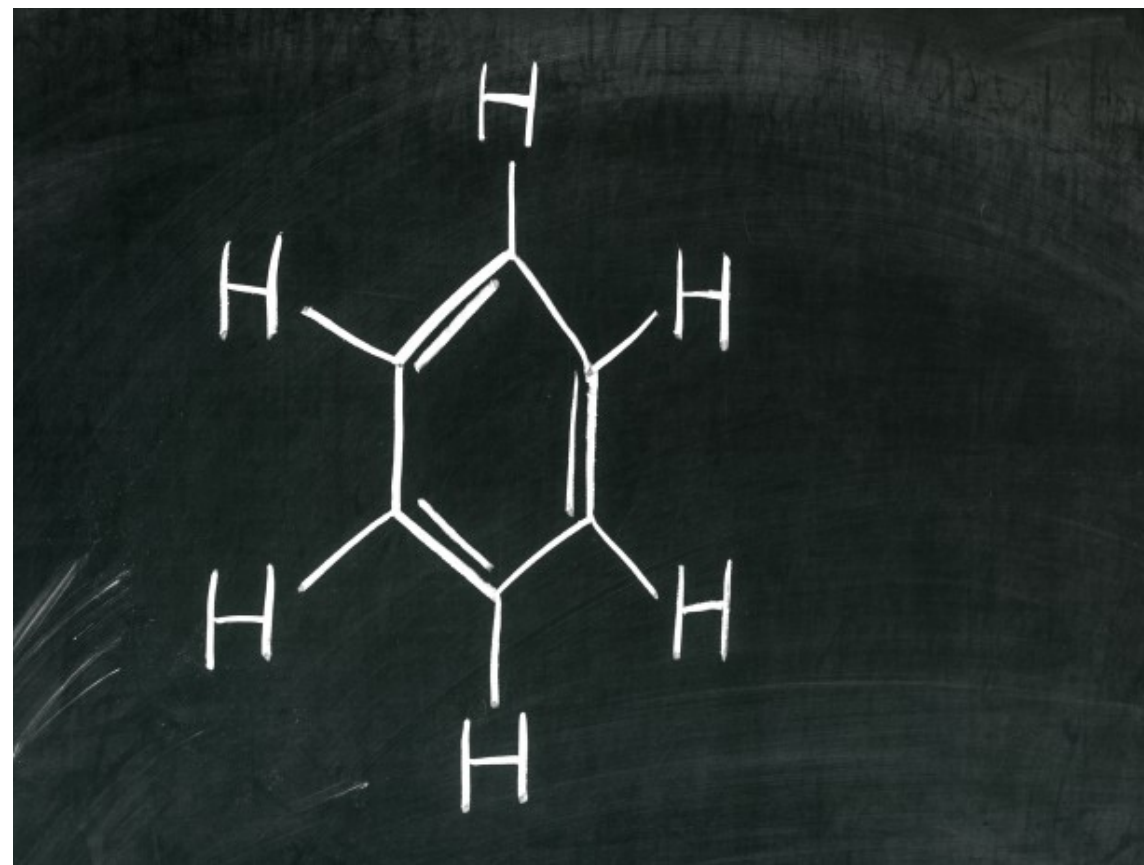




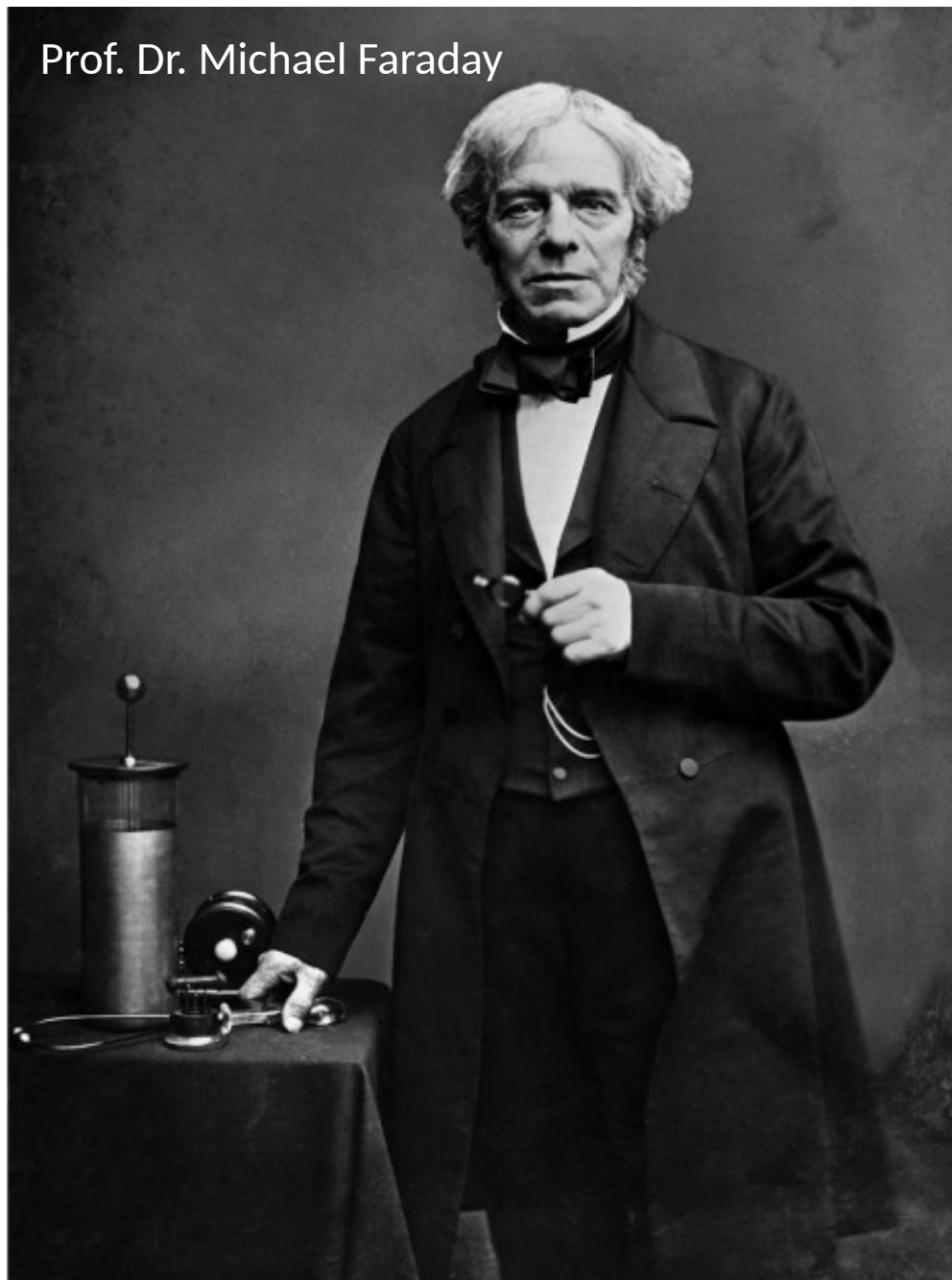
Société Chimique de France

*Le réseau des chimistes*

1825-2025 : histoire du  
concept d'aromaticité



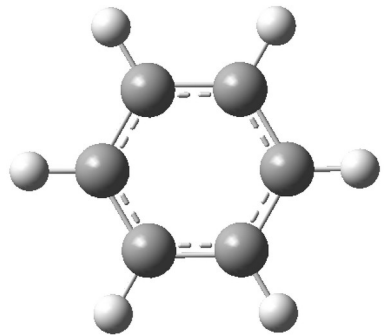
Prof. Dr. Michael Faraday



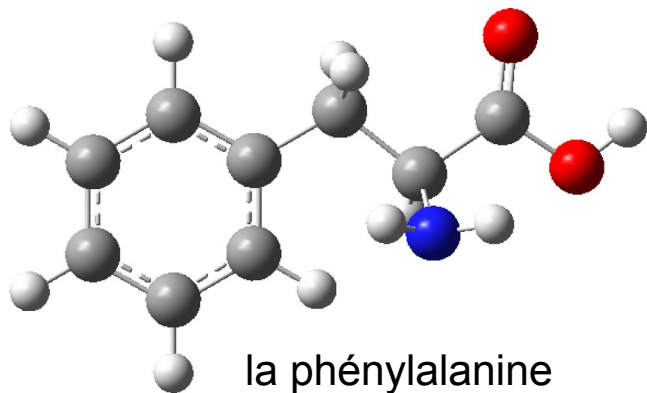
L'échantillon original de benzène  
isolé par Michael Faraday (3 mL),  
>99,9% pureté, conservé  
au Musée Faraday (Londres)



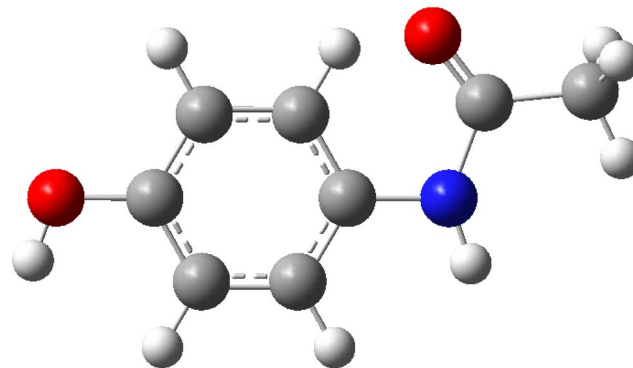
# Importance de l'aromaticité



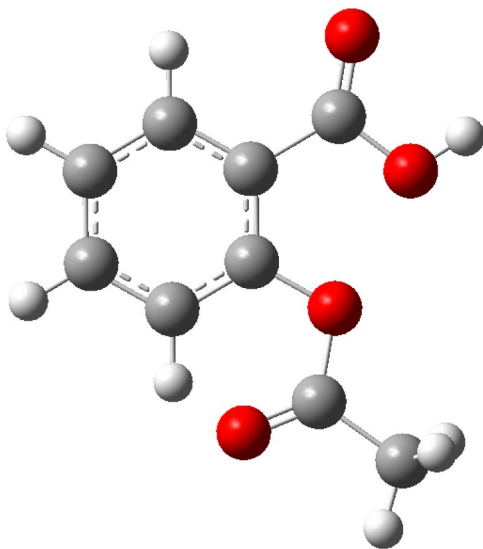
le benzène



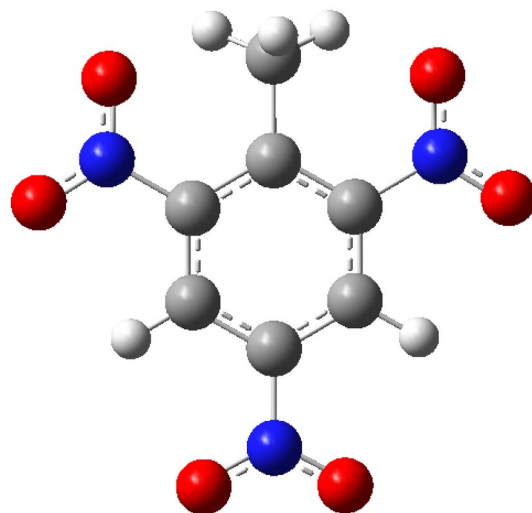
la phénylalanine  
(acide aminé)



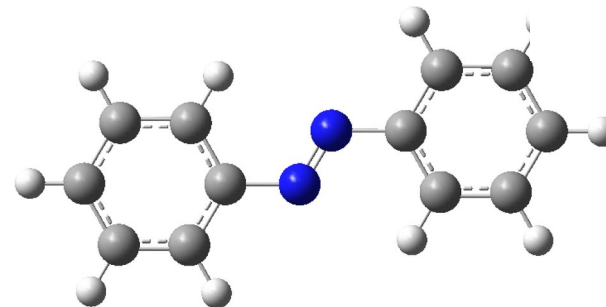
le paracétamol



l'aspirine

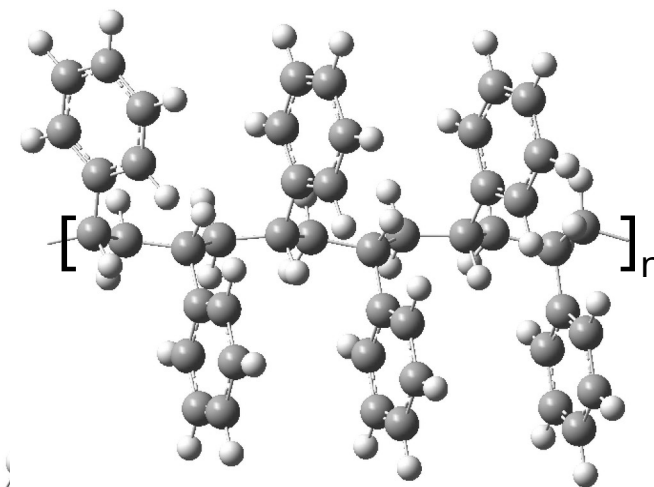


le trinitrotoluène (TNT)



l'azobenzène

le polystyrène



# International Union of Pure and Applied Chemistry

## IUPAC

### aromaticity

The concept of spatial and electronic structure of **cyclic** molecular systems displaying the effects of **cyclic electron delocalization** which provide for their enhanced **thermodynamic stability** (relative to acyclic structural analogues) and tendency to retain the structural type in the course of **chemical transformations**.

A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural** criterion [...] and a **magnetic** criterion [...].

Although originally introduced for characterization of peculiar properties of cyclic conjugated hydrocarbons and their ions, the concept of aromaticity has been extended to [...].

The notion of aromaticity is applied also to transition states.

Source:

PAC, 1999, 71, 1919. (Glossary of terms used in theoretical organic chemistry) on page 1923

# International Union of Pure and Applied Chemistry

## IUPAC

aromaticit  
y

The concept of spatial and electronic structure of **cyclic** molecular systems displaying the effects of **cyclic electron delocalization** which provide for their enhanced **thermodynamic stability** (relative to acyclic structural analogues) and tendency to retain the structural type in the course of **chemical transformations**.

A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural** criterion [...] and a **magnetic** criterion [...].

Although originally introduced for characterization of peculiar properties of cyclic conjugated hydrocarbons and their ions, the concept of aromaticity has been extended to [...].

The notion of aromaticity is applied also to transition states.

Source:

PAC, 1999, 71, 1919. (Glossary of terms used in theoretical organic chemistry) on page 1923



# International Union of Pure and Applied Chemistry

## IUPAC

aromaticit  
y

The concept of spatial and electronic structure of **cyclic** molecular systems displaying the effects of **cyclic electron delocalization** which provide for their enhanced **thermodynamic stability** (relative to acyclic structural analogues) and tendency to retain the structural type in the course of **chemical transformations**.

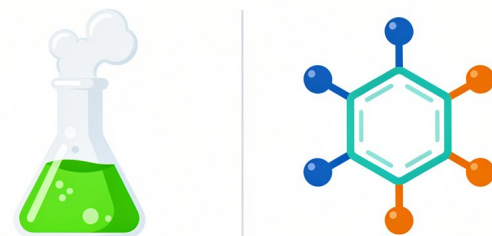
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural** criterion [...] and a **magnetic** criterion [...].

Although originally introduced for characterization of peculiar properties of cyclic conjugated hydrocarbons and their ions, the concept of aromaticity has been extended to [...].

The notion of aromaticity is applied also to transition states.

Source:

PAC, 1999, 71, 1919. (Glossary of terms used in theoretical organic chemistry) on page 1923





# International Union of Pure and Applied Chemistry

## IUPAC

aromaticit  
y

The concept of spatial and electronic structure of **cyclic** molecular systems displaying the effects of **cyclic electron delocalization** which provide for their enhanced **thermodynamic stability** (relative to acyclic structural analogues) and tendency to retain the structural type in the course of **chemical transformations**.

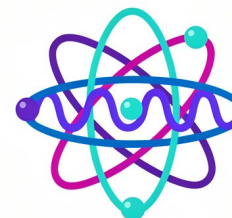
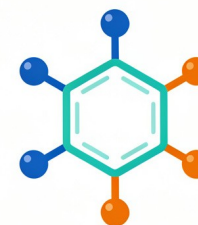
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural** criterion [...] and a **magnetic** criterion [...].

Although originally introduced for characterization of peculiar properties of cyclic conjugated hydrocarbons and their ions, the concept of aromaticity has been extended to [...].

The notion of aromaticity is applied also to transition states.

Source:

PAC, 1999, 71, 1919. (Glossary of terms used in theoretical organic chemistry) on page 1923



# International Union of Pure and Applied Chemistry

## IUPAC

aromaticit  
y

The concept of spatial and electronic structure of **cyclic** molecular systems displaying the effects of **cyclic electron delocalization** which provide for their enhanced **thermodynamic stability** (relative to acyclic structural analogues) and tendency to retain the structural type in the course of **chemical transformations**.

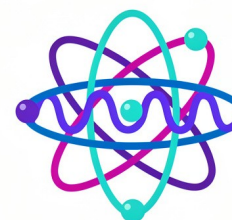
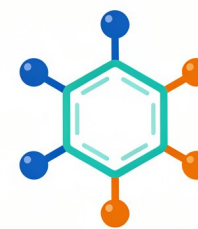
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural** criterion [...] and a **magnetic** criterion [...].

Although originally introduced for characterization of peculiar properties of cyclic conjugated hydrocarbons and their ions, the concept of aromaticity has been extended to [...].

The notion of aromaticity is applied also to transition states.

Source:

PAC, 1999, 71, 1919. (Glossary of terms used in theoretical organic chemistry) on page 1923





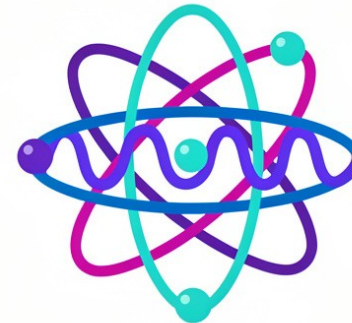
# Critères d'aromaticité

**1. Réactivité**

2. Géométrie

3. Énergie

4. Comportement magnétique



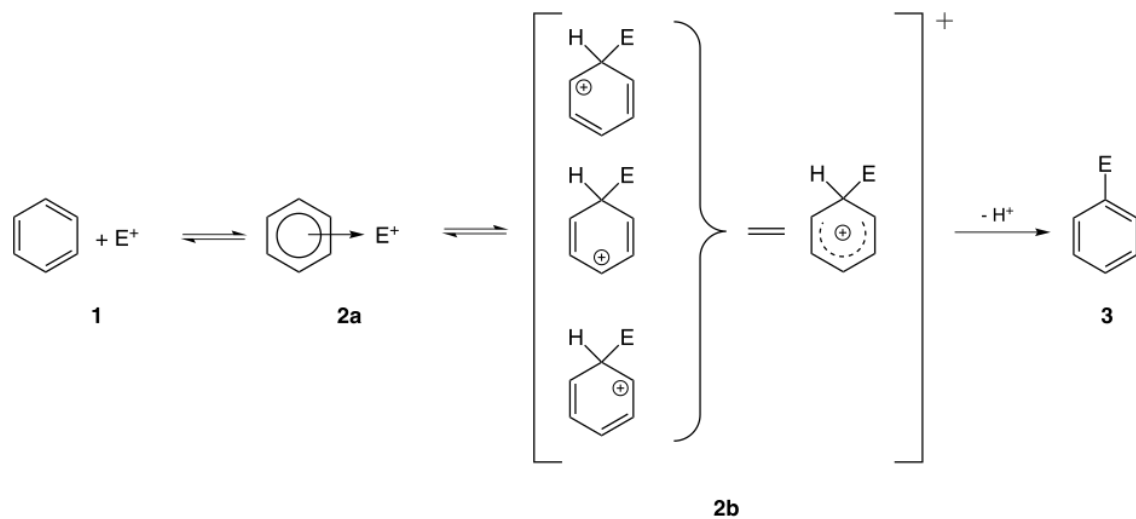
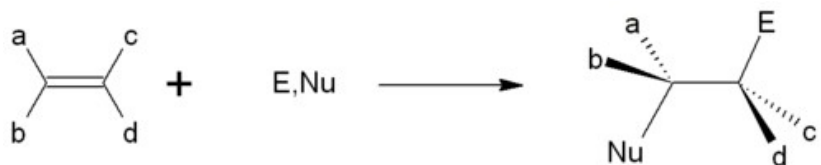
# Définir l'aromaticité par la réactivité

Conférence Y. Coquerel

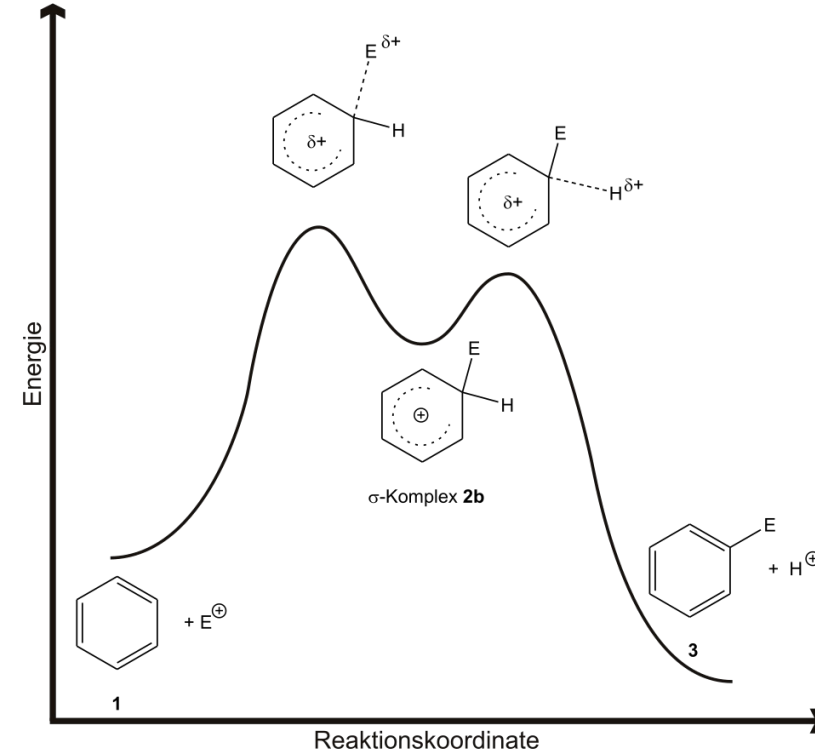
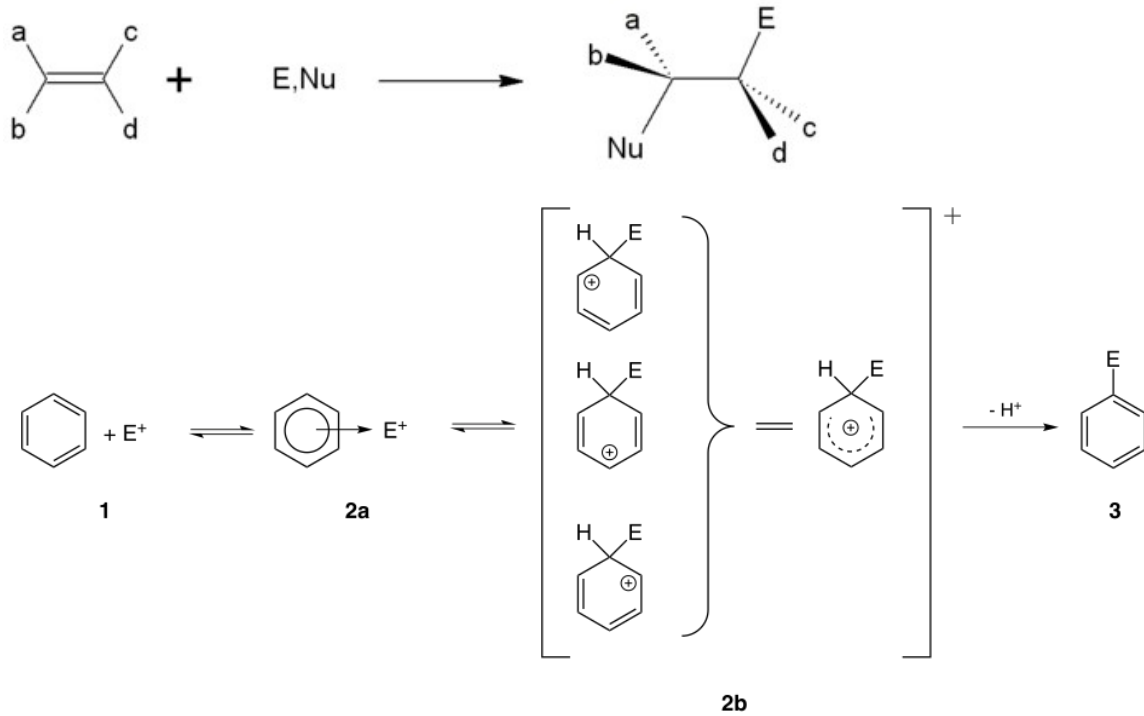
Le *benzène* de formule  $C_6H_6$  est un hydrocarbure très insaturé (faible proportion de H par rapport à C). Dans les années 1830-1870, on sait que les hydrocarbures insaturés (c'est-à-dire les alcènes) sont sujets à des *réactions d'addition* avec le brome ( $Br_2$ ). Cependant, le *benzène* s'est rapidement révélé exceptionnellement résistant aux *réactions d'addition* avec le brome, ce qui n'avait aucun sens à l'époque.

Dans les années 1870-1920, on observe que le *benzène* préfère subir des *réactions de substitution* avec le brome (c'est-à-dire une 'simple' réaction d'échange  $H \leftrightarrow Br$ ) plutôt que l'addition de deux atomes de Br comme on pourrait s'y attendre pour un alcène.

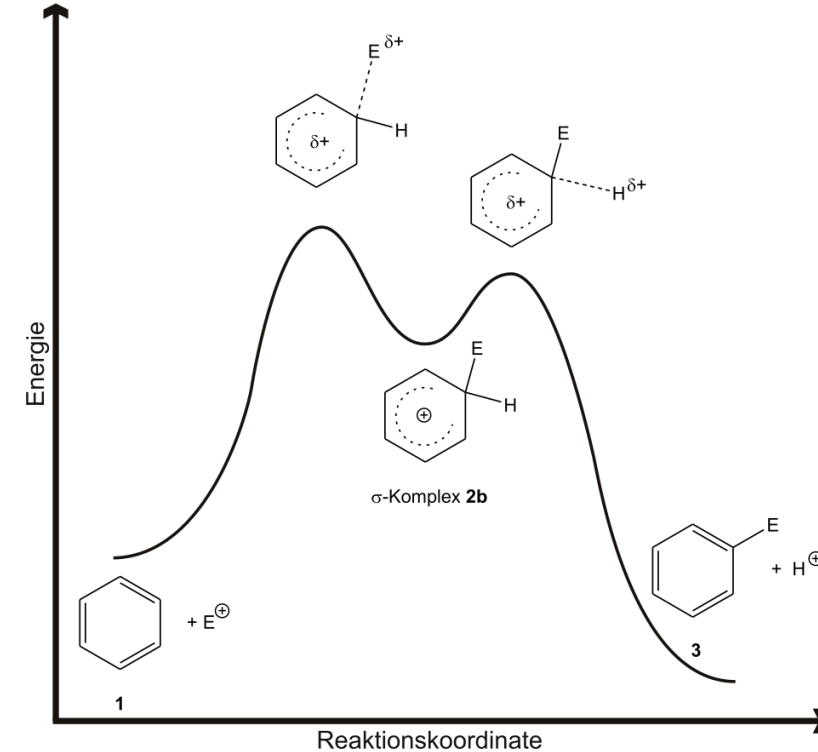
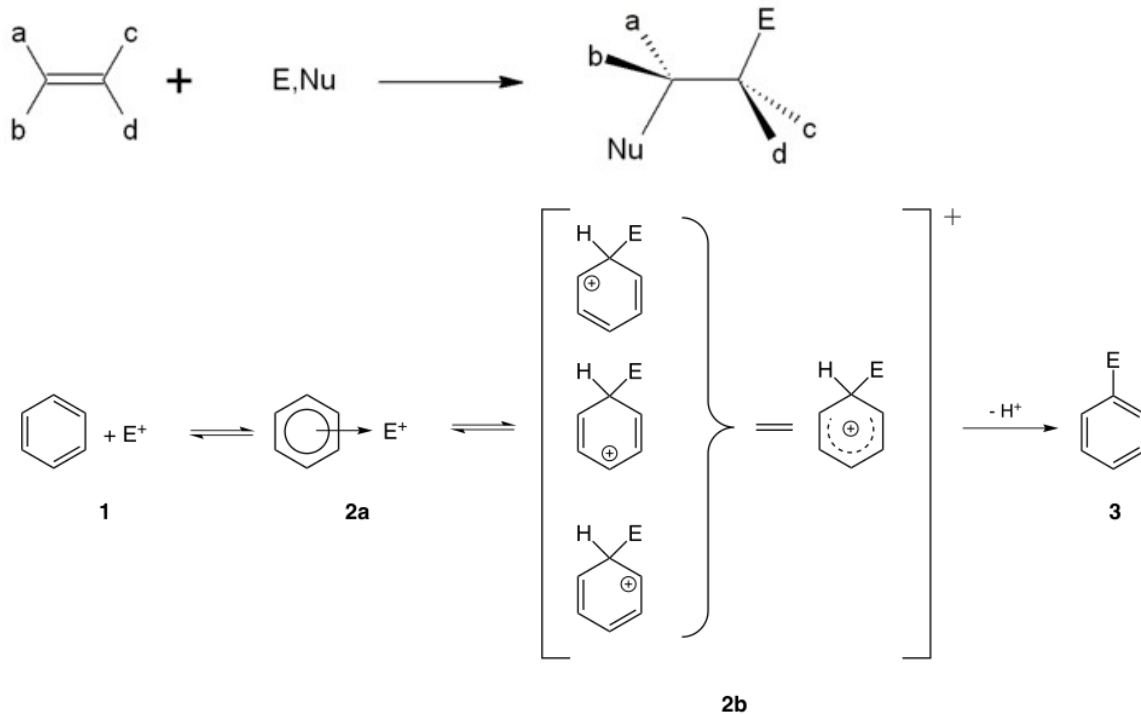
# Définir l'aromaticité par la réactivité



# Définir l'aromaticité par la réactivité



# Définir l'aromaticité par la réactivité



Les réactions chimiques peuvent impliquer plus d'une étape :  
la réactivité ne dépend pas que de la structure du réactif.

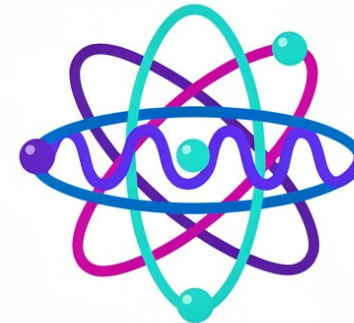
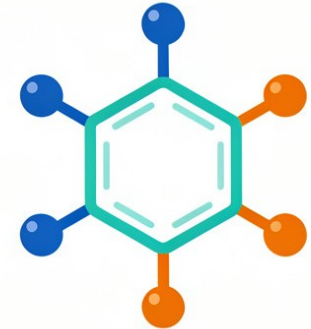
# Critères d'aromaticité

1. Réactivité

2. *Géométrie*

3. Énergie

4. Comportement magnétique

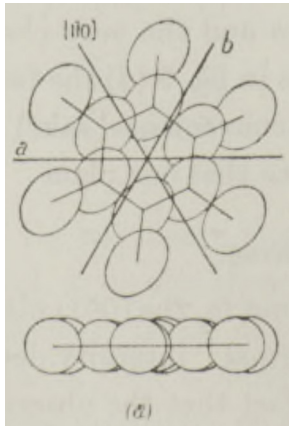




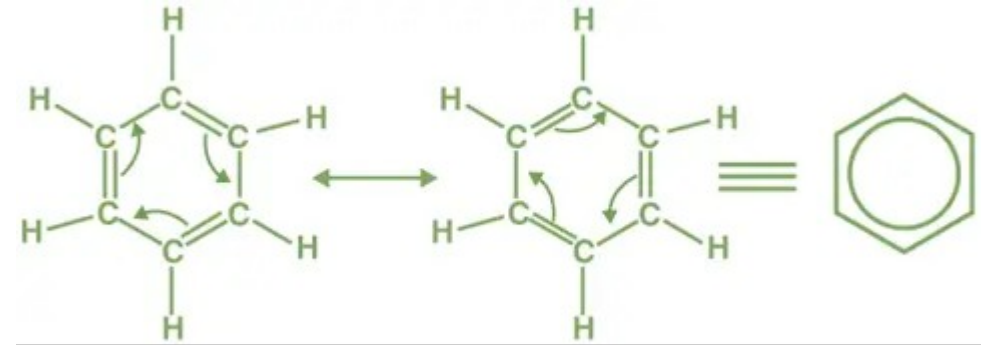
# Définir l'aromaticité par la géométrie

Les liaisons aromatiques ont tendance à être égales entre elles, pas d'alternance de simple et de double liaison.

*The Structure of the Benzene Ring in  $C_6(CH_3)_6$ .*  
By KATHLEEN LONSDALE, D.Sc. (London), Amy Lady Tate Scholar.  
(Communicated by R. Whiddington, F.R.S.—Received January 25, 1929.)

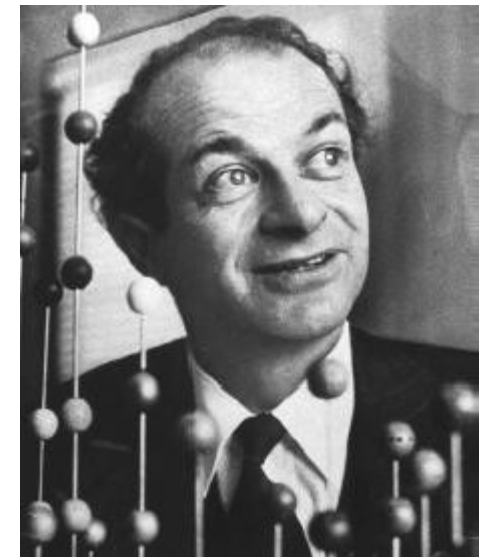


**1928–1929:** Lonsdale



Résonance de structures électroniques localisées.

Pauling



# Définir l'aromaticité par la géométrie

Recherches sur la géométrie  
de quelques hydrocarbures non-alternants :  
son influence sur les énergies de transition,  
une nouvelle définition de l'aromaticité

ANDRÉ JULG et PHILIPPE FRANÇOIS

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 2 Mai, 1967

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_{(rs)} \left( 1 - \frac{d_{rs}}{\bar{d}} \right)^2$$

Tetrahedron Letters No. 36, pp 3839 - 3842, 1972. Pergamon Press.

DEFINITION OF AROMATICITY BASING ON THE HARMONIC OSCILLATOR MODEL

J. Kruszewski <sup>a/</sup> and T.M. Krygowski <sup>b/</sup>

$$HOMA_d = 1 - \frac{a}{n} \sum_r^n (X_r - 1.397)^2$$

# Définir l'aromaticité par la géométrie

Recherches sur la géométrie  
de quelques hydrocarbures non-alternants :  
son influence sur les énergies de transition,  
une nouvelle définition de l'aromaticité

ANDRÉ JULG et PHILIPPE FRANÇOIS

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 2 Mai, 1967

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_{(rs)} \left( 1 - \frac{d_{rs}}{\bar{d}} \right)^2$$

$$HOMA_d = 1 - \frac{a}{n} \sum_r^n (X_r - 1.397)^2$$

$$\begin{aligned} HOMA_{93} = 1 - \frac{1}{n} \bigg\{ & \alpha_{CC} \sum_{CC} (R_{CC,i} - R_{CC,opt})^2 \\ & + \alpha_{CN} \sum_{CN} (R_{CN,i} - R_{CN,opt})^2 \\ & + \alpha_{NN} \sum_{NN} (R_{NN,i} - R_{NN,opt})^2 \\ & + \alpha_{CO} \sum_{CO} (R_{CO,i} - R_{CO,opt})^2 \\ & + \alpha_{CP} \sum_{CP} (R_{CP,i} - R_{CP,opt})^2 \\ & + \alpha_{CS} \sum_{CS} (R_{CS,i} - R_{CS,opt})^2 \\ & + \alpha_{NO} \sum_{NO} (R_{NO,i} - R_{NO,opt})^2 \bigg\} \end{aligned}$$

# Définir l'aromaticité par la géométrie

Recherches sur la géométrie  
de quelques hydrocarbures non-alternants :  
son influence sur les énergies de transition,  
une nouvelle définition de l'aromaticité

ANDRÉ JULG et PHILIPPE FRANÇOIS

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille, France

Reçu le 2 Mai, 1967

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum_{(rs)} \left( 1 - \frac{d_{rs}}{\bar{d}} \right)^2$$

$$HOMA_d = 1 - \frac{a}{n} \sum_r^n (X_r - 1.397)^2$$

$$\begin{aligned} HOMA_{93} = 1 - \frac{1}{n} \bigg\{ & \alpha_{CC} \sum_{CC} (R_{CC,i} - R_{CC,opt})^2 \\ & + \alpha_{CN} \sum_{CN} (R_{CN,i} - R_{CN,opt})^2 \\ & + \alpha_{NN} \sum_{NN} (R_{NN,i} - R_{NN,opt})^2 \\ & + \alpha_{CO} \sum_{CO} (R_{CO,i} - R_{CO,opt})^2 \\ & + \alpha_{CP} \sum_{CP} (R_{CP,i} - R_{CP,opt})^2 \\ & + \alpha_{CS} \sum_{CS} (R_{CS,i} - R_{CS,opt})^2 \\ & + \alpha_{NO} \sum_{NO} (R_{NO,i} - R_{NO,opt})^2 \bigg\} \end{aligned}$$

Ces indices dépendent de la nature des liaisons et des valeurs de référence.

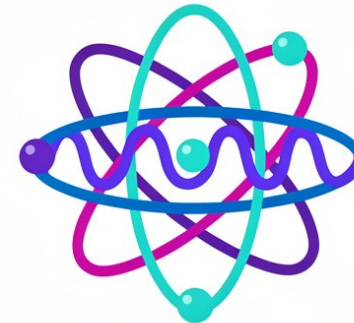
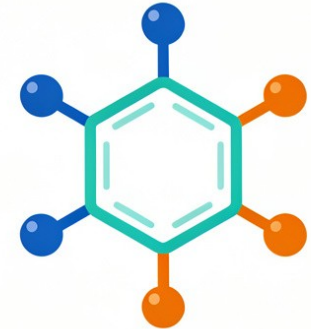
# Critères d'aromaticité

1. Réactivité

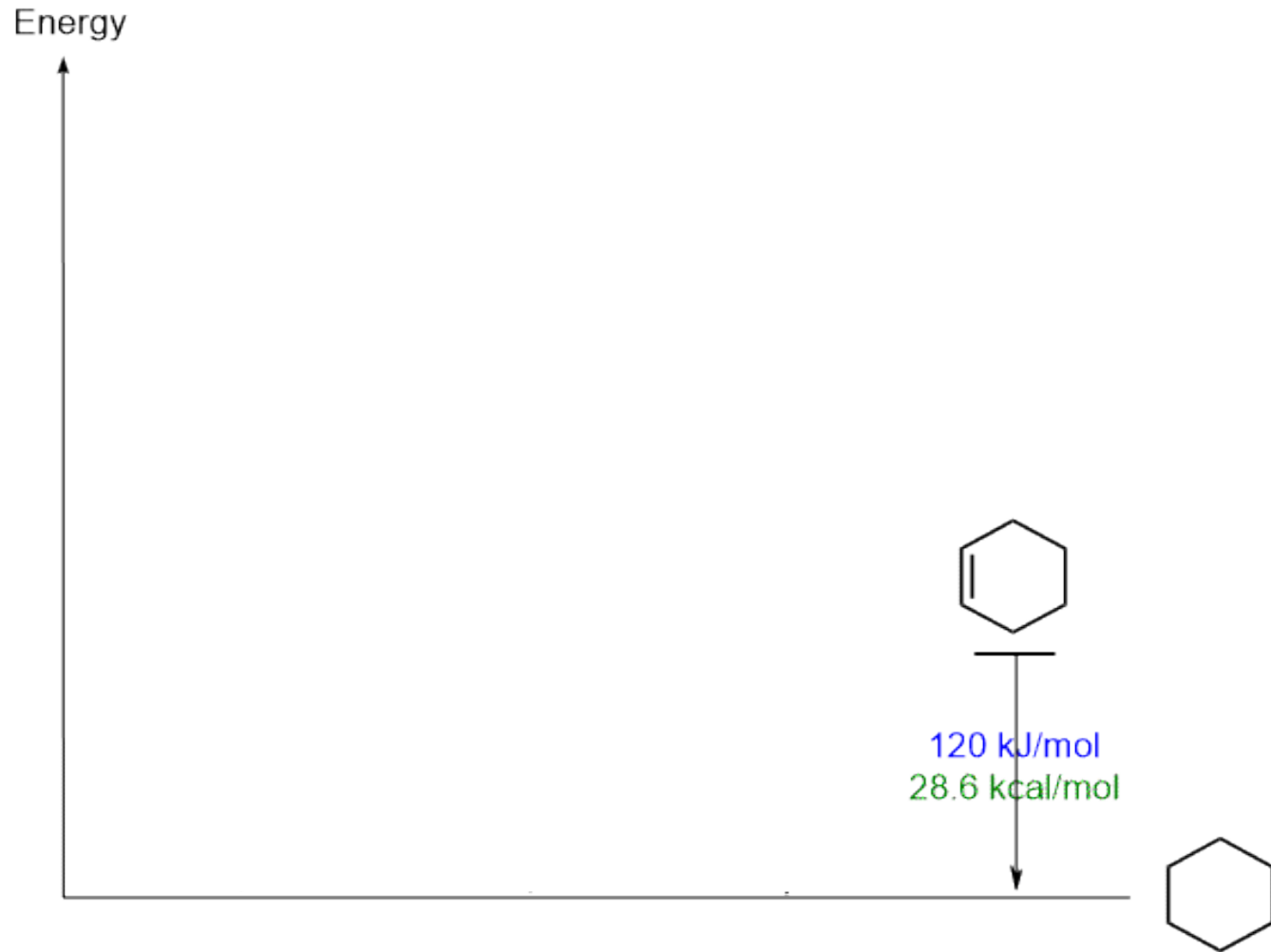
2. Géométrie

**3. *Énergie***

4. Comportement magnétique

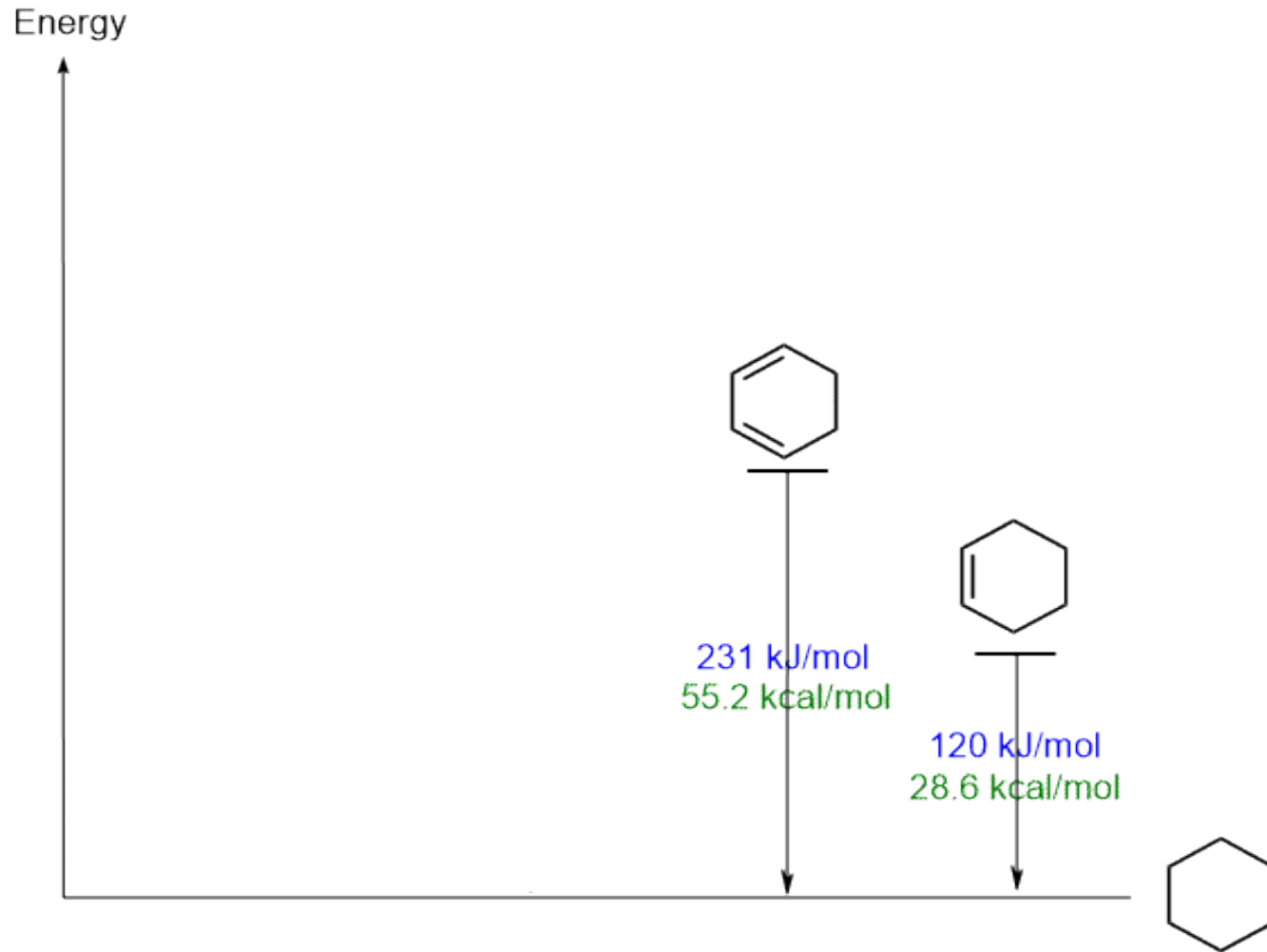


# Définir l'aromaticité par l'énergie

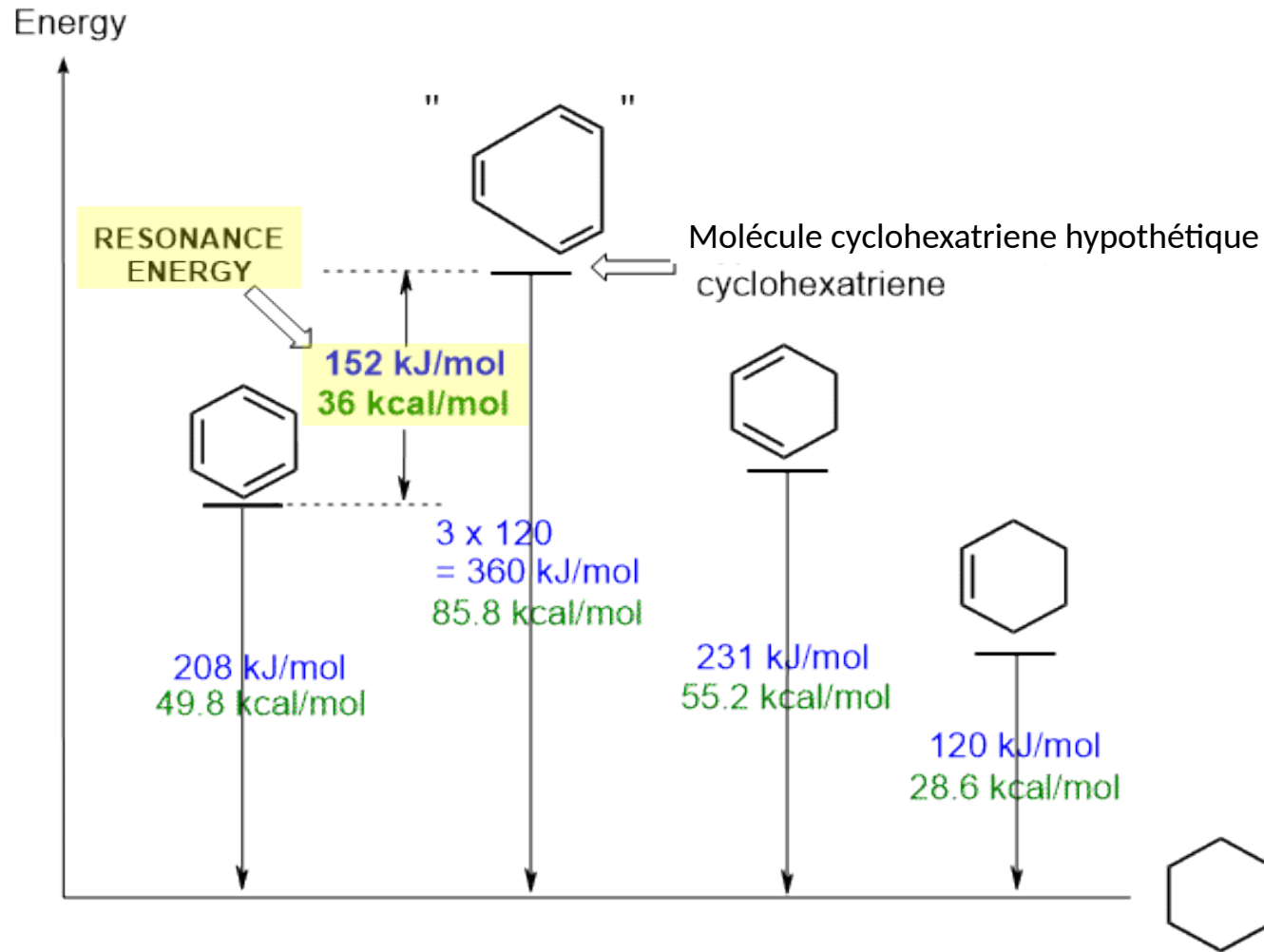




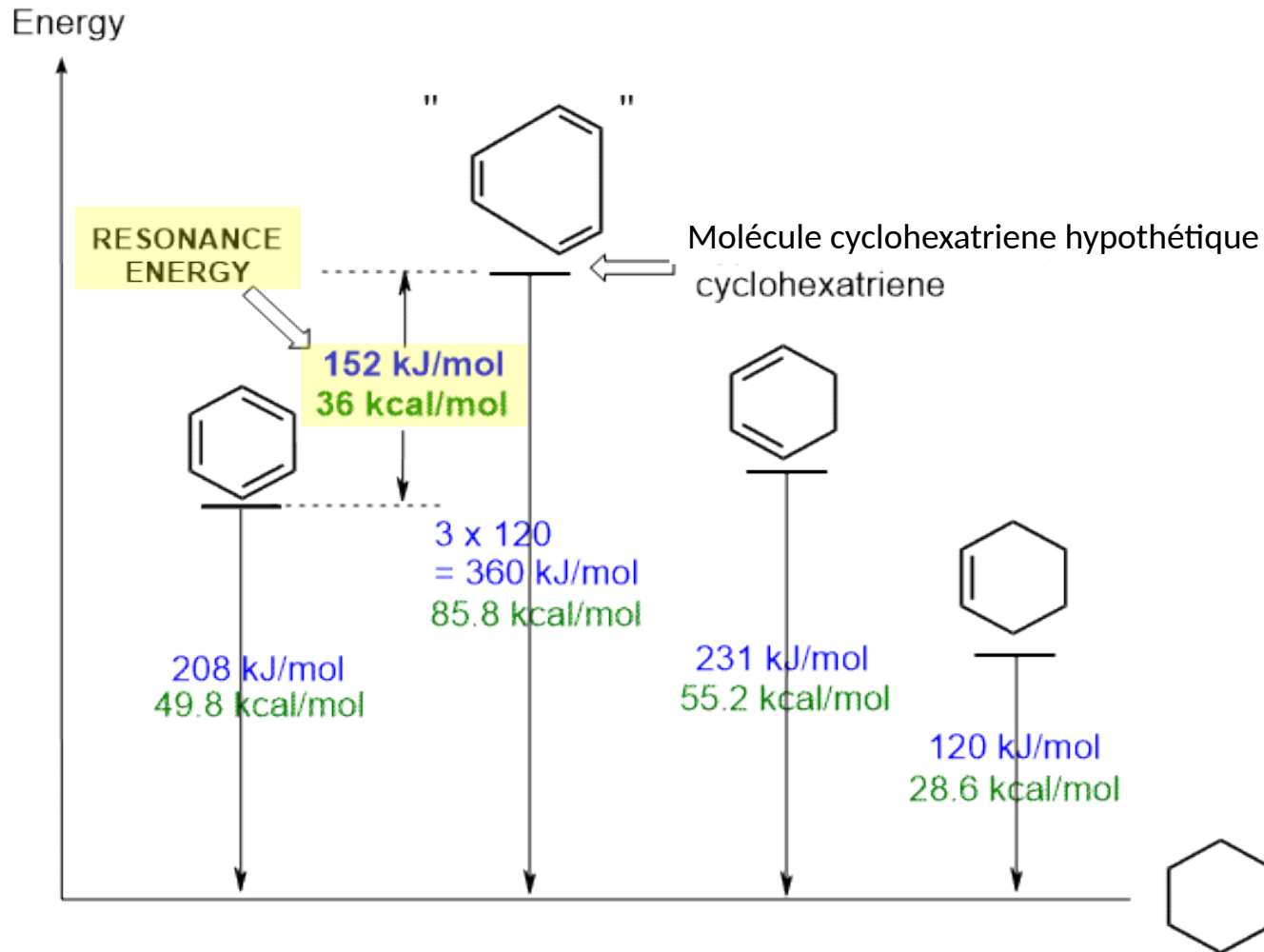
# Définir l'aromaticité par l'énergie



# Définir l'aromaticité par l'énergie



# Définir l'aromaticité par l'énergie



Conférence D. Hagebaum-Reignier

En utilisant la théorie Valence Bond, Pauling propose un calcul de l'énergie de résonance

$$ER = Q + 2.4\alpha - (Q + 1.5\alpha) = 0.9\alpha$$

$\alpha$  : intégrale d'échange

$Q$  : intégrale coulombienne

# Définir l'aromaticité par l'énergie



1931: Hückel

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration  
des Benzols und verwandter Verbindungen<sup>1)</sup>.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} E_{ethylene}]$$
$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} (2\alpha + 2\beta)]$$

# Définir l'aromaticité par l'énergie



1931: Hückel

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration  
des Benzols und verwandter Verbindungen<sup>1)</sup>.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} E_{ethylene}]$$
$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} (2\alpha + 2\beta)]$$



1969: Dewar

$$DRE = \Delta H_a - \Delta H_a^{add}$$
$$DRE = \Delta H_a - (n_1 E_{C-C} + n_2 E_{C=C} + n_3 E_{C-H})$$

# Définir l'aromaticité par l'énergie



Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration  
des Benzols und verwandter Verbindungen<sup>1)</sup>.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

1931: Hückel

$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} E_{ethylene}]$$

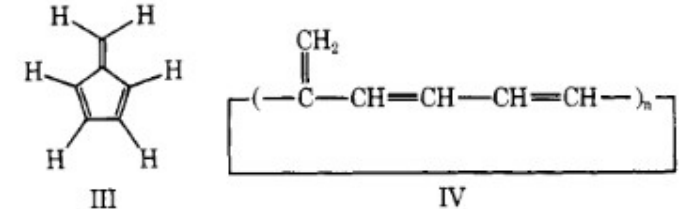
$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} (2\alpha + 2\beta)]$$



1969: Dewar

$$DRE = \Delta H_a - \Delta H_a^{add}$$

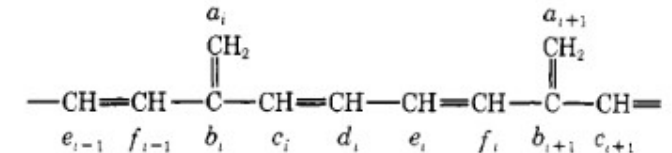
$$DRE = \Delta H_a - (n_1 E_{C-C} + n_2 E_{C=C} + n_3 E_{C-H})$$



$\pi$  energy of this hypothetical compound can be determined after solving the following HMO secular equations:<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} -a_i X + b_i &= 0 \\ -b_i X + f_{i-1} + a_i + c_i &= 0 \\ -c_i X + b_i + d_i &= 0 \\ -d_i X + c_i + e_i &= 0 \\ -e_i X + d_i + f_i &= 0 \\ -f_i X + e_i + b_{i+1} &= 0 \\ i &= 1, 2, \dots, n-1, n \end{aligned} \quad (1)$$

where  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $e_i$ , and  $f_i$  are the Hückel coefficients of the atomic orbitals on the carbon atoms arranged in this manner:



1974: Gutman et collaborateurs

1975: Aihara



# Définir l'aromaticité par l'énergie



1931: Hückel

## Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

### I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen<sup>1)</sup>.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} E_{ethylene}]$$

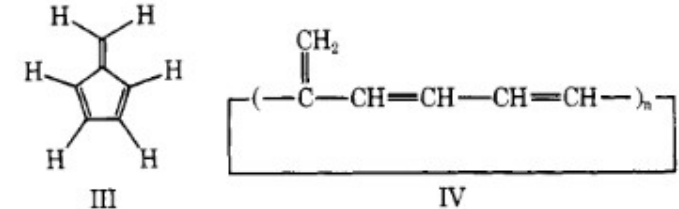
$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} (2\alpha + 2\beta)]$$



1969: Dewar

$$DRE = \Delta H_a - \Delta H_a^{add}$$

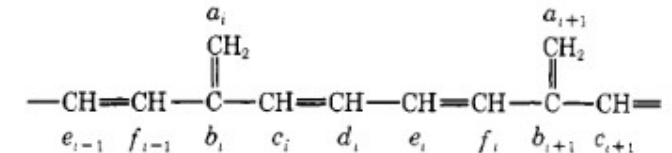
$$DRE = \Delta H_a - (n_1 E_{C-C} + n_2 E_{C=C} + n_3 E_{C-H})$$



$\pi$  energy of this hypothetical compound can be determined after solving the following HMO secular equations:<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} -a_i X + b_i &= 0 \\ -b_i X + f_{i-1} + a_i + c_i &= 0 \\ -c_i X + b_i + d_i &= 0 \\ -d_i X + c_i + e_i &= 0 \\ -e_i X + d_i + f_i &= 0 \\ -f_i X + e_i + b_{i+1} &= 0 \\ i &= 1, 2, \dots, n-1, n \end{aligned} \quad (1)$$

where  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $e_i$ , and  $f_i$  are the Hückel coefficients of the atomic orbitals on the carbon atoms arranged in this manner:

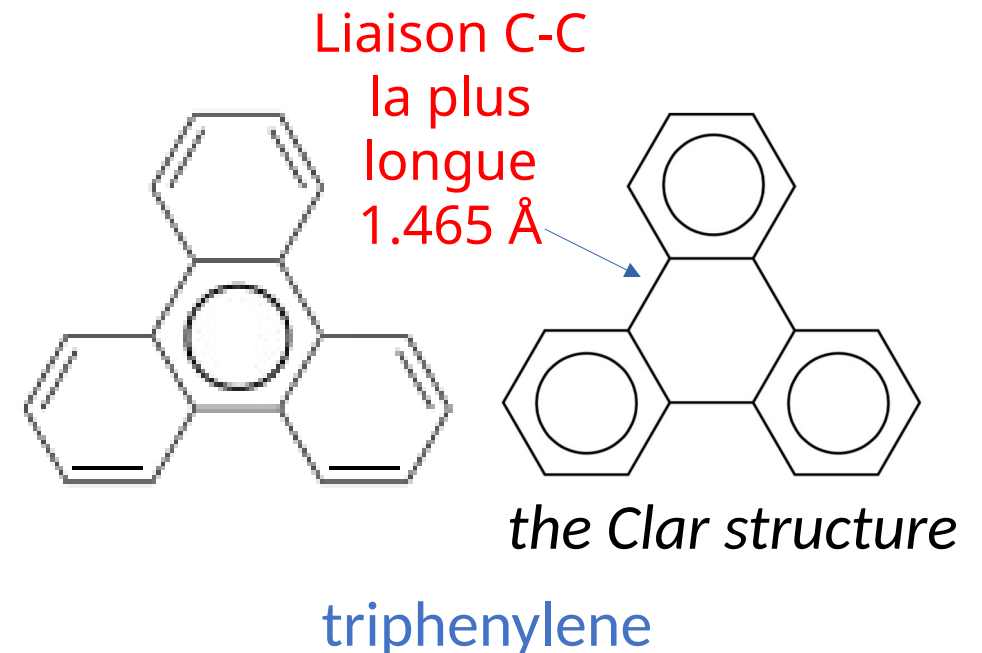
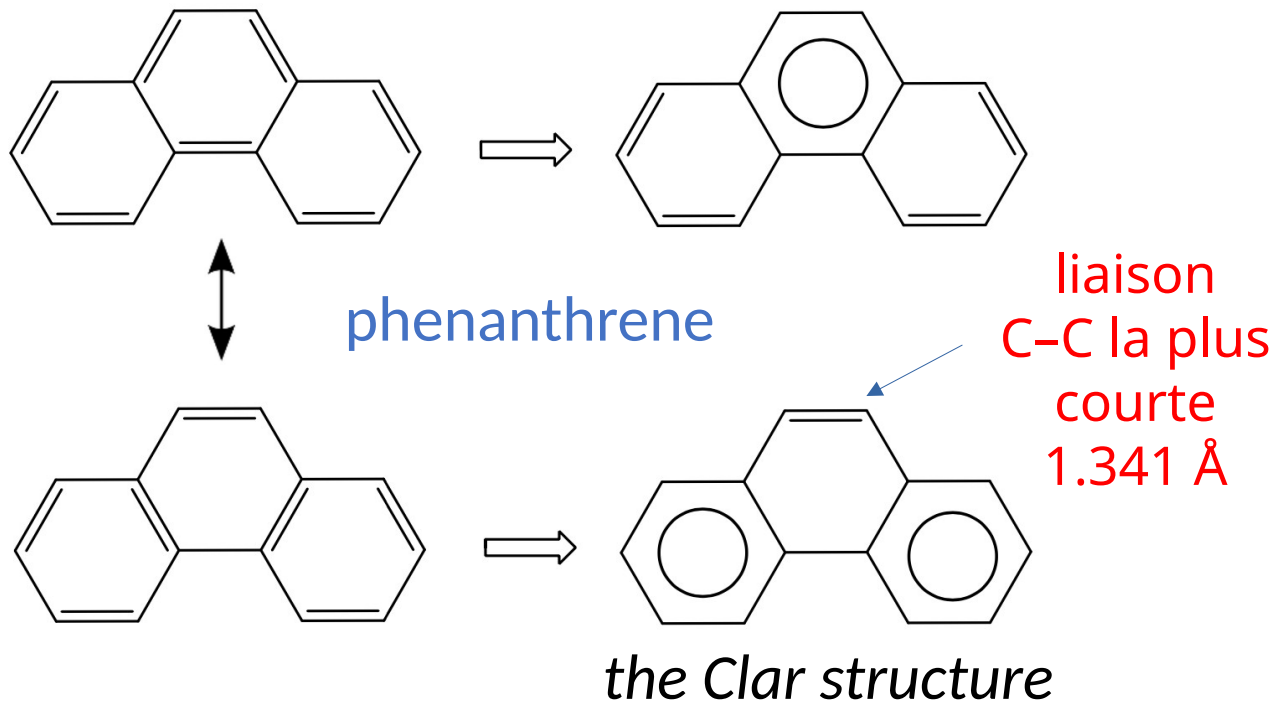


Ces indices dépendent du système de référence.

# Structure électronique des cycles fusionnés

**1972:** Prof. Dr. **Erich Clar** généralise la règle de Hückel

Structure avec *le plus grand nombre de sextets- $\pi$  disjoints*



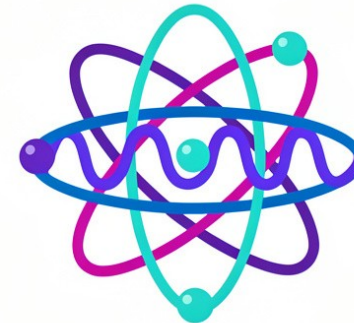
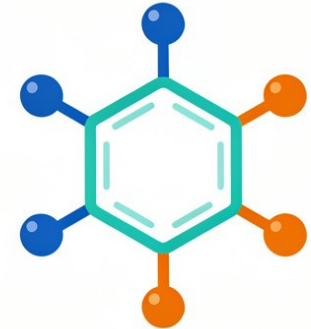
# Critères d'aromaticité

1. Réactivité

2. Géométrie

3. Énergie

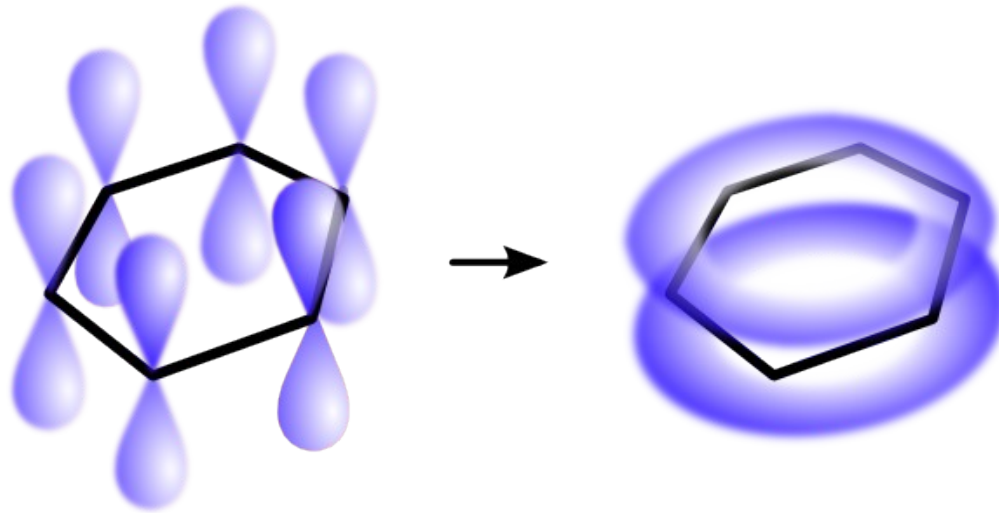
4. *Comportement magnétique*



# Densité électronique du benzène

- Rappels de mécanique quantique
- L'état d'un système physique est décrit par une fonction d'onde  $\Psi$ , solution de l'équation de Schrödinger
- perte de la notion de trajectoire  $\rightarrow$  probabilité

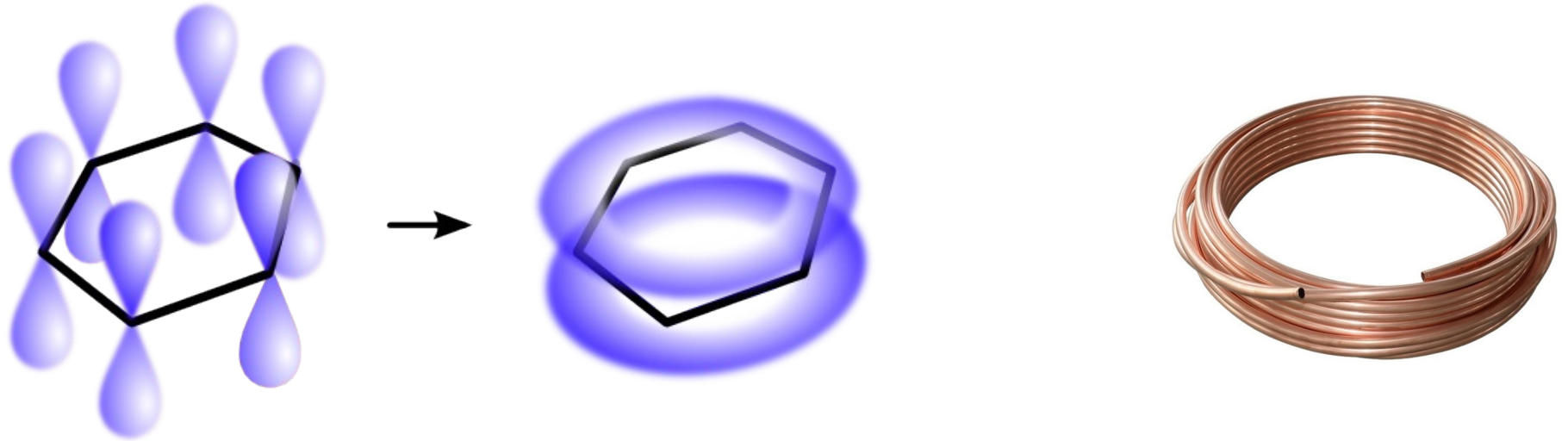
Conférence D. Hagebaum-Reignier



Chaque atome de carbone apporte 1 électron  $\pi$ .  
Les six électrons **sont** dans deux anneaux de part et d'autre du plan de la molécule.

# Densité électronique du benzène

- Rappels de mécanique quantique
- L'état d'un système physique est décrit par une **fonction d'onde  $\psi$** , solution de **l'équation de Schrödinger**
- perte de la notion de trajectoire  $\rightarrow$  **probabilité**

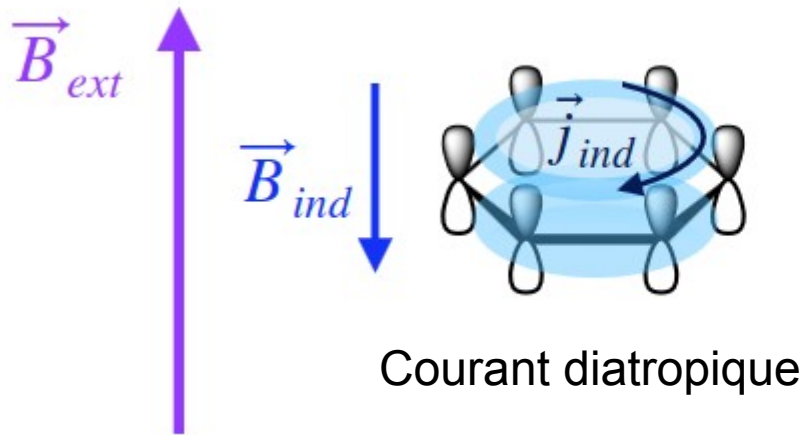


Chaque atome de carbone apporte 1 électron  $\pi$ .  
Les six électrons **sont** dans deux anneaux de part et d'autre du plan de la molécule.

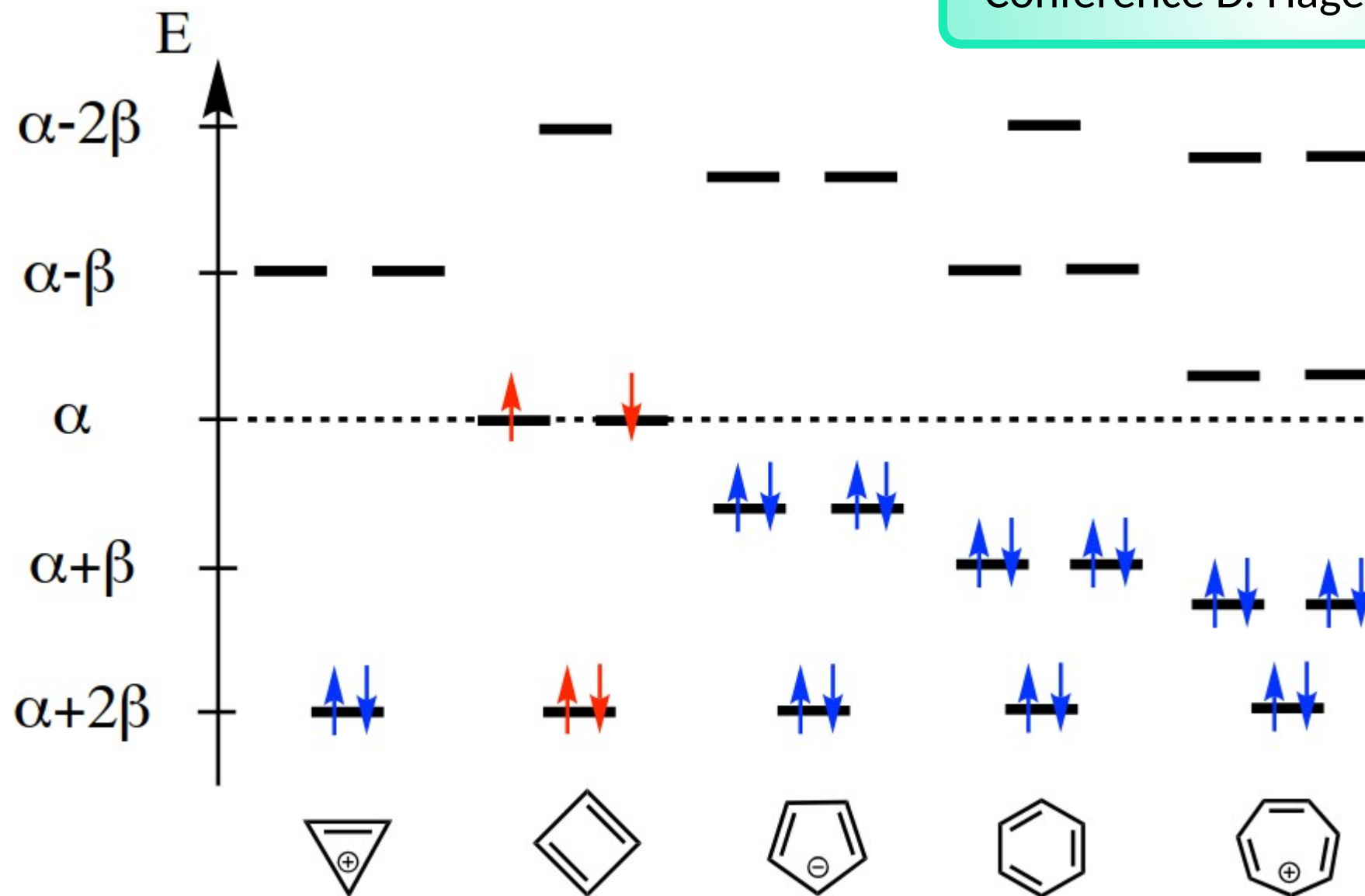
# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

## Loi de Lenz

Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



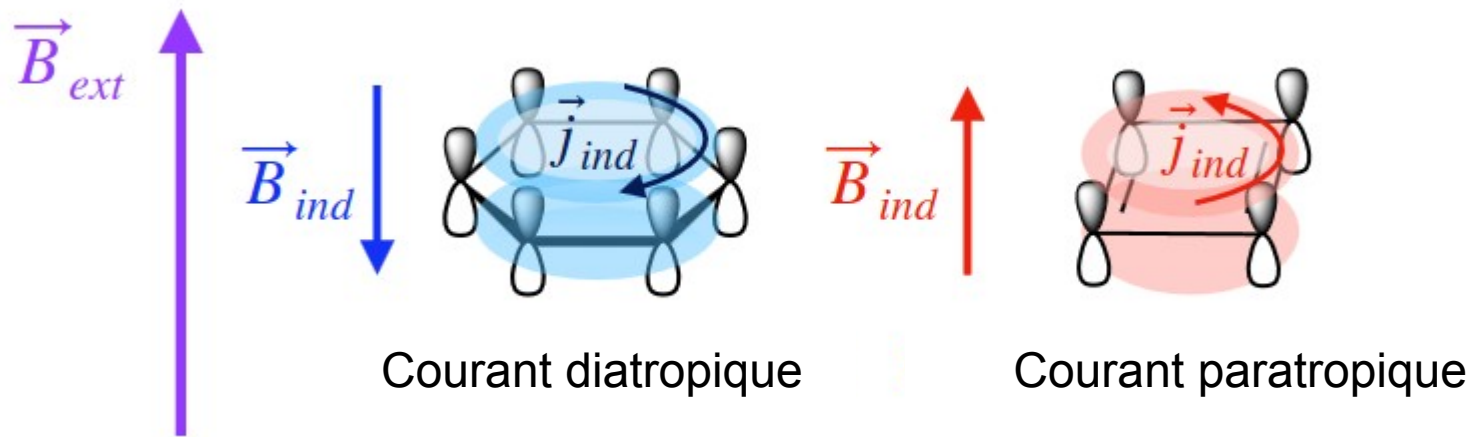




# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

## Loi de Lenz

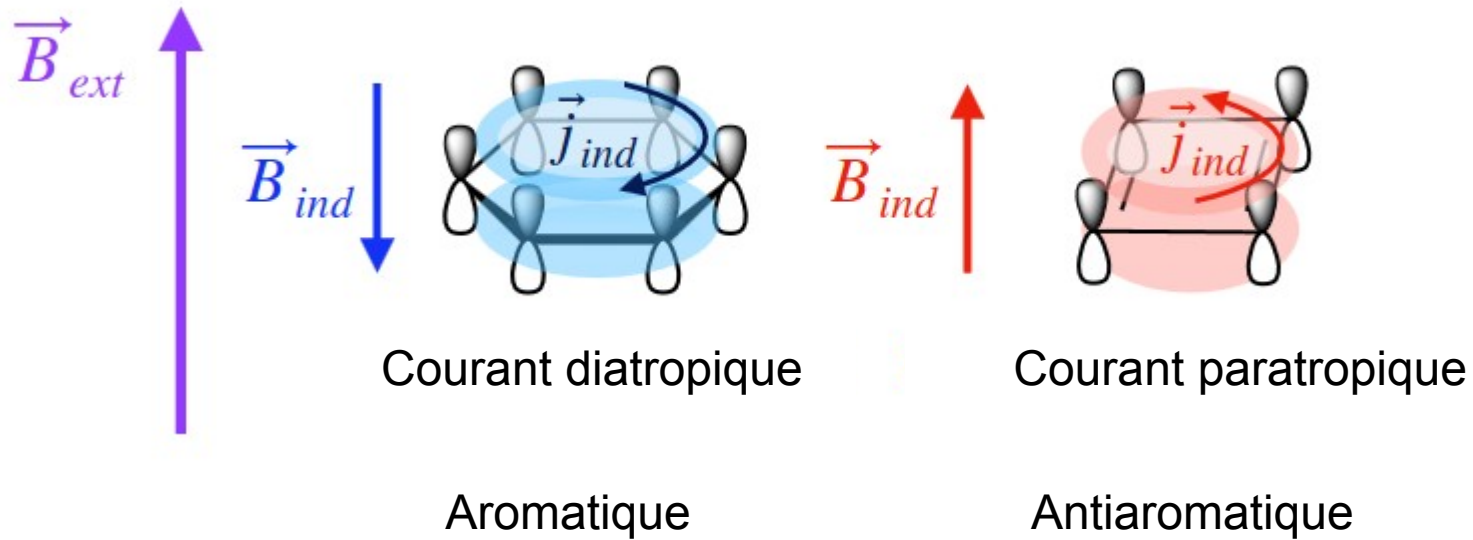
Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

## Loi de Lenz

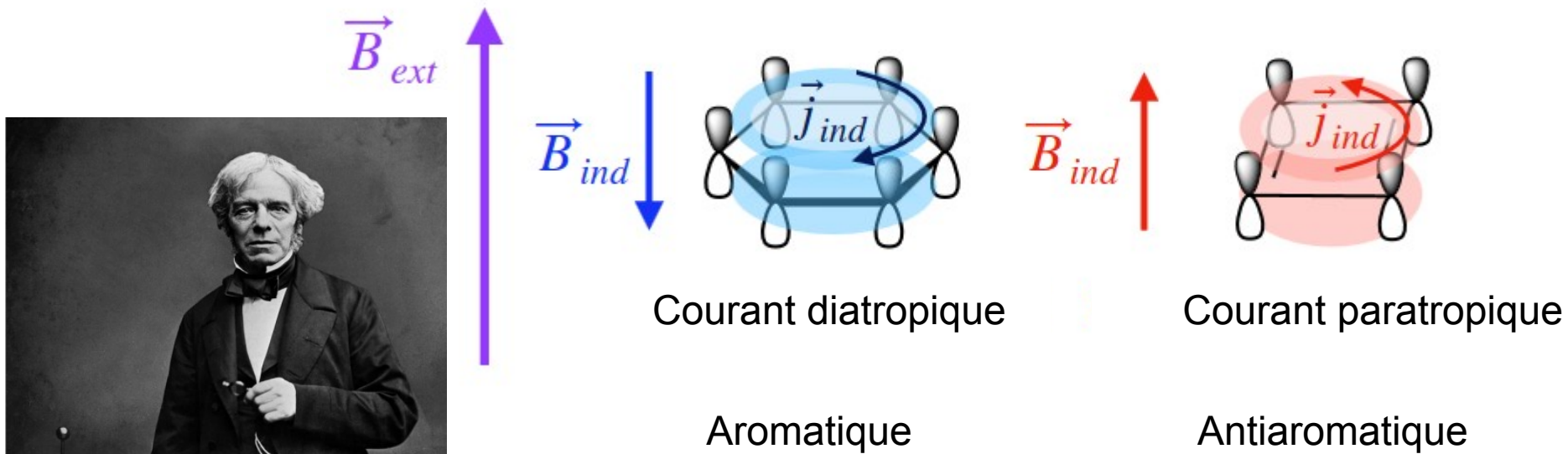
Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

## Loi de Lenz-Faraday

Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

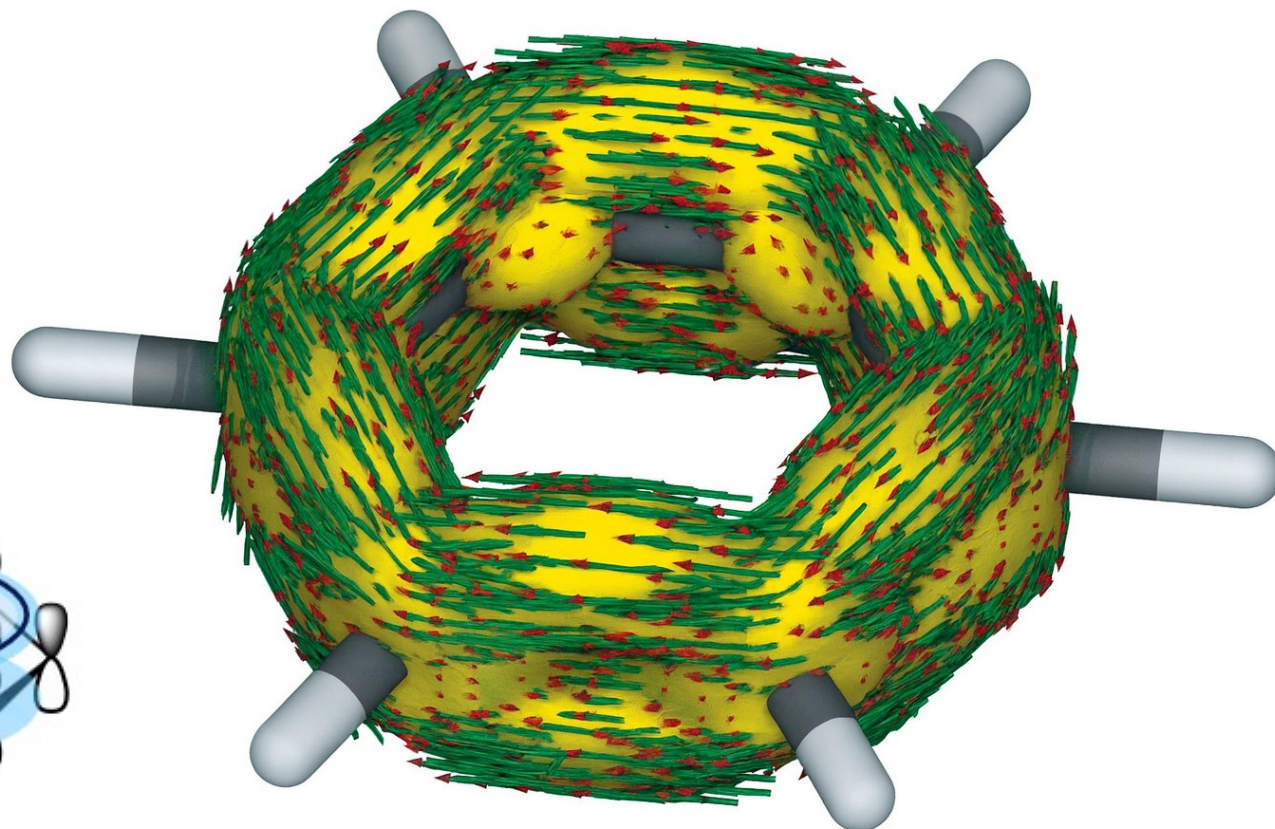
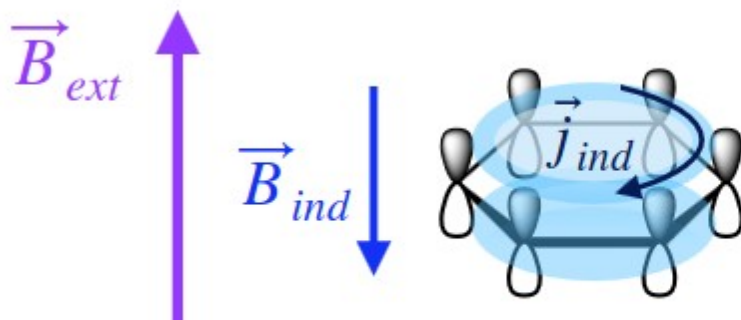
*Chem. Rev.* 2005, 105, 3758–3772

## Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method To Quantify and Visualize Electronic Delocalization

Daniel Geuenich, Kirsten Hess, Felix Köhler, and Rainer Herges\*



2001: Herges



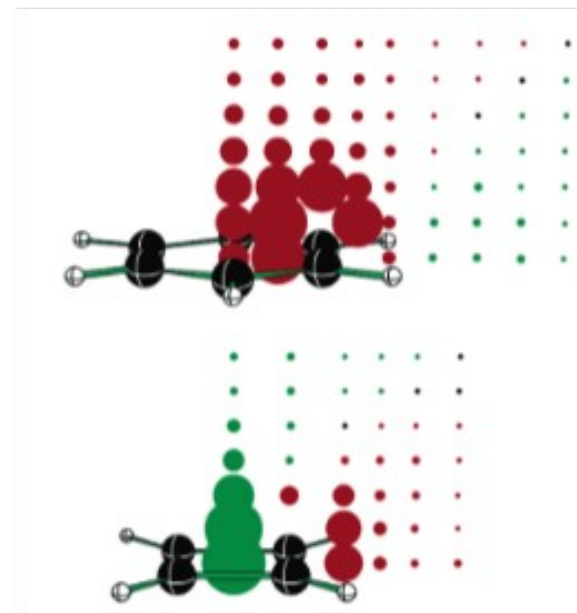
# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

1996: Schleyer propose les Nuclear Independent Chemical Shifts NICS

Chart 1



Aromaticity



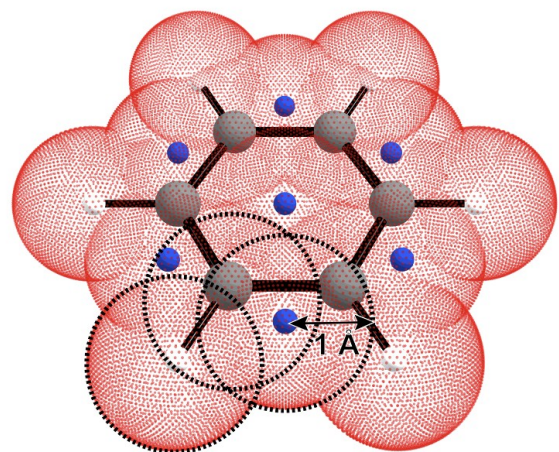
IMS map

Chem. Rev. 2005, 105, 3842–3888

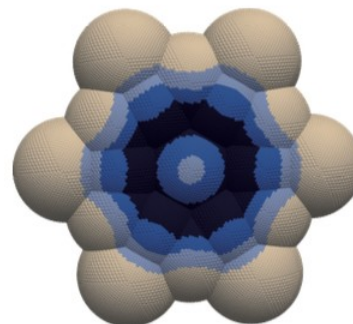
*« We have to confess Beauty (or Aromaticity) is in the eye of the beholder. Both are easy to recognize, but difficult to define quantitatively. »*



# Cartes IMS3D



*IMS calculation*



a Clar sextet  
is visualized !

Isotropic Magnetic Shielding (ppm)

5.5

11.0

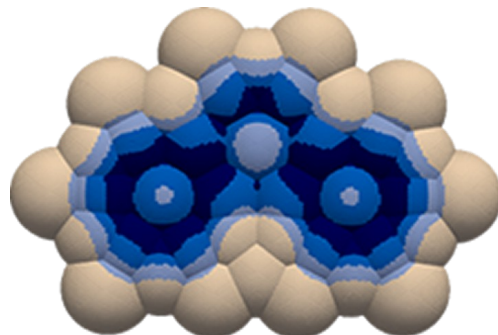
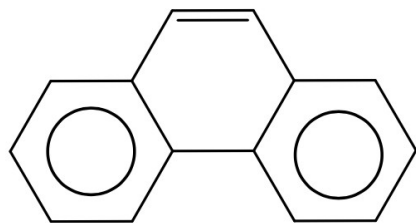
16.5



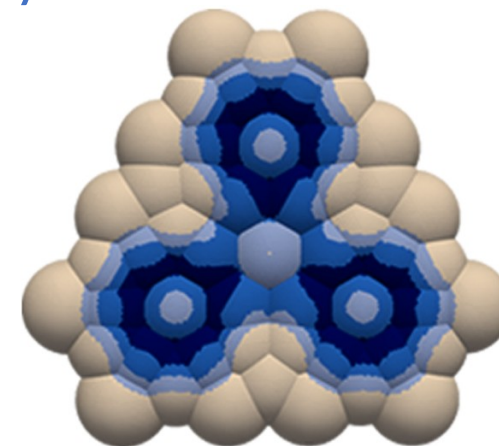
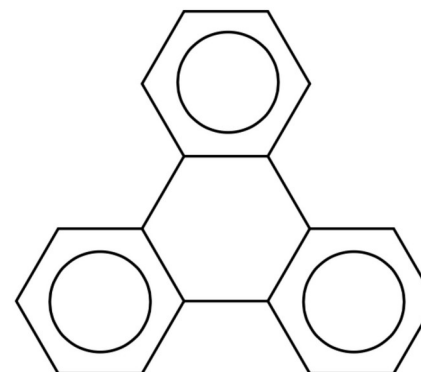
GitHub link to the code

*Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13092

phenanthrene

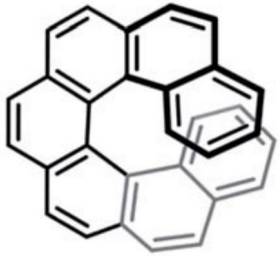


triphenylene

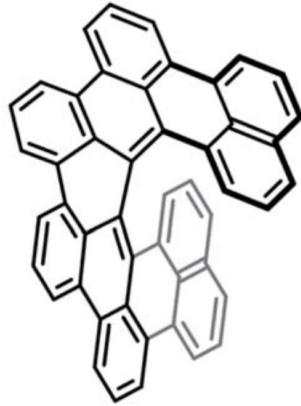


# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

## Benzenoides et non-benzenoides 3D



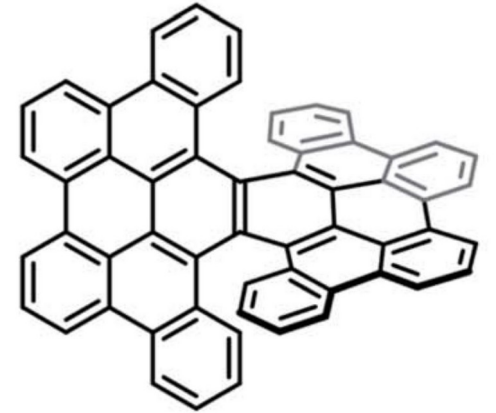
[7]helicene  
Martin, 1967



$\pi$ -extended [7]helicene  
Matsuda, 2018



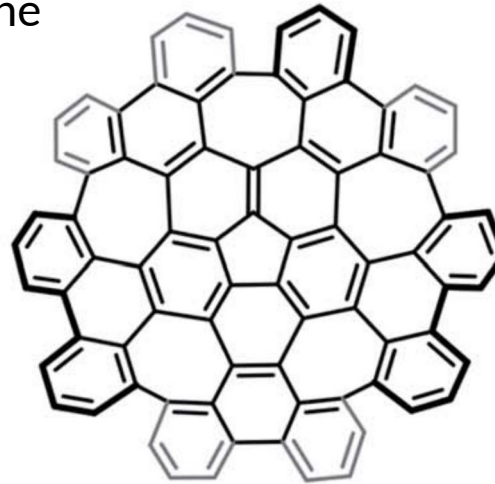
double [5]helicene  
Kamikawa, 2015



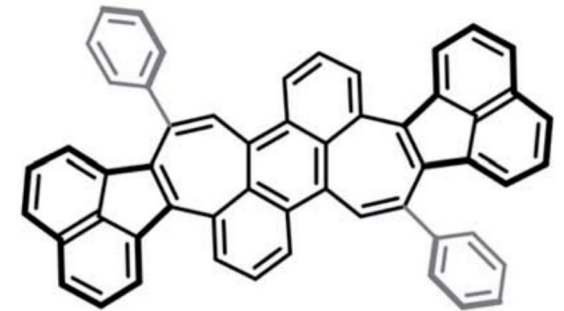
double [6]helicene  
Itami, 2015



double [7]helicene  
Müllen, 2017



warped nanographene  
Itami, 2013

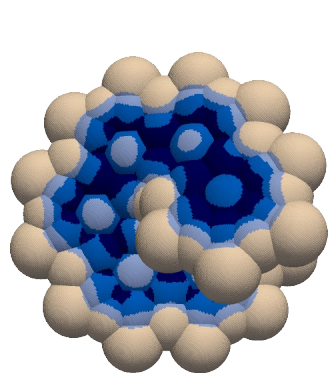


curved non-alternant PAH  
Würthner, 2020

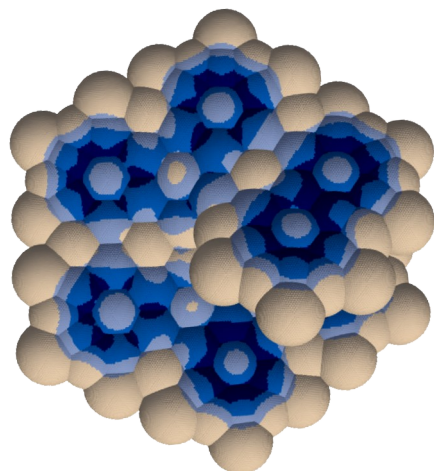


# Définir l'aromaticité par un critère magnétique

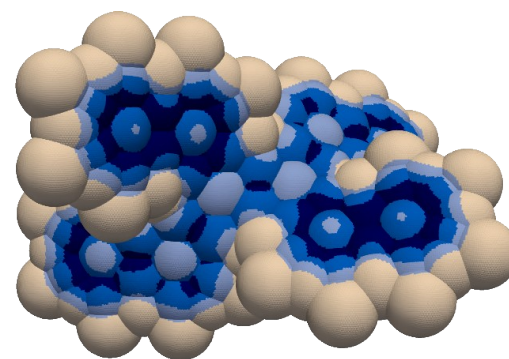
## Benzenoides et non-benzenoides 3D



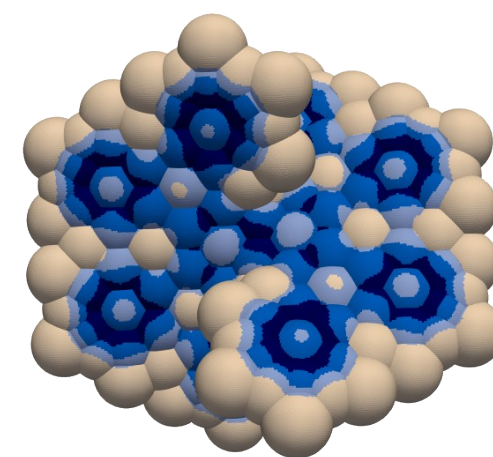
[7]helicene  
Martin, 1967



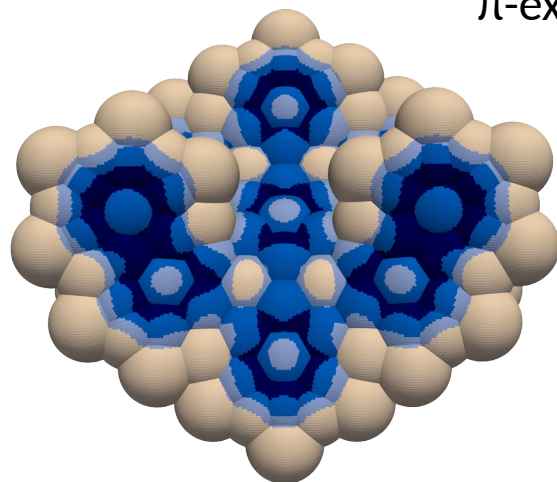
$\pi$ -extended [7]helicene  
Matsuda, 2018



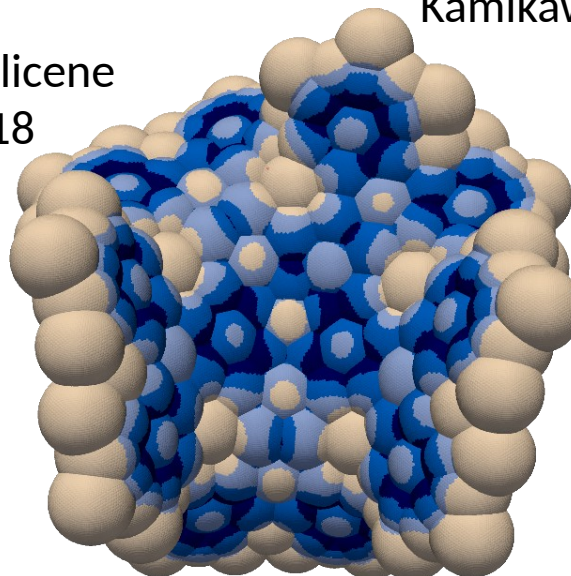
double [5]helicene  
Kamikawa, 2015



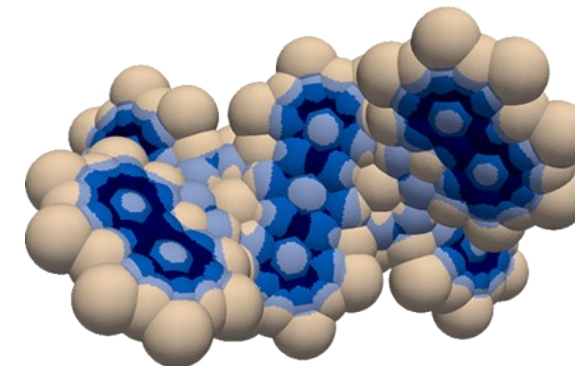
double [6]helicene  
Itami, 2015



double [7]helicene  
Müllen, 2017



warped nanographene  
Itami, 2013



curved non-alternant PAH  
Würthner, 2020



# Une définition, une mesure ?



Pour mesurer expérimentalement ou calculer  
Une propriété moléculaire, il faut un opérateur.

Il n'existe pas d'opérateur pour l'aromaticité  
(comme pour les charges, l'électronégativité,  
etc.)



# Une définition, une mesure ?



Pour mesurer expérimentalement ou calculer  
Une propriété moléculaire, il faut un opérateur.

Il n'existe pas d'opérateur pour l'aromaticité  
(comme pour les charges, l'électronégativité,  
etc.)

## Why Aromaticity Is a Suspicious Concept? Why?

Front. Chem., 24 March 2017

Miquel Solà \*

Institut de Química Computacional i Catàlisi and Departament de Química, Universitat de Girona, Girona, Spain



« Probably, the problem with aromaticity is not the concept itself, but the way aromaticity is characterized. [...] The evaluation of global or local aromaticity of a molecule is usually done indirectly by measuring some physicochemical property that reflects a manifestation of its aromatic character. »

« We have to confess Beauty (or Aromaticity) is in the eye of the beholder. Both are easy to recognize, but difficult to define quantitatively. »



Joyeux anniversaire Benzène !!!

