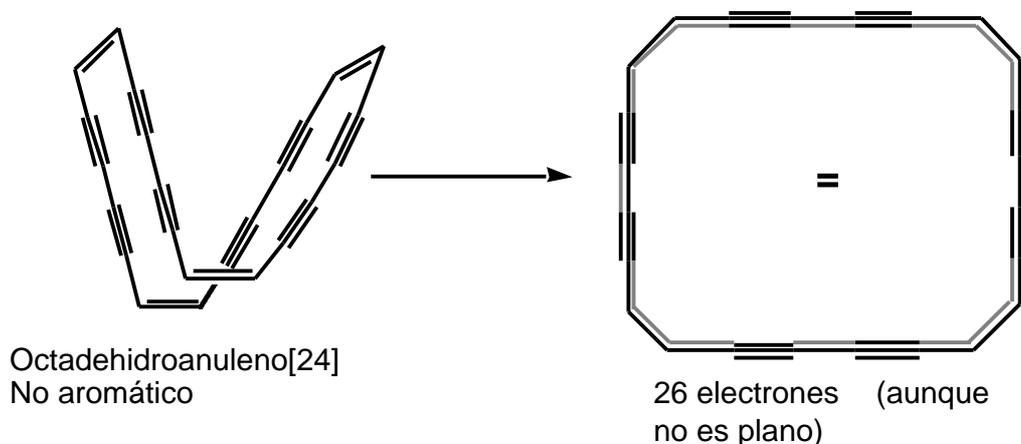


### Otros aniones de anulenos

En las moléculas neutras, el número del anuleno coincide con el número de electrones .  
Eso ya no es cierto en el caso de iones. Entre los aniones aromáticos ya citados, figura el anión ciclopentadienilo y el anión del ciclooctatrienilo:

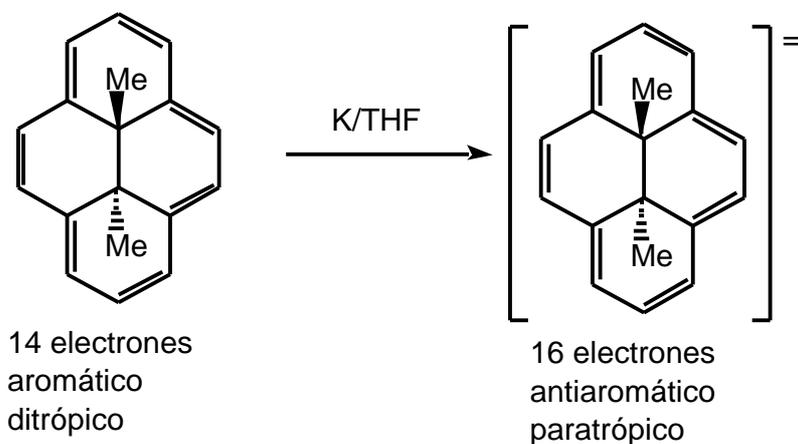


También existen aniones de anulenos (algún ejemplo ya citado). La idea es que debe ser posible transformar anulenos (o dehidroanulenos) del tipo  $4n$  en compuestos aromáticos preparando el dianión:  $4n \rightarrow (4n+2)^{-}$ . El ejemplo de Oth ya citado es un ejemplo de dianión de anuleno[16]. Otro ejemplo es el siguiente:



En principio debe de ser también posible transformar un anuleno aromático  $(4n+2)$  en un dianión antiaromático  $(4n+4)^{-}$ .

Aunque es un anuleno pontado, es interesante citar aquí el ejemplo de Boekelheide. Los nombres "ditrópico" y "paratrópico" se refieren a efectos día- y paramagnéticos.

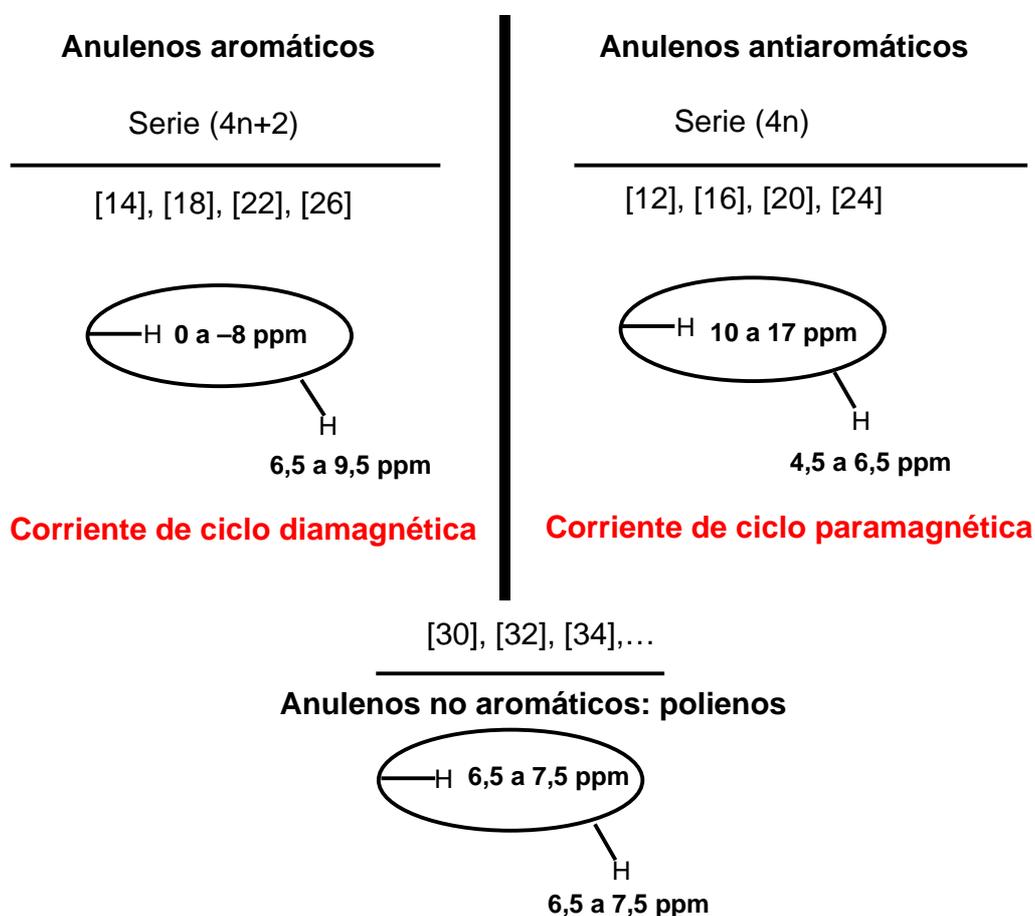


Los metilos del compuesto aromático aparecen a  $-4,25$  ppm y los protones de la periferia a 8 ppm. ¡En el dianión, esas señales resuenan a 11,00 y  $-3,5$  ppm!

**Serie del anuleno[30]:  $n = 7$ ,  $4n+2 = 30$ , ¿aromático? No**

Aunque cumpla la regla  $4n+2$  de Hückel, este anuleno no es aromático ya que es demasiado grande para adoptar una conformación plana. Es un polieno cuyas señales (tanto exteriores como interiores) aparecen entre 5,5 y 7,5 ppm. Los términos siguientes, [32], [34],... son todos polienos.

En resumen, la RMN clasifica los anulenos en tres grupos:

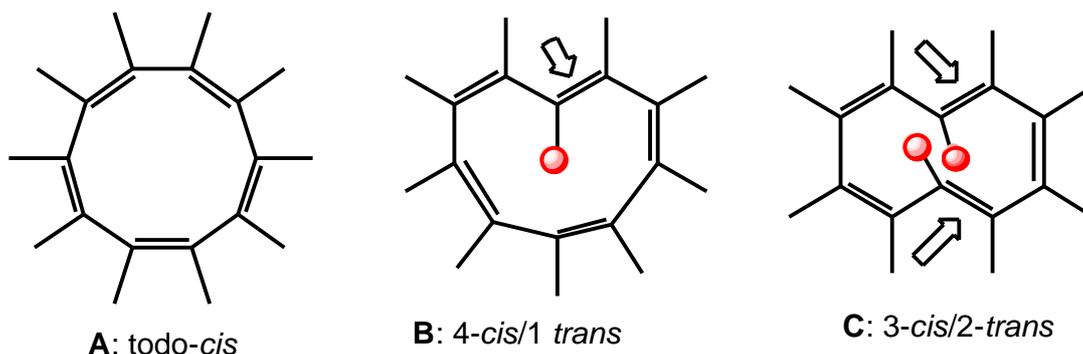


### 3. Los anulenos ponteados

Vamos a empezar por discutir el caso del ciclodecapentaeno o anuleno[10].

El anuleno[10] ponteadado como modelo de ciclodecapentaeno

A priori tres estructuras son posibles:

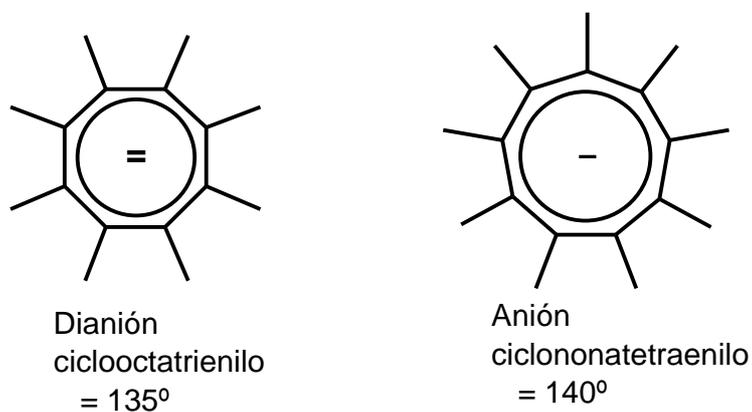


La estabilidad de esas estructuras va a ser consecuencia del balance entre dos términos opuestos:

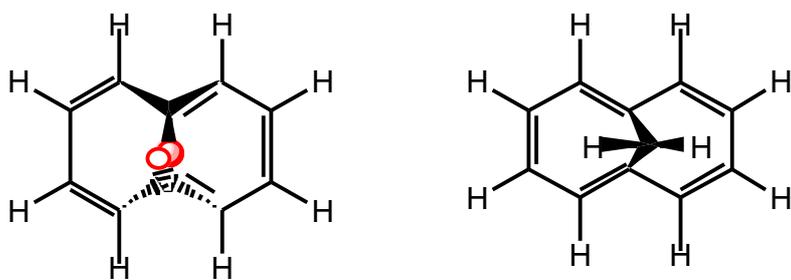
- Energía de resonancia, que depende de la planaridad.
- La tensión angular y las repulsiones no enlazantes (efectos estéricos) en el interior del anillo que conducen a la no planaridad.

La estructura **A** maximiza la deslocalización y carece de repulsiones H/H pero el ángulo interior de un decágono es de  $144^\circ$  muy lejos de los  $120^\circ$  de una hibridación  $sp^2$ .

El límite parece ser el ciclo de 9 ya que los siguientes aniones son planos y aromáticos (pero no olvidar que en anulenos los aniones son más estables que las moléculas neutras).

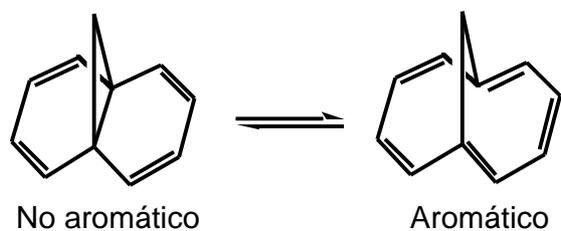


La estructura **C** es próxima a la del naftaleno con ángulos adecuados pero la repulsión entre los dos **H** interiores deforma la molécula y la desestabiliza:

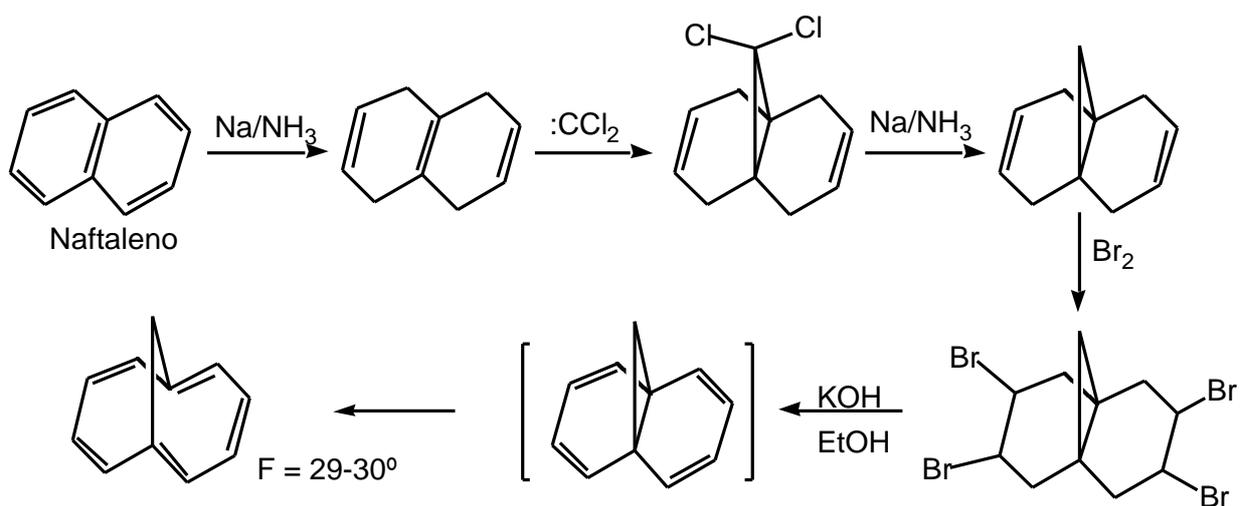


A Vogel se le ocurrió como resolver ese problema: uniendo los dos carbonos "interiores" con un puente metileno: el anuleno[10] puenteado (también se puede decir puenteado) o 1,6-metanociclodecapentaeno.

Su método de síntesis está basado en la idea de que el 1,6-metanociclodecapentaeno es un isómero de valencia de un dihidronaftaleno y es de esperar que sea más estable que él:

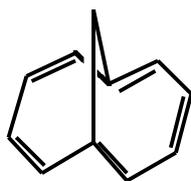


Se trata pues de sintetizar el dihidronaftaleno:

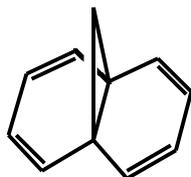


Una vez obtenido el producto, se trata de precisar su estructura y, eventualmente, su carácter aromático. Existen cuatro posibilidades:

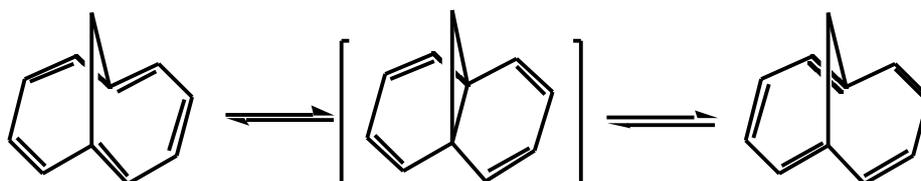
(1) Una estructura con 5 dobles enlaces fijos:



(2) Una estructura de tipo doble norcaradieno:

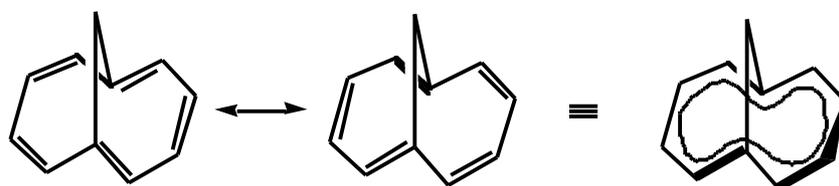


(3) Un equilibrio dinámico (una oscilación escribe Vogel) entre dos estructuras con dobles enlaces fijos a través de una forma norcaradieno doble, presente en muy baja concentración (intermedio de reacción):



Si el equilibrio entre las dos formas laterales es muy rápido, la molécula parece "simétrica" para un observador "lento" como la RMN, pero sigue siendo un polieno no aromático.

(4) La estructura deslocalizada de un sistema de 10 electrones .



Formas de resonancia de Kekulé

Es un problema que la RMN puede resolver de una manera rápida y sencilla. He aquí su espectro en  $\text{CCl}_4$  a temperatura ambiente:



La presencia de un sistema AA'BB' en la región de los protones aromáticos que integra para 8 H y de un pico único correspondiente a 2 H a campos altos permite eliminar la estructura asimétrica (1), para la cual los dos protones del puente serían anisócronos y el sistema a campos bajos AA'BB'CC'DD'.

El valor de la constante de acoplamiento  $^1J^1\text{H}-^{13}\text{C}$  de los protones del puente, 142 Hz, es incompatible con la presencia de un ciclopropano, estructura (2), para el cual sería de esperar un valor de 160 Hz.

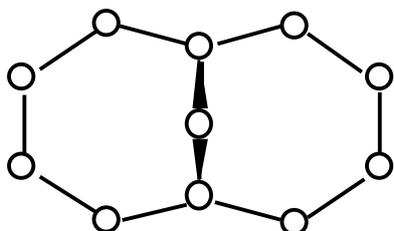
El equilibrio dinámico de tipo (3) se puede eliminar porque el espectro no cambia con la temperatura. Hemos visto, en el caso de los anulenos, que la velocidad de interconversión entre dos isómeros de valencia puede ser ralentizada a baja temperatura, en cuyo caso se observaría la forma (1).

Solamente la hipótesis (4) explica el conjunto de los resultados obtenidos y en particular los desplazamientos químicos. Los hidrógenos del CH<sub>2</sub> están apantallados porque se encuentran en la zona de apantallamiento de la corriente de ciclo diamagnética (corrientes de Pauling-Pople).

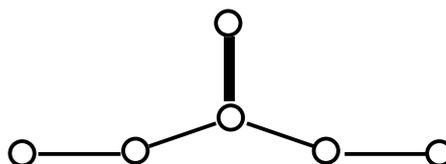
Vogel ha preparado también productos con puentes -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-. En tales compuestos, la isomería de valencia no tiene lugar y los espectros de <sup>1</sup>H RMN son los esperados para una estructura de tipo (2): protones externos etilénicos (y no aromáticos) hacia 5,50 ppm y los del puente no apantallados hacia 2,55 ppm.



La reactividad química, la espectroscopía electrónica y sobre todos los rayos X confirman su carácter aromático:

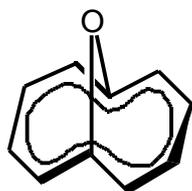


Simétrico: no hay alternancia de enlaces CC

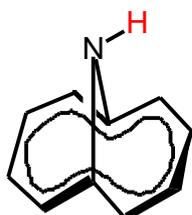


Próximo a la planaridad

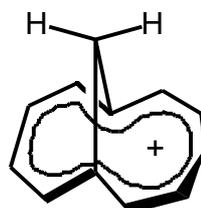
Vogel ha preparado una serie de compuestos **aromáticos** derivados del 1,6-metano-ciclodecapentaeno:



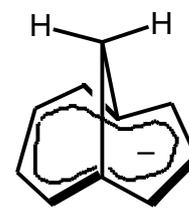
Sistema AA'BB'  
centrado a 7,35 ppm



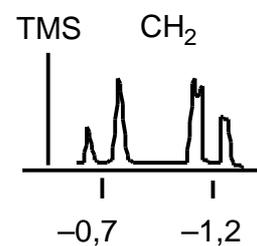
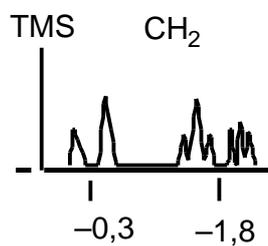
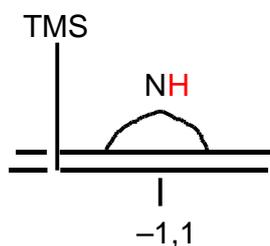
Sistema AA'BB'  
centrado a 7,2 ppm  
¡NH a -1,1 ppm!



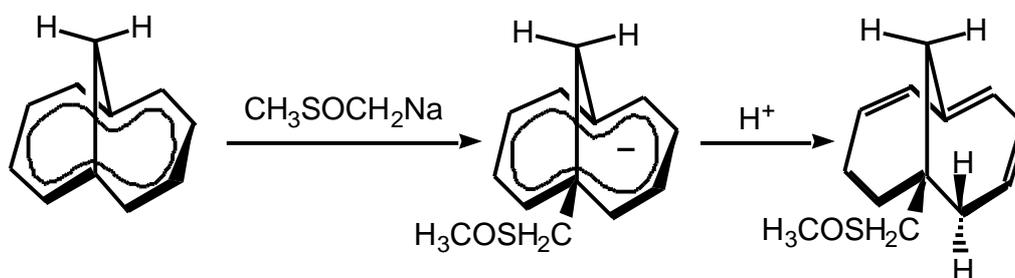
(tropilio)  
Parte aromática:  
8,3-9,6 ppm



(ciclopenta-  
dienilo)  
Parte aromática:  
5,4-6,8 ppm



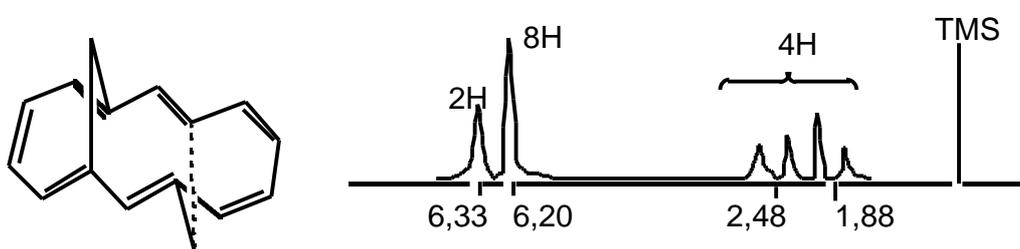
Cuando se trata el anuleno[10] puenteado de Vogel con metilsulfonilmetiluro de sodio en DMSO se obtiene un anión al que Böll ha atribuido una estructura **homoaromática puenteada**:



dado que los protones del puente resuenan a 0,10 y 0,38 ppm ( $J = 10,5$  Hz).

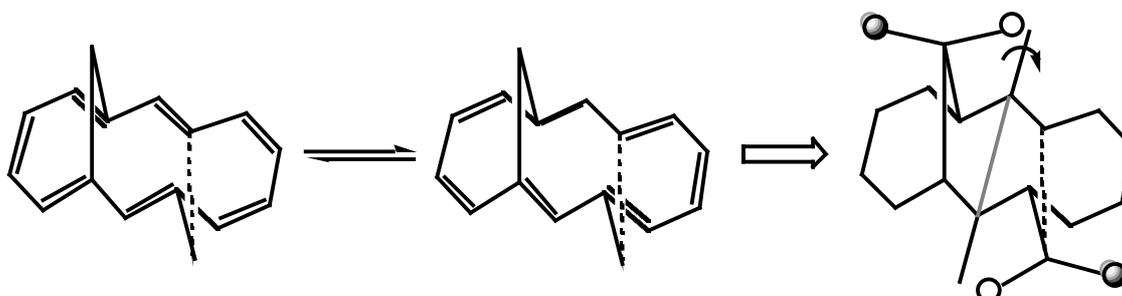
## Los anulenos[14] biponteados

### *El anti-bismetano anuleno[14]*



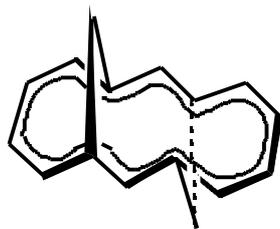
Aunque obedece a la regla de Hückel este producto no es aromático. Está demasiado distorsionado para que la energía de aromatización sea capaz de lograr una estructura plana. Dicho de otro modo, en este compuesto, una estructura con los dobles enlaces localizados es más estable que el híbrido de resonancia: el anti-bismetano azuleno[14] es un polieno.

Su espectro RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) es típico de un polieno (ni los protones periféricos están desapantallados ni los de los puentes apantallados). Pero el espectro es demasiado sencillo. Puede ser que estemos en presencia de un fenómeno dinámico de interconversión entre dos estructuras convencionales lo cual confiere al producto una simetría  $C_{2h}$ :

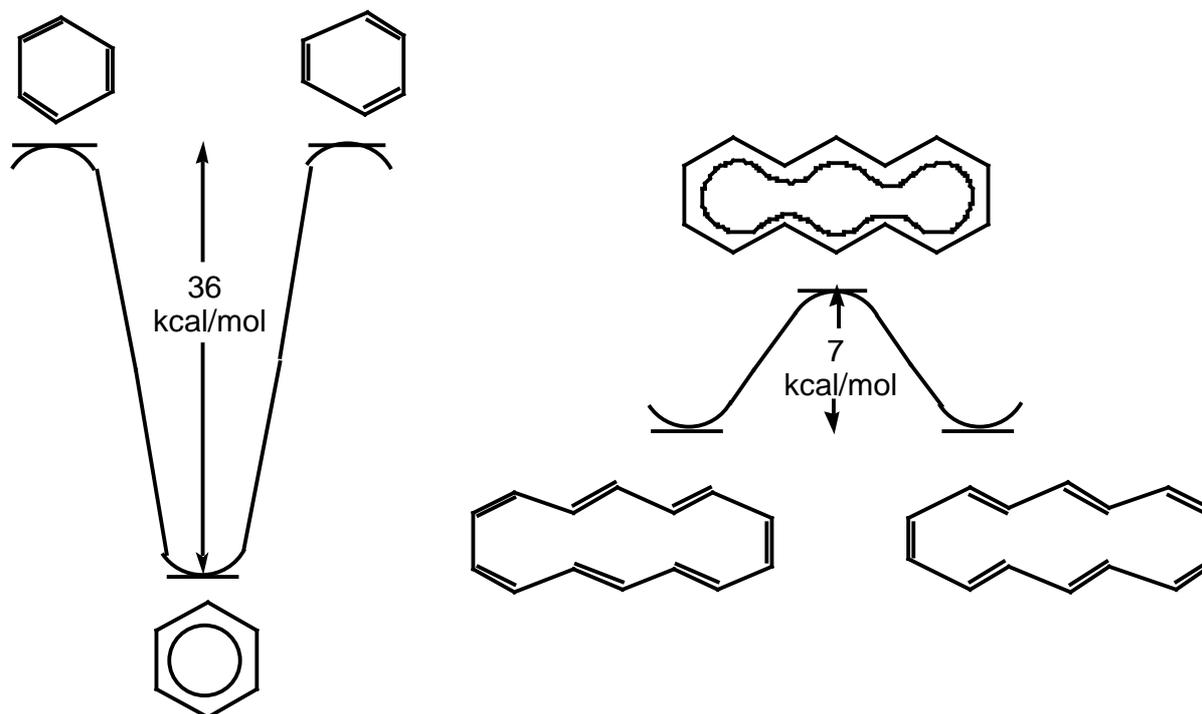


En efecto, a  $-138\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a 100 MHz) se observan, para los protones de los puentes metileno, dos sistemas AB a 1,47/2,39 ( $J = 11\text{ Hz}$ ) y 2,29/2,67 ( $J = 11\text{ Hz}$ ) (el mismo fenómeno se observa para los protones etilénicos). Esto prueba que el anti-bismetanoanuleno[14] es un polieno y no un hidrocarburo aromático. Un estudio en función de la temperatura permite determinar la barrera a la interconversión:  $7\text{ kcal mol}^{-1}$ .

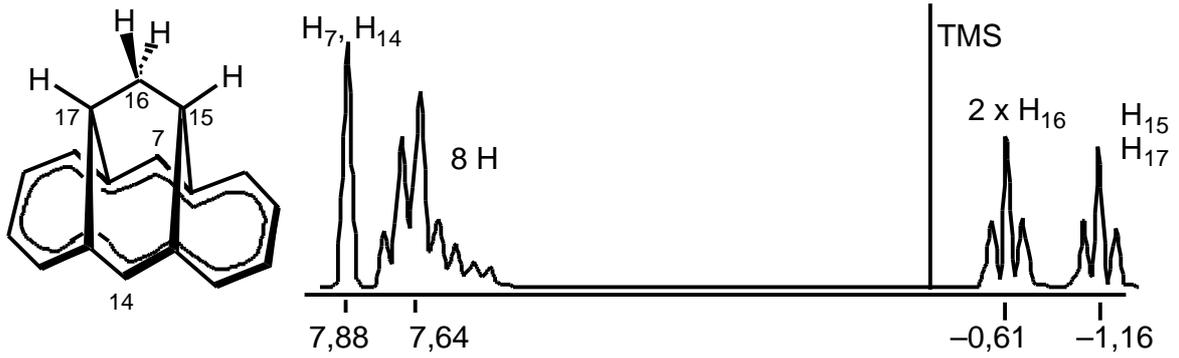
¿Cual es el estado de transición? Vogel propone un estado de transición **aromático** y plano:



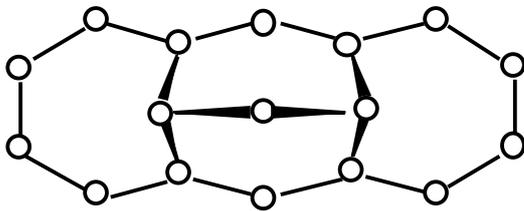
Esto hace del anuleno biponteado un compuesto parecido al ciclobutadieno y simétricamente opuesto al benceno:



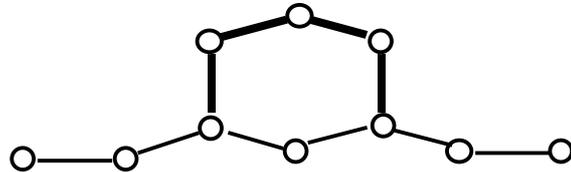
El caso del propaniliden-1,6:8,13-anuleno[14], descrito por Masamune en 1972, es diferente ya que el hecho de que los puentes metileno estén en la misma cara del anuleno, hace que este compuesto sea aromático. Su espectro RMN (la señal a  $-0,61$  fue atribuida gracias a un producto deuterado) así lo prueba:



Y los rayos X lo confirman:



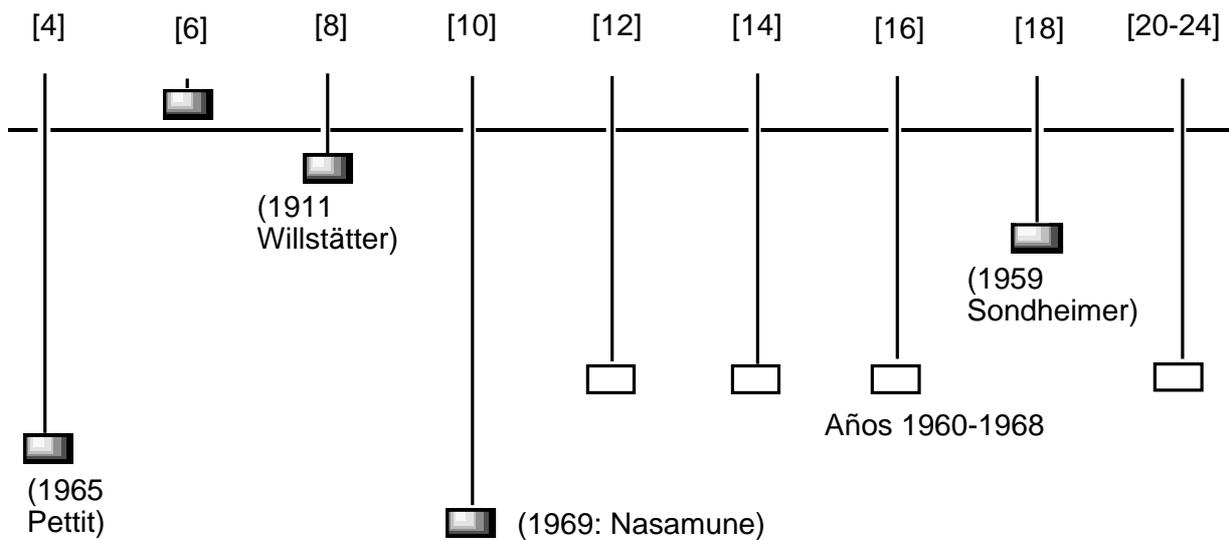
Simétrico: no hay alternancia de enlaces CC



Próximo a la planaridad

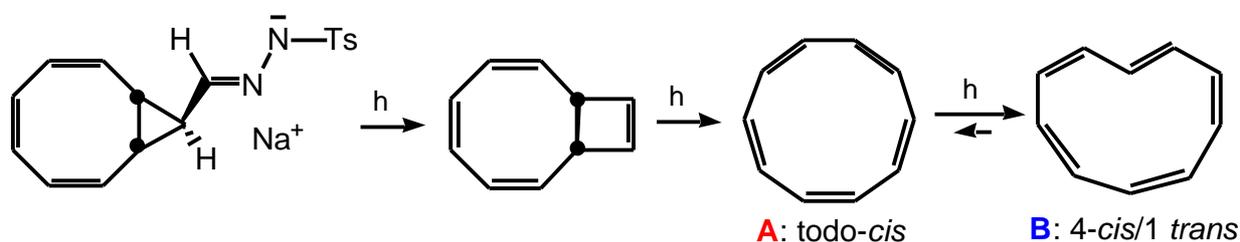
#### 4. El caso del anuleno[10]

Habría sido lógico discutir los anulenos en el orden de tamaño creciente, del [4] al [24], pero hemos preferido una discusión cronológica, lo que sitúa al anuleno[10] el último:



¿Que tiene de particular? ¿Porque ha sido tan elusivo el anuleno[10]? Adelantemos la respuesta: **porque el anuleno[10] es el único anuleno ( $4n + 2$ ) que no es aromático**. No es tan inestable como el ciclobutadieno (vida media de algunos milisegundos, aislable en matriz de argón,  $-248,6$  °C) pero su preparación exige condiciones experimentales muy poco frecuentes: Masamune tuvo que poner a punto técnicas que le permitieran trabajar siempre a temperaturas inferiores a  $-50$  °C (lo cual permite aislar compuestos cuyo mínimo de potencial está rodeado de estados de transición del orden de  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$  o inferiores). No sólo el estudio RMN ha sido efectuado a baja temperatura, lo cual es corriente, sino que ciertas cromatografías sobre columna se han hecho a  $-80$  °C.

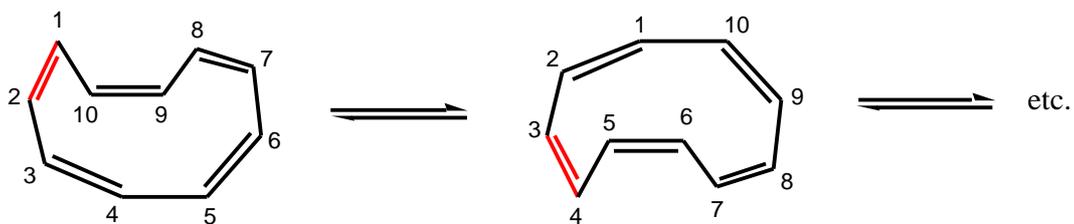
Hay diferentes vías de acceso (fotoquímicas) a los anulenos[10], el *todo-cis* y el *cis-trans*. Por ejemplo a partir de la sal sódica de la tosilhidrazona del aldehído siguiente:



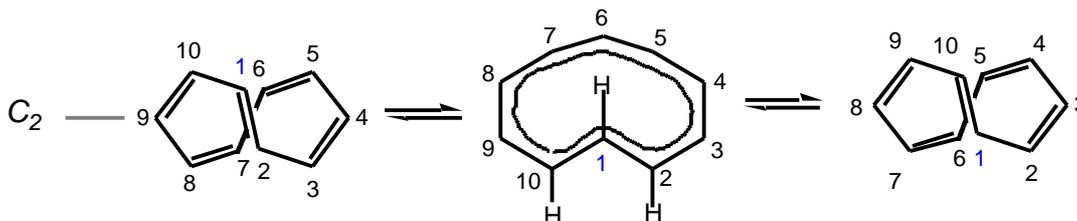
Su espectro RMN a  $-40$  °C se presenta así:



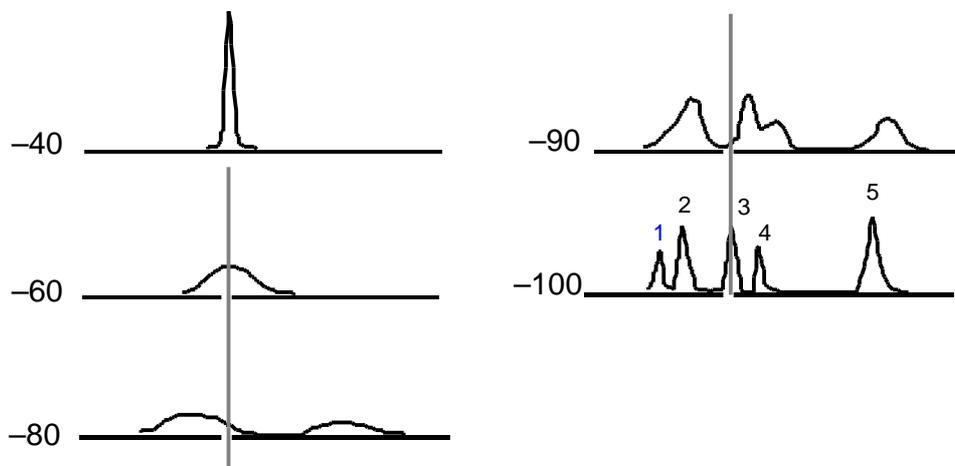
Isómero **A**: Señal fina (tanto en  $^1\text{H}$  como en  $^{13}\text{C}$ ) incluso a  $-160$  °C. Una posible explicación es que sea una molécula plana, aromática y de alta simetría ( $D_{10h}$ ). Masamune excluye esta posibilidad a causa del desplazamiento químico. En su lugar propone un movimiento conformacional (pseudorotación) con energía de activación muy débil:



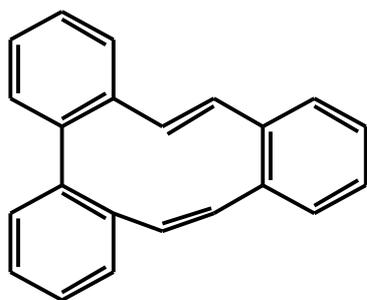
Isómero **B**: Señal ancha, no aromática, sensible a la temperatura. Masamune propone un equilibrio conformacional con una energía de activación mayor:



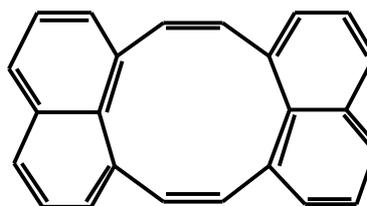
Al enfriar (en  $^{13}\text{C}$  RMN) se confirma el carácter localizado de los dobles enlaces (cinco carbonos diferentes):



Estructuras de tipo **A** y **B**, pero con anillos bencénicos en lugar de dobles enlaces, han sido preparadas por Van Tamelen y Masamune. Se trata de un procedimiento muy general para estabilizar los anulenos y existen numerosos ejemplos de benzoanulenos:



Tribenzoanuleno[10] de tipo **B**



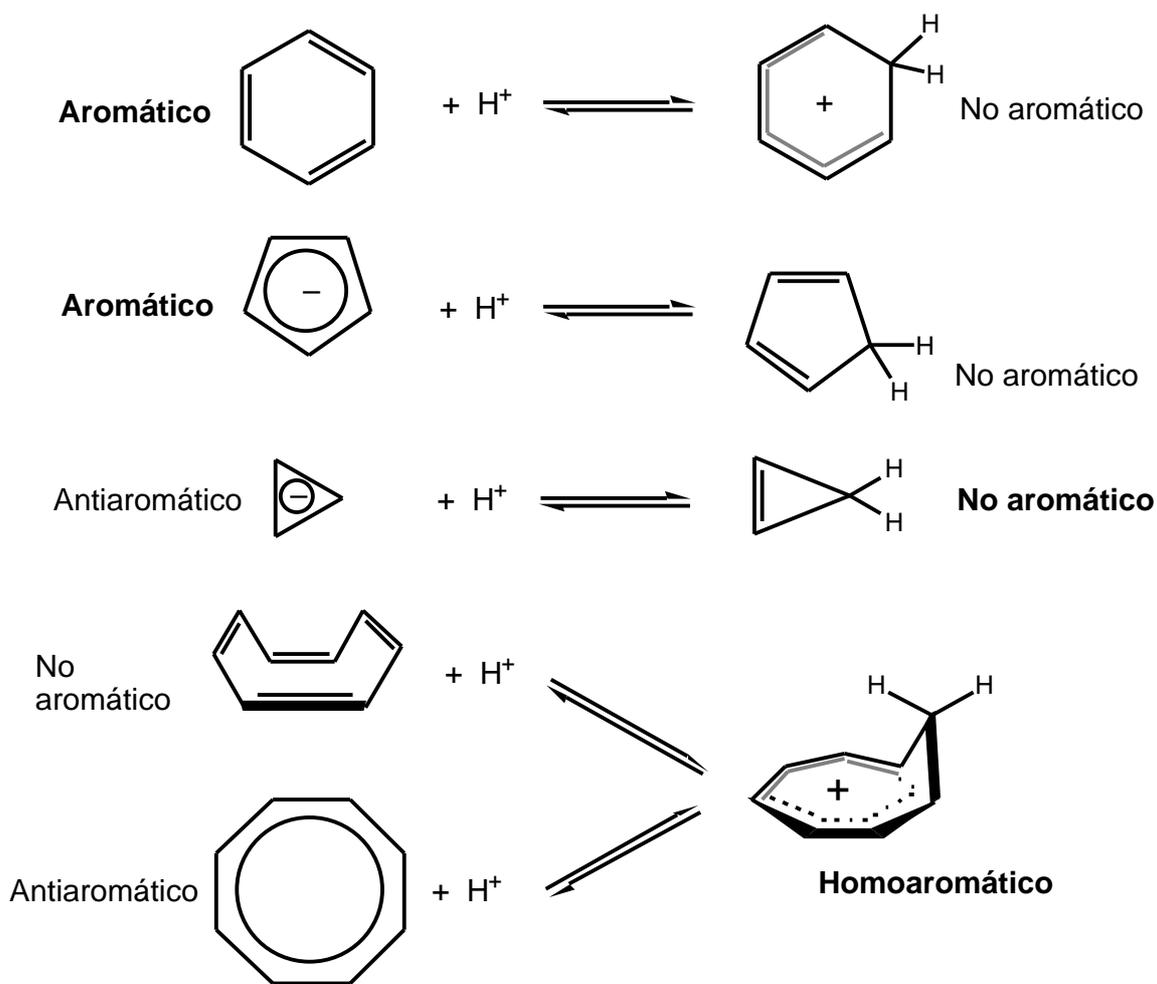
Dinaftoanuleno[10] de tipo **A**

## VI. AROMATICIDAD Y EQUILIBRIO

Si consideramos que una estructura aromática se caracteriza por la estabilidad de su estado fundamental, medidas de equilibrio entre dos formas, de las cuales sólo una es aromática, permitirán una estimación de la aromaticidad. Los dos equilibrios más importantes para tales estudios son el equilibrio ácido-base y el equilibrio tautómero.

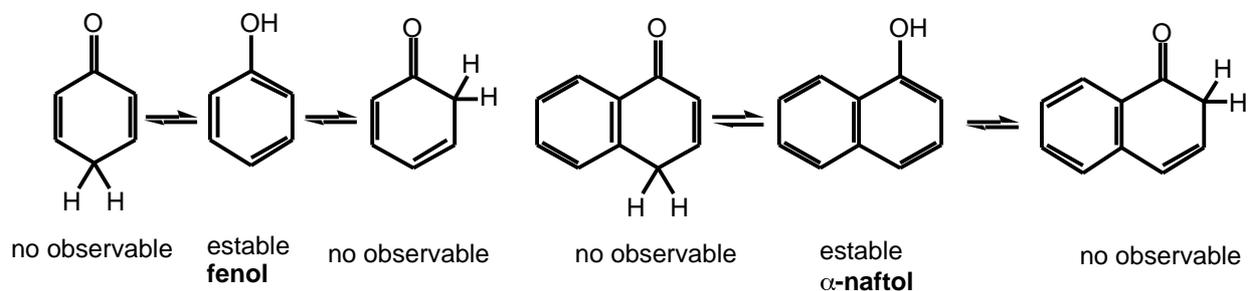
### 1. Acidez y basicidad

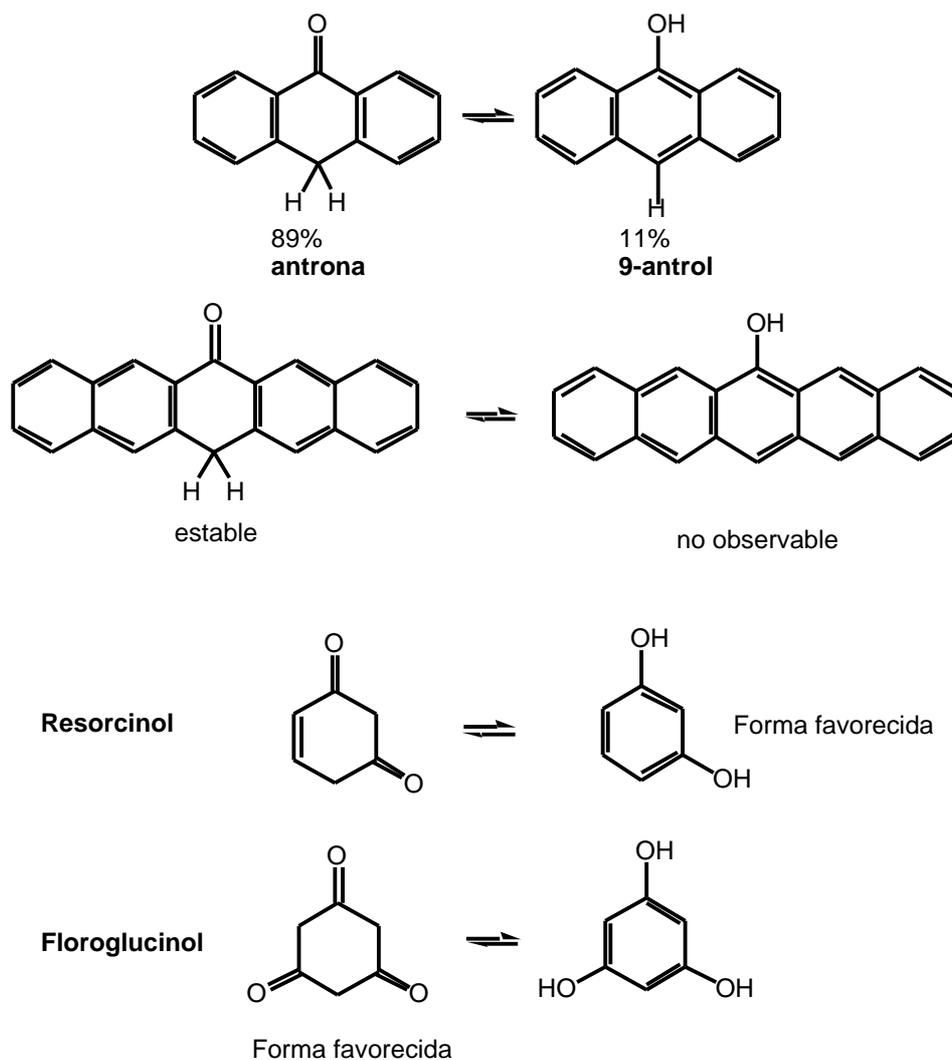
Recordemos que varias veces se han mencionado equilibrios ácido-base en los que intervienen formas aromáticas. Por ejemplo (en negritas, la forma estable):



## 2. Tautomería

Aunque la relación entre tautomería y aromaticidad es particularmente relevante en química heterocíclica (piridonas, pirazonas), nos vamos a limitar aquí al caso de los carbociclos y del equilibrio ceto-enólico.





En primer lugar, nótese que el hecho bien conocido de que el fenol es un hidroxibenceno y no una cetona conjugada no es tan general como se podría creer. Según Wheland hay que saber que:

- El grupo ceto ( $>CH-C=O$ ) es alrededor de  $13 \text{ kcal mol}^{-1}$  más estable que el grupo enol ( $>C=C-OH$ ),  $R_B = 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

- $R_A$  es la energía de resonancia del núcleo aromático, en el caso del benceno,  $R_A = 36 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

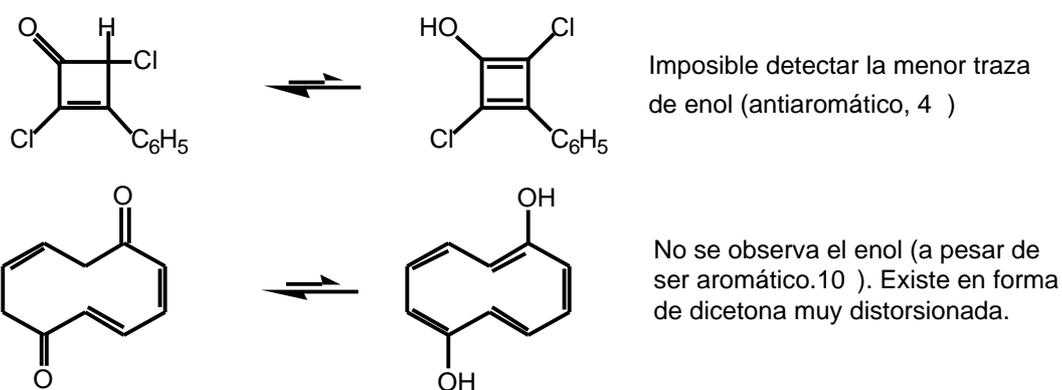
- $R_C$  es la energía de resonancia de la forma ceto (todo sistema conjugado tiene una energía de resonancia aunque no sea un anillo).

- $\Delta G$  es la diferencia de energía entre las formas enol y ceto,  $\Delta G = [R_B - (R_A - R_C)]$ , cuya relación con la constante de equilibrio y los porcentajes de las dos formas son bien conocidos.

He aquí algunos valores según Wheland:

Producto	B	R <sub>A</sub>	R <sub>C</sub>	ΔG	% de isómero estable
Fenol	13	36	5	-18	> 99,99 de enol
1-Naftol	13	61	38	-10	> 99,99 de enol
9-Antrol	13	84	72	1	85% de ceto
Resorcinol	26	36	5	-5	> 99,9 de enol
Floroglucinol	39	36	0	3	> 99 de ceto

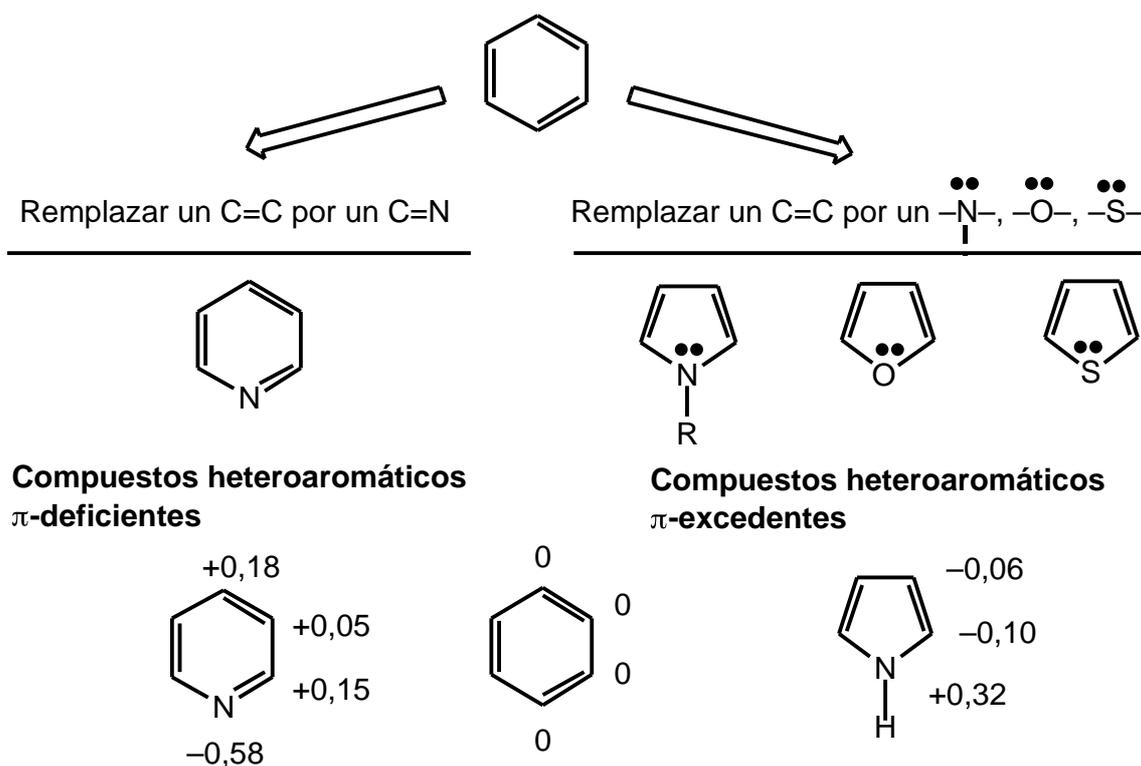
Otros ejemplos cualitativos son:



## VII. HETEROAROMATICIDAD (sistemas de 6 electrones $\pi$ )

### 1. Clasificación de Albert

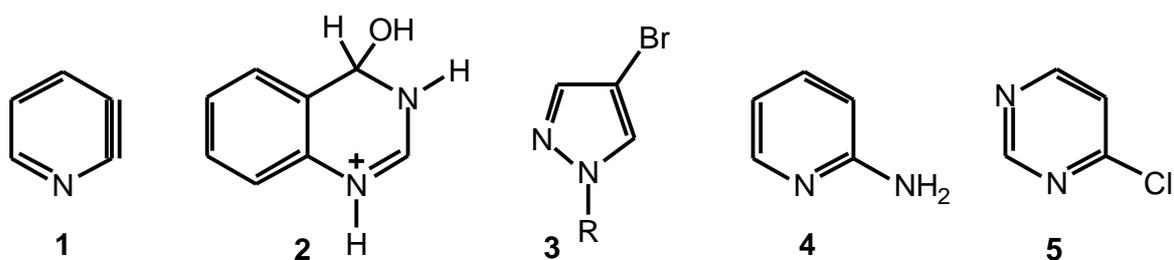
Los compuestos heterocíclicos aromáticos (heteroaromáticos) se dividen en dos grupos cuyas estructuras están relacionadas con el benceno. Fue Albert el primero, en 1959, que propuso la siguiente clasificación:



Según que **los átomos de carbono** del anillo sean **deficientes** o **excedentes** en electrones con respecto a los átomos de carbono del benceno (cero por definición). Una **carga neta** positiva indica un déficit en electrones y una negativa un exceso.

A estas dos clases de compuestos les corresponden reactividades complementarias:

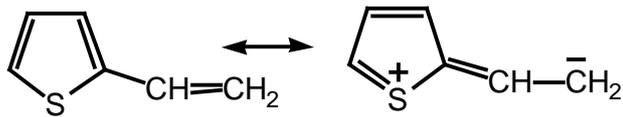
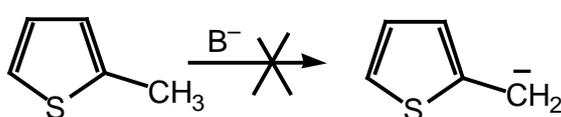
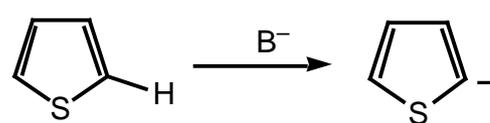
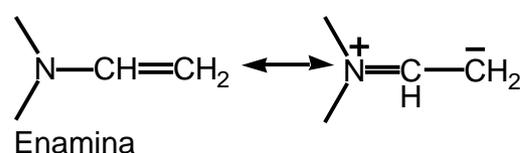
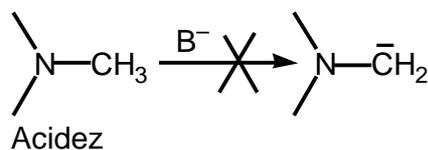
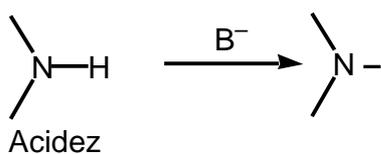
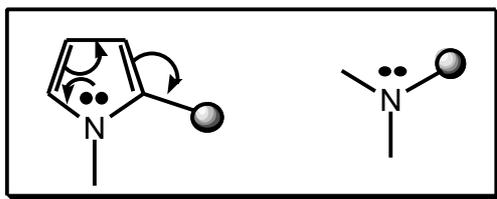
	$\pi$ -deficientes	$\pi$ -excedentes
Hetarinas	Si (1)	No
Hidratación covalente	Si (2)	No
Reacciones electrófilas (ej. $\text{Br}^+$ )	Peor que el benceno	Mejor (3)
Reacciones nucleófilas (ej. $\text{NH}_2$ )	Si (4)	No
$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$	Halógeno móvil (5)	Halógeno poco reactivo



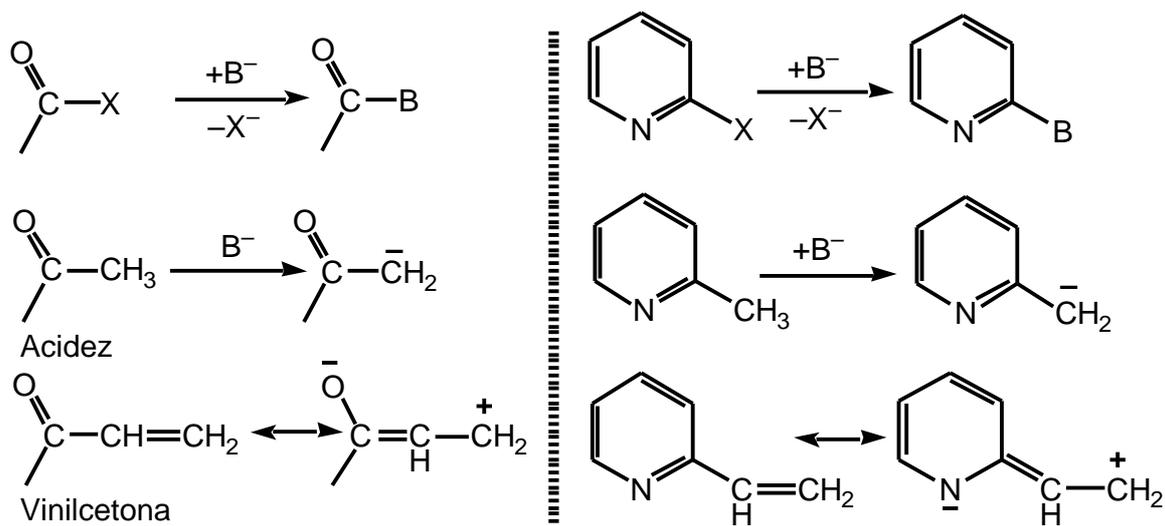
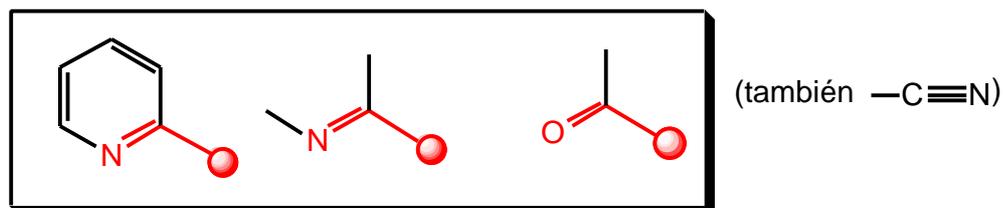
## 2. Principio de arenología de Kauffmann

En 1971, Kauffmann da un paso muy importante al extender la clasificación de Albert postulando el **principio de arenología**. El objeto de la química orgánica no son sólo los grupos funcionales clásicos, sino también un segundo conjunto de grupos funcionales formados por los anillos heteroaromáticos (arenos heterocíclicos). Este segundo grupo son los "areno-análogos" (**arenólogos**) de los grupos funcionales clásicos, ya que ejercen las mismas funciones: dan lugar a reacciones análogas (en algunos casos únicamente después de ser activados por bases fuertes) y los grupos unidos a ellos se comportan de la misma manera. A su vez, se dividen en tres grupos:

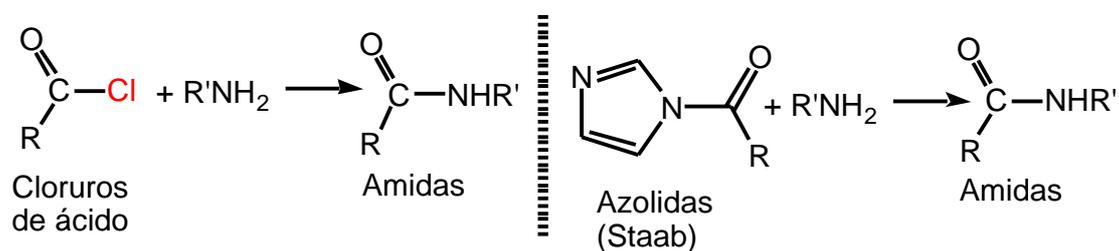
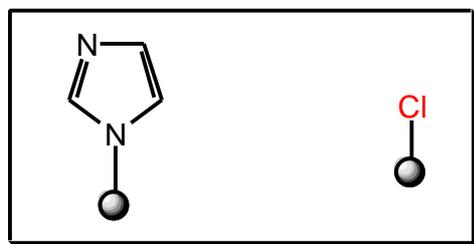
### a. Arenos $\pi$ -excedentes ( $\pi$ -electron excedent arenes) $\approx$ Efectos + K, - I



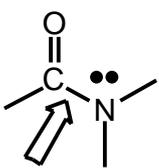
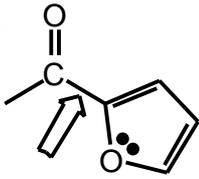
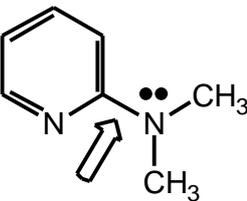
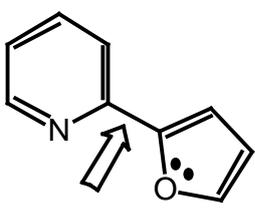
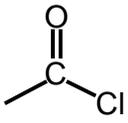
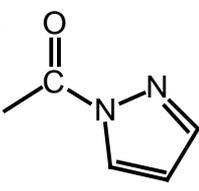
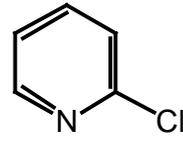
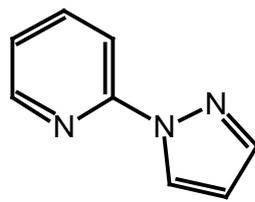
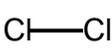
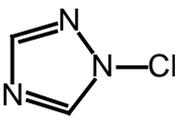
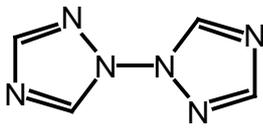
**b. Arenos  $\pi$ -deficientes ( $\pi$ -electron deficient arenes)  $\approx$  Efectos - K, - I**



**c. Azoles N-sustituidos  $\approx$  halógenos (y otros grupos salientes negativos)**



Observando la clasificación anterior, si dos grupos funcionales están directamente unidos se pueden imaginar compuestos "arenólogos" y "doble-arenólogos":

Funcional	Arenólogo	Doble arenólogo
<p><b>Tipo amida</b></p>  <p>barrera a la rotación <math>G^\ddagger = 20-25</math> kcal/mol</p>	 <p>Tipo furfural, <math>G^\ddagger = 11</math> kcal/mol</p>  <p><math>G^\ddagger = 9</math> kcal/mol</p>	 <p>Menor</p>
<p><b>Tipo cloruro de ácido</b></p> 	 	
<p><b>Tipo halógeno</b></p> 		

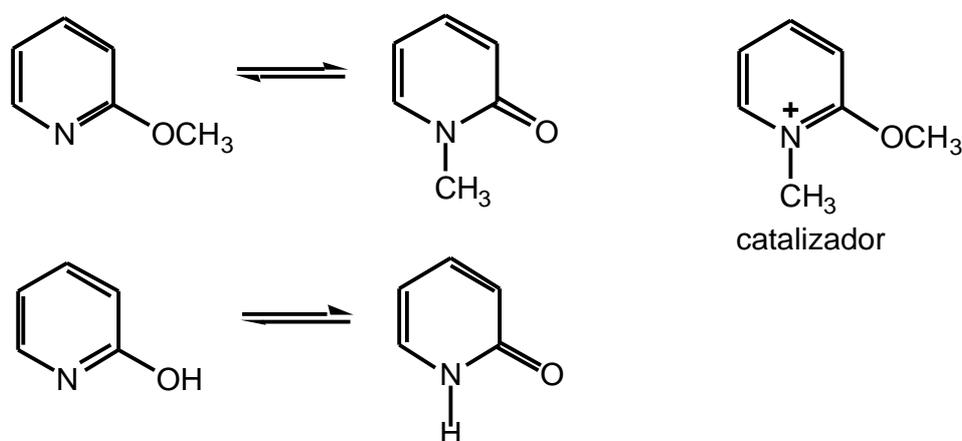
### 3. Métodos experimentales de estudio de la aromaticidad de heterociclos

Dejando de lado los métodos basados en la RMN y que serán discutidos en el capítulo VIII, vamos a examinar aquí cuatro métodos químicos:

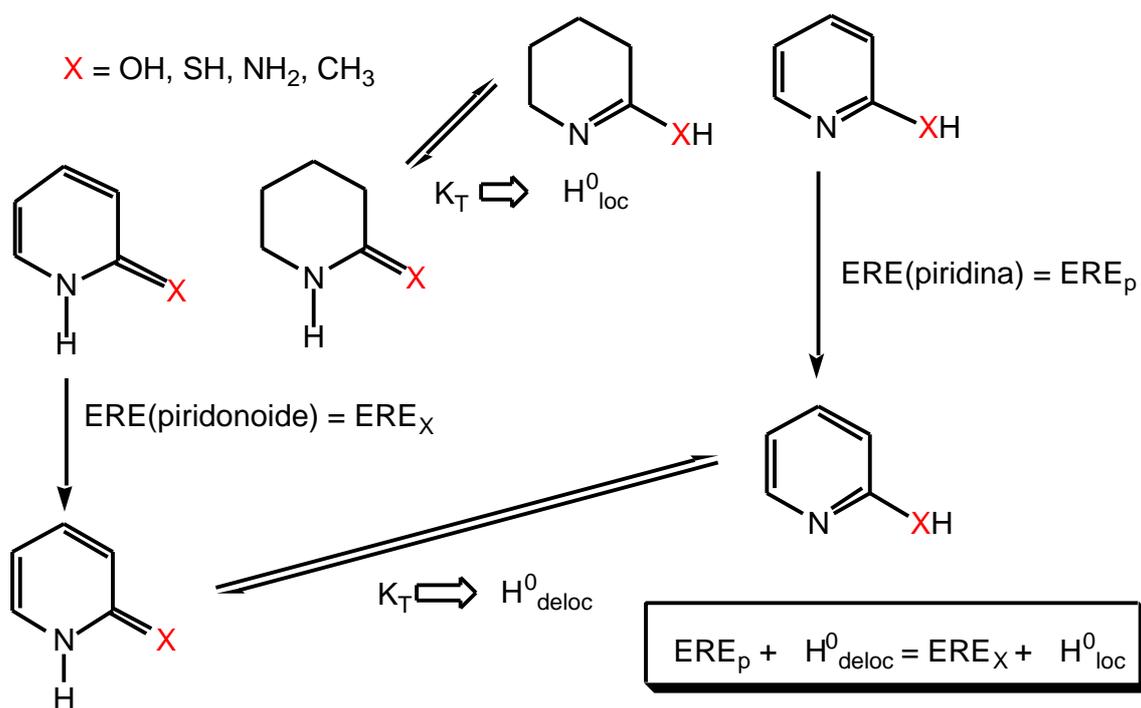
#### a) Método de la tautomería (o de Beak-Katritzky)

Son métodos similares, uno utiliza compuestos metilados (metilotropía, para lograr la equilibración es necesario utilizar una sal cuaternaria como catalizador, Beak) y el otro compuestos OH/NH (prototropía, Katritzky). Además Beak trabaja en fase gas con la intención de obtener resultados comparables a los de los químicos teóricos, mientras que Katritzky prefiere trabajar en

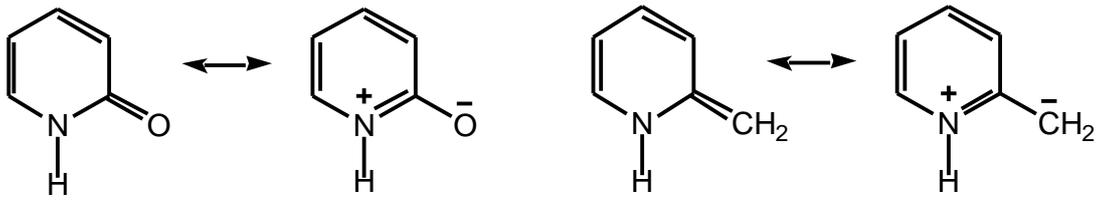
agua a 25 °C para acercarse a los bioquímicos y a las propiedades termodinámicas estándar. Ambos autores están en realidad interesados por la tautomería, siendo la aromaticidad un aspecto secundario de sus trabajos.



Es un trabajo colosal: para obtener un  $H^0$  hay que determinar cuatro valores de  $pK_a$  (de las formas N-Me y X-Me, que conducen a 2  $K_T$ ).



En lo que concierne a la aromaticidad, lo más relevante es que el tautómero =X (oxo, tioxo, imino, metileno) retiene gran parte de la aromaticidad de la piridina cuando  $X = O$  (la piridona es solamente  $7,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  menos aromática que la 2-hidroxipiridina) pero no cuando  $X = CH_2$ . En este último caso la forma de resonancia dipolar es poco importante.

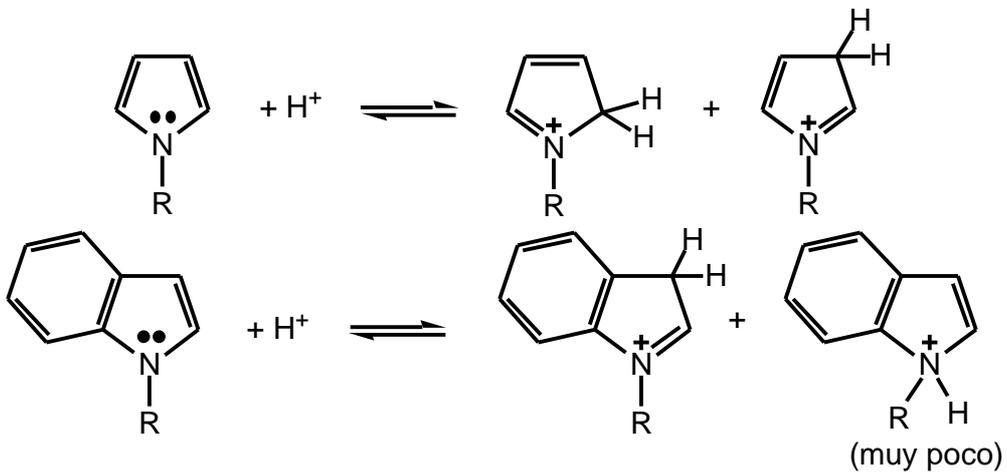


*b) Método de la protonación*

Podemos considerar cuatro casos:

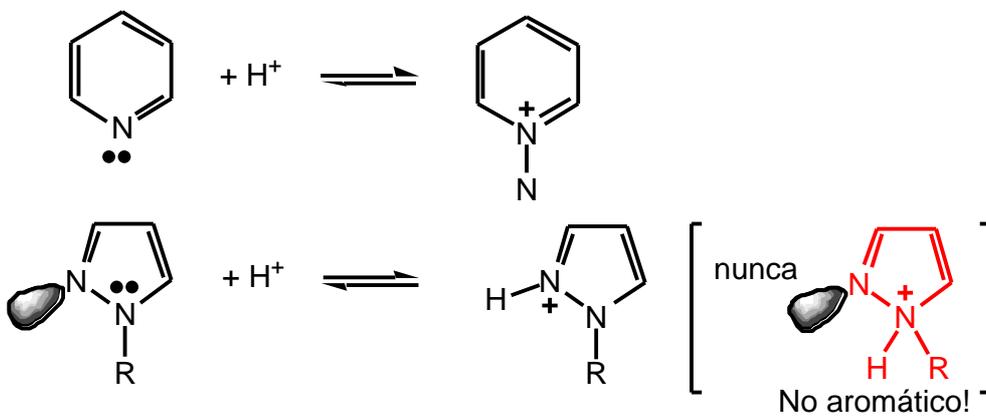
1) La base es aromática y el ácido conjugado es no-aromático

**Predicción: base muy débil**



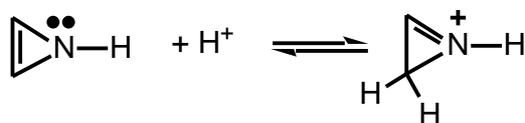
2) Tanto la base como el ácido conjugado son aromáticos

**Predicción: base media**



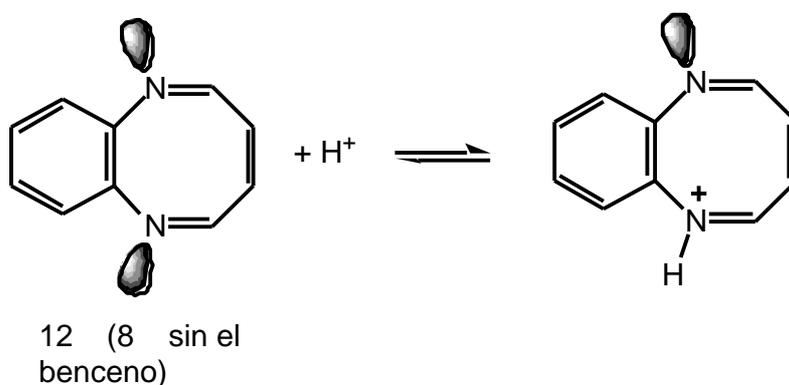
3) La base es antiaromática y el ácido conjugado es no-aromático

**Predicción: base fuerte**

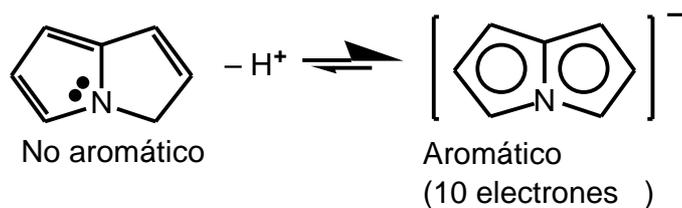


4) Tanto la base como el ácido conjugado son antiaromáticos

**Predicción: base media**

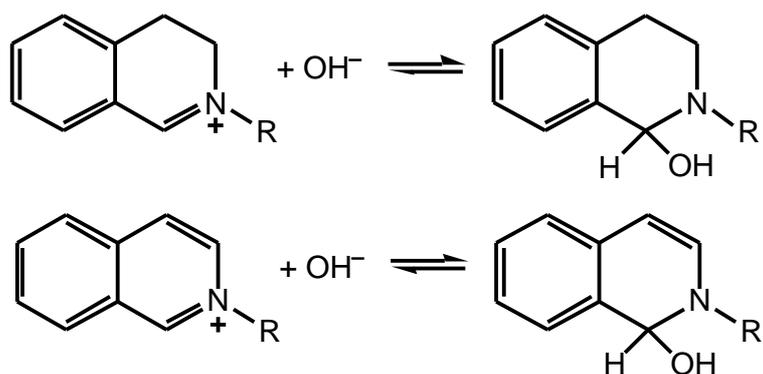


**Nota.** Aunque nos hemos limitado a la protonación es posible aplicar un razonamiento análogo a la formación de aniones, por ejemplo:



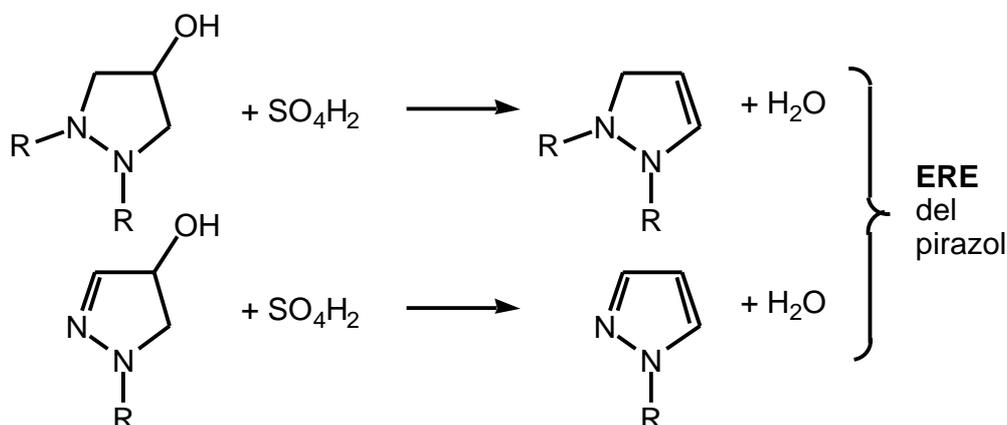
*c) Método de las pseudobases (carbinolaminas, hidratación covalente)*

El principio es el mismo: utilizar un equilibrio modelo que no implique la destrucción del anillo aromático y comparar las constantes de equilibrio.



d) Método de la deshidratación

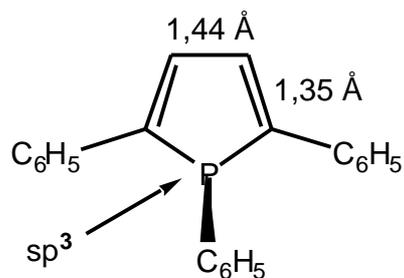
El método anterior no puede aplicarse a los azoles porque no dan hidratación covalente lo cual ha conducido a Katritzky a utilizar otro método:



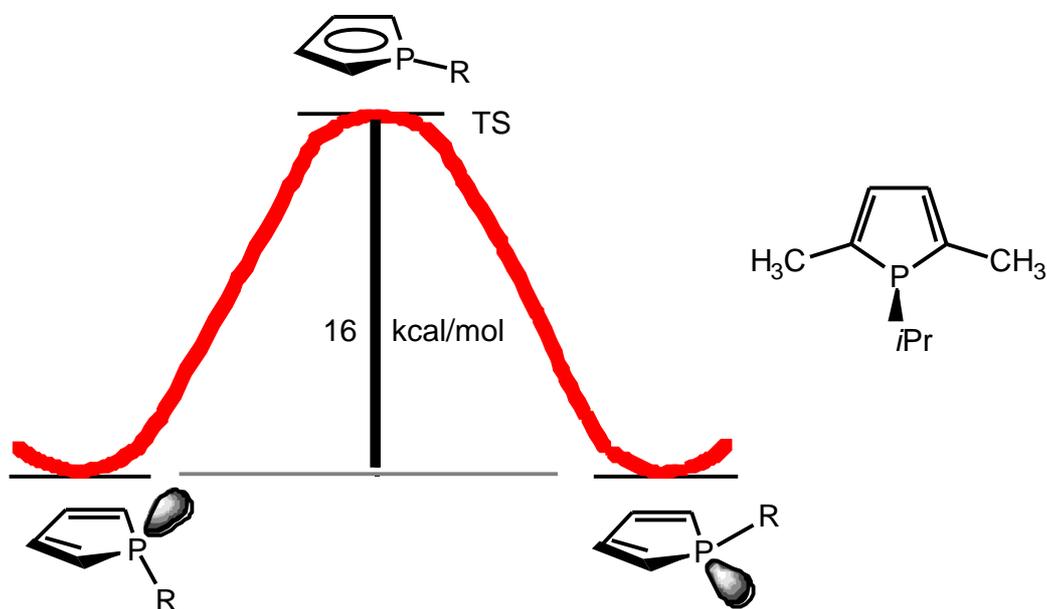
Todas estas técnicas han permitido tener una colección de valores de **ERE** (y de otros descriptores). Por ejemplo, en kcal mol<sup>-1</sup>: benceno 36, naftaleno 62, tiofeno 24-31, pirrol 14-27, furano 16-23, indol 42-47, carbazol 79, piridina 23-28, piridazina 12, pirimidina 8, pirazina 8, etc.

#### 4. Fosfoles, fosfabencenos y compuestos relacionados

El fosfol (y su análogo, el arsol) son compuestos intermedios entre no aromáticos (*cis*-butadieno) y aromáticos. La estructura del 1,2,5-trifenilfosfol determinada por rayos X del es la siguiente:

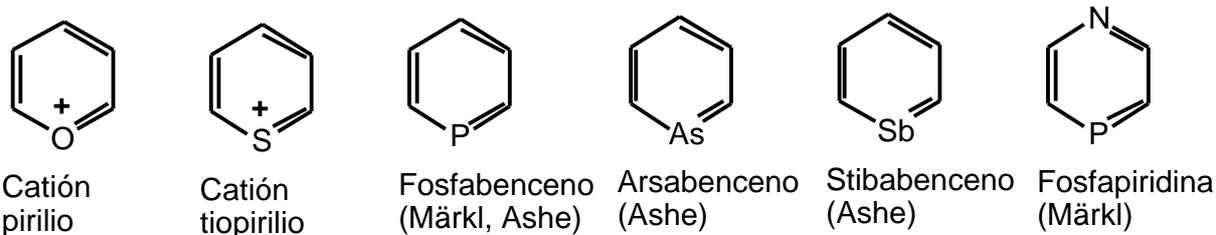


Sin embargo la barrera de inversión del fósforo es de  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  mientras que en el producto saturado correspondiente es de  $39 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Este enorme descenso de la barrera de inversión lleva a Mislow a la conclusión de que, en el primer caso, el estado de transición es aromático.

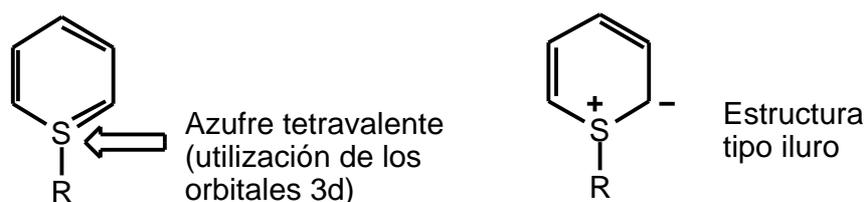


En la serie de los heterociclos hexagonales hay varios compuestos que se alejan del paradigma representado por la piridina. Aunque todos poseen formalmente 6 electrones  $\pi$ , y por lo tanto cumplen la regla de Hückel, deben de ser estudiados experimentalmente para determinar si tienen propiedades aromáticas o no.

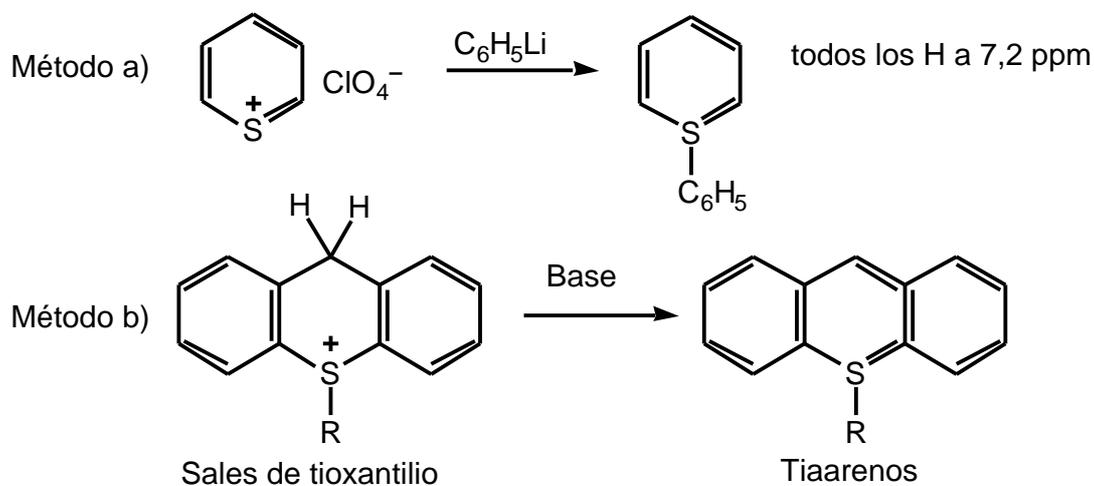
He aquí una serie de compuestos aromáticos:



El caso más curioso es el del tiabenceno para el cual se pueden escribir varias formas de resonancia:

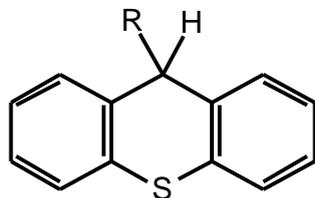


Este tipo de compuestos fueron supuestamente sintetizados por Price entre 1961 y 1971 utilizando dos métodos diferentes:

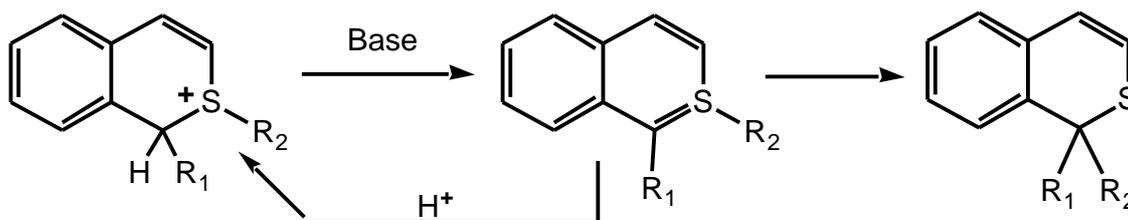


Pero en 1974 una serie de trabajos de Mislow cambiaron completamente la situación.

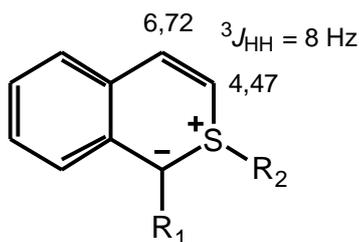
En primer lugar el *método b* no conduce a tiaarenos sino a los productos de la transposición de Stevens:



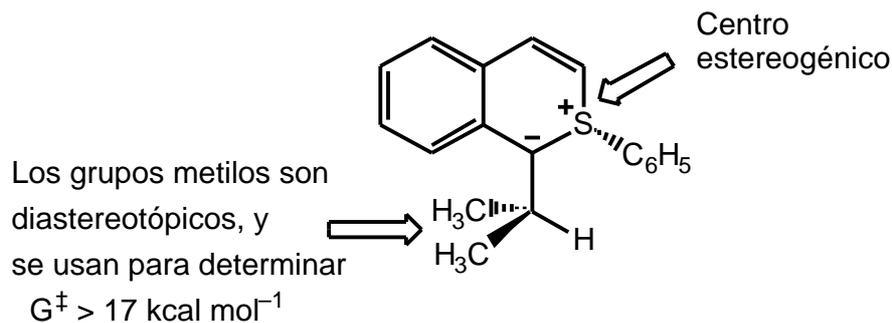
En segundo lugar, los sólidos amorfos marrones obtenidos por Price por el *método a* (que dan una señal de protón muy ancha hacia 7,2 ppm) son polímeros (verificado por espectrometría de masas). Empleando un método de tipo b, pero con otros compuestos, se pueden obtener tiaarenos relativamente estables:



Los datos de RMN de protón llevaron a Mislow a proponer una estructura de iluro:

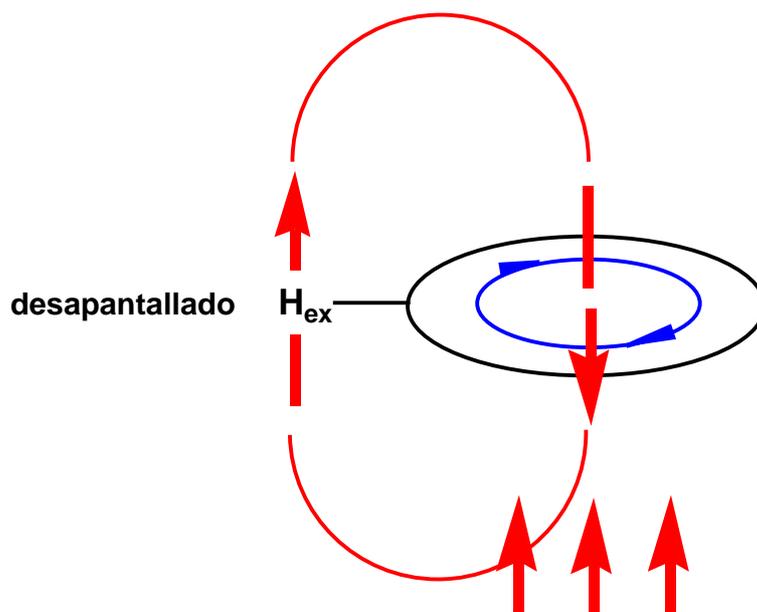


La prueba definitiva aportada por Mislow es la naturaleza piramidal del átomo de azufre y una barrera que experimentalmente se sabe que es  $> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ya que la fragilidad de los productos impide calentar (el valor de la barrera calculada por CNDO/2 es de  $42 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Sin embargo, un compuesto de esta serie ha sido resuelto (usando brucina como base) y, siguiendo la cinética de racemización por dicroísmo circular, se ha podido determinar un valor de  $G^\ddagger > 22 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



## VIII. RMN Y AROMATICIDAD

Es preciso recordar la definición magnética de aromaticidad: propiedad potencial de ciertas compuestos de experimentar una circulación electrónica  $\mathbf{i}$  bajo el efecto de un campo magnético (potencial: porque no existe en ausencia del campo). Dichas corrientes se traducen en un fuerte desapantallamiento de los protones de la periferia:



De esa observación surge de inmediato la siguiente hipótesis: **hay proporcionalidad entre la aromaticidad y la corriente de anillo  $\mathbf{i}$** . Diversos autores, Elvidge y Jackman (E,J), Abraham y Thomas (A,T) entre otros, han procedido de la siguiente manera:

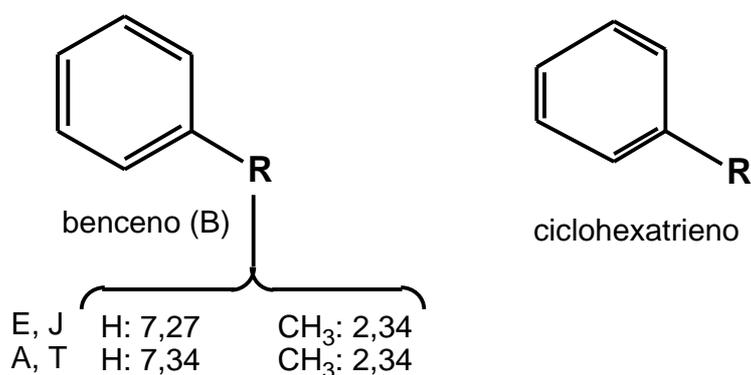
a) Se determina el desplazamiento de los protones de la periferia hacia campos débiles (altas frecuencias) debido a la aromaticidad del compuesto.

b) A partir de ese desplazamiento se calcula la corriente de anillo.

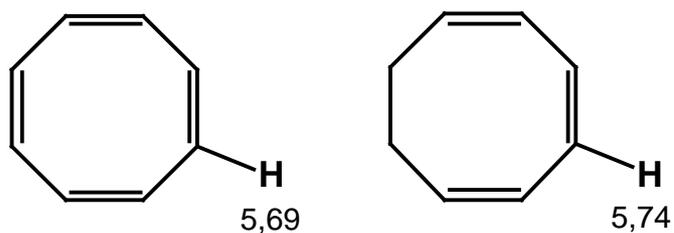
c) Se intenta relacionar la corriente de anillo así calculada a otras características fundamentales de la aromaticidad, por ejemplo, la energía de resonancia.

### 1. Desplazamientos aromáticos

Se llama **desplazamiento aromático** ( $\delta_H$  si es un protón y  $\delta_{Me}$  si es un metilo) a la diferencia de desplazamiento de un grupo R entre la molécula aromática y la poliolefina conjugada cíclica correspondiente. Así en el caso del benceno (B):



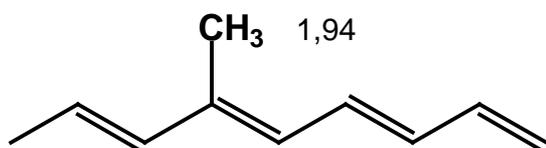
Si es sencillo obtener los valores para el benceno (las pequeñas diferencias entre Elvidge-Jackman y Abraham-Thomas pueden ser efectos de concentración) es imposible conocer los del ciclohexatrieno. En ese aspecto, los dos grupos de investigadores difieren. Los primeros usan para R = H el ciclooctatetraeno (COT) y el ciclooctatrieno:



$$\text{Media} = 5,72$$

$$\delta_H = 7,27 - 5,72 = \mathbf{1,55 \text{ ppm}}$$

y para R = metilo, una poliolefina tipo caroteno:

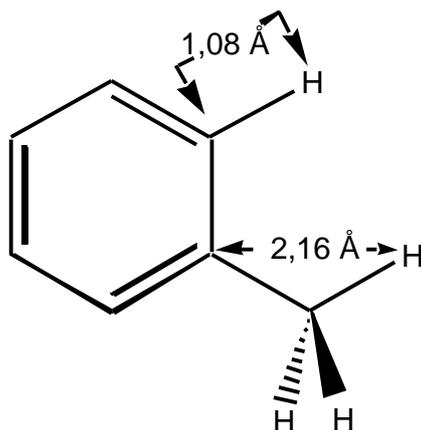


$$\delta_{Me} = 2,34 - 1,94 = \mathbf{0,40 \text{ ppm}}$$



## 2. Corriente de anillo

Abraham y Thomas indican que los desplazamientos aromáticos no se deben enteramente a la corriente de anillo ya que las corrientes diamagnéticas locales (CDL, modificación de la densidad de carga) intervienen igualmente. Estiman que sobre el valor de  $\delta$  calculado, sólo los 2/3 son debidos a la corriente de anillo, el tercio restante es debido a las CDL que son proporcionales a  $R^{-3}$ , siendo R la distancia entre el protón y el carbono  $sp^2$  lugar de esas CDL.



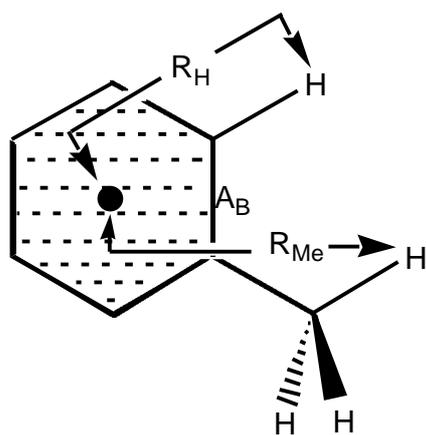
$\delta_H^B = 1,29$  ppm, de los cuales 1/3 (**0,43** ppm) son debidos a las CDL y 2/3 (**0,86** ppm) a la corriente de anillo, luego  $\delta_H^B(\text{corr}) = \mathbf{0,86}$  ppm.

$\delta_{Me}^B = 0,57$  ppm. Si las CDL en el caso precedente valían 0,43 ppm, ahora habrá que dividir por  $2^3$  (2,16 es el doble de 1,08),  $0,43/8 = \mathbf{0,05}$  ppm. Por lo tanto la corriente de anillo valdrá  $\delta_{Me}^B(\text{corr}) = 0,57 - 0,05 = \mathbf{0,52}$  ppm.

Una corrección análoga aplicada al furano conduce a:

$$\delta_H^F(\text{corr}) = 1,15 - 0,42 = \mathbf{0,73} \text{ ppm y } \delta_{Me}^F(\text{corr}) = 0,51 - 0,05 = \mathbf{0,45} \text{ ppm.}$$

Por otro lado sabemos que la corriente de anillo  $i$  es directamente proporcional al desplazamiento aromático  $\delta$  y al cubo de la distancia R del protón al centro de la molécula e inversamente proporcional a la superficie del ciclo (S, que se puede asimilar a un círculo de radio  $A_B$ ):



$$\exp \sim i \frac{S}{R^3}$$

$$i \sim \exp \frac{R^3}{S}$$

Por lo tanto la relación de aromaticidad entre el furano y el benceno vendrá dada por la expresión siguiente:

$$\frac{i_F}{i_B} = \frac{F}{B} \left[ \frac{S_B}{S_F} \left( \frac{R_F}{R_B} \right)^3 \right] \Rightarrow \text{término geométrico que vale 1,13 para H y 1,24 para Me}$$

Elvidge y Jackman usan sólo el metilo y encuentran  $i_F/i_B = (0,16/0,40) \times 1,24 = 0,50$ . Abraham y Thomas usan ambos: metilo,  $i_F/i_B = (0,45/0,52) \times 1,24 = 1,1$ ; protón.  $i_F/i_B = (0,73/0,85) \times 1,13 = 1,0$ .

### 3. Corriente de anillo y aromaticidad

La tabla siguiente compara los resultados de los dos grupos con otros criterios de aromaticidad (ER, energía de resonancia, A, aromaticidad):

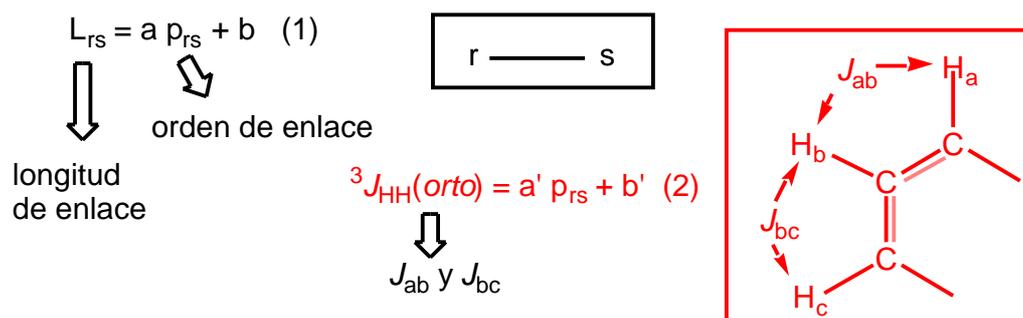
Compuesto	ER (kcal mol <sup>-1</sup> )	% A (calores de hidrogenación)	i (E, J) en %	i (A, T) en %
Benceno	36	100	100	100
Furano	16-23	44	46	100
Tiofeno	24-31	78	75	100
Pirrol	14-31	63	59	----
Piridina	23-28	89	100	----

Según Elvidge y Jackman, la corriente de anillo proporciona una medida de la aromaticidad coherente con los criterios termodinámicos (ER y A) pero no con los criterios cinéticos (reactividad), mientras que según Abraham y Thomas, la corriente de anillo, la energía de resonancia y la reactividad aromática son tres magnitudes que no tienen una relación sencilla entre ellas.

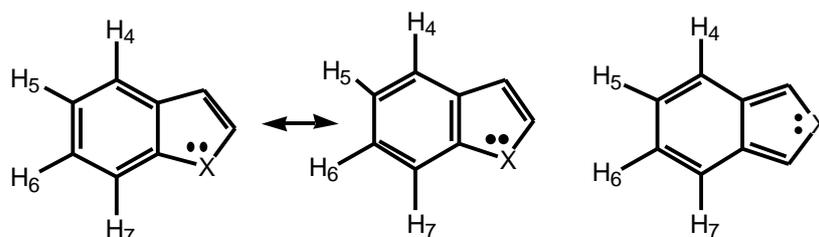
#### 4. Constantes de acoplamiento y orden de enlace

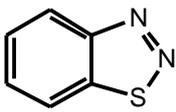
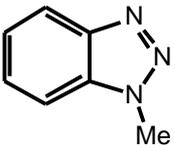
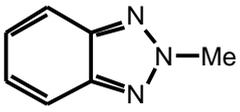
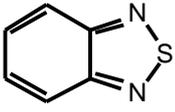
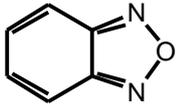
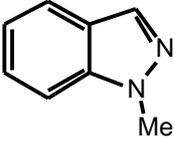
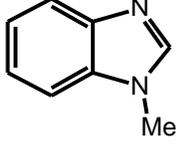
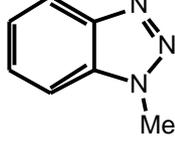
Ya hemos utilizado la no-alternancia como criterio de aromaticidad, pero se trataba de una visión tipo "geometría molecular": igualdad de las distancias CC contiguas, tanto experimentales (cristalografía) como calculadas (Julg).

Existen dos relaciones (1) y (2) bien conocidas:



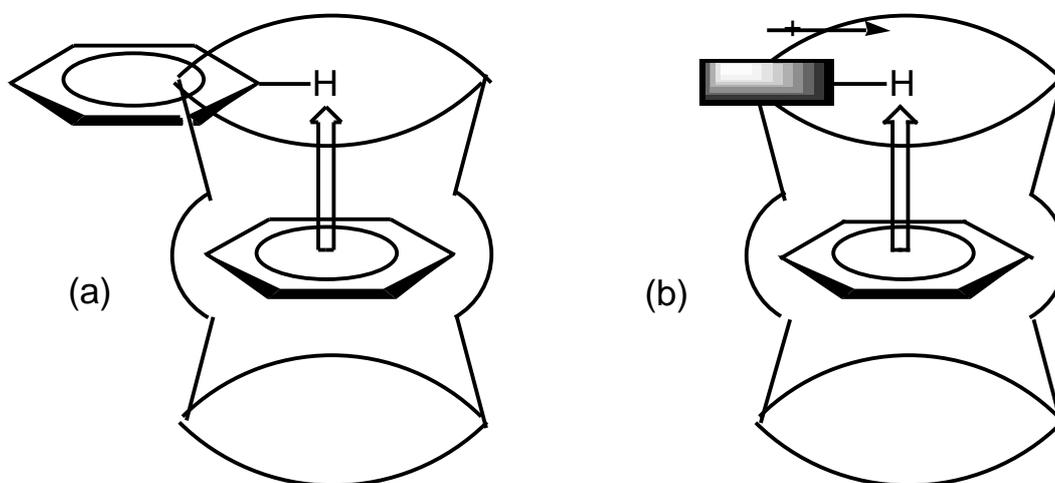
La relación  $R(J)$ ,  $J_{ab}/J_{bc}$ , será próxima a uno para los compuestos aromáticos y próxima a 0,5 para los compuestos localizados (no-aromáticos, polienos). Este criterio es de difícil aplicación a heterociclos porque los acoplamientos  ${}^3J_{HH}(orto)$  son muy sensibles a los ángulos internucleares y a la naturaleza de los heteroátomos. Los mejores resultados se obtienen para heterociclos *orto* condensados como los benzazoles.



$R(J)$					
↓					
$\frac{J_{56}}{J_{45}}$	0,859	0,824	0,781	0,748	0,706
					
$R(J)$		0,85	0,88	0,82	
$R(p) = p_{56}/p_{45}$ $= p_{56}/p_{67}$		$\frac{0,85}{0,74}$	$\frac{0,88}{0,88}$	$\frac{0,82}{0,79}$	

### 5. Los parámetros "dilution shift" y "solvent shift"

Hasta ahora hemos utilizado propiedades magnéticas *intramoleculares*. Vamos ahora a abordar la utilización de propiedades magnéticas *intermoleculares*. En el caso (a) el propio producto sirve de sonda y en el (b) otro producto diferente se utiliza como sonda.



Método "dilution shift"

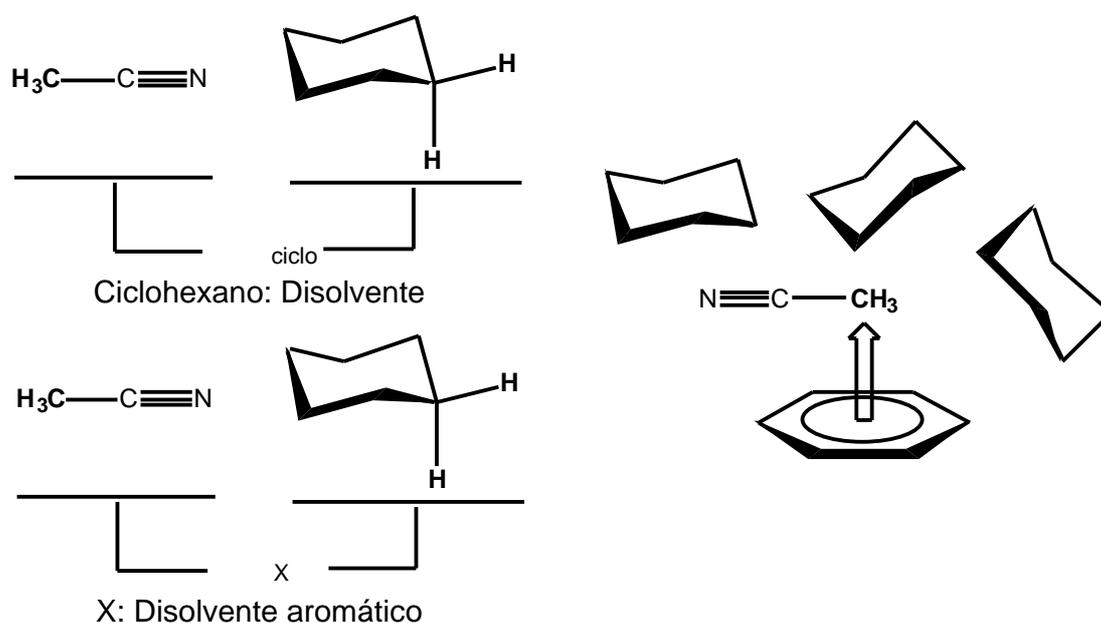
El *dilution shift* se define como la diferencia de los desplazamientos químicos de los protones aromáticos entre el líquido puro y una disolución infinitamente diluida en un disolvente no polar. Cuanto más aromático (en el sentido de corriente de anillo) tanto más grande será .  
Khetrapal define  $A_K$  (porcentaje de aromaticidad, benceno  $A_K = 100$ ) así:

$A_K = [(\delta - V_m) \text{ para los H del anillo X} / (\delta - V_m) \text{ para los H del benceno}] \cdot 100$  siendo  $V_m$  el volumen molar del soluto.

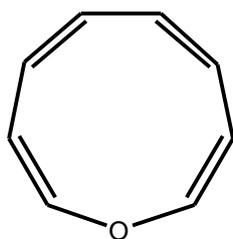
Benceno  $A_K = 100$  (definición), piridina  $A_K = 61 \pm 7$  (anormalmente débil por haber despreciado el efecto del par libre), tiofeno  $A_K = 69 \pm 11$ , furano  $A_K = 42 \pm 5$ .

### Método "solvent shift"

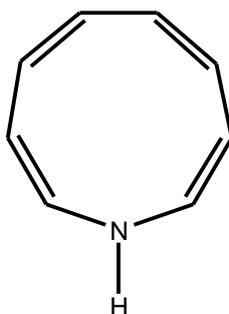
Anet ha sugerido que se puede utilizar el efecto de los disolventes aromáticos (ASIS en sus siglas inglesas) como medida de la aromaticidad. Estos efectos son grandes en las moléculas dipolares, ya que adoptan una orientación privilegiada con respecto al benceno (comparar con la regla de Williams para el benceno y con la de Connolly-Mc Crindle para la piridina, ambas aplicables a cetonas) [ver nuestro curso [RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN: APLICACIONES EN QUÍMICA ORGÁNICA](#)]



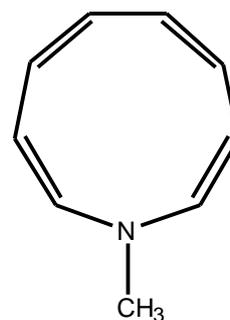
$S = \delta_X - \delta_{\text{ciclo}}$ . Cuanto más aromático sea el disolvente, mayor será  $S$ . Para  $X = \text{benceno}$ ,  $S = 1$  y para  $X = \text{olefina}$ ,  $S = 0$  ppm. He aquí algunos valores de  $S$ : ciclononatetraeno (olefina cíclica)  $S = -0,05$  ppm, furano  $S = 0,42$  ppm, pirrol  $S = 0,82$  ppm, tiofeno  $S = 0,62$  ppm. A continuación se detallan algunos ejemplos:



$S = -0,07$   
(no aromático)



$S = 1,35$   
(muy aromático)

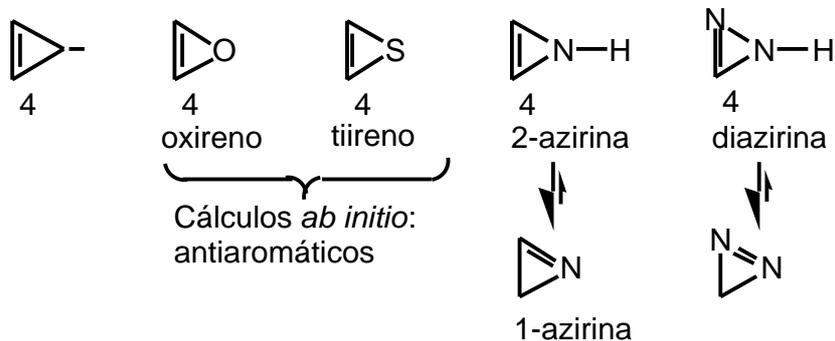


$S = 0,34$   
(poco aromático:  
no plano?)

## IX. HETEROANTIAROMATICIDAD Sistemas de 4 y de 8 electrones

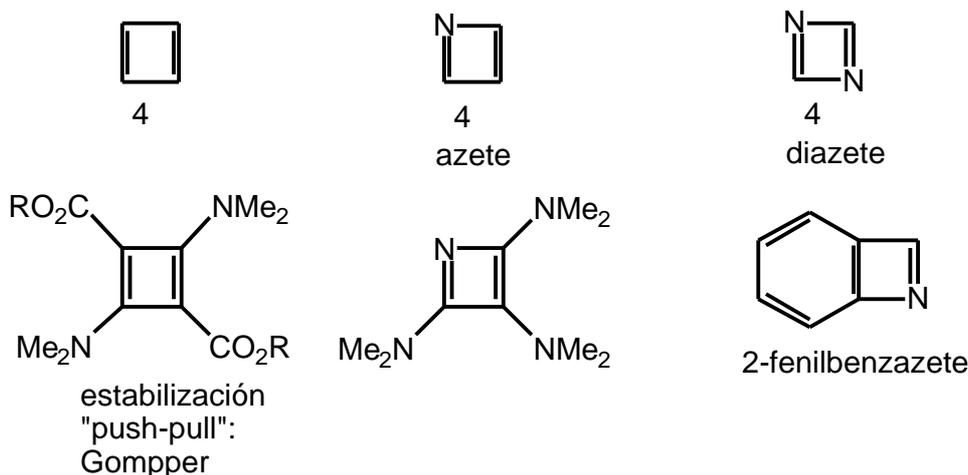
Aunque hay pocos trabajos sobre heteroantiaromaticidad, conceptualmente es interesante y merece ser considerada.

### 1. Ciclos de tres eslabones ( $4\pi$ , análogos del anión ciclopropenilo)



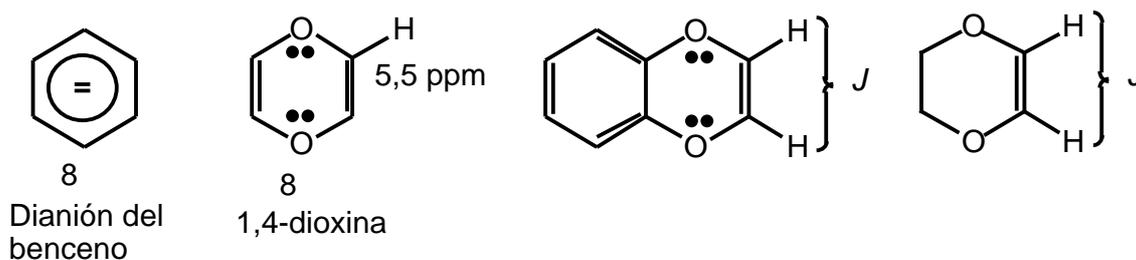
En el caso de los productos nitrogenados, el pronunciado desplazamiento del equilibrio hacia las formas tautómeras con un doble enlace C=N (no aromáticas) es un signo de la antiaromaticidad de los compuestos 4 .

### 2. Ciclos de cuatro eslabones ( $4\pi$ , análogos del ciclobutadieno)



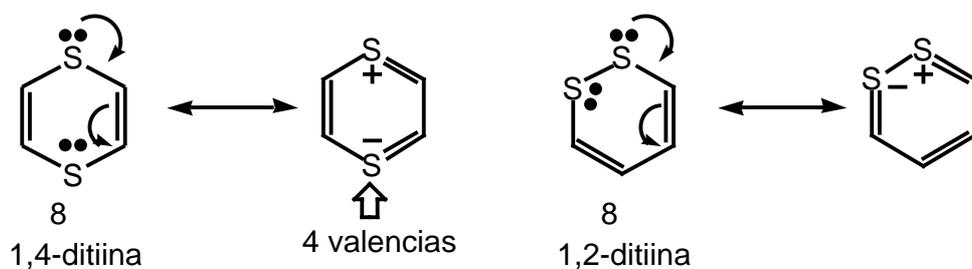
La introducción de átomos de nitrógeno estabiliza la estructura. Dewar ha calculado que la energía de resonancia del ciclobutadieno es  $-18 \text{ kcal mol}^{-1}$  (negativa, luego antiaromático) mientras que la del azete es sólo de  $-15 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Para estabilizar el ciclobutadieno se puede recurrir al efecto "captodativo" (push-pull), en el caso del azete el nitrógeno del anillo actúa de aceptor de electrones por lo que los tres sustituyentes son dadores en la estructura que ha podido ser aislada. Rees ha preparado el 2-fenilbenzazete que es estable a  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ . No puede haber más de dos átomos de nitrógeno (aceptores), y el producto con 4 nitrógenos es desconocido y mucho menos estable que dos moléculas de dinitrógeno (N N).

### 3. Ciclos de seis eslabones ( $8\pi$ , análogos del dianión del benceno)

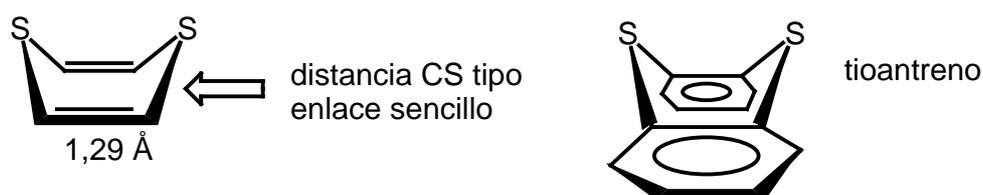


Los compuestos con dos átomos de oxígeno se comportan como olefinas, tanto sus  $\delta$  como sus  $J$  (la misma en el producto conjugado que en el saturado).

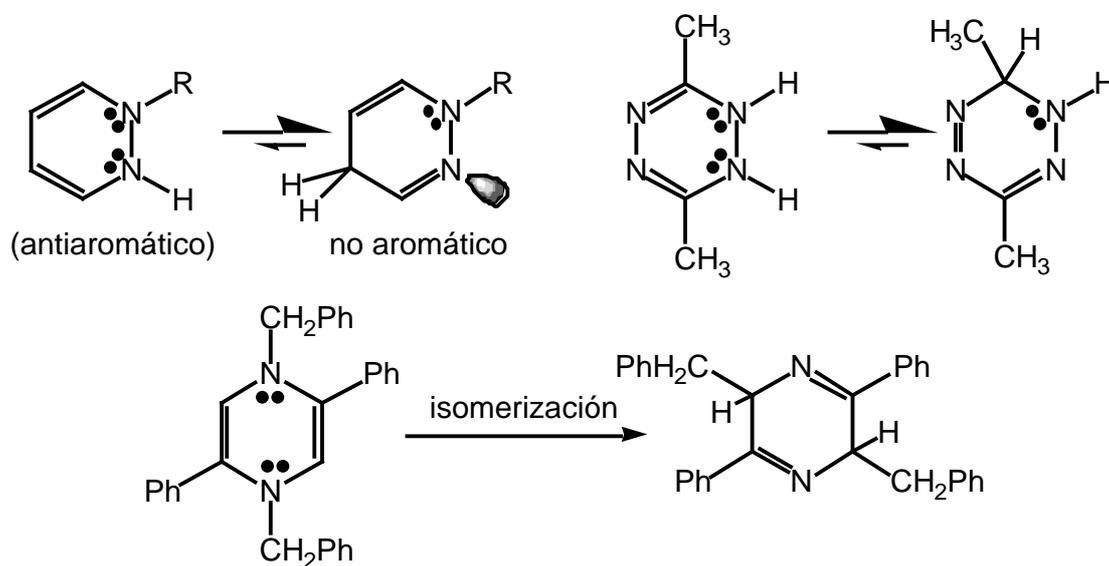
Más favorable es el caso de los compuestos con dos átomos de azufre ya que, gracias a la expansión de valencia de este elemento (de dos a cuatro valencias) es posible escribir formas de resonancia totalmente conjugadas:



Sin embargo, tanto la RMN (  $\sim 6$  ppm,  $J$  tipo viniltioeter) como los rayos X (configuración "bote") demuestran que estos productos son olefinas.

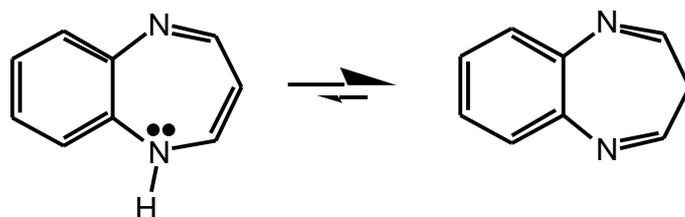


En el caso de los derivados nitrogenados, la tautomería (e incluso la isomería) indican que estos sistemas de 8 electrones , si no son claramente antiarómicos, al menos están desfavorecidos energéticamente.



#### 4. Ciclos de siete eslabones ( $8\pi$ , análogos del anión del cicloheptatrieno)

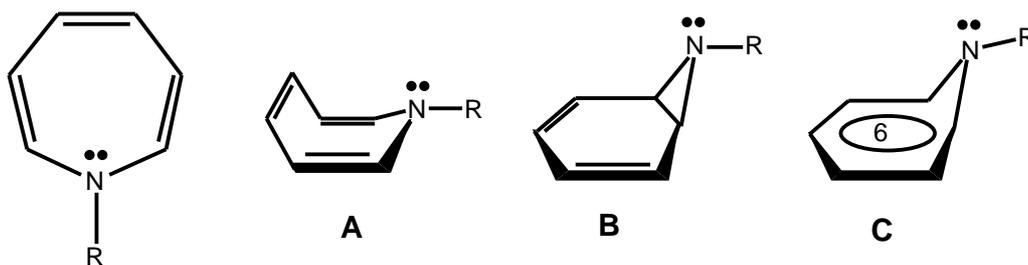
Se trata de un ejemplo que ya hemos discutido a propósito de la protonación:



En resumen, aún sin poder establecer la noción de "heteroantiaromaticidad", lo que está claro es que los heterociclos de 4 y 8 electrones (incluidos los pares libres) son poco estables y tienden a transformarse en estructuras no aromáticas.

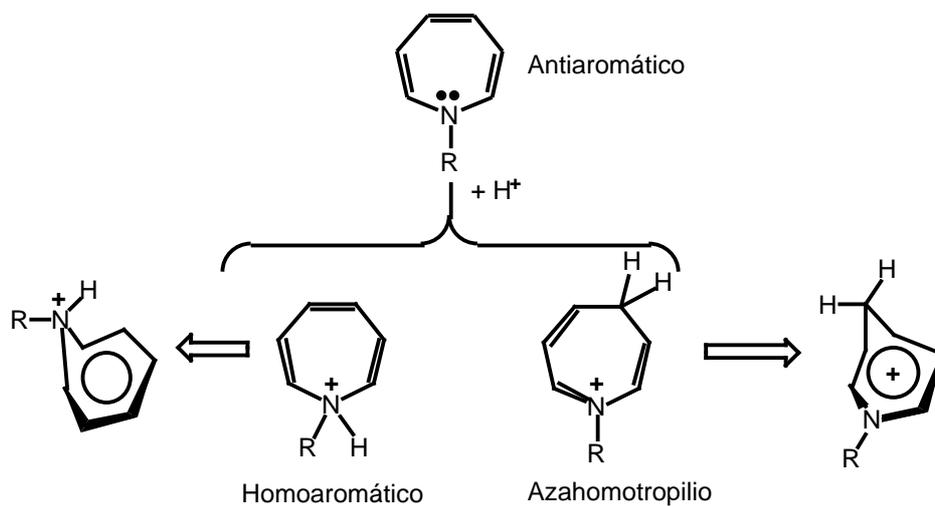
## X. HETEROCICLOS HOMOAROMATICOS

La única reflexión sobre la posible existencia de homoaromaticidad en serie heterocíclica es una frase de Paquette en el libro de Snyder (Nonbenzenoid Aromatics, Vol. I, p. 249) relativa a las azepinas. Las 1*H*-azepinas si fuesen planas, como tienen 8 electrones serían antiaromáticas.

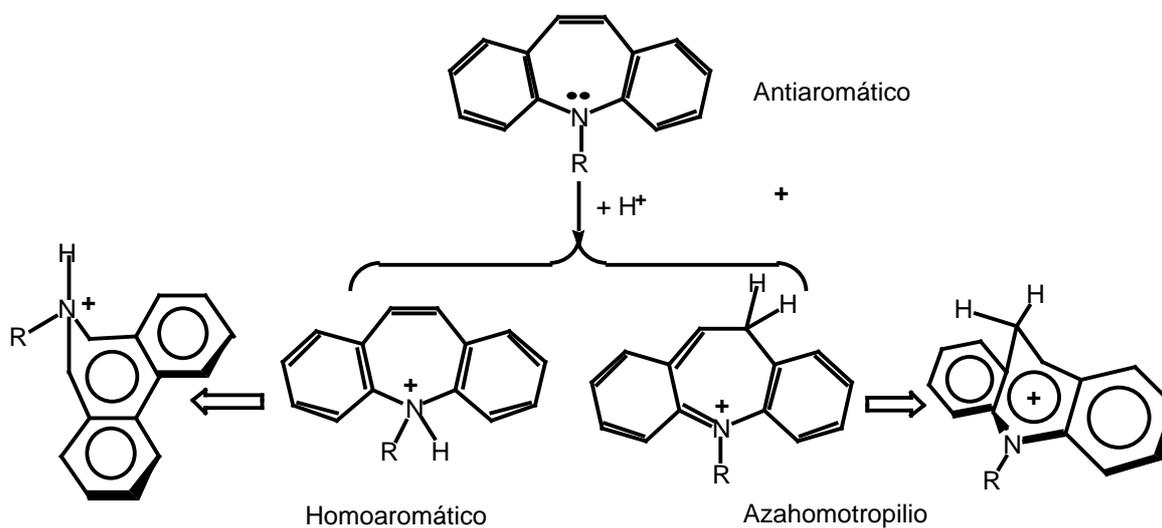


Para estos compuestos son posibles tres estructuras: según Paquette las 1*H*-azepinas tienen poca propensión a existir en la forma tautómera azanorcaradieno **B** o **azahomoaromática C**, siendo verdaderos polienos **A**.

El catión resultante de su protonación podría ser homoaromático si la protonación tuviese lugar en un átomo de carbono:

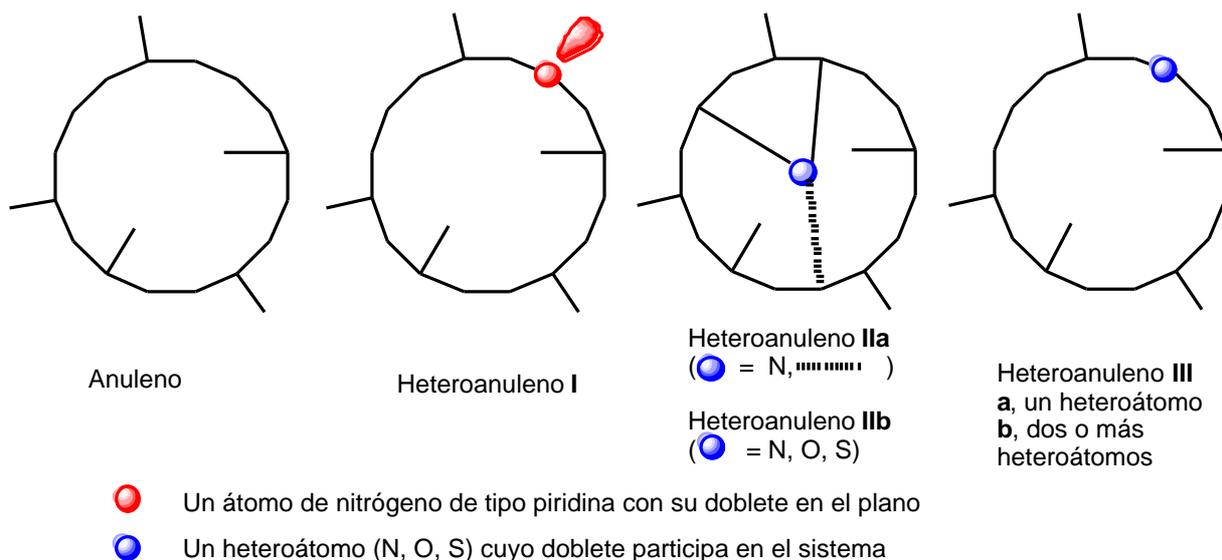


Este estudio podría ser llevado a cabo con el dibenzo derivado, que es comercial:



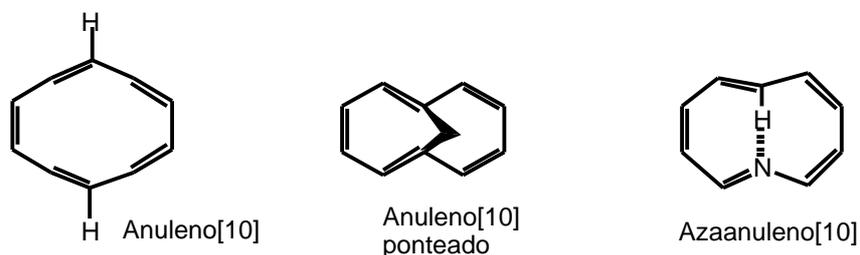
## XI. HETEROANULENOS Y PORFIRINAS

### 1. Clasificación de los heteroanulenos

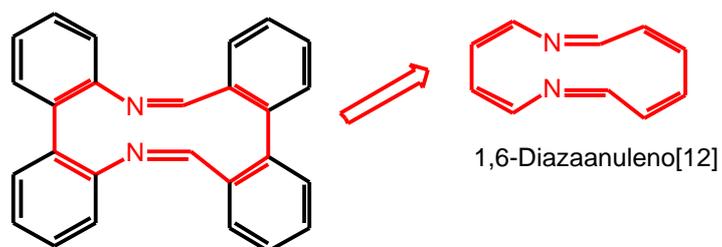


## 2. Azaanulenos de tipo I

Tienen el mismo número de electrones que el carbociclo correspondiente, las diferencias esperadas serán consecuencia de los efectos estéricos (reemplazar un CH por un N) y de posibles puentes de hidrógeno.

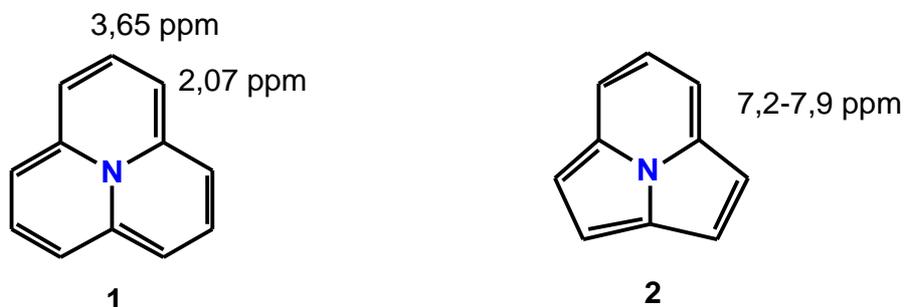


No hay apenas información sobre estos sistemas. Se conoce un derivado del 1,6-diazaanuleno[12] con cuatro anillos bencénicos condensados, como era de esperar su espectro RMN corresponde a una estructura antiaromática.



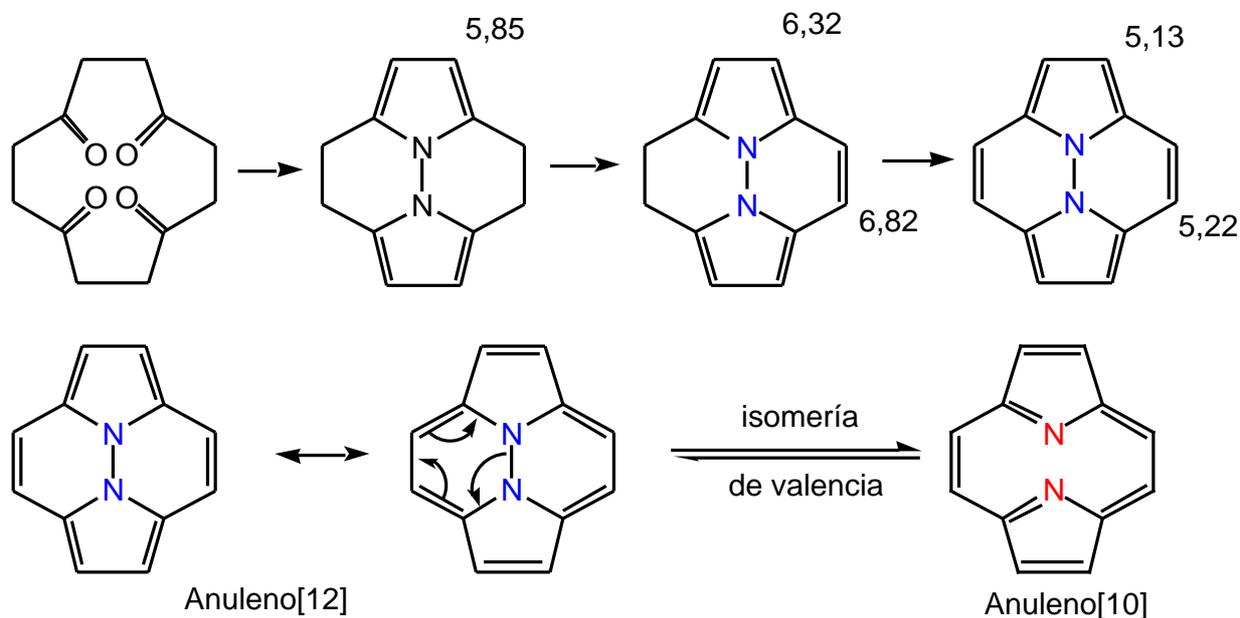
### 3. Azaanulenos de tipo II

Algunos ejemplos significativos del tipo **IIa** (el átomo central, tricoordinado, es necesariamente un átomo de nitrógeno) son:



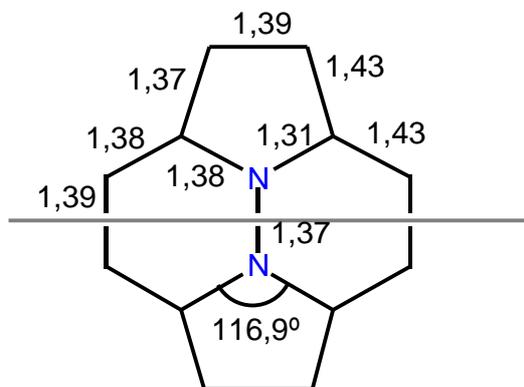
El compuesto **1** se comporta en RMN como un compuesto antiaromático, es decir como un anuleno[12]: el átomo de nitrógeno central sirve como nexo de unión pero su par libre no participa en el sistema (es tricoordinado pero plano). Igual le ocurre a **2** pero en este caso se comporta como un anuleno[10] aromático.

Paudler ha descrito un caso muy interesante de azaanulenos [10] y [12]:

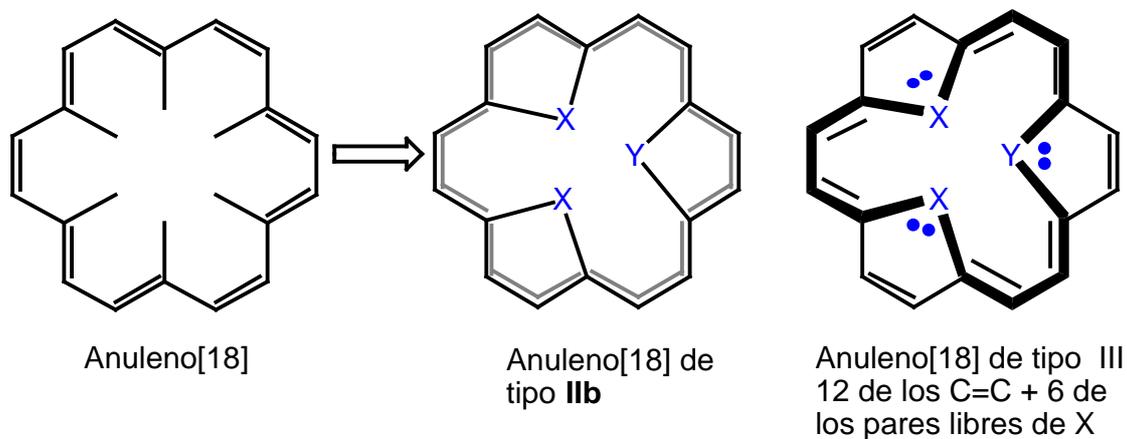


La primera insaturación desplaza la señal del pirrol de 5,85 ppm a 6,32 ppm y aparece otra señal a 6,82 ppm: el compuesto es **diatrópico**, pero la segunda insaturación produce un efecto de signo contrario (compuesto **paratrópico**). Es un anuleno[12] débilmente antiaromático. Se podría

pensar que, a través una isomería de valencia, se transformaría en un diaza-anuleno[10] aromático (de tipo **I**), aunque esto haría enfrentarse dos pares libres de tipo piridina muy cercanos. Su estructura de rayos X corresponde al anuleno[12]: la distancia NN es típica de un enlace sencillo, los 12 átomos de carbono están en un plano (desviación  $0,02 \text{ \AA}$ ) y no hay alternancia C–C/C=C (todos de  $1,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ):



Del tipo **IIb**, Elix (1965-1968) ha descrito una serie de anulenos[18] ponteados:

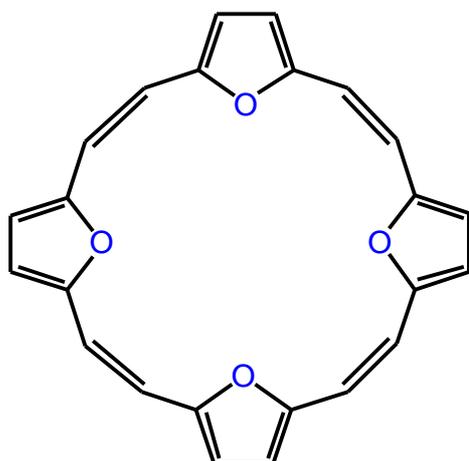


Hay dos maneras de imaginar estos anulenos[18]: o bien sólo la periferia carbocíclica (los átomos X e Y no participarían, tipo **IIb**) o como un bucle interior con tres dobles enlaces inutilizados (tipo **III**) problema que desarrollaremos en el caso de las porfirinas.

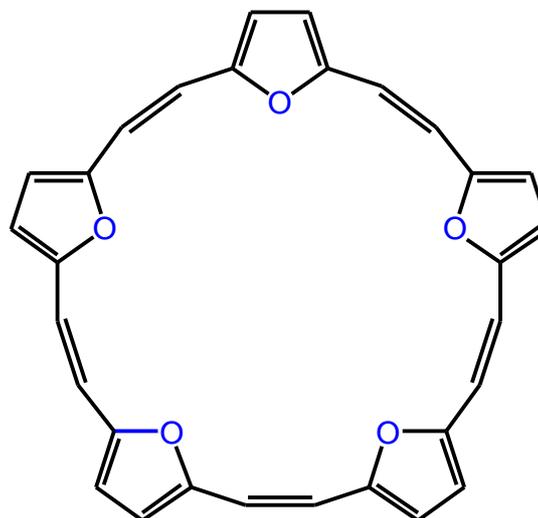
X = Y = O	trióxido	$^1\text{H RMN}$ : 8,68-8,66 ppm	aromático
X = Y = S	trisulfuro	$^1\text{H RMN}$ : 6,73-6,67 ppm	polieno
X = O, Y = S			aromático
X = S, Y = O			polieno

La justificación de los resultados mencionados reside en los efectos estéricos debidos al mayor tamaño del S y a las longitudes C-S mayores.

En el caso  $X = Y = O$ , se conocen anillos más grandes:



Tetraepoxianuleno[24]

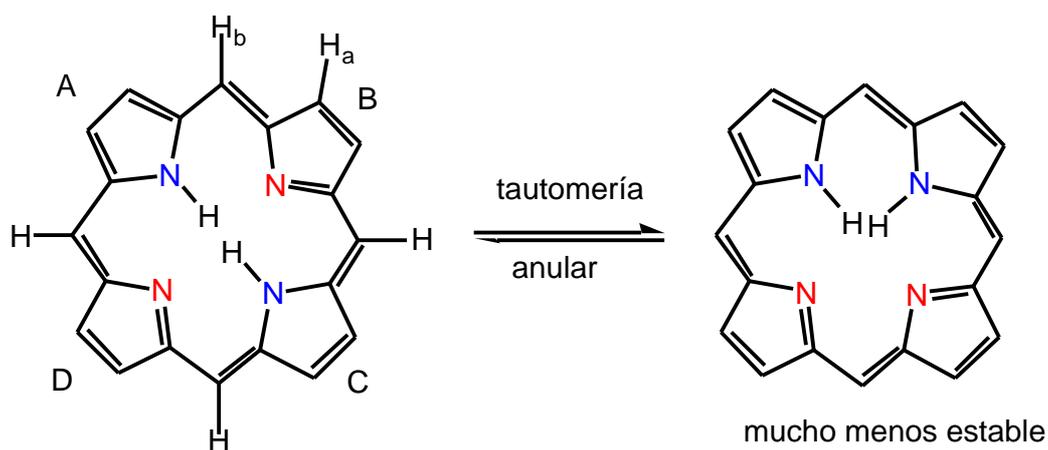


Pentaepoxianuleno[30]

El anuleno [24] muestra en RMN de protón la existencia de dos isómeros, uno de los cuales presenta señales a 8,6-8,7 ppm típicas de los protones internos de un anuleno antiaromático (la conformación muy diferente de la representada). El [30] también presenta isomería, pero las señales a 6.0-6,7 ppm (que no cambian al enfriar a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) son típicas de vinilfuranos: el anillo es demasiado grande y se comporta como un polieno.

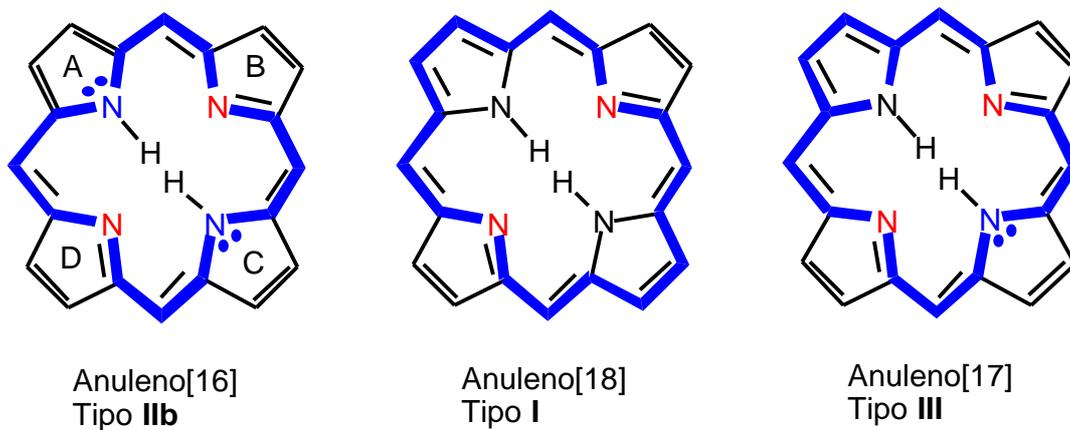
#### 4. Porfirinas

Entre los heteroanulenos de tipo **IIb** se encuentran las porfirinas y las ftalocianinas (que no discutiremos aquí). Este anillo, de gran importancia biológica, también deriva del anuleno[18] pero de una manera diferente.

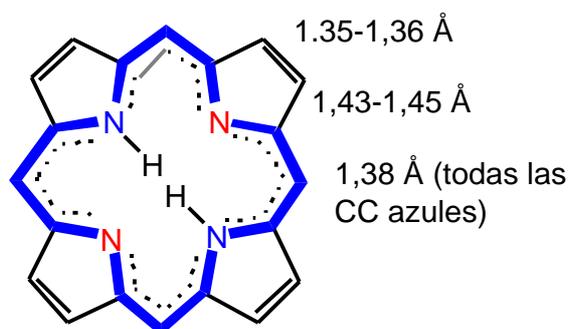


En  $^1\text{H}$  RMN (valores promedio)  $H_a = 9,92$ ,  $H_b = 11,22$  y  $H_{\text{int}} = -4,40$  ppm (NH). El extraordinario apantallamiento del N–H es una de las más brillantes demostraciones de la corriente de anillo en un compuesto aromático.

En cuanto a saber que partes de la molécula intervienen en la deslocalización responsable de sus propiedades magnéticas, se han propuesto al menos tres estructuras:

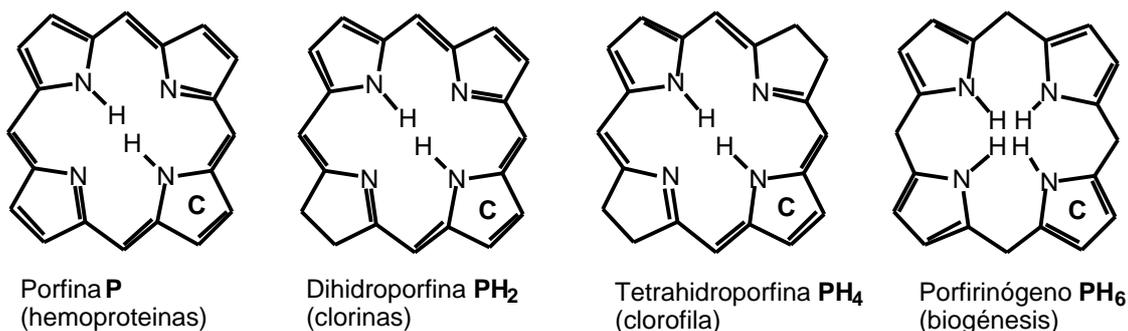


La mayoría de los autores prefieren la estructura de la izquierda, anuleno[16], que se suele representar deslocalizada:

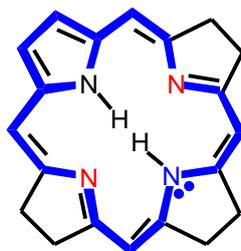


Esta estructura corresponde a un anillo central aromático (anuleno[16] con 18 electrones como el dianión del anuleno[16]) rodeado de cuatro puentes etilénicos. Los rayos X están en favor de tal representación. Sin los puentes, el anillo central (desconocido) sería un diradical (no se pueden escribir para él formas de resonancia de Kekulé).

Pero la crítica a dicha fórmula proviene de los resultados concernientes a las porfirinas parcialmente hidrogenadas:

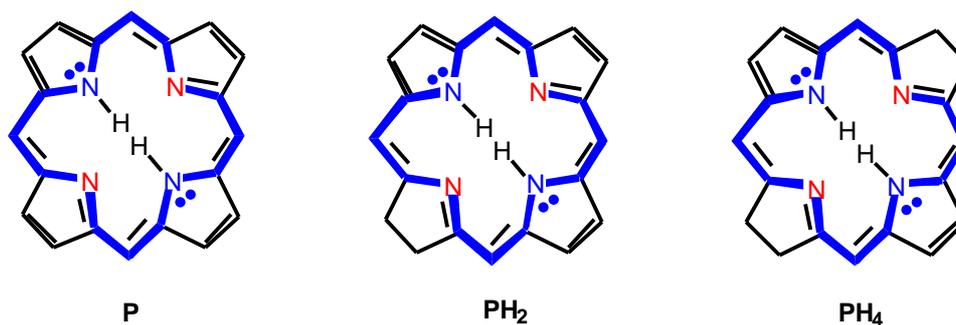


Si consideramos la secuencia **P** **PH<sub>2</sub>** **PH<sub>4</sub>** **PH<sub>6</sub>** **PH<sub>8</sub>**, notamos que **PH<sub>8</sub>** es desconocido, lo cual no es coherente con el modelo del ciclo [16] ya que ningún doble enlace de la periferia es necesario para que haya aromaticidad; en cuanto al porfirínogeno **PH<sub>6</sub>**, el pirrol **C** presenta una forma tautómera diferente, lo cual no es coherente con los modelos de tipo **I** y **III**.



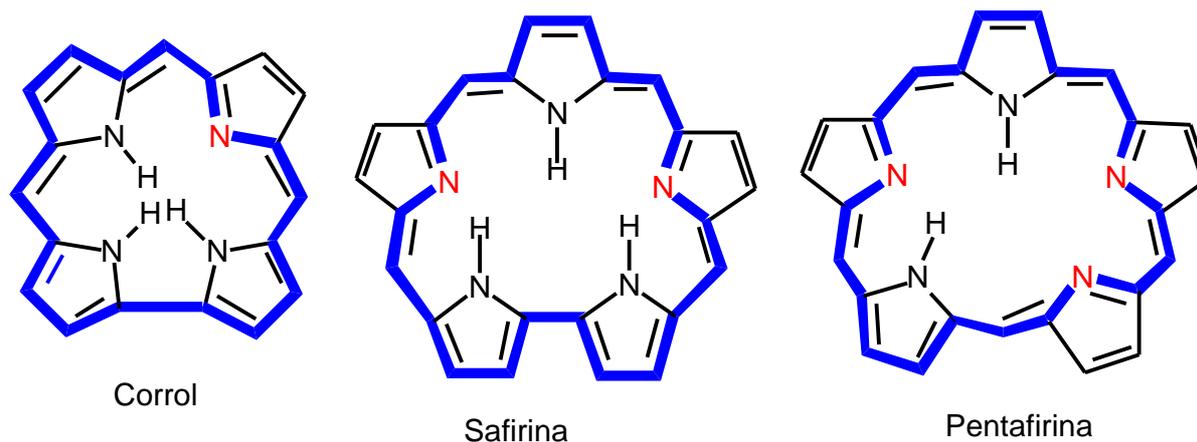
Sólo la estructura que sitúa la aromaticidad de las porfirinas en un anillo de 1,9 o 1,10-

diazaanuleno[18] explica los resultados obtenidos:



Basándose en que el benceno y la piridina tienen valores de ERE parecidos, George deduce que **P**, **PH<sub>2</sub>** y **PH<sub>4</sub>** tienen la misma energía de resonancia que el anuleno[18].

Compuestos muy relacionados con las porfirinas que también son aromáticos son los representados en la figura siguiente:

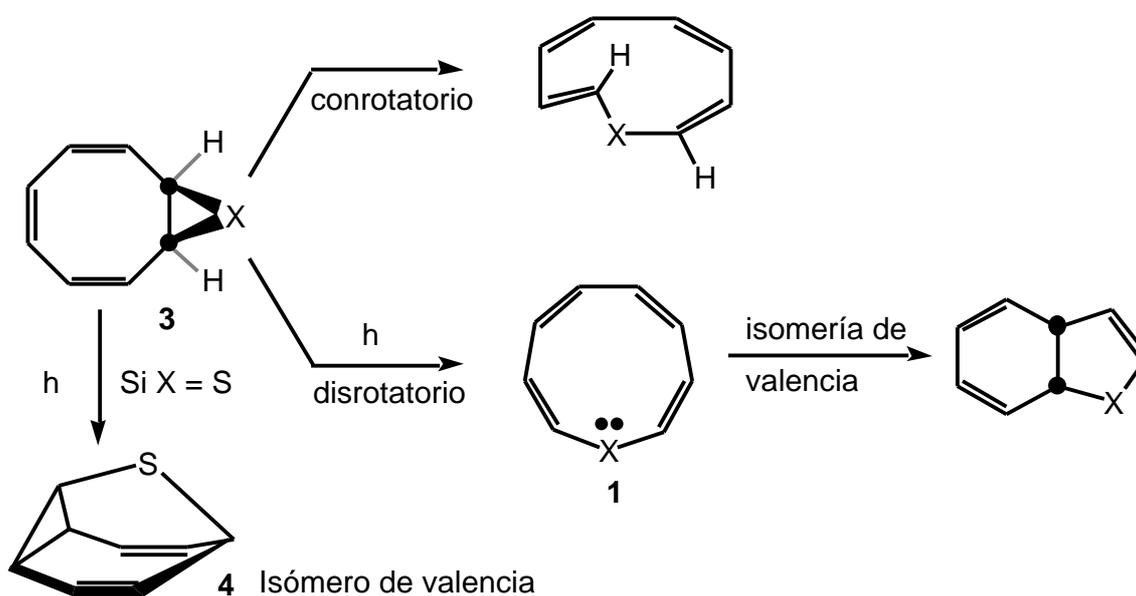


### 5. Azaanulenos de tipo IIIa

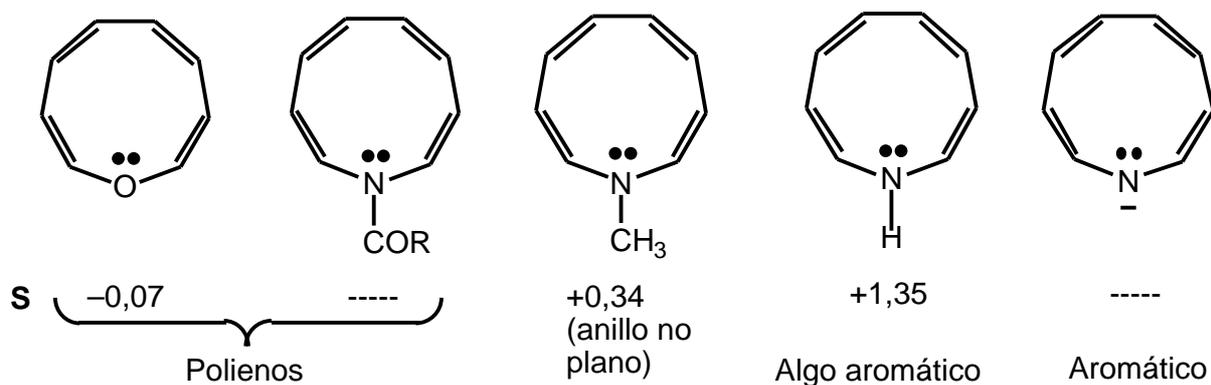
A este tipo (un sólo doblete del sistema es de origen p – par libre –) pertenecen las heteroninas (anillos de 9 eslabones, heteroanulenos[10]) y los heteroanulenos[13] (anillos de 13 eslabones) de Anastassiou:



Los compuestos de tipo **1** han sido preparados por vía fotoquímica a partir de **3**. Según la naturaleza de X algunos son estables y otros experimentan una isomerización de valencia hacia una estructura no aromática. En el caso de X = S, la estructura **1** no pudo ser preparada ya que se obtiene su isómero de valencia **4**.



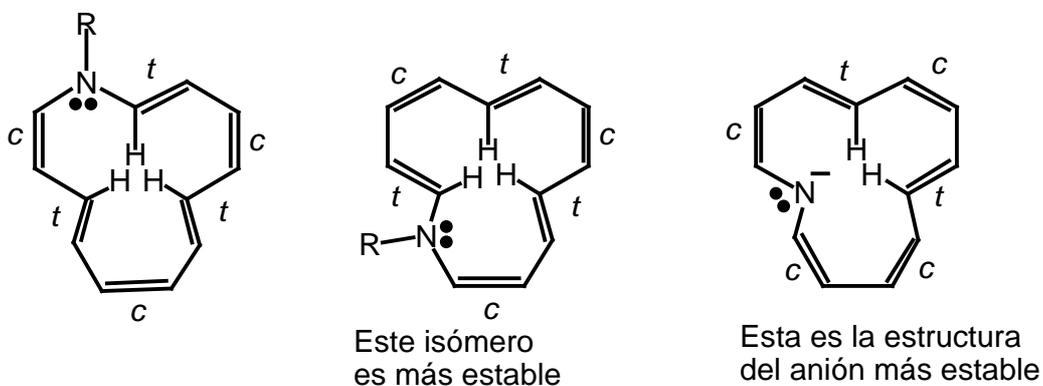
Mediante estudios de estabilidad térmica, por espectroscopías UV y RMN (método del *solvent shift*), Anastassiou ha clasificado las heteroninas en varios grupos. Por ejemplo, utilizando la RMN (recordemos que el "solvent shift" **S** del benceno es 1, el del pirrol 0,82 y el del naftaleno 1,34):



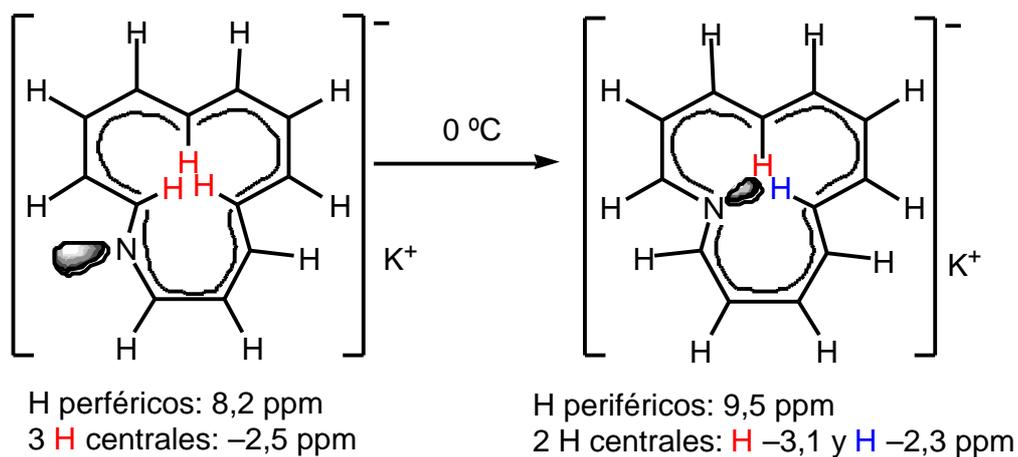
Se ha determinado la estructura de rayos X de la amida (COR = CONMe<sub>2</sub>) y se observa la doble alternancia de distancias C-C/C=C típica de un polieno y la conformación no plana de tipo "bote" en el cristal, típica de un polieno.

### Heteroanulenos[13]

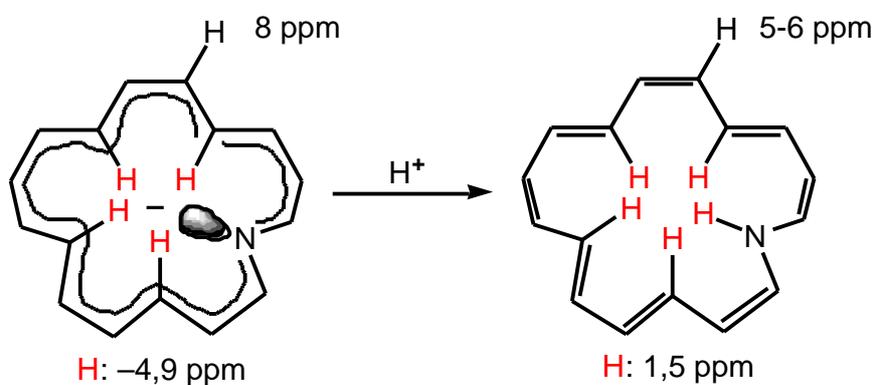
En un trabajo, debido a Oth, Schröder y Anastassiou, análogo al precedente, se estudian los efectos de los sustituyentes del nitrógeno sobre la aromaticidad, observándose que los aniones N<sup>-</sup> son claramente diatrópicos. Los compuestos N-sustituídos y N-H presentan dos isómeros, ambos *ctctct*, que no se interconvierten, mientras que el anión (*ctctcc*) si lo hace.



Los espectros de los aniones fueron determinados a -70 °C:

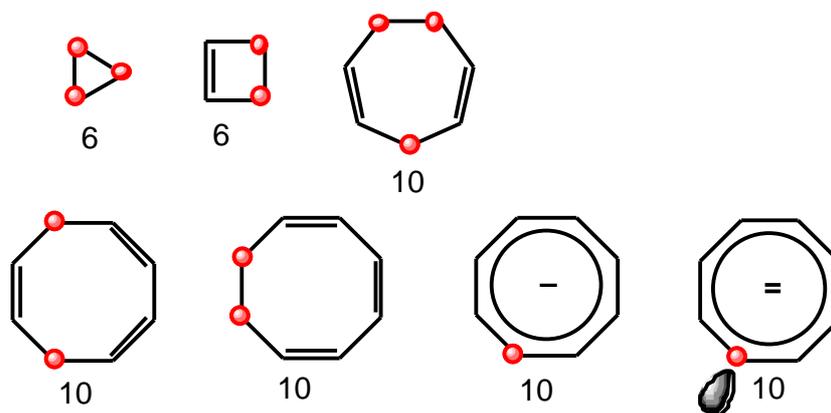


Schröder ha descrito igualmente el anión del azaanuleno[17] que es muy aromático (color azul verdoso) mientras que la molécula neutra (color rojo) sólo lo es ligeramente:



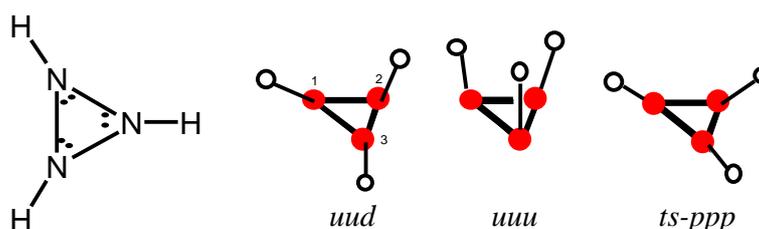
## 6. Azaanulenos de tipo IIIb

Si, de acuerdo con la idea de Robinson, un doble enlace C=C puede ser reemplazado por el par libre de un heteroátomo (O, S, NR, N<sup>-</sup>), la pregunta que surge naturalmente es si es posible reemplazar varios enlaces C=C y conservar la aromaticidad. Por ejemplo, siendo el círculo rojo un heteroátomo:



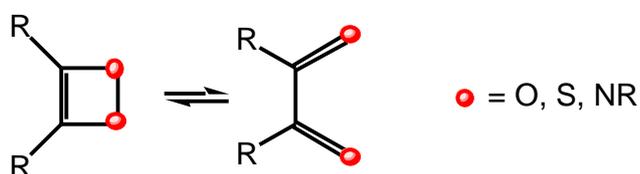
### Anillos de tres eslabones

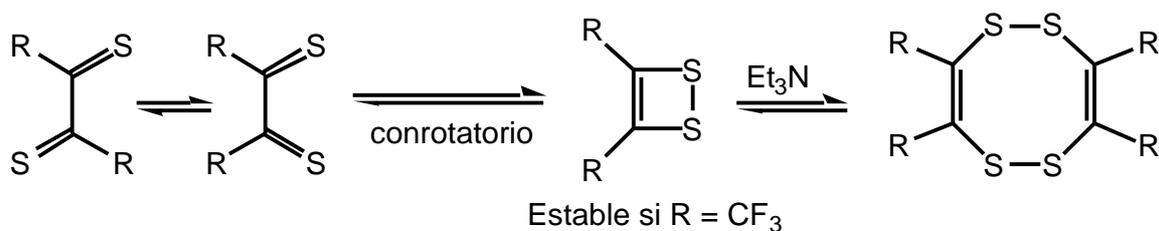
Las triaziridinas son moléculas desconocidas probablemente muy inestables. Según cálculos teóricos, no son planas y adoptan una conformación preferente *uud* (*up-up-down*). La conformación plana (la que podría ser aromática) es un estado de transición (*ts-ppp*).



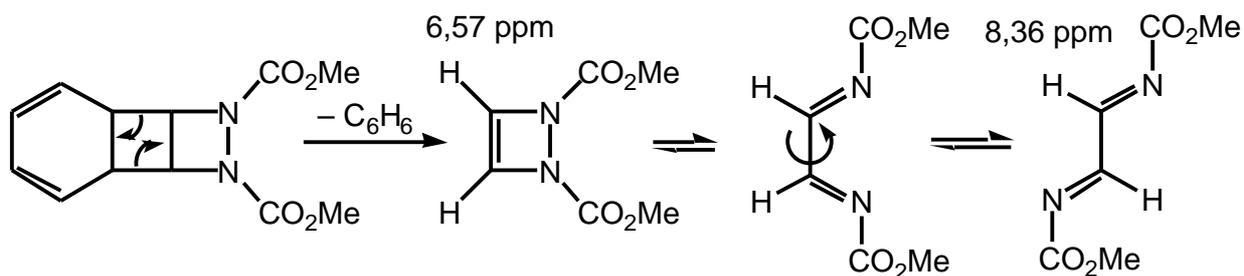
### Anillos de cuatro eslabones

El dianión del ciclobuteno no ha sido nunca aislado, aunque Pettit lo ha propuesto como intermedio. Cuando hay dos heteroátomos adyacentes existe siempre la posibilidad de equilibrio con la forma abierta (apertura conrotatoria por vía térmica):





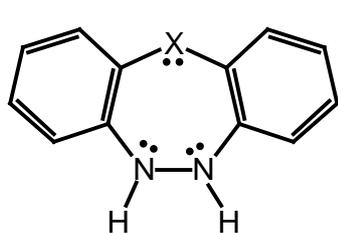
Cuando ambos heteroátomos son oxígeno (dioxete) sólo se conoce la forma abierta ( - dicetona), mientras que cuando son azufre (ditiete), se han aislado ambas formas. El caso estable R = CF<sub>3</sub> corresponde a una situación push-pull, el CF<sub>3</sub> (pull) y el S (push).



En el caso del nitrógeno ( <sup>3</sup>-1,2-diazetina) Nunn y Warrener han preparado el derivado 1,2-bis-CO<sub>2</sub>Me. El producto sufre a temperatura ambiente una apertura a la correspondiente -diimina (t<sub>1/2</sub> a 20 °C = 6,9 h, t<sub>1/2</sub> a 34 °C = 1,8 h). Nada parece indicar que este compuesto sea aromático, como tampoco lo es el no sustituido: según cálculos teóricos los dos nitrógenos presentan hibridación sp<sup>3</sup> con un H hacia arriba y el otro hacia abajo en la conformación de mínima energía (como una hidrazina).

#### Anillos de siete eslabones

Existe una serie de productos descritos por Allinger con la siguiente estructura que poseen 10 electrones π y que, por lo tanto, podrían ser aromáticos:



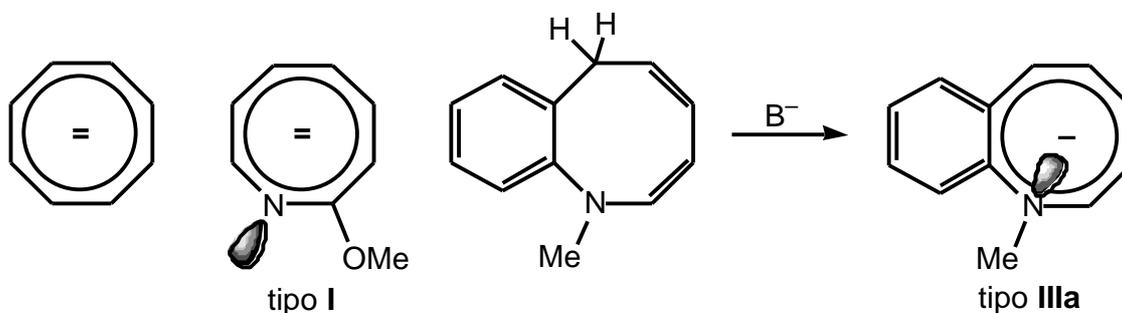
X = CH<sub>2</sub>, NH, NMe, O = No aromáticos

X = S, ligeramente aromático

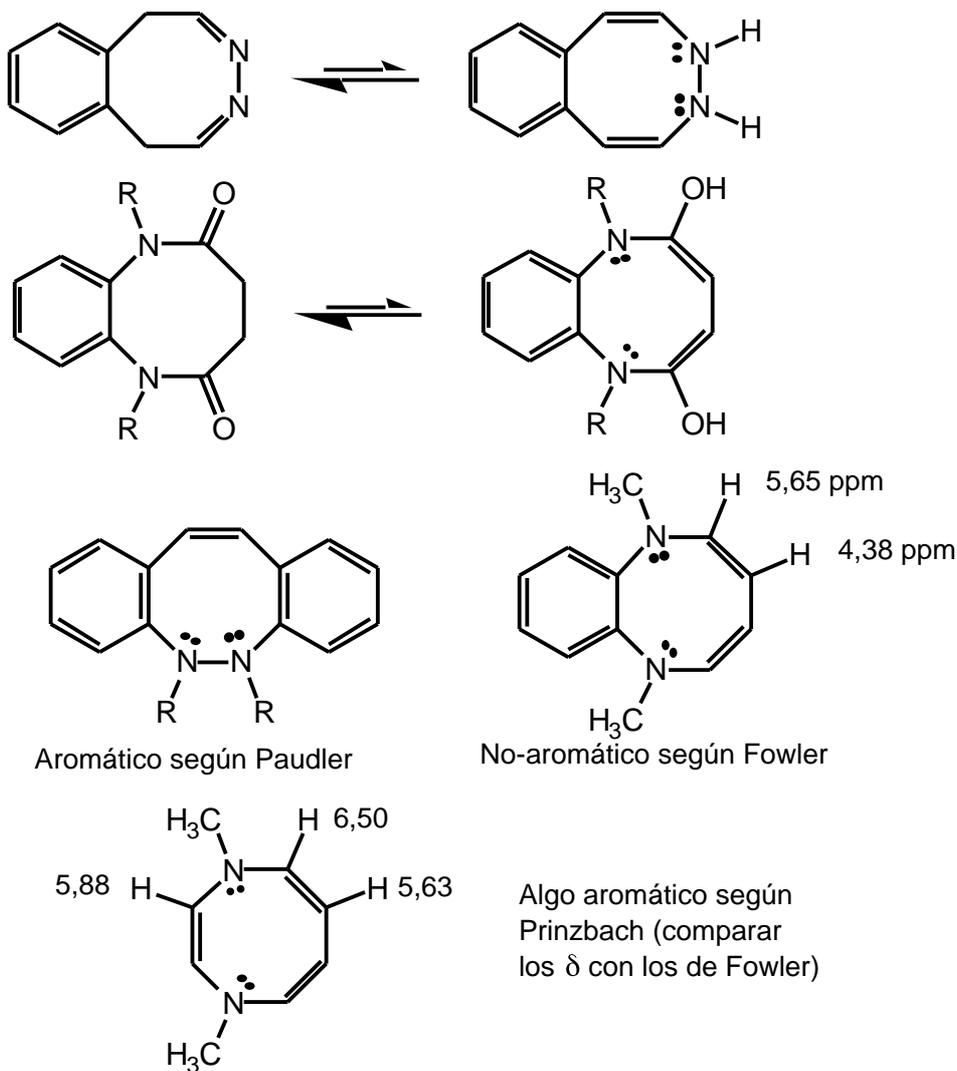
El producto  $X = CH_2$ , que es una difenilhidrazina puenteada, tiene un  $pK_a = 3.10$ . Los derivados con  $X = NH$ ,  $NMe$  y  $O$ , también se comportan como difenilhidrazinas. Pero el derivado con azufre tiene un  $pK_a = 2.81$ , lo cual sería indicativo de algo de carácter aromático (la protonación sobre uno de los nitrógenos destruye el sistema conjugado). Además los  $NH$  de este último compuesto están ligeramente desapantallados con respecto a los de los restantes compuestos. El azufre puede favorecer la aromaticidad bien a causa de los orbitales  $d$ , bien disminuyendo la tensión angular.

### Anillos de ocho eslabones

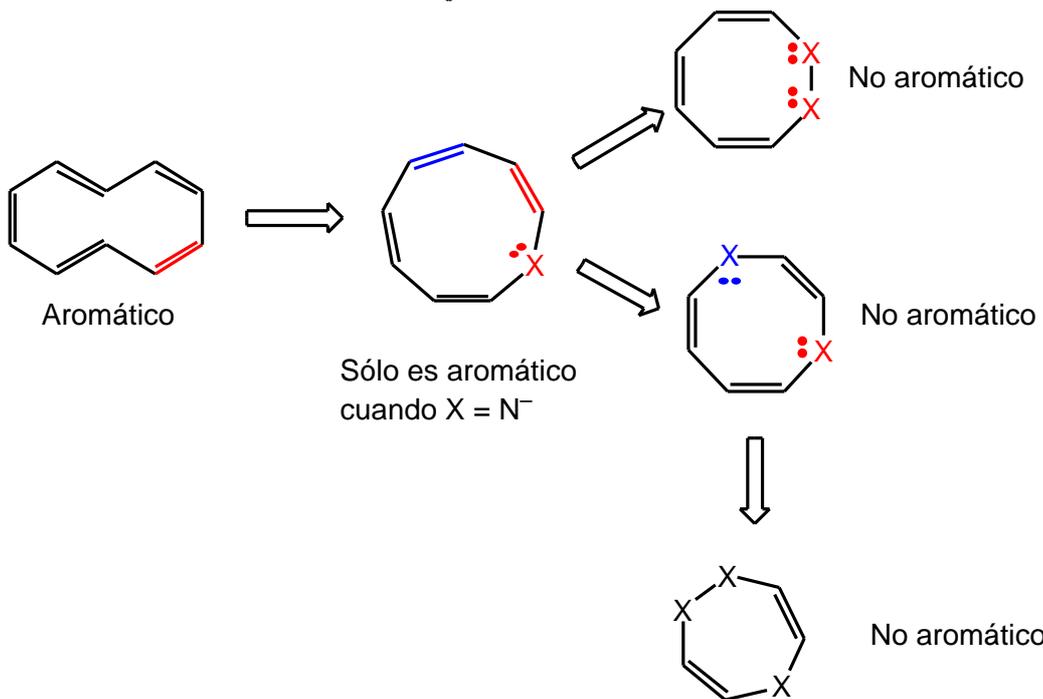
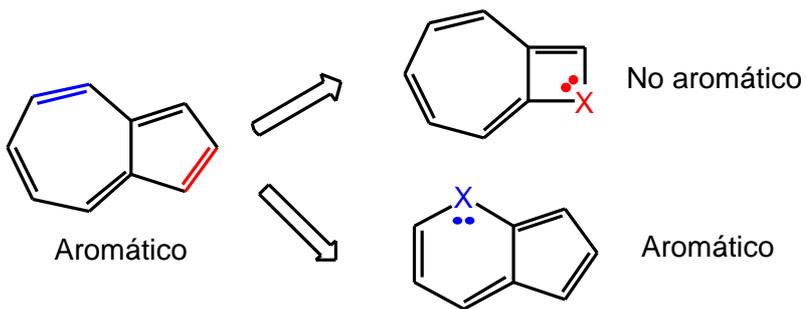
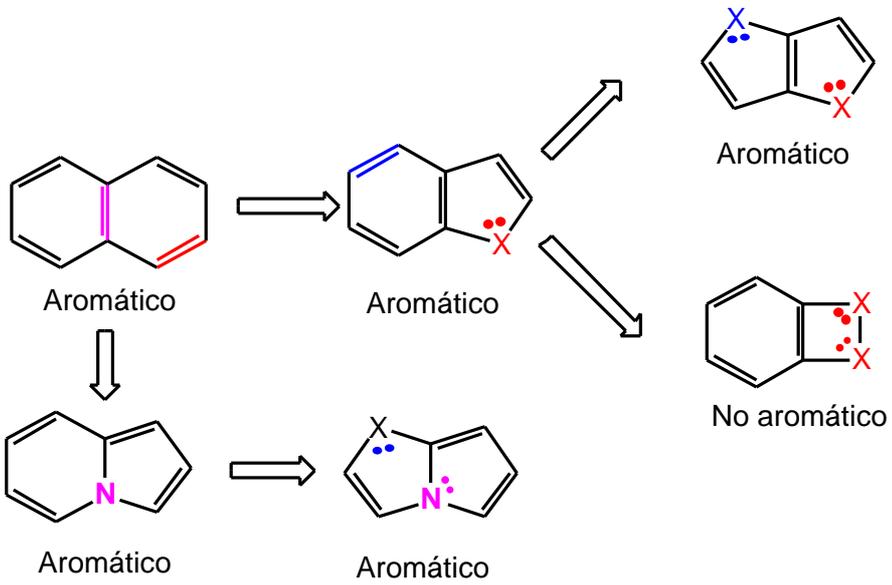
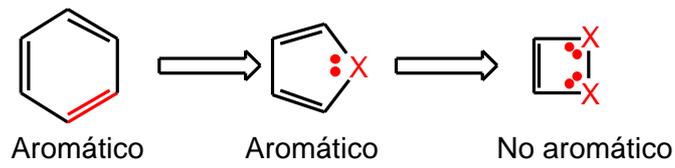
Existe una serie de trabajos dispersos sobre la posibilidad de observar aromaticidad en anillos nitrogenados de ocho eslabones. Por ejemplo, Paquette ha demostrado que el dianión heterocíclico es más estable que el del ciclooctatetraeno, aunque se trata de un caso de tipo **I** (el par libre no participa en el sistema  $\pi$ ). De tipo **IIIa** existe otro ejemplo, de Paquette, en el que la acidez cinética de las benzazocinas, comparada con productos modelo, demuestra un ligero carácter aromático del correspondiente anión.



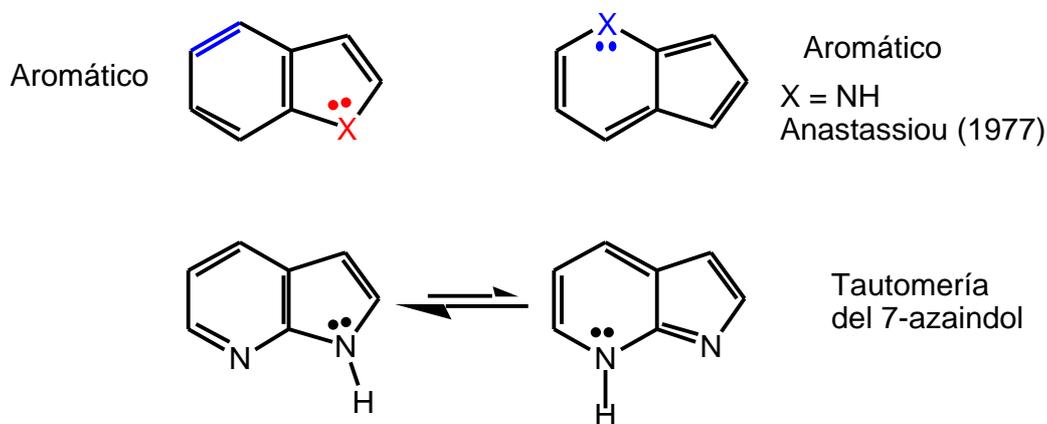
Del tipo **IIIb** (dos o más heteroátomos, en este caso nitrógenos) hay varios ejemplos de heterociclos que cumplen la condición necesaria para ser aromáticos, pero su aromaticidad es débil o inexistente. En ciertos casos, esa conclusión está basada en equilibrios tautómeros, por ejemplo:



**En resumen, en sistemas monocíclicos de talla media (hasta ocho o diez eslabones) el remplazar más de un enlace C=C por un heteroátomo destruye total o parcialmente la aromaticidad, esta disminución de la aromaticidad aumenta con el número de heteroátomos:**

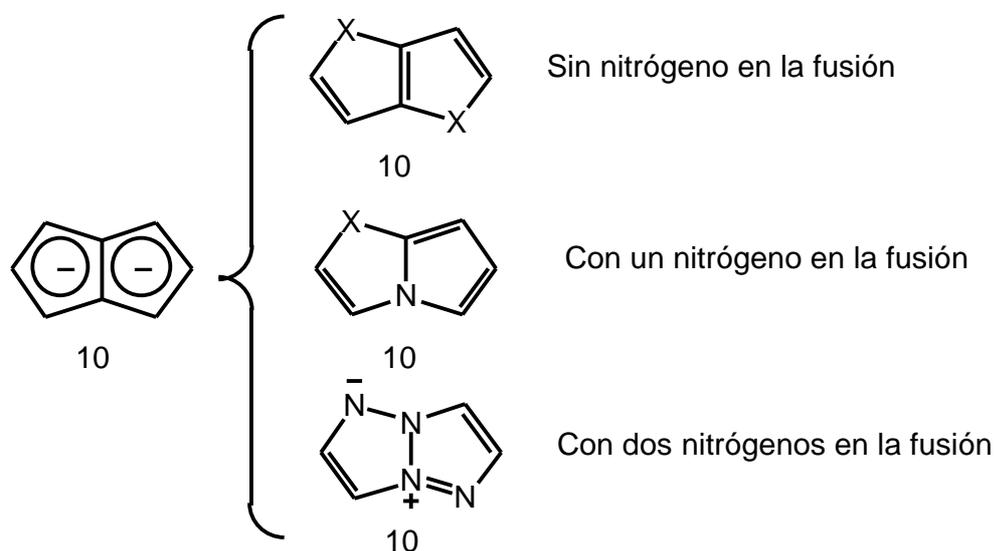


No todos los ejemplos son igualmente aromáticos. En algunos casos se pueden hacer comparaciones que demuestran que el indol (izquierda) es más aromático que la 1*H*-pirindina (azaleno) (derecha, X = NH), probablemente debido a que en el primero hay un anillo bencénico:

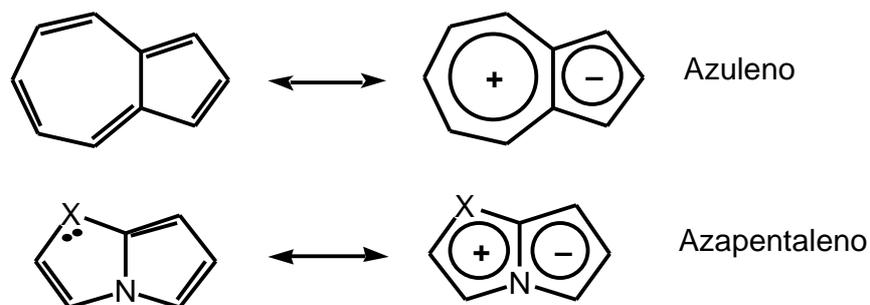


## 7. Sistemas bicíclicos

El caso más interesante es el de los azapentalenos. Esta importante familia de compuestos aromáticos son isoelectrónicos con el dianión del pentaleno:



El grupo más importante es el de los compuestos con un N en la fusión que, como le pasa al azuleno, están fuertemente polarizados:



### SABER MÁS

Para saber más sobre este tema se pueden consultar trabajos de los siguientes autores, por ejemplo:

#### Elguero & Claramunt

J. Elguero, R. M. Claramunt, A. J. H. Summers, **The Chemistry of Aromatic Azapentalenes**, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **1978**, 22, 184.

R. M. Claramunt, J. Elguero, A. R. Katritzky, **Tautomerism Involving Other Than Five- and Six-Membered Rings**. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **2000**, 77, 1.

#### Balaban

A. T. Balaban, M. Banciu, V. Ciorba, **Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives and their Valence Isomers**, CRC Press, Boca Roton, **1987**, Tres volúmenes.

#### Minkin

V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Ya. Simkin, **Aromaticity and Antiaromaticity**, John Wiley and Sons, New York, **1994**.

#### Katritzky & Krygowski

T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Häfelinger. A. R. Katritzky, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 1783.

A. R. Katritzky, K. Jug, D. C. Oniciu, *Chemical Review* **2001**, 101, 1421.

#### Schleyer

P. von R. Schleyer, *Chemical Review* **2001**, 101, 1115-1566.