

ÍNDICE

Presentación	15
--------------------	----

UNIDAD DIDÁCTICA I

Tema 1. HETEROCICLOS AROMÁTICOS	19
Objetivos	20
1.1. Introducción	21
1.2. Orientaciones generales sobre la nomenclatura de los compuestos heterocíclicos	22
1.3. Clasificación de los heterociclos	26
1.4. Heterociclos aromáticos	26
1.5. Criterios de aromaticidad	40
1.6. Tautomería en compuestos heteroaromáticos	58
Lista de heterociclos nombrados	66
Ejercicios de autocomprobación	68
Solución a los ejercicios de autocomprobación	70

Tema 2. HETEROCICLOS NO AROMÁTICOS	73
Objetivos	74
2.1. Introducción	75
2.2. Tensión de ángulo de enlace en carbociclos	76
2.3. Tensión de ángulo de enlace en heterociclos	79
2.4. Torsión de enlace	85
2.5. Conformaciones preferentes en heterociclos flexibles	90
2.6. Interacciones de tipo atractivo a través del espacio	102
Lista de heterociclos nombrados	104
Ejercicios de autocomprobación	105
Solución a los ejercicios de autocomprobación	107

Tema 3. HETEROCICLOS DE TRES Y CUATRO ESLABONES	111
Objetivos	112
3.1. Introducción	113
3.2. Aziridinas	113
3.3. 2 <i>H</i> -azirinas	121
3.4. Oxiranos	126
3.5. Tiiranos	131
3.6. Diaziridinas y 3 <i>H</i> -diazirinas	134
3.7. Oxaziridinas	136
3.8. Aplicaciones de los compuestos con anillos de tres eslabones y dos heteroátomos	137
3.9. Azetidinas	138
3.10. Oxetanos	139
3.11. Tietanos	140
Lista de heterociclos nombrados	142
Ejercicios de autocomprobación	143
Solución a los ejercicios de autocomprobación	145
 Tema 4. HETEROCICLOS DE CINCO ESLABONES (I)	 149
Objetivos	150
4.1. Introducción	151
4.2. Pirrol, furano y tiofeno: características generales	151
4.3. Pirroles	154
4.4. Furanos	168
4.5. Tiofenos	176
4.6. Indoles	184
4.7. Benzo[b]furanos y benzo[b]tiofenos	198
4.8. Heterociclos benzo[c] condensados	200
Lista de heterociclos nombrados	202
Ejercicios de autocomprobación	203
Solución a los ejercicios de autocomprobación	205
 Tema 5. HETEROCICLOS DE CINCO ESLABONES (II)	 211
Objetivos	212
5.1. Introducción	213

5.2. Características generales de los azoles	214
5.3. Imidazoles	220
5.4. Pirazoles	229
5.5. Triazoles y tetrazoles	235
5.6. Benzodiazoles y benzotriazoles	243
Lista de heterociclos nombrados	247
Ejercicios de autocomprobación	249
Solución a los ejercicios de autocomprobación	251
 Tema 6. HETEROCICLOS DE CINCO ESLABONES (III)	 259
Objetivos	260
6.1. Introducción	261
6.2. Oxazoles, tiazoles y benzoderivados	261
6.3. Isoxazoles, isotiazoles y benzoderivados	270
6.4. Oxadiazoles y tiadiazoles	277
6.5. Betaínas y compuestos mesoiónicos	282
Lista de heterociclos nombrados	286
Ejercicios de autocomprobación	288
Solución a los ejercicios de autocomprobación	291

UNIDAD DIDÁCTICA II

Tema 7. HETEROCICLOS DE SEIS ESLABONES (I). PIRIDINAS	299
Objetivos	300
7.1. Introducción	301
7.2. Piridinas	301
7.3. Deshidropiridinas	327
7.4. Reacciones de sustitución por radicales	328
7.5. Reducción de piridinas y sales de piridinio: dihidropiridinas	329
7.6. N-óxidos, N-imidas y N-iluros de piridina	331
7.7. Hidroxi- y aminopiridinas	334
7.8. Alquil y alquénipiridinas	342
7.9. Ácidos piridincarboxílicos	343
Lista de heterociclos nombrados	347

Ejercicios de autocomprobación	351
Solución a los ejercicios de autocomprobación	352
Tema 8. HETEROCICLOS DE SEIS ESLABONES (II). QUINOLINAS	
E ISOQUINOLINAS. OTRAS PIRIDINAS FUSIONADAS. SALES DE PIRILIO	357
Objetivos	358
8.1. Quinolinas e isoquinolinas	359
8.2. Otras piridinas fusionadas	378
8.3. Sistemas con oxígeno	386
8.4. Benzopiranos	397
Lista de heterociclos nombrados	403
Ejercicios de autocomprobación	409
Solución a los ejercicios de autocomprobación	411
Tema 9. HETEROCICLOS DE SEIS ESLABONES (III). DIAZINAS,	
TRIAZINAS Y TETRAZINAS. SISTEMAS FUSIONADOS. OXAZINAS Y TIAZINAS ..	415
Objetivos	416
9.1. Introducción	417
9.2. Reactividad general de diazinas, triazinas y tetrazinas	417
9.3. Pirimidinas y purinas	421
9.4. Otras diazinas, triazinas y tetrazinas	435
9.5. Sistemas fusionados	441
9.6. Oxazinas y tiazinas	445
Lista de heterociclos nombrados	449
Ejercicios de autocomprobación	452
Solución a los ejercicios de autocomprobación	455
Tema 10. HETEROCICLOS DE SIETE ESLABONES. AZEPINAS.	
OXEPINAS Y TIEPINAS. DIAZEPINAS Y BENZODIAZEPINAS	463
Objetivos	464
10.1. Introducción	465
10.2. Métodos de obtención	467
10.3. Propiedades	469
10.4. Diazepinas y benzodiazepinas	472
Lista de heterociclos nombrados	476

Ejercicios de autocomprobación	478
Solución a los ejercicios de autocomprobación	480
 Tema 11. NOMENCLATURA DE HETEROCICLOS	 485
11.1. Monociclos	487
11.2. Policiclos	493
11.3. Formas de nombrar derivados de heterociclos	507
11.4. Representación del estado de hidrogenación en determinados heterociclos	510
11.5. Resumen	512
 BIBLIOGRAFÍA	 515

Tema 1

Heterociclos aromáticos

Soledad Esteban Santos

Objetivos

- 1.1. Introducción
- 1.2. Orientaciones generales sobre la nomenclatura de los compuestos heterocíclicos
- 1.3. Clasificación de los heterociclos
- 1.4. Heterociclos aromáticos
- 1.5. Criterios de aromaticidad
- 1.6. Tautomería en compuestos heteroaromáticos

Lista de heterociclos nombrados

Ejercicios de autocomprobación

Solución a los ejercicios de autocomprobación

OBJETIVOS

Objetivo general:

En este tema se estudian la estructura de los compuestos heterocíclicos aromáticos y los criterios físico-químicos más importantes que permiten determinar la heteroaromaticidad.

Objetivos específicos:

1. Definir el concepto de compuesto heterocíclico
2. Distinguir los compuestos heterocíclicos aromáticos de los no aromáticos.
3. Definir el concepto general de aromaticidad.
4. Establecer las condiciones para que un compuesto sea aromático, no aromático o antiaromático.
5. Dentro de los heterociclos aromáticos, distinguir los π -excedentes de los π -deficientes.
6. Justificar la aromaticidad de un heterociclo a través de los valores de sus longitudes de enlace y de sus momentos dipolares.
7. Explicar en qué consiste la corriente diamagnética de anillo y sus consecuencias.
8. Relacionar la aromaticidad de un heterociclo con los datos aportados por técnicas espectroscópicas de RMN, ultravioleta, fotoelectrónica y de transmisión electrónica.
9. Justificar la aromaticidad de un heterociclo a través de la energía de resonancia calculada empíricamente por técnicas termoquímicas.
10. Explicar los términos de energía de deslocalización, de energía de resonancia de Dewar y de energía de resonancia por electrón, así como su relación con el carácter aromático.
11. Razonar cuáles serán las formas tautómeras predominantes en los heterociclos aromáticos más importantes de cinco y de seis eslabones.

1.1. INTRODUCCIÓN

Primeramente daremos una definición muy general de lo que en Química Orgánica se entiende por compuestos heterocíclicos: son aquéllos que contienen anillos o ciclos cuyos eslabones están constituidos, además de por átomos de carbono, por otro u otros elementos distintos a éste (heteroátomo). En esto se diferencian, pues de los llamados carbociclos, en los que todos los elementos que forman el esqueleto del anillo son carbonos.

El número de este tipo de compuestos es enorme, encontrándose en gran cantidad en la naturaleza. En este sentido, hay que considerar que los tres hechos clave en la historia de la Química de Heterociclos están relacionados precisamente con productos naturales. Estos hechos son: a) el aislamiento de diversos derivados de furano a partir de plantas, en el año 1780; b) el descubrimiento del pirrol por destilación seca de pezuñas y cuernos de animales en 1834, y c) la separación de la picolina del alquitrán de hulla, en 1846.

Muchos de los compuestos naturales constituidos por heterociclos son de una importancia fundamental para los sistemas vivos. Por ejemplo, las bases púricas y pirimidínicas de los ácidos nucleicos (dichas bases son derivados de los heterociclos purina y pirimidina, respectivamente) o la clorofila, la hemoglobina, los pigmentos biliares, que contienen el heterociclo pirrol. También en numerosas vitaminas encontramos heterociclos (vitaminas B₁, B₂, B₃, C, etc...).

Por otra parte, también poseen estructura heterocíclica la mayoría de los alcaloides. Entre ellos se encuentra un gran número de sustancias utilizadas como drogas (morfina, cocaína, nicotina, codeína...). Estas últimas a menudo pueden ser manipuladas en el laboratorio con objeto de modificar su estructura, dando lugar así a productos semisintéticos, como por ejemplo la heroína.

Otras veces es necesario realizar su síntesis o la de otros compuestos de estructura relacionada, generalmente con fines farmacéuticos, ya que aunque se encuentren en la naturaleza frecuentemente lo hacen en muy bajas concentraciones. A este grupo hay que añadir otros heterociclos empleados con fines industriales, tales como pesticidas, tintes, tejidos poliméricos (como la caprolactama, con la que se fabrica el nylon) y tantos otros.

1.2. ORIENTACIONES GENERALES SOBRE LA NOMENCLATURA DE LOS COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

Como acabamos de decir, existe una gran cantidad y diversidad de heterociclos. Además, su estructura suele ser bastante compleja. Todo ello da lugar a que la forma de nombrarlos no resulte fácil. Por esta razón, exponer en este momento unas normas completas de nomenclatura heterocíclica resultaría tedioso y lleno de dificultad para el estudiantado, que aún no está familiarizado con estos compuestos.

Sin embargo, es necesario señalar al menos algunas normas básicas con las que se pueda abordar el estudio de esta asignatura sin que se presenten problemas en la comprensión del lenguaje heterocíclico. De esta manera, cada vez que se nombre un heterociclo se podrá entender cuál es su estructura y así identificarlo.

Por ello, daremos ahora solamente unas orientaciones mínimas sobre la forma de nombrar los heterociclos. En este momento no es necesario aprender estas normas de memoria. Lo más conveniente es que las lea dos o tres veces y que después, cuando se nombre un heterociclo, vuelva atrás a este apartado, y compruebe de cuál se trata. Así irá tomando contacto de un modo paulatino con la relación nombre/estructura de los heterociclos.

Al final del programa se expondrá en el Tema 11 la nomenclatura de heterociclos de una forma más completa y extensa.

1.2.1. Normas básicas

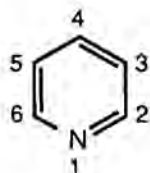
El objetivo ideal de un sistema de nomenclatura es encontrar una forma tal de nombrar los compuestos que se pueda deducir sin ambigüedad su estructura a partir de su nombre, y viceversa. Esta es la característica de

la **nomenclatura sistemática**, cuyas normas están formuladas y recogidas por la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry).

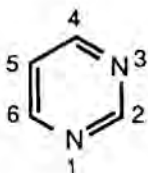
Por otra parte, desde un punto de vista histórico hay que tener en cuenta que en los primeros tiempos de la Química Orgánica se fueron aislando y caracterizando numerosos heterociclos, de los que en un principio no se conocía la estructura y que, sin embargo, era necesario nombrar. Para esto se utilizaron nombres relacionados, bien con sus fuentes naturales o bien con alguna de sus propiedades. Estos son los llamados **nombres vulgares**.

Este tipo de nomenclatura no proporciona una relación nombre/estructura, por lo que se ha intentado erradicarla. Sin embargo, esto solo se ha conseguido en parte, debido a su profundo arraigo. Actualmente se conservan solo los nombres vulgares de los heterociclos más importantes (unos sesenta), que están **permitidos** por la IUPAC y que se utilizan como base para construir los nombres de otros heterociclos estructuralmente relacionados con ellos. Para esto se necesitan unas normas de numeración que permitan indicar la posición de los sustituyentes. En el caso de heterociclos monocíclicos la numeración comienza por el heteroátomo y en los heterociclos policíclicos, por un átomo inmediatamente próximo a la unión de los anillos.

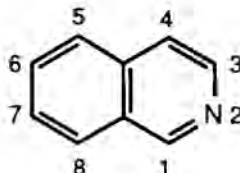
Ejemplos:



Nombres vulgares: piridina
(1)



pirimidina
(2)



isoquinolina
(3)

En este texto, cuando utilizemos nombres vulgares, serán solamente aquéllos reconocidos por la IUPAC, y se usarán siempre junto con la representación de la estructura del heterociclo correspondiente.

Además de este tipo de nomenclatura basada en los nombres vulgares, se utiliza la **nomenclatura sistemática**, sobre todo para los nuevos sistemas heterocíclicos y para los antiguos menos corrientes. Dentro de esta nomenclatura sistemática existen a su vez distintos métodos. El sistema más utili-

zado —sobre todo para heterociclos monocíclicos— consiste en construir el nombre del heterociclo por medio de prefijos y de sufijos.

El prefijo indica el heteroátomo o heteroátomos presentes, y el sufijo, el tamaño del anillo y si es saturado o no saturado (en este último caso, solo para anillos que contengan el máximo número posible de dobles enlaces no acumulados).

Ejemplos de prefijos:

- oxa (oxígeno)
- tia (azufre)
- seleno (selenio)
- teluro (teluro)
- aza (nitrógeno), etc...

Ejemplos de sufijos

Anillo de tres eslabones	irina	insaturado	sólo cuando el heteroátomo es N
	ireno		para los demás heteroátomos
	iridina	saturado	sólo cuando el heteroátomo es N
	irano		para los demás heteroátomos
Anillo de cuatro eslabones	eto	insaturado	para todos los heteroátomos
	etidina	saturado	solo cuando el heteroátomo es N
	etano		para los demás heteroátomos
Anillo de cinco eslabones	ol	insaturado	para todos los heteroátomos
	olidina	saturado	solo cuando el heteroátomo es N
	olano		para los demás heteroátomos
Anillo de seis eslabones	ina	insaturado	solo cuando el heteroátomo es N
	ino		para los demás heteroátomos
	inano	saturado	para todos los heteroátomos

Ejemplos de Nomenclatura:



aziridina
(4)



tiirano
(5)



oxireno
(6)

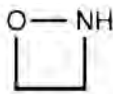
az-heterociclo con N; -iridina: ciclo saturado de tres eslabones con N
ti-heterociclo con S; -irano: ciclo saturado de tres eslabones
ox-heterociclo con O; -ireno: ciclo insaturado de tres eslabones

Cuando en un mismo heterociclo hay dos (o más) heteroátomos iguales se emplea el prefijo di (o tri-, etc.) y además se numeran estos heteroátomos. Cuando los heteroátomos son diferentes se nombran teniendo en cuenta un orden de prioridad, que es el orden en que aparecen los prefijos correspondientes en la tabla 11.1 y el mismo en el que han aparecido en este apartado. El ciclo en este caso se numera comenzando por el heteroátomo preferente, siguiendo en un sentido tal que los otros heteroátomos lleven los números más bajos posibles. Tenga en cuenta que para los heteroátomos más corrientes (N, O y S) el orden de prelación es: oxígeno > azufre > nitrógeno.

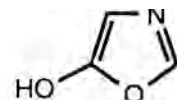
Ejemplos:



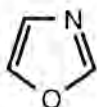
1,3-diazeto
(7)



1,2-oxazetidina
(8)



5-hidroxioxazol
(9)



Oxazol: en este heterociclo no es necesario indicar con números la posición del O y del N.

En el caso de que en un heterociclo, a pesar de existir el máximo número de dobles enlaces posibles, haya aun átomos saturados, la nomenclatura se complica. Lo mismo ocurre con los heterociclos policíclicos, en los que cabe además más de un sistema para nombrarlos. Por ello, no los trataremos ahora, sino que según vayan apareciendo heterociclos de nomenclatura más compleja, explicaremos en ese momento la forma en que ésta se ha realizado. Si siguiera teniendo dudas al respecto, avance en este texto hasta el Tema 11.

1.3. CLASIFICACION DE LOS HETEROCICLOS

Se clasifican en dos grandes grupos:

a) **Heterociclos alifáticos:** en realidad pueden considerarse desde un punto de vista estructural como los análogos cíclicos de éteres, aminas, amidas, enaminas, etc. Poseen muchas propiedades comunes a las de sus análogos acíclicos. Sin embargo, el hecho de que haya un heteroátomo formando parte de un ciclo da lugar a características específicas, ya que las propiedades peculiares del grupo funcional quedan por ello más o menos modificadas. También se les conoce como heterociclos no aromáticos.

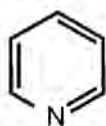
b) **Heterociclos aromáticos:** poseen algunas de las propiedades típicas de los compuestos aromáticos.

De estos dos grupos es la Química Heteroaromática la que presenta mayor interés, razón por la que comenzaremos por el estudio de este tipo de heterociclos.

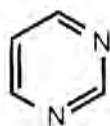
1.4. HETEROCICLOS AROMÁTICOS

Una forma bastante tradicional de comenzar su tratamiento consiste en partir de dos tipos de sistemas de anillos aromáticos:

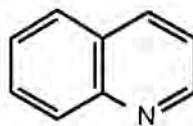
Grupo I: compuestos heteroaromáticos derivados de reemplazar en el benceno o en hidrocarburos policíclicos bencenoides, uno o más grupos CH por uno o más heteroátomos (como son O, S, Se, Te, N, P, etc...). Tales son los casos de:



piridina
(1)



pirimidina
(2)

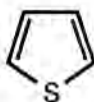


quinolina
(10)

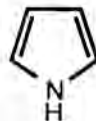
Grupo II: compuestos heteroaromáticos derivados de reemplazar en el carbanión ciclopentadienilo uno o más grupos CH por uno o más heteroátomos. Tales son, por ejemplo:



furano
(11)



tiofeno
(12)



pirrol
(13)

NOTA: consideraremos a estos dos grupos de heterociclos como «derivados» del benceno o del ciclopentadienilo sólo de una forma teórica. En la práctica ello no significa que se sinteticen así.

Pero, ¿por qué podemos considerar como aromáticos a todos estos tipos de heterociclos? Para comprenderlo mejor antes de seguir adelante haremos una revisión del concepto general de **aromaticidad**.

1.4.1. Concepto de aromaticidad

El término «aromático» nace como consecuencia del olor agradable de ciertos compuestos que se habían aislado de los aceites esenciales de algunas plantas. Posteriormente se comprobó experimentalmente que en esos compuestos la proporción H/C era relativamente baja, y se llegó a la conclusión de que el benceno era el compuesto aromático por excelencia. Recordaremos ahora a grandes rasgos la asignación de la estructura dada al benceno (de todas formas, puede revisarlo con mayor profundidad en cualquier texto de Química Orgánica General). Las teorías con las que se justificó su estructura fueron, en primer lugar, la teoría de la resonancia y, posteriormente, la teoría de orbitales moleculares.

Según la **teoría de la resonancia** el benceno sería un híbrido entre una serie de **formas canónicas**, de las que las de mayor peso son las dos formas de Kekulé:



Experimentalmente se comprobó que, en efecto, los enlaces C/C del benceno eran intermedios entre doble y sencillo, ya que las longitudes de los enlaces C/C del benceno eran todas iguales y de un valor comprendido entre las de los

enlaces C/C sencillo y doble. Por otra parte, se supuso que con esta estructura resonante la molécula adquiriría estabilidad, denominándose **energía de resonancia** a la diferencia de la energía de la molécula real del benceno y la que tendría la molécula teórica del ciclohexatrieno (es decir, una de las formas de Kekulé). Su cálculo se realizó experimentalmente por procesos termoquímicos, mediante calores de combustión o de hidrogenación.

La **teoría de orbitales moleculares** nos brinda una interpretación que resulta bastante gráfica: los seis orbitales atómicos p procedentes de cada uno de los seis átomos de carbono del ciclo —que tienen hibridación sp^2 — y que se encuentran en posición perpendicular respecto al hexágono plano que constituye la molécula, se solapan dando lugar a seis orbitales moleculares (tres enlazantes y tres antienlazantes). Los seis electrones π , pertenecientes cada uno a cada uno de esos orbitales p, se sitúan ahora en esos tres orbitales moleculares enlazantes, asociados a todos los átomos de carbono del benceno. Constituyen así seis electrones π deslocalizados por toda la molécula, con lo cual ya no están localizados en ningún enlace olefínico. Mediante un tratamiento matemático se deduce que esta deslocalización supone una estabilización de la molécula, obteniéndose con ello una **energía de deslocalización**.

Hückel estableció una regla —**regla de Hückel**— para determinar si un sistema cíclico *plano y totalmente conjugado* es o no aromático, es decir, si está estabilizado por deslocalización. Esta regla está basada en sencillos cálculos de orbitales moleculares y hace referencia a moléculas en las que existen *orbitales p situados en todos los eslabones de un ciclo plano*. La condición de aromaticidad para tales moléculas es que en ese sistema cíclico plano debe haber **$4n + 2$ electrones π** deslocalizados (siendo n cero o un número entero). En el caso de sistemas de estructura análoga, pero que contienen **$4n$ electrones π** se ha comprobado que no ya sólo no presentan las características aromáticas, sino que son mucho menos estables que los compuestos similares que no son aromáticos. Por eso se les denomina **antiaromáticos** y de ellos se dice que están desestabilizados por resonancia.

Según lo anterior se han sintetizado numerosos sistemas cíclicos conjugados con $(4n + 2)$ electrones π y que pudieran ser planos, muchos de los cuales, efectivamente, resultaron tener propiedades parecidas a las del benceno. También se han sintetizado compuestos con $4n$ electrones π . En la tabla 1.1 aparecen los compuestos más importantes de estas características, referidas solo a carbociclos.

Tabla 1.1. Algunos carbociclos aromáticos y antiaromáticos

Sistemas aromáticos			Sistemas antiaromáticos		
n	$4n + 2$ n.º electrones π	ciclos	n	$4n$ n.º electrones π	ciclos
0	2		0	0	
1	6		1	4	
2	10		2	8	
3	4				

1.4.2. Heterociclos aromáticos π -deficientes

Pensemos en los heterociclos aromáticos del **Grupo I**, que poseen una estructura directamente relacionada con la del benceno u otros hidrocarburos aromáticos bencénicos, al sustituir en ellos uno o más grupos CH por heteroátomos. Son ejemplos, como hemos visto ya, la piridina, pirimidina o quinolina, entre otros. En todos ellos existen $(4n + 2)$ electrones π deslocalizados sobre $(4n + 2)$ átomos, en ciclos planos, por lo que según la regla de Hückel serán aromáticos.

Para comprenderlo mejor analizaremos en primer lugar la **piridina**, que dentro de los heterociclos aromáticos más importantes —de seis eslabones, conteniendo nitrógeno— es el más sencillo. Su estructura geométrica consiste en un anillo hexagonal y plano, aunque algo distorsionado debido a que la longitud de los enlaces C/N es algo menor que la de los enlaces C/C. Análogamente al benceno, se puede representar por una estructura cíclica, con cinco átomos de carbono y uno de nitrógeno, todos ellos con hibridación sp^2 y con un orbital p perpendicular al plano de la molécula, habiendo un electrón en cada uno de ellos.

En este caso es fácil comprobar que la piridina cumple con la condición de aromaticidad según la regla de Hückel, haciendo $n=1$. Es decir, como en el benceno existirán seis electrones π deslocalizados entre los tres orbitales moleculares (OM) enlazantes (figura 1.1).

Todo esto es cualitativamente similar al caso del benceno, teniendo en ambas moléculas los orbitales moleculares la misma simetría (figura 1.1). Sin embargo, existen también algunas diferencias:

a) Las energías de los orbitales moleculares π de la piridina son más bajas que las energías de los orbitales moleculares correspondientes del benceno, debido a la mayor electronegatividad del átomo de nitrógeno. Esto se traduce en diferencias en la reactividad, ya que al ser de menor energía los OM π , serán menos nucleófilos que los del benceno.

b) En el benceno los OM π_2 y π_3 son degenerados (es decir, de igual energía), mientras que en la piridina no.

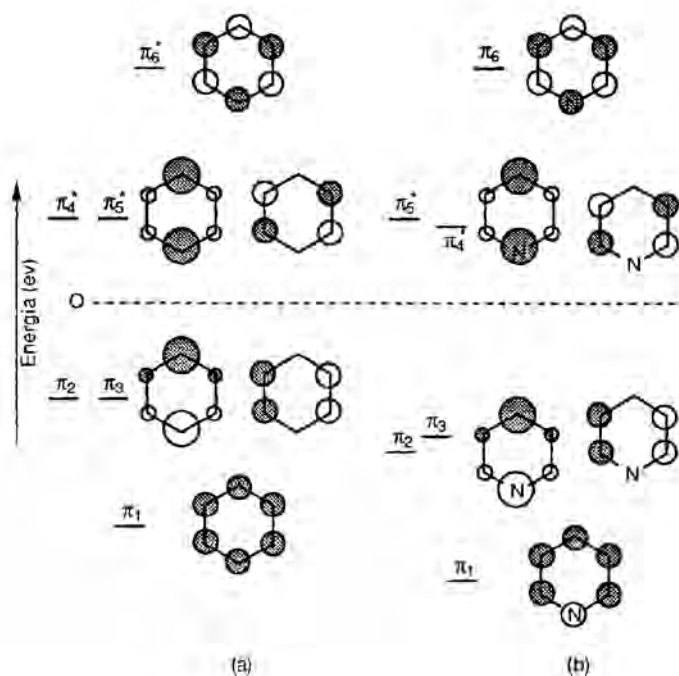


Fig. 1.1. Orbitales moleculares π del benceno (a) y de la piridina (b) (el tamaño de los círculos es indicativo del valor relativo de los coeficientes de orbital; $\bigcirc$ y $\bullet$ fases opuestas de las funciones de onda).

La presencia del átomo de nitrógeno en el ciclo aromático impone, pues, ciertas diferencias. También altera sensiblemente la distribución de la densidad electrónica π sobre los átomos del anillo. En el benceno esta distribución en el estado fundamental es tal que a cada átomo de carbono le corresponde un electrón π . En la piridina esta distribución se distorsiona figura 1.2.a) porque al ser el nitrógeno más electronegativo que el carbono tiende a «tirar» de la densidad electrónica π de los restantes carbonos del anillo.

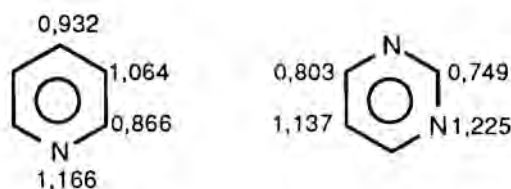
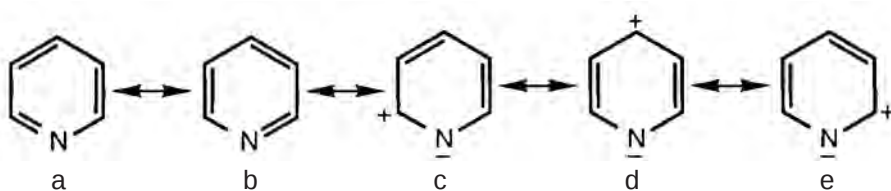


Fig. 1.2. Distribución de la densidad electrónica π :
a) en la piridina; b) en la pirimidina

Como puede observarse el resultado es que los carbonos en α y γ al nitrógeno piridínico tienen en el estado fundamental una densidad electrónica π menor que la unidad. Por el contrario, habrá una localización de densidad electrónica sobre el heteroátomo.

Se llega a la misma conclusión si se aplica la teoría de la resonancia. Así, tendríamos para la piridina las formas resonantes siguientes:



La existencia de las formas canónicas polares c, d y e justifica la densidad electrónica π de la piridina, indicada en la figura 1.2.a).

Continuando con los heterociclos de seis eslabones que contienen nitrógeno, puede haber también otros resultantes de sustituir en el benceno no ya un solo grupo CH por un átomo de nitrógeno —como era la piridina— sino por sustitución de dos —como la pirimidina— e, incluso, tres o cuatro.

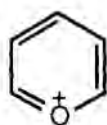
En estos casos los resultados en cuanto a la distribución de la densidad electrónica π son parecidos a la piridina, aunque aún más acusados, debido a la presencia de varios heteroátomos (que son más electronegativos que el carbono). Tal es el caso de la pirimidina (figura 1.2.b).

En definitiva, en este tipo de heterociclos aromáticos, al sustituirse en el benceno un carbono por un átomo más electronegativo, tendremos que:

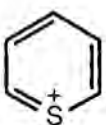
esta diferencia de electronegatividad da lugar a un incremento de densidad electrónica π sobre el heteroátomo, con la consiguiente pérdida de densidad electrónica en los átomos de carbono del anillo.

Por este motivo, los heterociclos aromáticos de esta característica fueron denominados como π -deficientes (debido a esa deficiencia electrónica sobre los átomos de carbono del anillo).

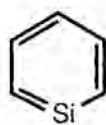
Asimismo los grupos CH bencénicos pueden ser reemplazados por otros heteroátomos (elementos de los grupos III, IV y VI, como boro, silicio, fósforo, arsénico, oxígeno, azufre, etc...) Hay que tener en cuenta la valencia de estos heteroátomos. Por ejemplo, el oxígeno y el azufre, al ser divalentes, podrán participar en este tipo de ciclos formando una especie iónica cargada positivamente; o el silicio, que como es tetravalente saturará su cuarta valencia con un hidrógeno:



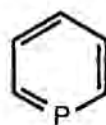
(14)



(15)



(16)



(17)

1.4.3. Heterociclos aromáticos π -excedentes

El **Grupo II** de los heterociclos aromáticos está constituido, como ya dijimos, por los que derivarían de la sustitución de grupos CH del anión ciclopentadienilo por un heteroátomo. Consistirán en un ciclo plano de

cinco eslabones en el que hay seis electrones π (cuatro de los dos dobles enlaces más un par de electrones sin compartir del heteroátomo). Se trata pues de un sistema que también cumple la regla de Hückel para la aromaticidad, ya que hay $4n + 2$ electrones π (con $n=1$) deslocalizados sobre cinco átomos.



Estudiemos el caso del heterociclo con un nitrógeno, el pirrol, (nombre vulgar). El análisis de la geometría de esta molécula nos muestra que es plana, lo cual a su vez indica que el nitrógeno ha de tener hibridación sp^2 . El nitrógeno forma tres enlaces σ —dos con dos carbonos y uno con un hidrógeno— que se sitúan en el plano de la molécula, mientras que **su par de electrones sin compartir se encuentra en un orbital p, perpendicular a ese plano**. Este orbital p interaccionará así con los otros cuatro orbitales p que provienen de cada átomo de carbono del ciclo (figura 1.3).

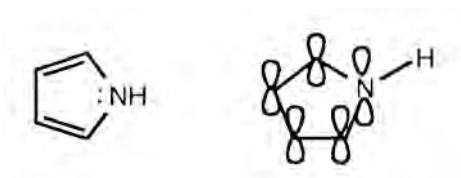


Fig.1.3. Estructura del pirrol.

Sobre los orbitales moleculares del pirrol y del anión ciclopentadienilo pueden hacerse consideraciones análogas al caso de la piridina y el benceno (figura 1.4).

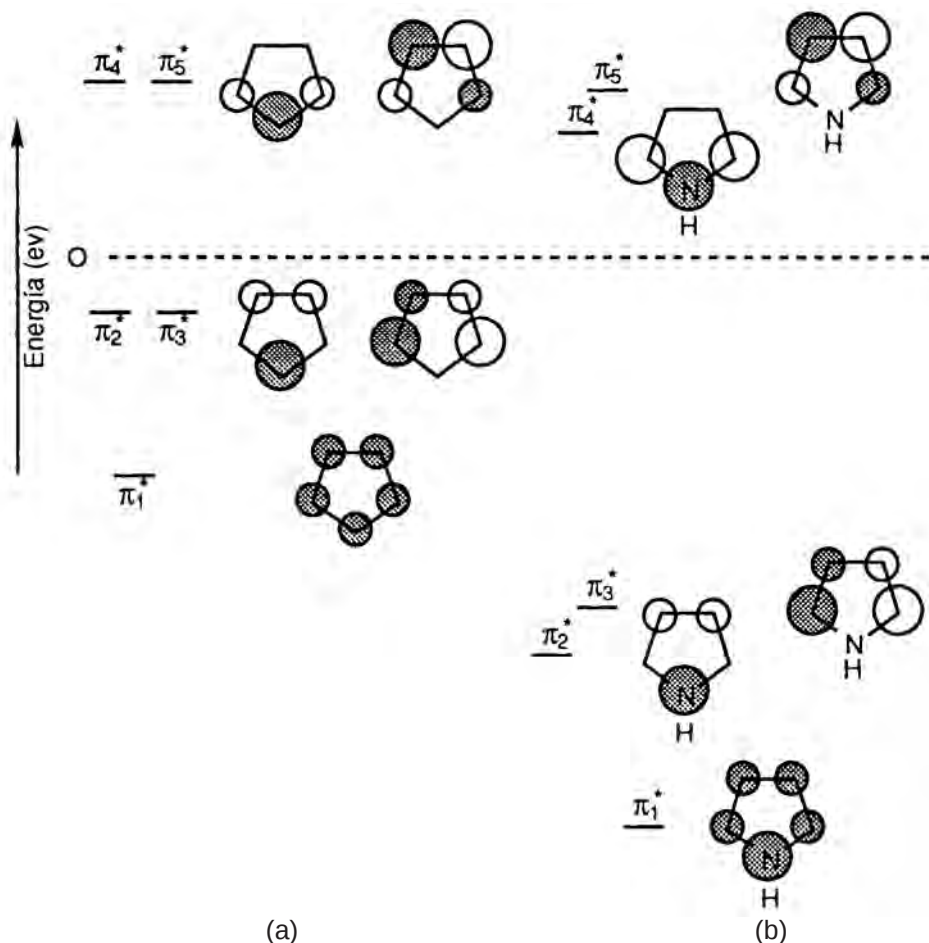


Fig. 1.4. Orbitales moleculares π del anión ciclopentadienilo (a) y del pirrol (b).

Hay dos hechos muy importantes que hay que tener en cuenta y que derivan de la distribución de electrones π en el pirrol (figura 1.5.a):

- el anillo es rico en electrones, ya que se distribuyen seis electrones π sobre cinco átomos.
- los cuatro átomos de carbono tienen una densidad electrónica mayor que los carbonos del benceno (aunque la densidad electrónica sea aún mayor en el átomo de nitrógeno).

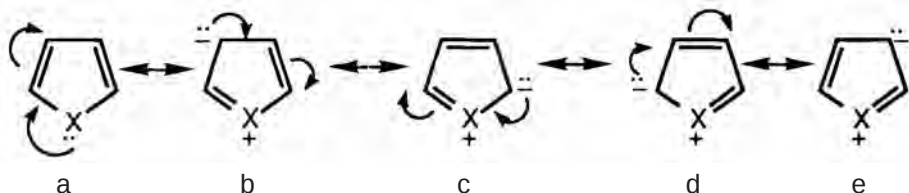
En otros heterociclos de este tipo ocurre algo similar (furano en la figura 1.5.b). Es como si el heteroátomo hubiera perdido parte de su par de elec-

trones y lo hubiera repartido entre los carbonos. Recordar que en la piridina ocurría lo contrario, la densidad electrónica de los cinco carbonos disminuía en relación a la de los carbonos del benceno.



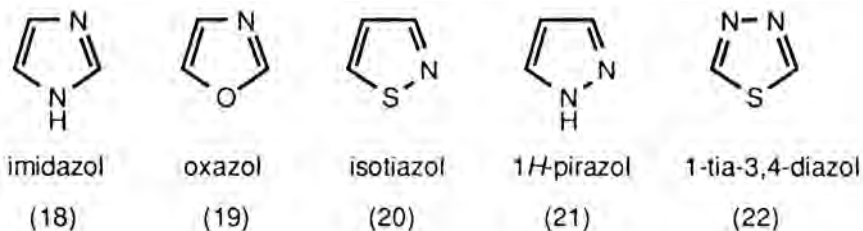
Fig. 1.5. Densidades de electrones π : (a) en el pirrol; (b) en el furano.

Según la teoría de la resonancia, se llegaría al mismo resultado. Así, en general, tendríamos:

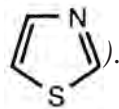


Por este motivo, a estos heterociclos aromáticos de anillos de cinco eslabones se les clasifica como **heterociclos aromáticos π -excedentes**.

Los más importantes son el pirrol (13), furano (11) y tiofeno (12). En estos dos últimos heterociclos los heteroátomos son divalentes, por lo que ya no estarán unidos a ningún hidrógeno. Este grupo de heterociclos de cinco eslabones es aún más numeroso que el de seis. Así, pueden participar en ellos otros elementos de los grupos V y VI del Sistema Periódico, o pueden ser sustituidos más grupos CH del ciclo por otros heteroátomos, principalmente nitrógeno.



(imidazol y pirazol: nombres vulgares; oxazol e isotiazol: nombres semivulgares; isotiazol, para diferenciarlo de su isómetro, tiazol



NOTA: Cuando un anillo posee el máximo número de dobles enlaces, pero contiene aún un átomo saturado, para evitar ambigüedad en su nomenclatura se ha de indicar ese átomo: se utiliza un prefijo constituido por un número que indica su posición y H-. En el caso que nos ocupa resulta 1H-pirazol.

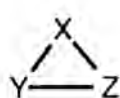
Para que sean aromáticos, uno de los heteroátomos —precisamente el que soporta los dos enlaces sencillos— **deberá poder deslocalizar uno de sus pares de electrones sin compartir en el ciclo** y que se forme así el sextete electrónico π deslocalizado. Por ello, no podrá haber carbonos en ese ciclo con hibridación sp^3 , sino sp^2 .

1.4.4. Otros heterociclos con carácter aromático

1.4.4.1. Sistemas monocíclicos

Además de los dos tipos de heterociclos aromáticos que acabamos de ver, se ha sintetizado gran número de otros diferentes, que normalmente cumplen la regla de Hückel de aromaticidad; es decir, sistemas cíclicos planos insaturados que contienen $(4n + 2)$ electrones π . Los más sencillos son los **monocíclicos** y, entre ellos, los más corrientes son los que contienen nitrógeno como heteroátomo. Este, bien puede contribuir con un par de electrones al sistema deslocalizado π (como en el pirrol), o bien puede formar parte de un doble enlace (como en la piridina).

Los heterociclos de este tipo más simples son de tres y cuatro eslabones, respondiendo a los tipos:

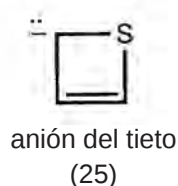
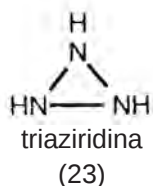


y

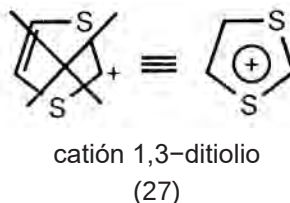
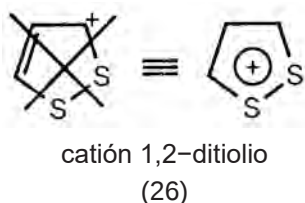


(X, Y, Z: heteroátomos)

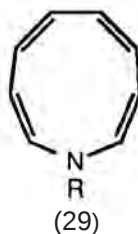
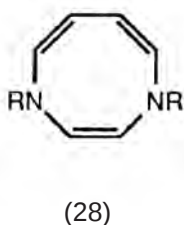
Sin embargo, en realidad se trata generalmente de compuestos muy inestables, ya que revierten rápidamente a estructuras de cadena abierta. Ejemplos de estos heterociclos son ciertos derivados de triaziridina (23), el ditieto (24) o el anión del tieto (25):



En estos casos el número de electrones π es de **seis** (es decir, cumplen la ley de Hückel siendo $n = 1$). También es de seis en los cationes heterocíclicos de cinco eslabones (26) y (27) que son bastante estables y poseen características aromáticas según muestran sus longitudes de enlace intermedias y sus espectros RMN, criterios de aromaticidad que después estudiaremos.



Existen asimismo ejemplos de heterociclos mayores con propiedades aromáticas. Los más importantes poseen **diez electrones π** ($n=2$). Así encontramos heterociclos de ocho y nueve eslabones con nitrógeno (de tipo «pirrónico») como heteroátomo.



(28) derivado de 1,4-dihidro-1,4-diazocina (diaz-: dos nitrógenos; -ocina: heterociclo insaturado de ocho eslabones).

(29) derivado de azonina (az-: heteroátomo nitrógeno; -onina: heterociclo insaturado de nueve eslabones).

Se ha comprobado que cuando los grupos R no son aceptores de electrones esos ciclos tienen la planaridad suficiente para que se produzca una importante deslocalización electrónica. Sin embargo, cuando los sustituyentes R tienen un fuerte carácter electrón-aceptor esas estructuras tienden a ser no planas, con lo que hay una gran localización de los pares electrónicos sin compartir sobre los heteroátomos.

Hasta ahora, todas estas estructuras poseían sistemas de dobles enlaces *cis*. Sin embargo, también se han sintetizado estructuras que contienen dos dobles enlaces *trans* unidos por un puente metileno, y que poseen características aromáticas. Tal es el caso del compuesto (30):



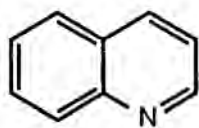
Por otra parte, existen también ejemplos —aunque escasos— de heterociclos con propiedades aromáticas que poseen **catorce** e, incluso, **dieciocho** electrones π . Así, el aza[18]anuleno (31):



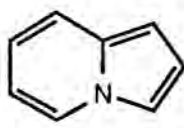
NOTA: el término anuleno se utiliza para nombrar compuestos carbocíclicos con dobles enlaces conjugados. El número 18 indica los eslabones del ciclo y el prefijo aza- que hay un nitrógeno.

1.4.4.2. Sistemas de heterociclos fusionados

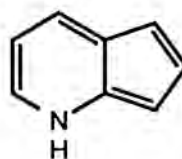
Pueden estar fusionados al benceno o a otros sistemas cíclicos. Así, por ejemplo, con diez electrones π ($n=2$) tenemos:



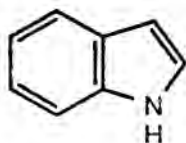
quinolina
(10)



indolizina
pirrolo[1,2-a]piridina
(32)



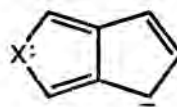
ciclopenta[b]piridina
(33)



indol
(34)



ciclo[3,2,2]azina
(35)



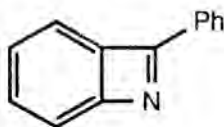
(X = NH, O, S)
Derivado heterocíclico del
dianión pentaleno
(36)

1.4.5. Heterociclos antiaromáticos

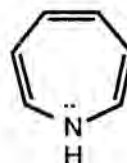
Se han sintetizado sistemas heterocíclicos antiaromáticos con cuatro u ocho electrones π (es decir, $n = 1$ o $n = 2$ según la regla de Hückel para compuestos antiaromáticos). Muchos de ellos son muy poco estables, pudiéndose aislar tan solo a bajas temperaturas.



(X = O, S)
(37)
4 electrones π



azetes benzo-fusionados
(38)
8 electrones π



1H-azepina
(39)
8 electrones π

(38) az-: nitrógeno; ete: heterociclo insaturado de cuatro eslabones.

(39) az-: nitrógeno, -epina: heterociclo insaturado de siete eslabones.

Para que sean considerados como antiaromáticos —lo cual queda verificado por la determinación de ciertas propiedades fisicoquímicas, como veremos seguidamente— deben, además, ser planos. En caso de no tener planaridad sus características corresponden simplemente a las de los polienos.

1.5. CRITERIOS DE AROMATICIDAD

Existen una serie de propiedades físicas con las que se puede determinar claramente si un heterociclo posee o no naturaleza aromática. Tales son las longitudes de enlace, los momentos dipolares, la energía de resonancia y los espectros RMN, como más importantes.

A continuación examinaremos uno a uno estos criterios que nos permitirán determinar si un heterociclo es o no aromático.

1.5.1. Longitudes de enlace

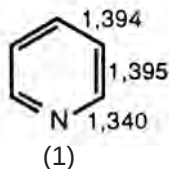
En un principio se puede hacer la generalización de que en los compuestos aromáticos las longitudes de los enlaces del anillo tienen un valor intermedio entre el correspondiente al enlace simple y al doble. Así, en un polieno conjugado acíclico las longitudes de enlace no son iguales, sino que van alternándose sus valores, mientras que por ejemplo en el benceno, las longitudes sí lo son.

Veamos lo que ocurre en algunos de los compuestos heterocíclicos aromáticos que ya hemos tratado anteriormente. Para ello, habremos de examinar las longitudes de enlaces sencillos y dobles entre los correspondientes átomos (referidos a compuestos acíclicos y a átomos con hibridación sp^2).

Tabla 1.2. Valores de las longitudes de enlace entre átomos con hibridación sp^2

Enlaces sencillos	(Å)	Enlaces dobles	(Å)	Enlace	(Å)
C-C	1,48	C=C	1,34	$C_{\text{benc}}-C_{\text{benc}}$	1,39
C-N	1,45	C=N	1,27		
C-O	1,36	C=O	1,22		
C-S	1,75	C=S	1,64		

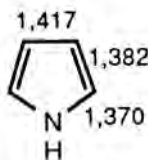
Comenzaremos por los que tienen nitrógeno. Así, en la piridina los datos experimentales indican que las longitudes de enlace son las indicadas en este esquema:



Es decir, las de los enlaces C/N son intermedias entre las correspondientes a enlaces carbono–nitrógeno sencillo y doble, mientras que las de los enlaces carbono–carbono son prácticamente iguales a la del benceno.

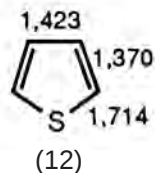
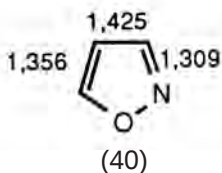
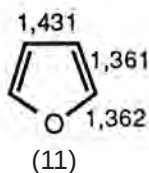
Algo análogo puede decirse de otros heterociclos de seis miembros que poseen átomos de nitrógeno. Esto es indicativo de que existe en ellos una gran deslocalización de electrones.

Sin embargo, en los heterociclos de cinco miembros hay ya una **alternancia considerable** en cuanto al valor de las longitudes de los enlaces carbono–carbono. Veamos el pirrol:



Fíjese en los valores de 1,417 y los 1,382 Å para esos enlaces carbono–carbono y compárelos con los de la tabla 1.2.

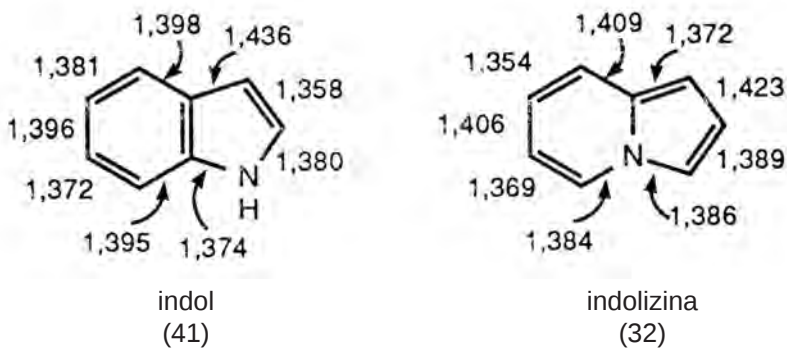
Esta alternancia denota en este caso cierto grado de **localización electrónica**. Este hecho es aún más acusado en los heterociclos de cinco eslabones que contienen azufre y, sobre todo, oxígeno. Así:



Es decir, puede extraerse la conclusión de que:

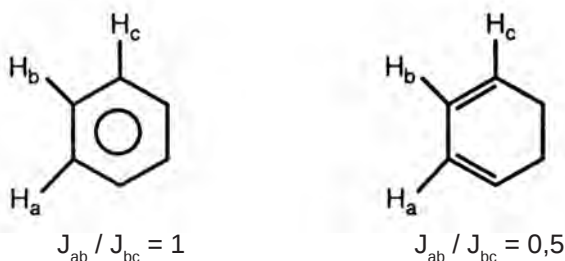
heterociclos de seis miembros... mayor deslocalización electrónica que en los heterociclos de cinco miembros.

Este efecto de localización de electrones se acentúa aún más en los sistemas bicíclicos resultantes de la fusión de un heterociclo de cinco eslabones con un ciclo de seis, tales como:



El valor de las longitudes de los enlaces nos da una medida del orden de los mismos.

Las constantes de acoplamiento vecinales en los espectros RMN ^1H pueden proporcionar en muchas ocasiones una medida de la longitud de los enlaces y, por tanto, también del orden de los mismos. Supongamos en un ciclo tres átomos de hidrógeno —a, b y c— adyacentes entre sí, las constantes de acoplamientos J_{ab} y J_{bc} serán iguales si los enlaces C_a-C_b y C_b-C_c tienen la misma longitud. Es decir, en este caso J_{ab} / J_{bc} será 1. Sin embargo, en el caso de que uno de esos enlaces fuera sencillo y el otro doble, esa relación sería 0,5.



Es decir, según el valor de la relación J_{ab} / J_{bc} y refiriéndonos a los heterociclos tendremos:

$$J_{ab} / J_{bc} \begin{cases} 0,5... \text{ alternancia completa C-C y C=C... no aromaticidad} \\ 1... \text{ no alternancia C-C y C=C... aromaticidad} \end{cases}$$

Por tanto, cuanto más próxima a 1 sea J_{ab} / J_{bc} , más aromático será el heterociclo.

1.5.2. Medida de momentos dipolares

También se ha propuesto como prueba de aromaticidad el valor de los momentos dipolares. Así, se ha comprobado en el furano y en el tiofeno que sus momentos dipolares son menores que los de los correspondientes heterociclos tetrahidrogenados, e incluso, que en el pirrol tiene sentido opuesto. Esto demuestra la participación de formas canónicas con separación de carga (formas b, c, d y e de la sección 1.4.3), que contrarrestan en parte el efecto inductivo del heteroátomo.

Entre los heterociclos aromáticos de seis eslabones, analizaremos el caso de la piridina; en ella el valor del momento dipolar es, por el contrario, superior a lo que cabría esperar. Esto también es indicativo de la participación de formas canónicas con separación de cargas (c, d y e, sección 1.4.2), en las que el átomo de nitrógeno soporta una carga negativa.

1.5.3. Efectos de corriente de anillo

En el anillo bencénico existe el llamado **efecto de corriente diamagnética de anillo**, que es en parte responsable de que los desplazamientos químicos en los espectros RMN ^1H de compuestos bencénicos sean superiores a los de polienos acíclicos análogos. Explicaremos este fenómeno algo más detenidamente:

La presencia de los electrones π deslocalizados induce una corriente diamagnética de anillo cuando el compuesto bencénico en solución se sitúa

en un campo magnético, alineándose las moléculas perpendicularmente a ese campo exterior.

Esta corriente diamagnética de anillo da lugar a su vez a un campo magnético secundario, como puede verse en la figura 1.6.

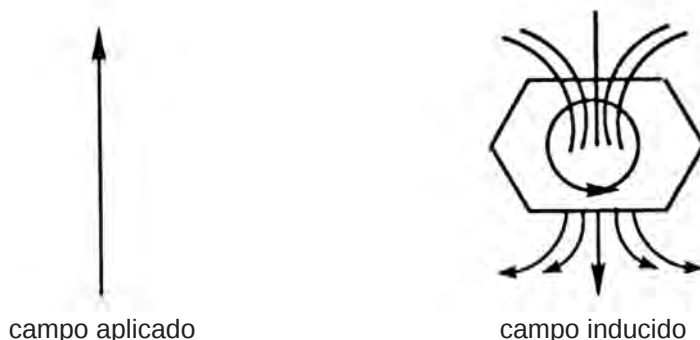


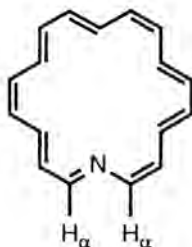
Fig.1.6. Corriente diamagnética de anillo y campo magnético inducido por ella.

Este campo secundario tiene la particularidad siguiente:

— **Dentro del anillo, se opone al campo externo.** Por tanto, los núcleos de hidrógeno situados hacia el interior del anillo, resultarían apantallados, su desplazamiento químico δ será menor que el esperado.

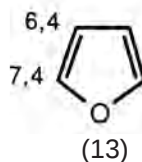
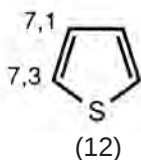
— **Fuera del anillo, refuerza el campo externo.** Por tanto, los núcleos de hidrógeno situados en la periferia del anillo estarán desapantallados, su desplazamiento químico δ será mayor al esperado.

De todo lo anterior se deduce fácilmente que la existencia en un ciclo de esta corriente de anillo dará prueba de su aromaticidad. Esto es observable en sus espectros RMN ^1H , a través de cambios en el valor del desplazamiento químico de los protones de dicho ciclo. Un interesante ejemplo, lo constituye el polieno cíclico conjugado llamado aza[18]anuleno, del que ya hemos hablado en la sección 1.4.4 que cumple la regla de Hückel para $n=2$ y es prácticamente plano. Su espectro RMN ^1H muestra un multiplete alrededor de un δ de 9 ppm que correspondería a los cinco protones internos, que se encuentran apantallados, y un doblete a campo más bajo (aproximadamente a 10 ppm), perteneciente a los H_α , que al ser externos al ciclo estarían desapantallados.

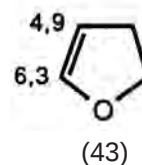
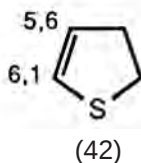


Hay que considerar que para comprobar si hay o no desapantallamiento es necesario emplear un término de comparación como referencia, que será un compuesto no aromático que se corresponda con el estudiado. Así en los casos del tiofeno y furano tendríamos:

Heterociclos a estudiar:



Heterociclos de referencia:



Al comparar los desplazamientos químicos del tiofeno y del furano con los de los dihidroheterociclos correspondientes, observamos que en los primeros ha habido un desplazamiento hacia campo más bajo, es decir, presentan valores mayores de los desplazamientos químicos de los protones análogos. Esto sería, pues, una prueba de su aromaticidad.

Sin embargo, este método de medida de la posible aromaticidad, aunque es uno de los criterios más modernos tiene varias limitaciones:

— En ocasiones, el compuesto no aromático de referencia es difícil de conseguir.

— Hay otros factores a considerar que pueden influir también en el valor de los desplazamientos químicos. Tales son los efectos del disolvente, e incluso la misma presencia del heteroátomo, que distorsiona la distribución de los electrones π .

— También ha de tenerse presente el tamaño del anillo, ya que si es grande incrementa la corriente diamagnética, como ocurre en los anulenos y heteroanulenos.

Por todo ello debe concluirse que el efecto de corriente de anillo ha de considerarse más bien desde un punto de vista cualitativo que cuantitativo.

1.5.4. Otras pruebas espectroscópicas

Existen otros datos espectroscópicos que, si bien no pueden considerarse estrictamente como criterios de aromaticidad, son válidos para comprobar los cálculos por orbitales moleculares en las estructuras heterocíclicas.

I. *Espectroscopía de absorción ultravioleta*: los espectros UV de los compuestos carbocíclicos aromáticos tienen una absorción característica $\pi - \pi^*$. Pues bien, en muchos compuestos heteroaromáticos se observa que las bandas asignadas a absorciones $\pi - \pi^*$ son muy similares a las del correspondiente compuesto carbocíclico aromático (si bien en los heterociclos existen más bandas, debidas con gran seguridad a absorciones $n - \pi^*$). Así tenemos:

$\pi - \pi^*$		$n - \pi^*$	
$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\log \epsilon$
Benceno 256	2,40	—	—
Piridina 251	3,30	270	2,65

II. *Espectroscopía fotoelectrónica*: cuando la luz ultravioleta de alta energía interacciona con moléculas en fase gaseosa, produce un impacto por el que los electrones son lanzados fuera de los orbitales moleculares que ocupaban. La energía de estos electrones está directamente relacionada con los valores de los potenciales de ionización, por lo cual este tipo de espectros proporciona en definitiva la energía de los **orbitales moleculares llenos**. Las bandas se asignan a estados electrónicos de los iones moleculares y así se puede reconocer de que orbitales han sido expulsados los electrones.

Esta espectroscopia ofrece así una evidencia experimental de la similitud de los enlaces π entre los compuestos heterocíclicos y sus análogos carbocíclicos. Por otra parte, también se pueden comprobar con esta técnica las predicciones de cambios en los niveles energéticos ocurridos en series de heterociclos cuando se introducen determinadas modificaciones en su estructura (por ejemplo, sustitución del heteroátomo por otro del mismo Grupo del Sistema Periódico).

III. *Espectroscopía de transmisión electrónica*: esta técnica se basa en el hecho de que un electrón perteneciente a un haz de electrones puede ser capturado —aunque solo por un periodo de tiempo muy pequeño, de 10^{-12} a 10^{-15} s— y situarse así en un orbital molecular desocupado de una molécula. Mediante el análisis de los cambios que se producen en el espectro de dispersión electrónica se pueden determinar los valores de las afinidades electrónicas de los orbitales moleculares de esa molécula. Esto, a su vez, permite conocer los **niveles energéticos de sus orbitales moleculares no ocupados**.

De esta forma, por estas dos técnicas, se han determinado los valores de las energías de los orbitales π de los compuestos heteroaromáticos más corrientes, valores que ratifican los obtenidos mediante cálculos mecanocuánticos.

1.5.5. Energía de resonancia empírica: determinación de la aromaticidad a través de métodos termoquímicos

Hay otra prueba de aromaticidad que, además, tiene mayor carácter cuantitativo: la **evidencia termodinámica** de que las energías de enlace de una estructura aromática son mayores que si esa estructura no lo fuera. Es decir, si la aromaticidad, tal y como hemos dicho, confiere más estabilidad a la molécula, ésta tendrá una **entalpía de formación mayor** (ΔH_f) que si su estructura no fuera aromática.

Sin embargo, hay un problema de tipo práctico: las entalpías de formación son difíciles de obtener experimentalmente. Por ello, hay que recurrir a métodos indirectos, como son la determinación del valor de las **entalpías de hidrogenación o de combustión** de los compuestos que se sospechan sean aromáticos.

¿Por qué? Porque si la entalpía o calor de formación del compuesto aromático es mayor (en valor absoluto), las entalpías de hidrogenación o de combustión, por el contrario, serán menores de lo que correspondería a una estructura no aromática.

I. Método basado en la obtención de las entalpías de hidrogenación

Analicemos como ejemplo el caso concreto del benceno y su reacción de hidrogenación (figura 1.7).

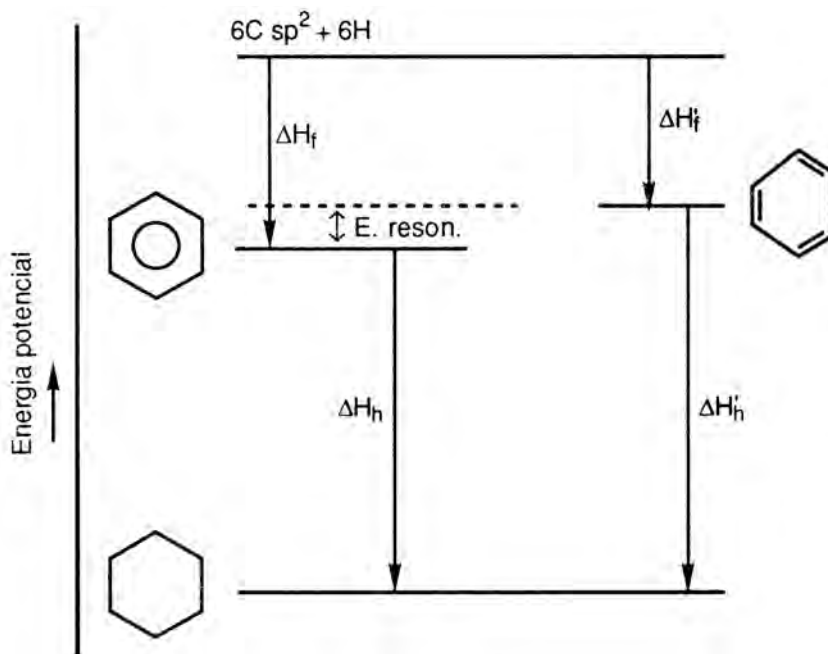


Fig. 1.7. Diagrama energético del benceno y del ciclohexatrieno.

Si la estructura aromática (con electrones deslocalizados) es más estable que una no aromática (con electrones localizados), por ejemplo, una de las de Kekulé, la entalpía de formación de la primera, ΔH_f será mayor que la de la segunda, $\Delta H'_f$. Consideremos ahora el caso de la hidrogenación total, en ambos casos el producto final es el mismo, ciclohexano. Sin embargo, el calor de hidrogenación del compuesto aromático, ΔH_h , debería ser menor que el de la estructura con doble enlaces alternados, $\Delta H'_h$, por razones obvias, como puede observarse fácilmente en la figura 1.7.