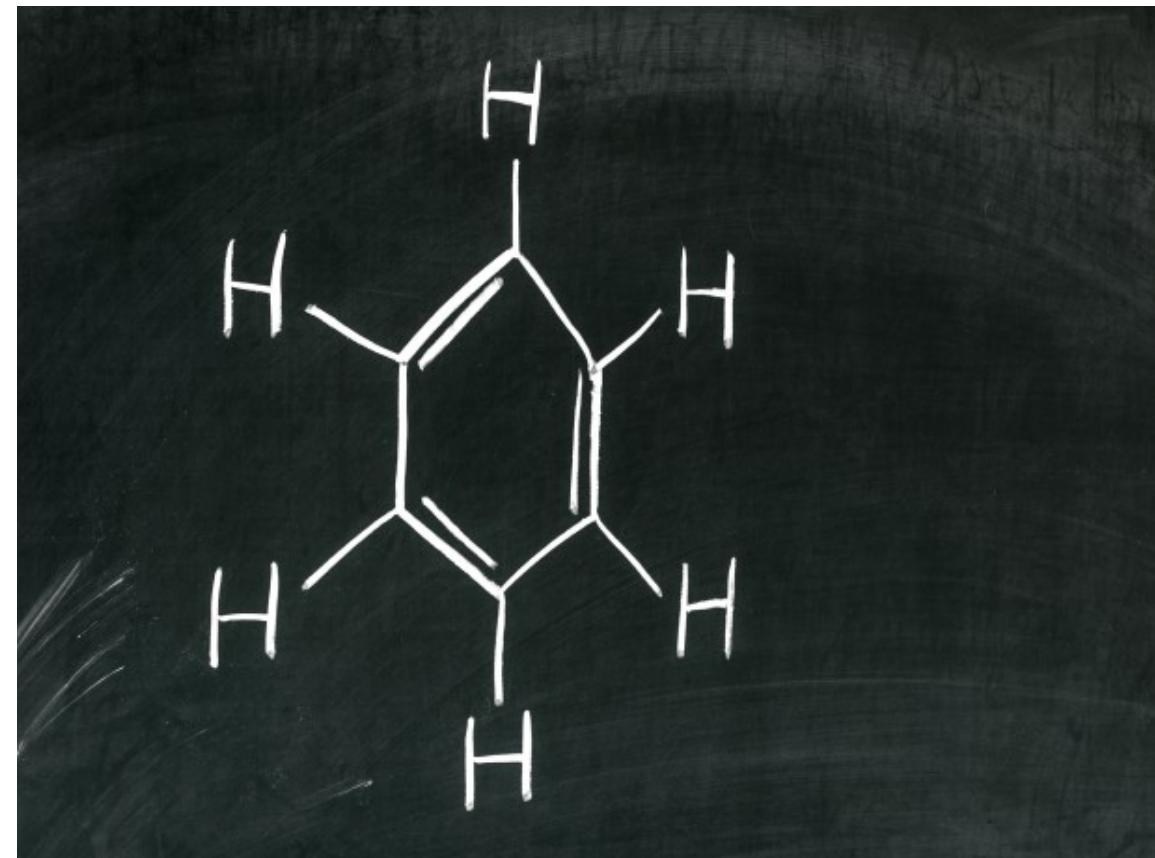


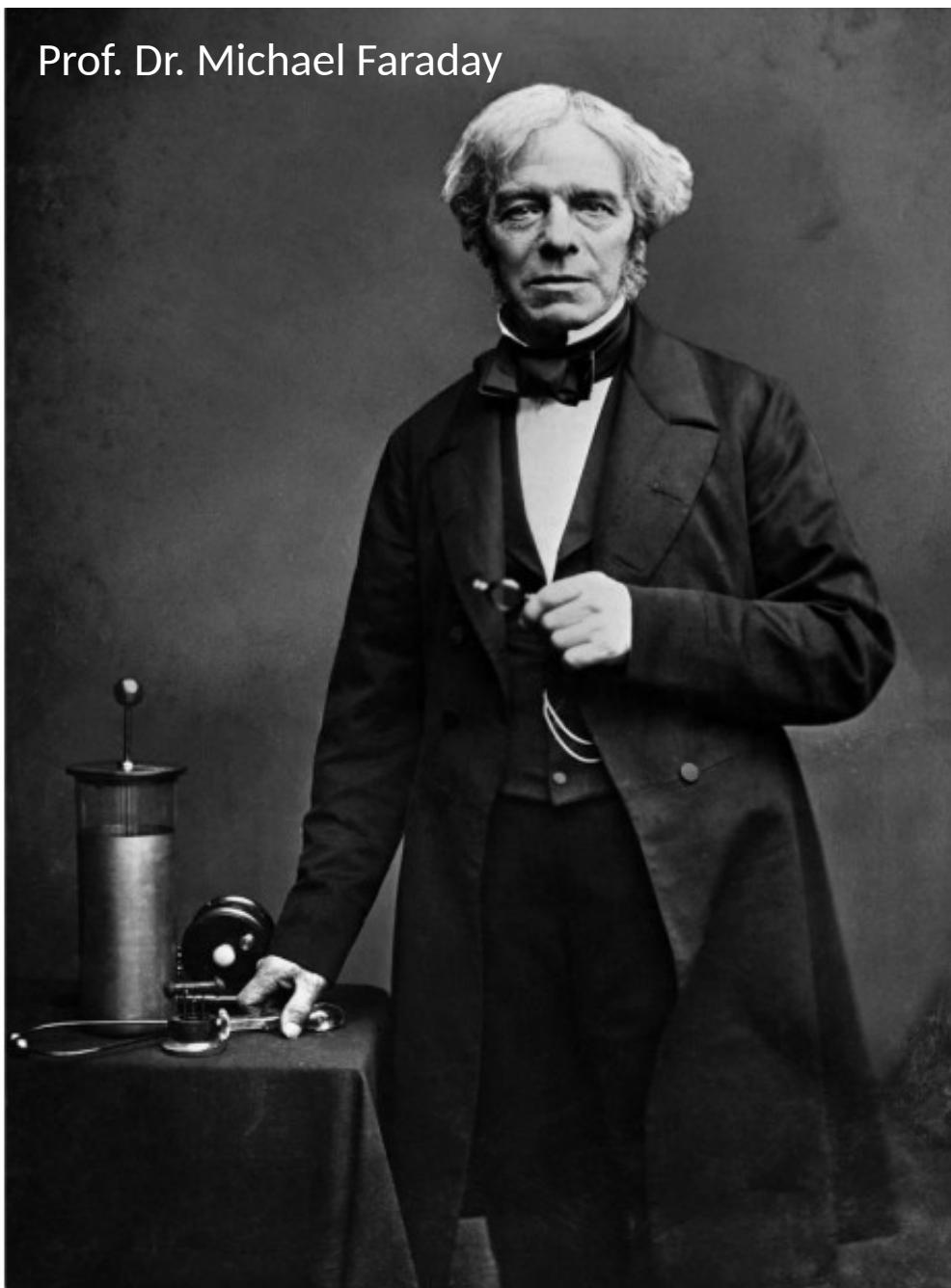


Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

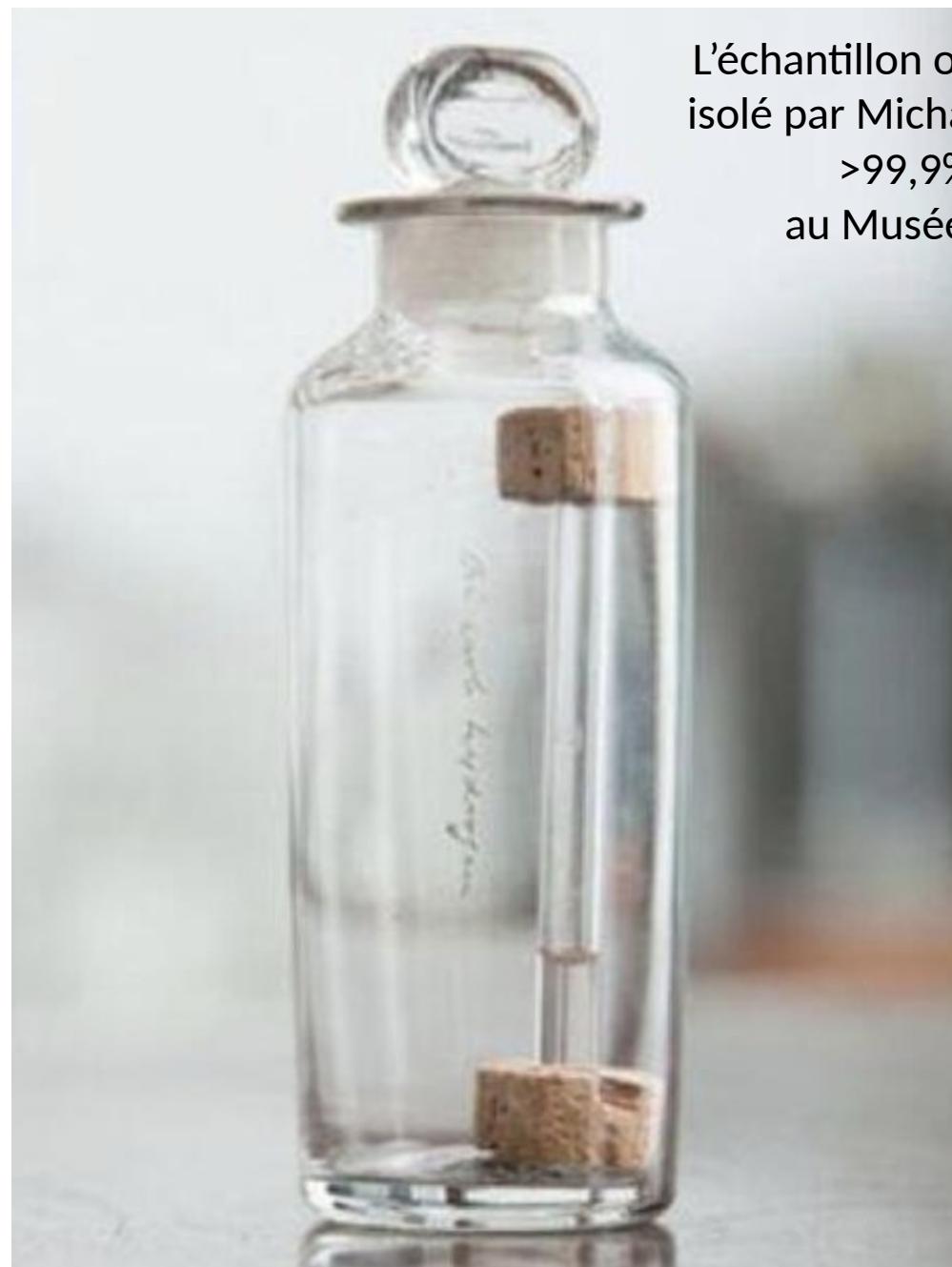
1825-2025 : histoire du
concept d'aromaticité



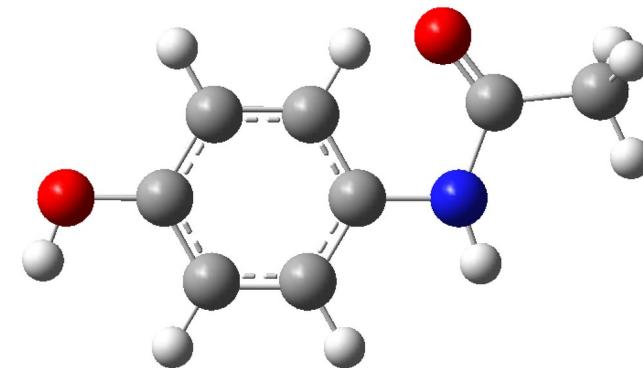
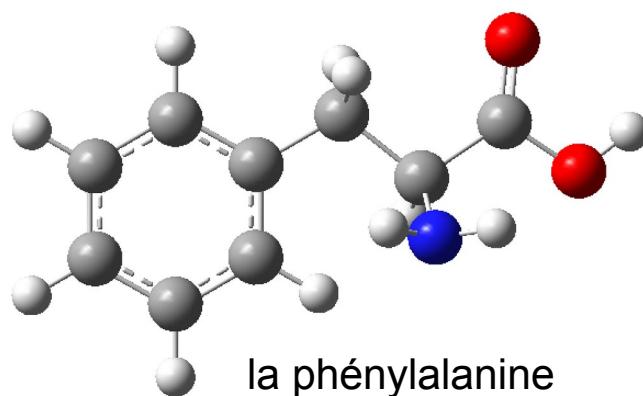
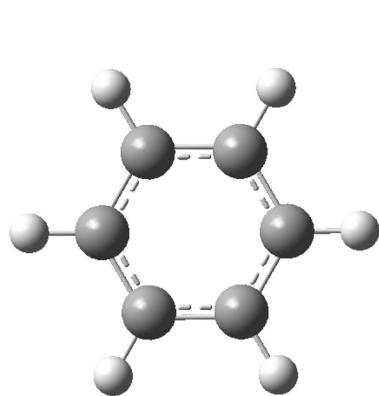
Prof. Dr. Michael Faraday



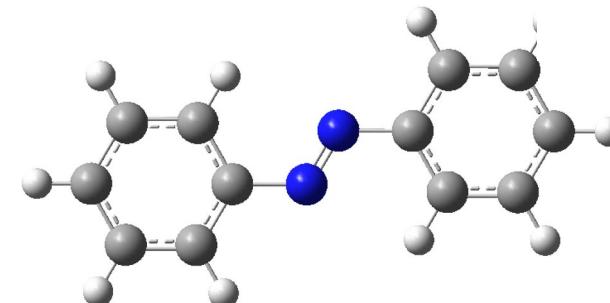
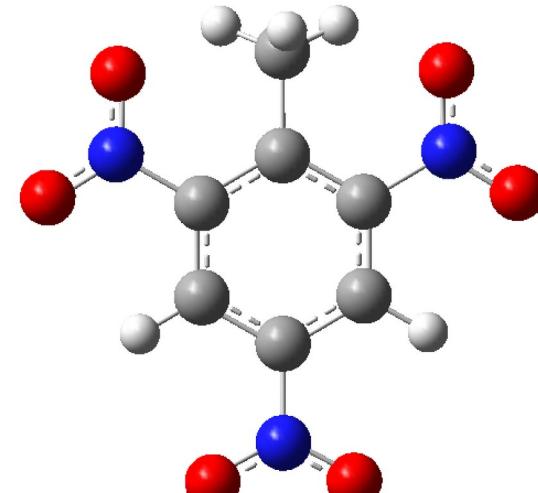
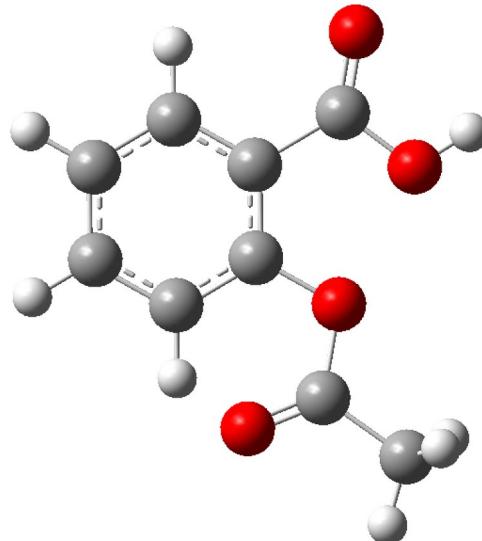
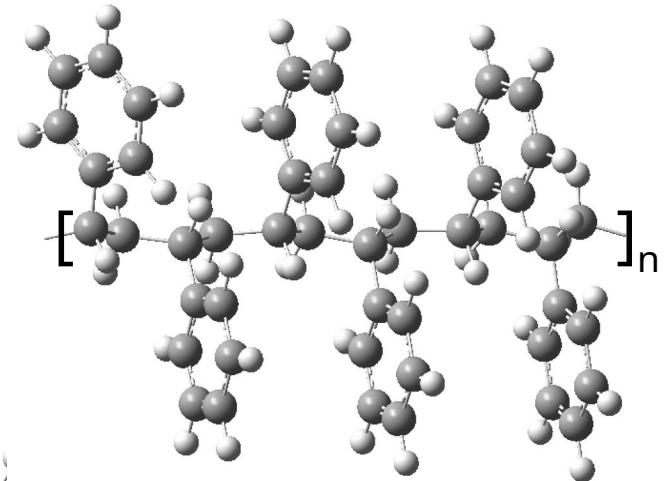
L'échantillon original de benzène
isolé par Michael Faraday (3 mL),
>99,9% pureté, conservé
au Musée Faraday (Londres)



Importance de l'aromaticité



le 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

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

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**.

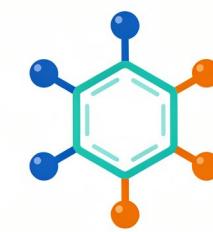
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural criterion** [...] and a **magnetic** criterion [...].

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

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**.

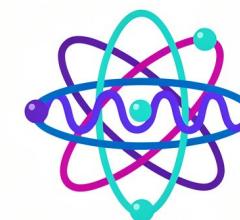
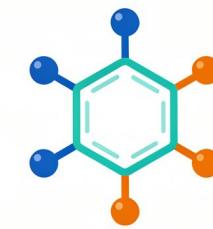
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural criterion** [...] and a **magnetic** criterion [...].

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

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**.

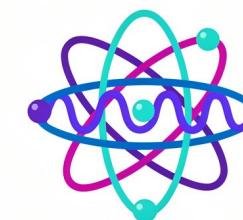
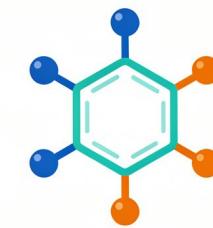
A quantitative assessment of the degree of aromaticity is given by the value of the **resonance energy**. [...] Along with energetic criteria of aromaticity, important and complementary are also a **structural criterion** [...] and a **magnetic** criterion [...].

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



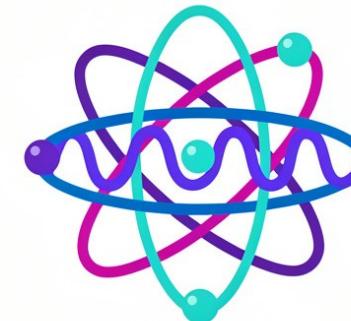
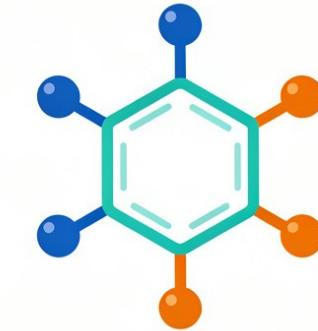
Critères d'aromaticité

1. Réactivité

2. Géométrie

3. Énergie

4. Comportement magnétique



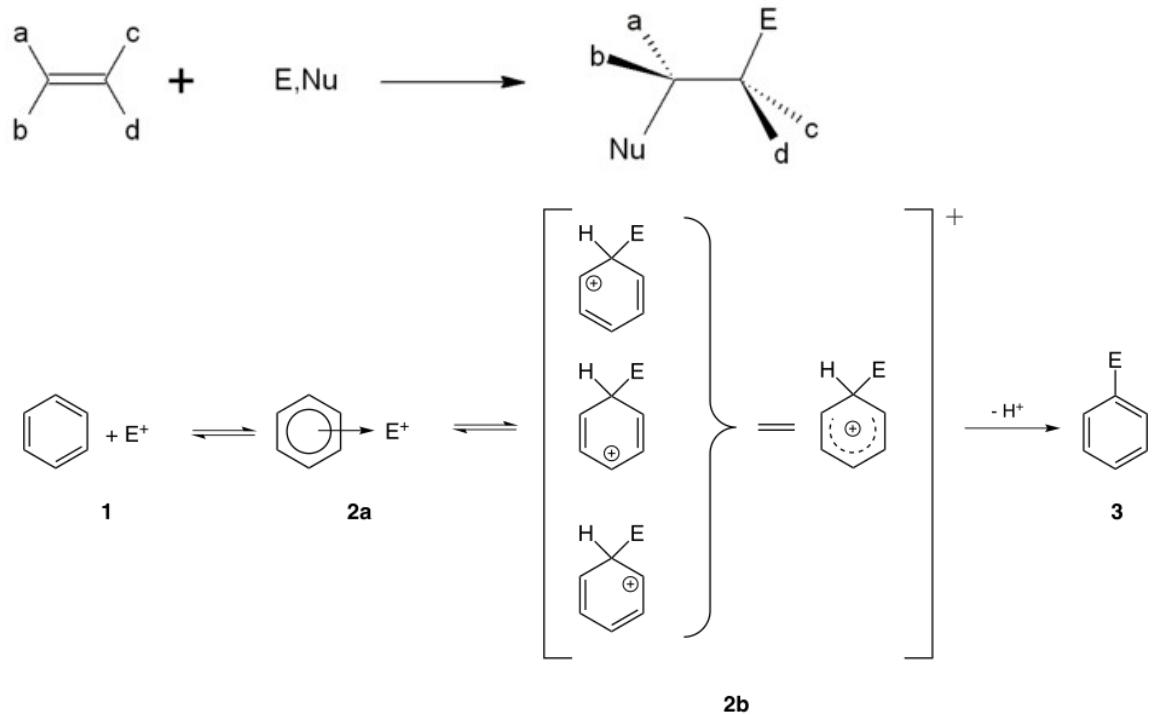
Définir l'aromaticité par la réactivité

Conférence Y. Coquerel

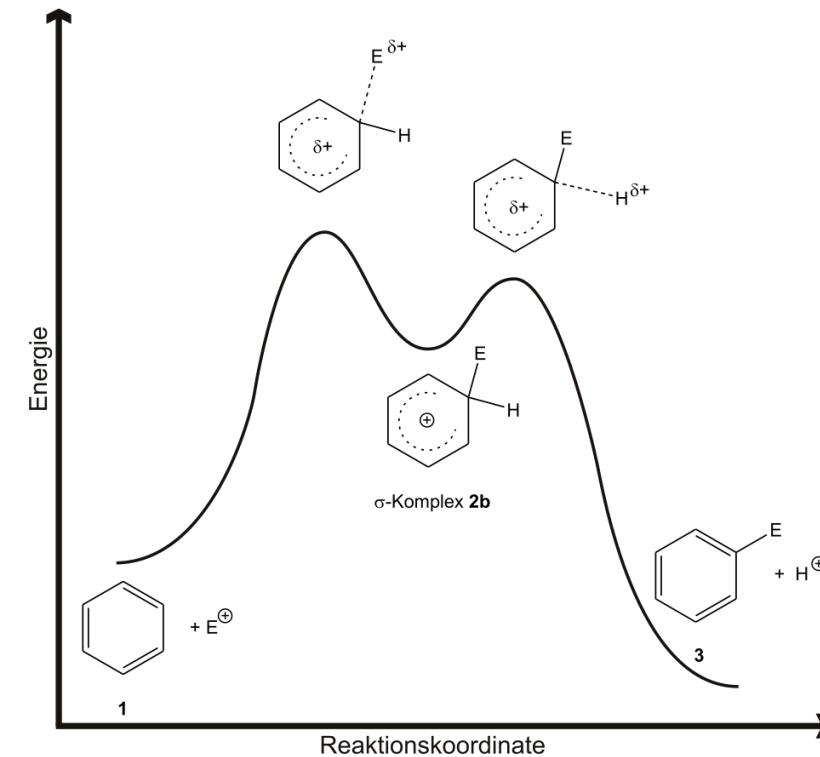
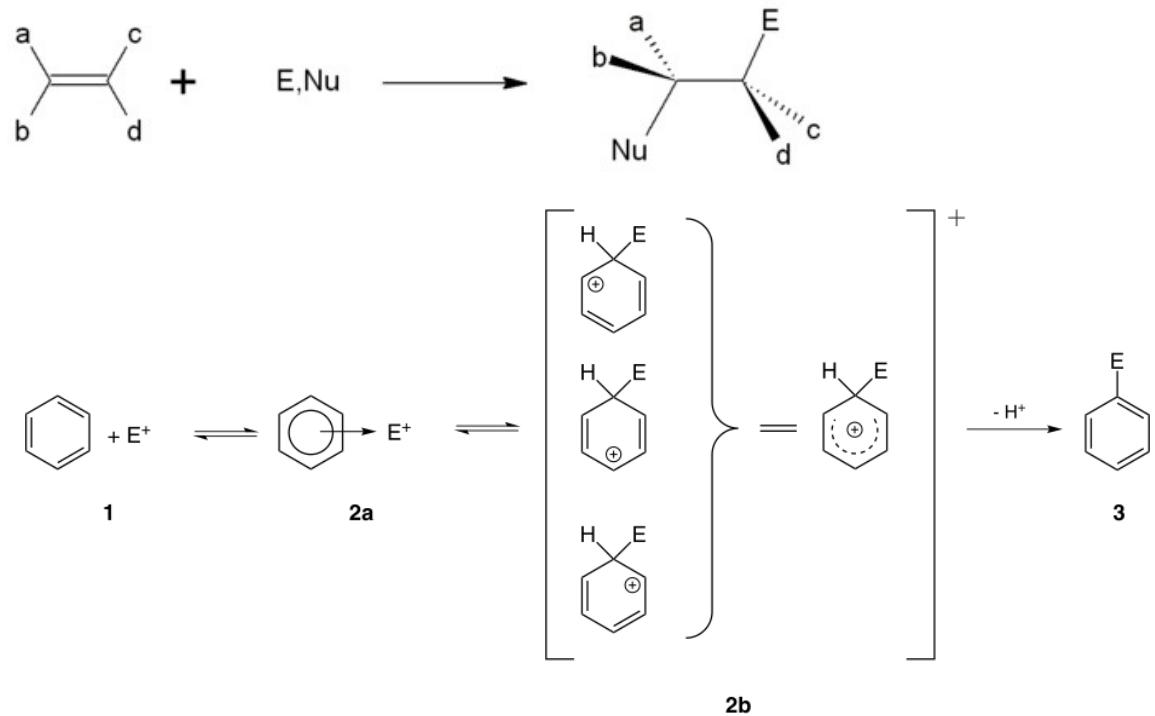
Le **benzène** de formule C_6H_6 est un hydrocarbure très insaturé (faible proportion de H par rapport à C). Dans les années 1830-1870, on sait que les hydrocarbures insaturés (c'est-à-dire les alcènes) sont sujets à des **réactions d'addition** avec le brome (Br_2). Cependant, le **benzène** s'est rapidement 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.

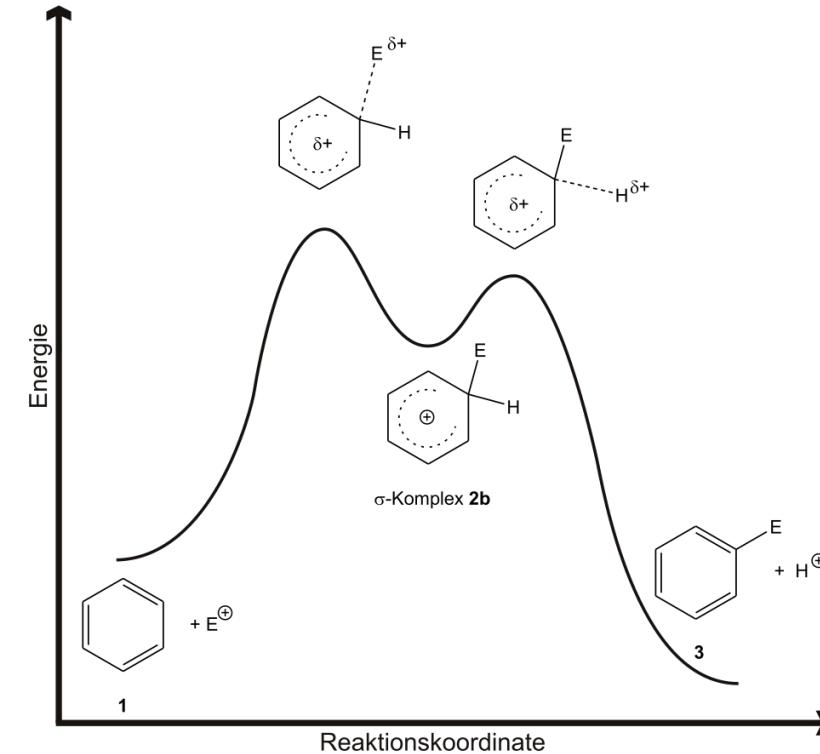
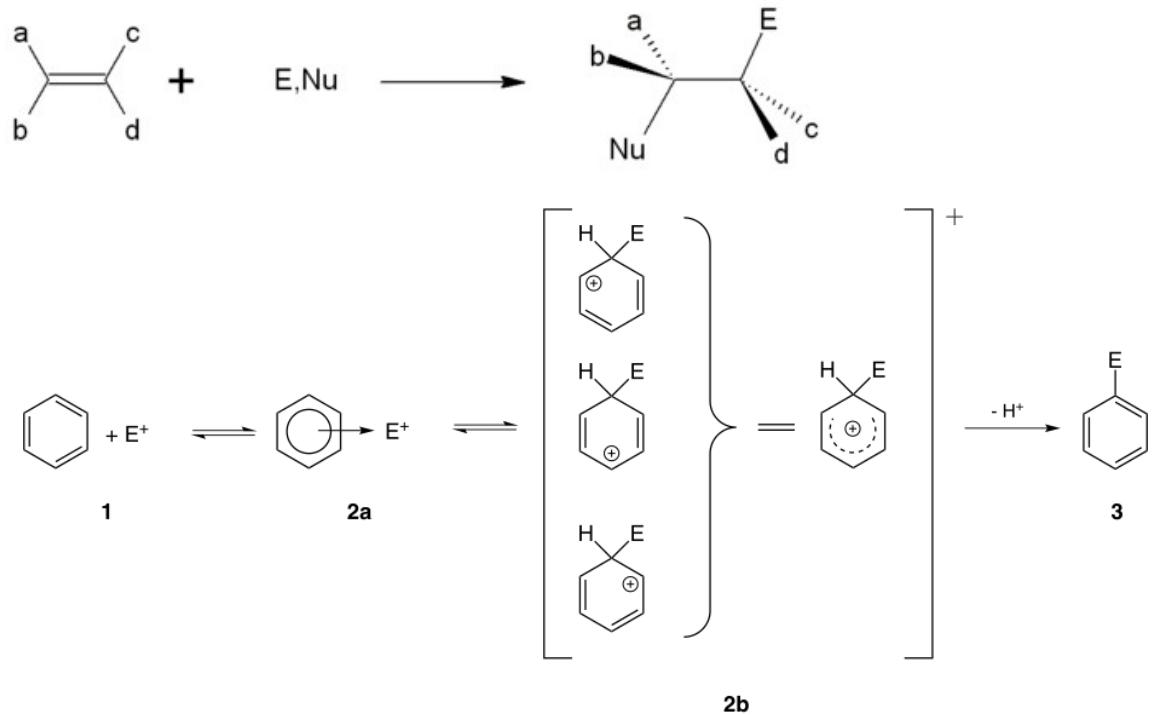
Définir l'aromaticité par la réactivité



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.

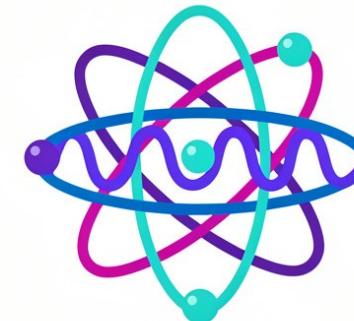
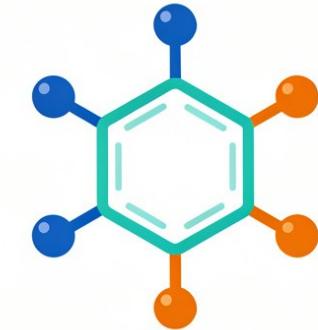
Critères d'aromaticité

1. Réactivité

2. *Géométrie*

3. Énergie

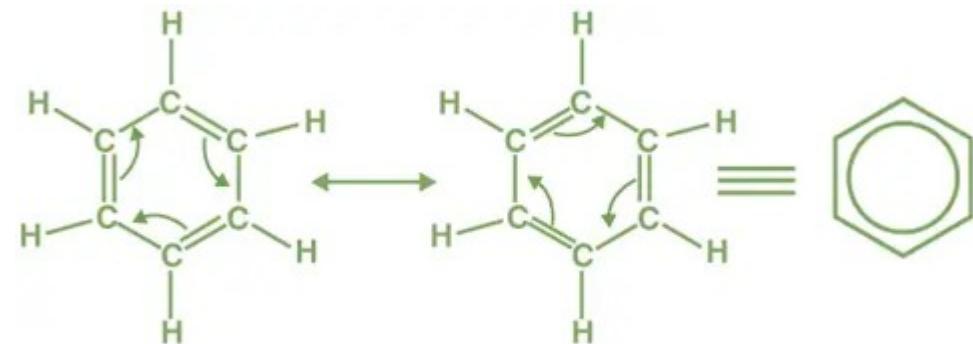
4. Comportement magnétique



Définir l'aromaticité par la géométrie

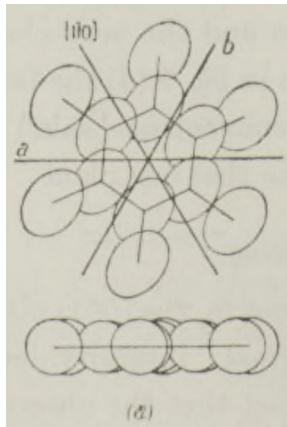
Les liaisons aromatiques ont tendance à être égales entre elles, pas d'alternance de simple et de double liaison.

The Structure of the Benzene Ring in C₆(CH₃)₆.
By KATHLEEN LONSDALE, D.Sc. (London), Amy Lady Tate Scholar.
(Communicated by R. Whiddington, F.R.S.—Received January 25, 1929.)

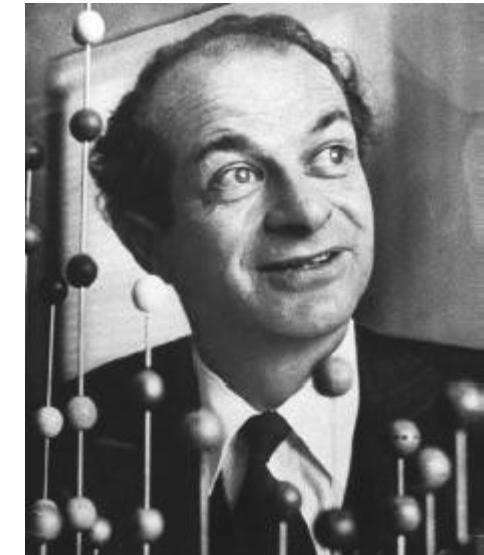


Résonance de structures électroniques localisées.

Pauling



1928-1929: Lonsdale



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

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

DEFINITION OF AROMATICITY BASING ON THE HARMONIC OSCILLATOR MODEL

J. Kruszewski ^{a/} and T.M. Krygowski ^{b/}

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{HOMA93} = 1 - \frac{1}{n} \left\{ \alpha_{\text{CC}} \sum_{\text{CC}} (R_{\text{CC},i} - R_{\text{CC,opt}})^2 \right. \\ + \alpha_{\text{CN}} \sum_{\text{CN}} (R_{\text{CN},i} - R_{\text{CN,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{NN}} \sum_{\text{NN}} (R_{\text{NN},i} - R_{\text{NN,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CO}} \sum_{\text{CO}} (R_{\text{CO},i} - R_{\text{CO,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CP}} \sum_{\text{CP}} (R_{\text{CP},i} - R_{\text{CP,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CS}} \sum_{\text{CS}} (R_{\text{CS},i} - R_{\text{CS,opt}})^2 \\ \left. + \alpha_{\text{NO}} \sum_{\text{NO}} (R_{\text{NO},i} - R_{\text{NO,opt}})^2 \right\} \end{aligned}$$

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

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

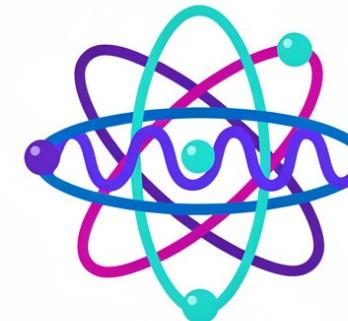
$$HOMA_d = 1 - \frac{a}{n} \sum_r^n (X_r - 1.397)^2$$

$$\begin{aligned} \text{HOMA93} = 1 - \frac{1}{n} \left\{ \alpha_{\text{CC}} \sum_{\text{CC}} (R_{\text{CC},i} - R_{\text{CC,opt}})^2 \right. \\ + \alpha_{\text{CN}} \sum_{\text{CN}} (R_{\text{CN},i} - R_{\text{CN,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{NN}} \sum_{\text{NN}} (R_{\text{NN},i} - R_{\text{NN,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CO}} \sum_{\text{CO}} (R_{\text{CO},i} - R_{\text{CO,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CP}} \sum_{\text{CP}} (R_{\text{CP},i} - R_{\text{CP,opt}})^2 \\ + \alpha_{\text{CS}} \sum_{\text{CS}} (R_{\text{CS},i} - R_{\text{CS,opt}})^2 \\ \left. + \alpha_{\text{NO}} \sum_{\text{NO}} (R_{\text{NO},i} - R_{\text{NO,opt}})^2 \right\} \end{aligned}$$

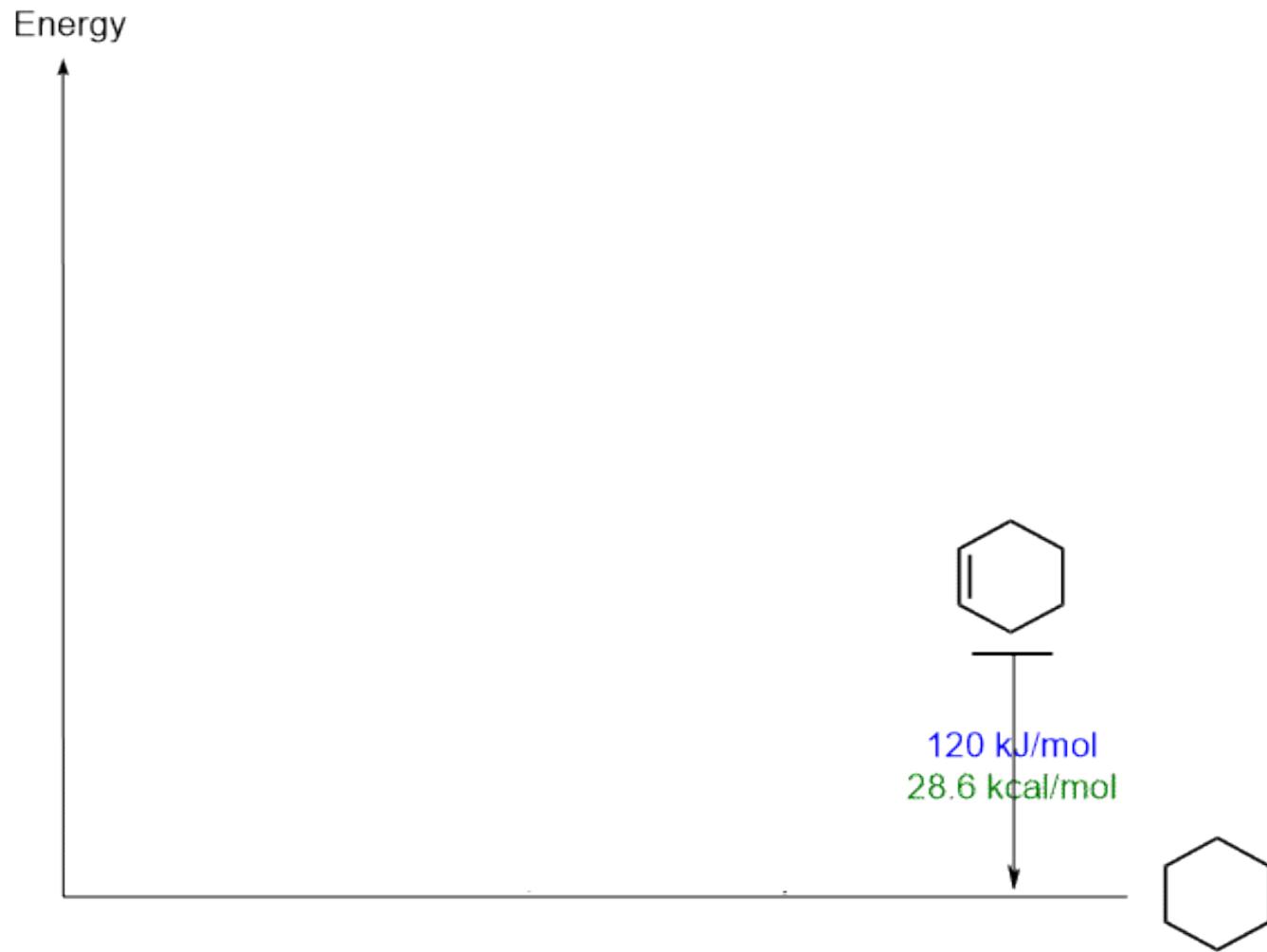
Ces indices dépendent de la nature des liaisons et des valeurs de référence.

Critères d'aromaticité

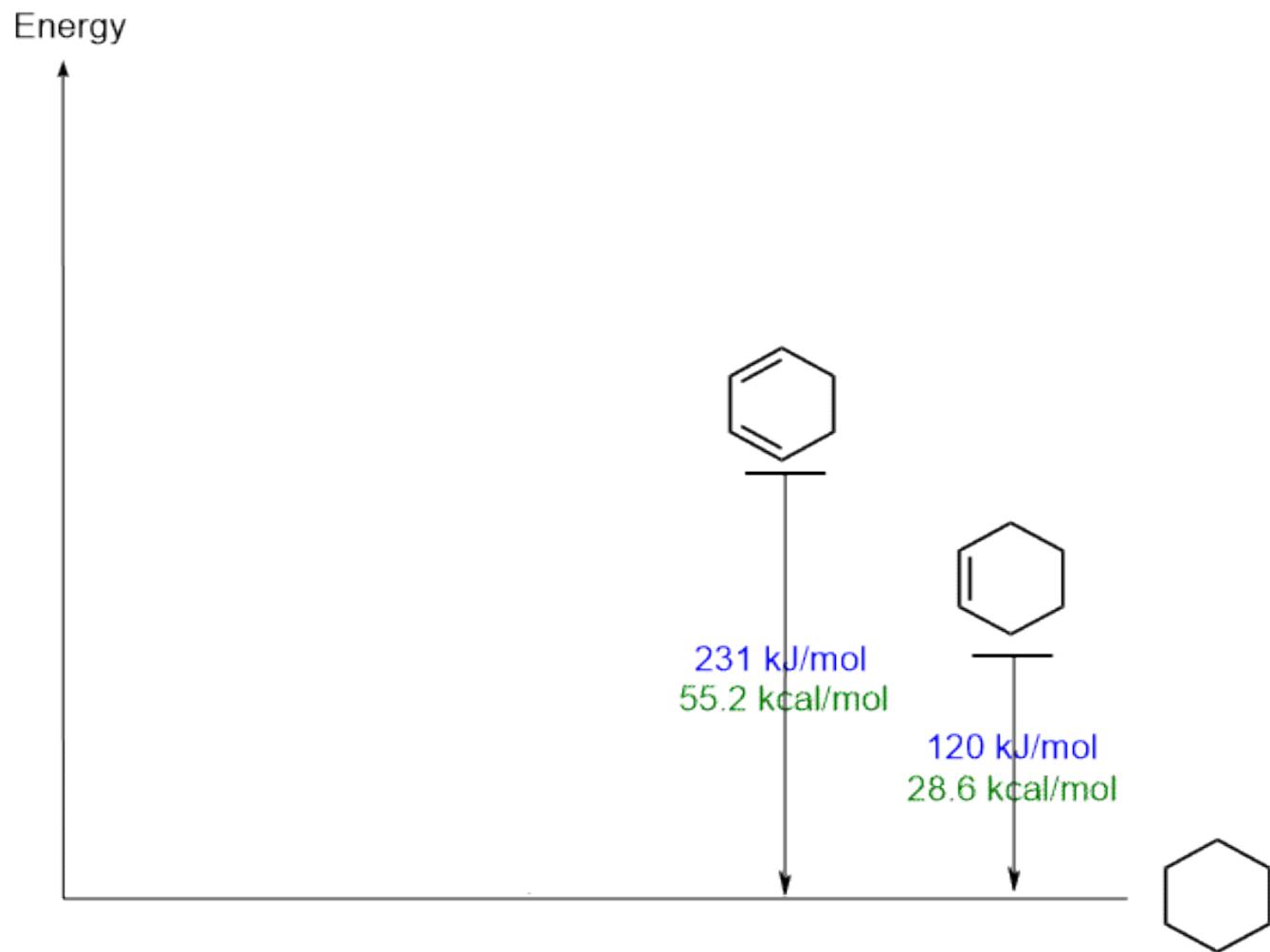
1. Réactivité
2. Géométrie
3. *Énergie*
4. Comportement magnétique



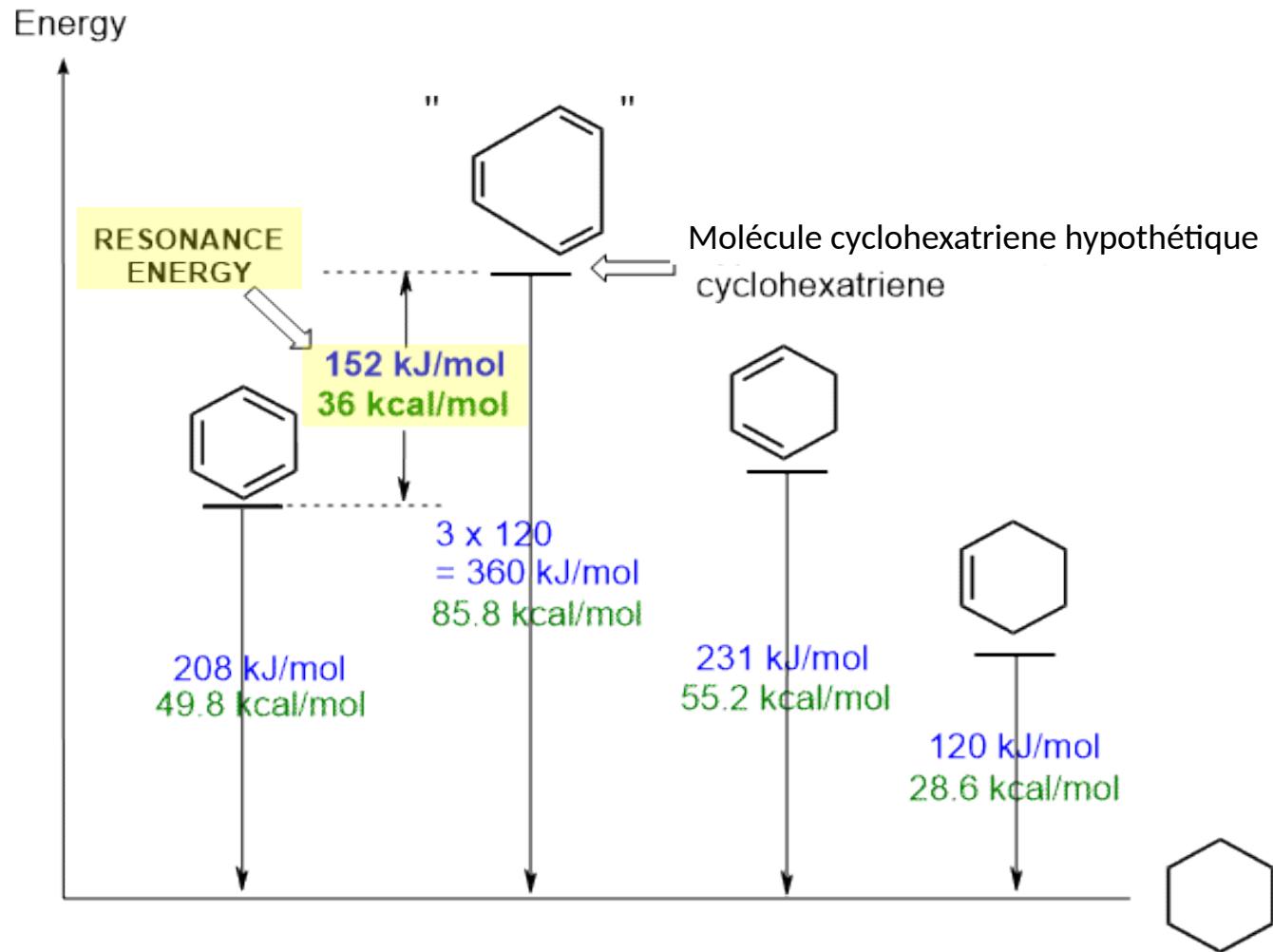
Définir l'aromaticité par l'énergie



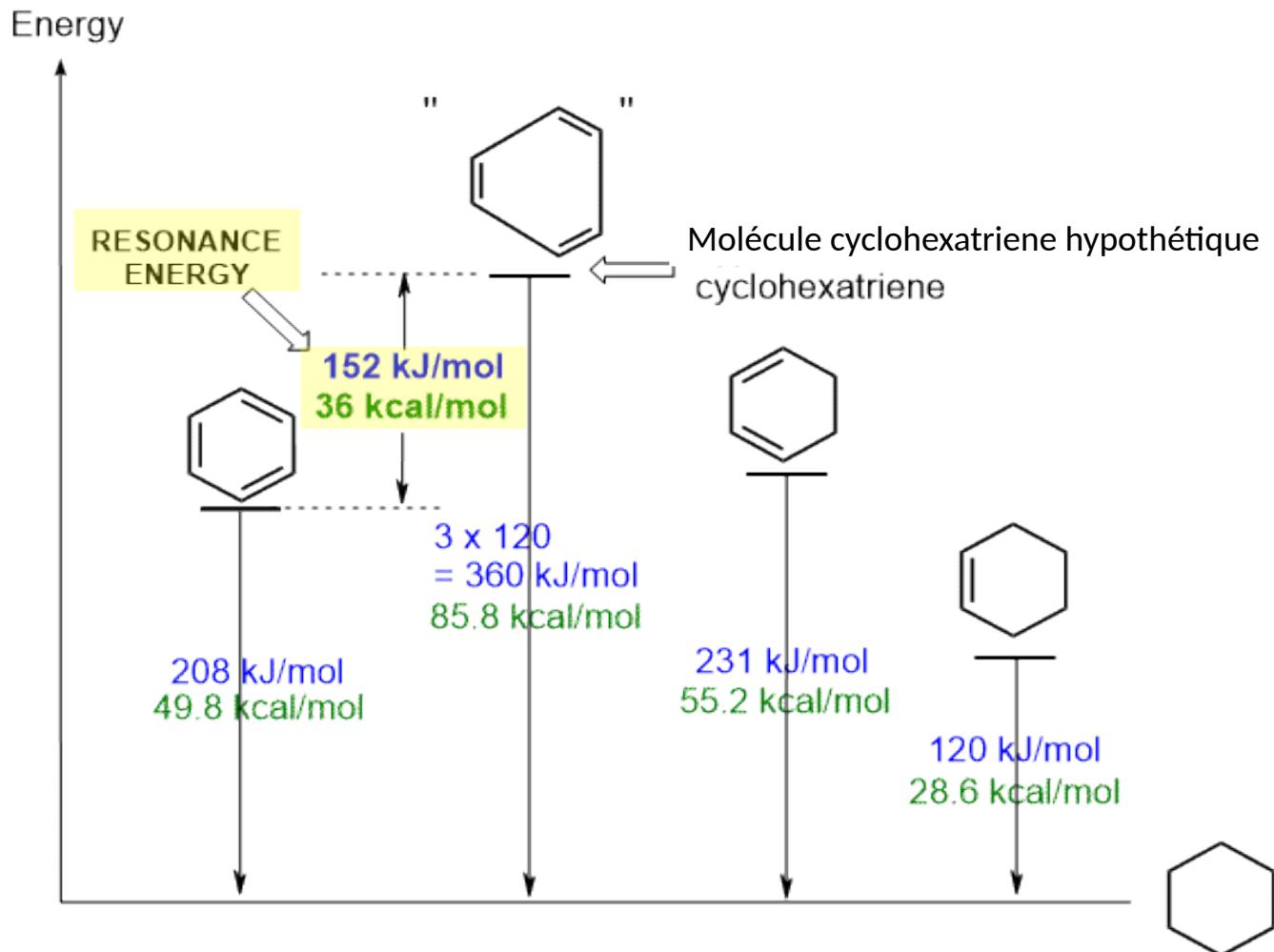
Définir l'aromaticité par l'énergie



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

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

α : 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 Verbindungen¹).

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 Verbindungen¹⁾.

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



1931: Hückel



1969: Dewar

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

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

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

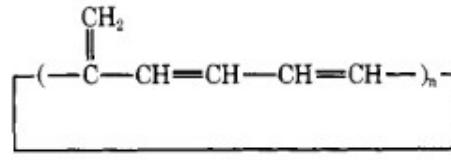
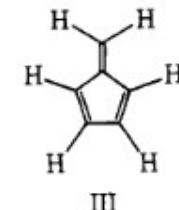
I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen¹⁾.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

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

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

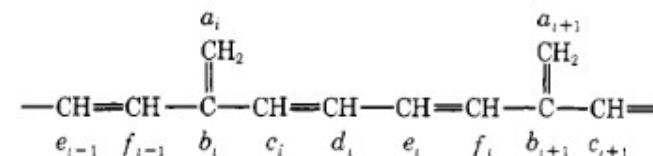
$$HRE = -[E_{\pi} - n_{C=C} (2\alpha + 2\beta)]$$



π energy of this hypothetical compound can be determined after solving the following HMO secular equations:⁷

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

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



1969: Dewar

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

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

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

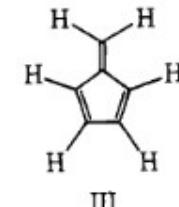
I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen¹⁾.

Von Erich Hückel in Stuttgart.

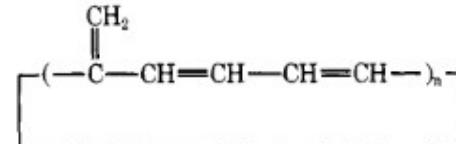
Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

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

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



III



IV

π energy of this hypothetical compound can be determined after solving the following HMO secular equations:⁷

$$-a_i X + b_i = 0$$

$$-b_i X + f_{i-1} + a_i + c_i = 0$$

$$-c_i X + b_i + d_i = 0$$

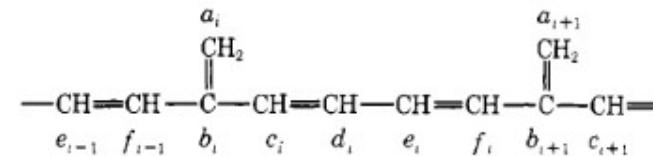
$$-d_i X + c_i + e_i = 0$$

$$-e_i X + d_i + f_i = 0$$

$$-f_i X + e_i + b_{i+1} = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1, n$$

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:

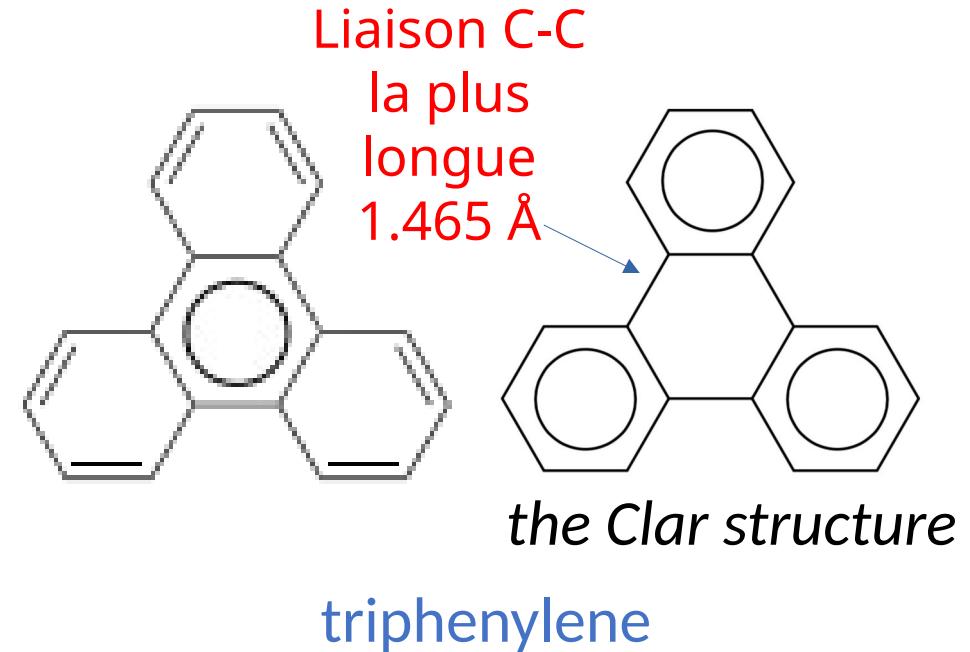
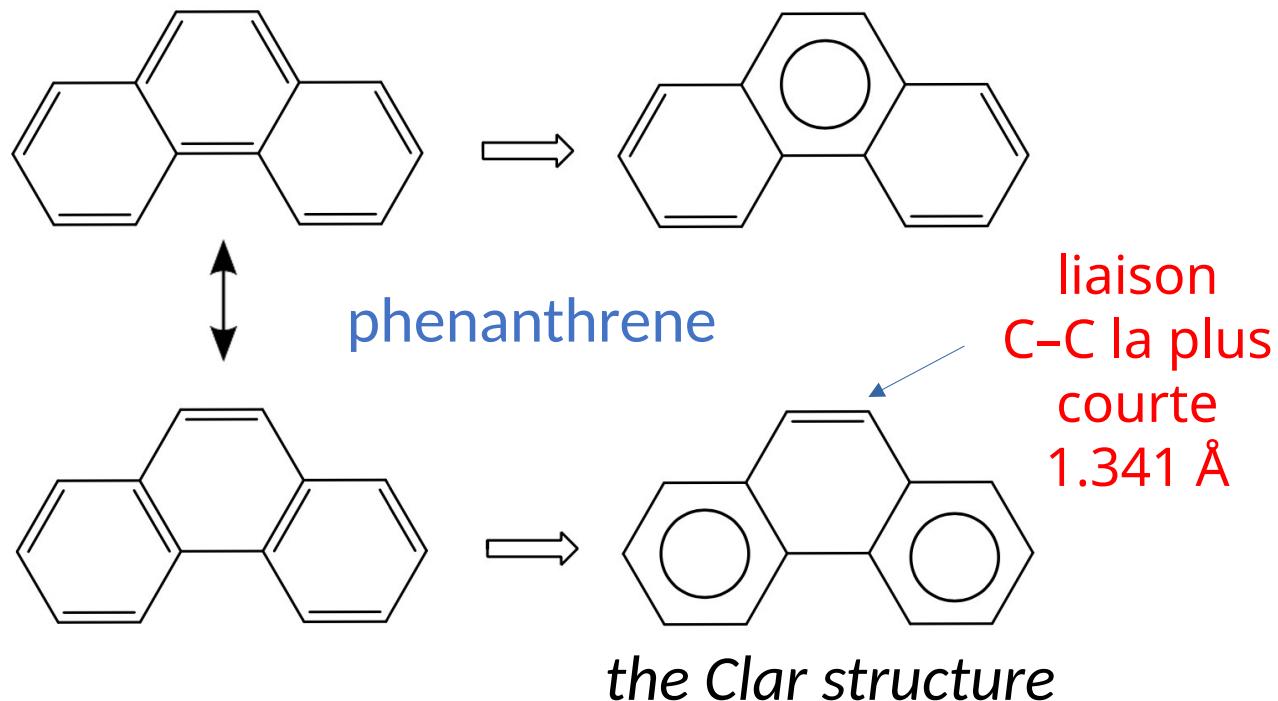


Ces indices dépendent du système de référence.

Structure électronique des cycles fusionnés

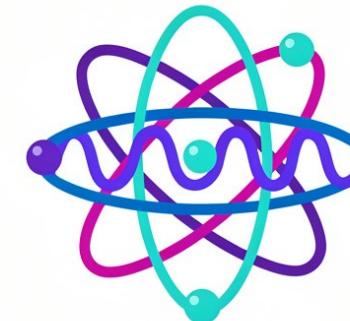
1972: Prof. Dr. Erich Clar généralise la règle de Hückel

Structure avec *le plus grand nombre de sextets- π disjoints*



Critères d'aromaticité

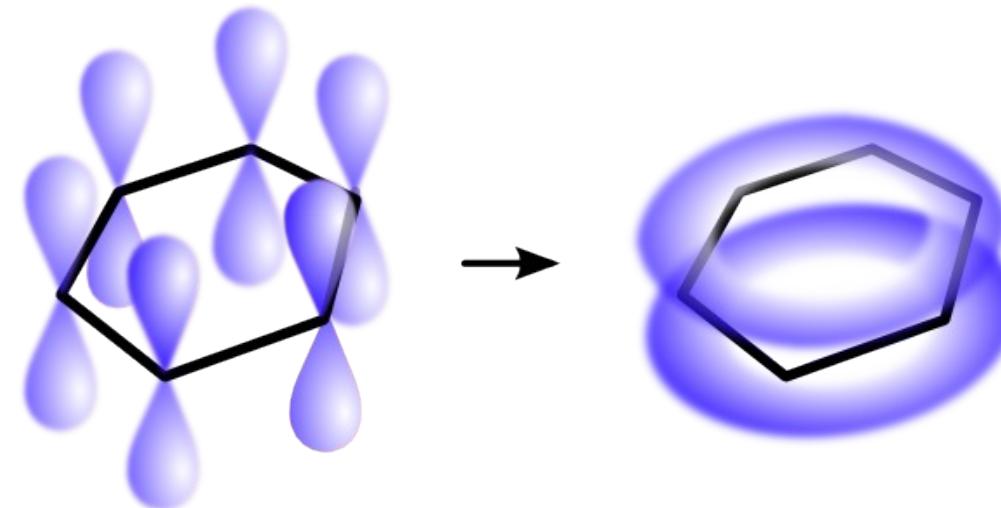
1. Réactivité
2. Géométrie
3. Énergie
4. *Comportement magnétique*



Densité électronique du benzène

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

Conférence D. Hagebaum-Reignier

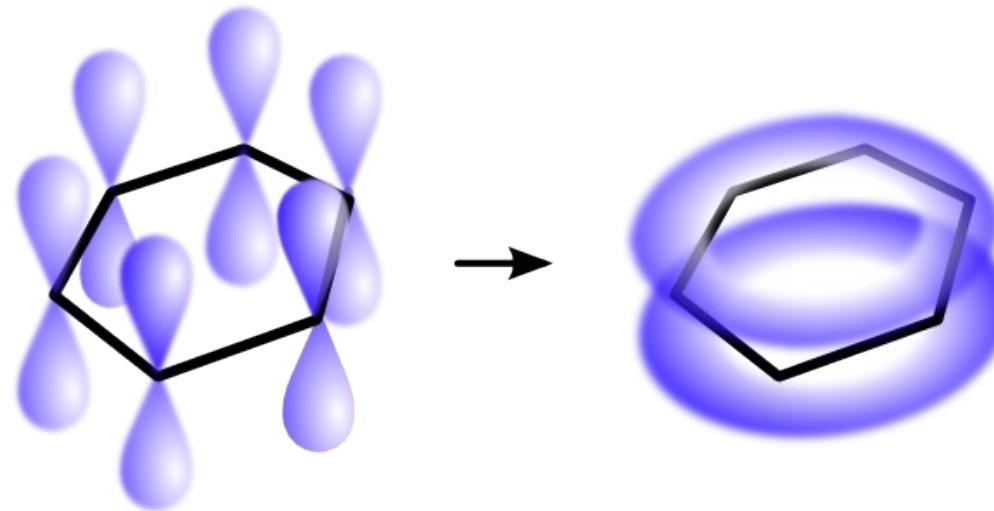


Chaque atome de carbone apporte 1 électron π .

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 → [probabilité](#)



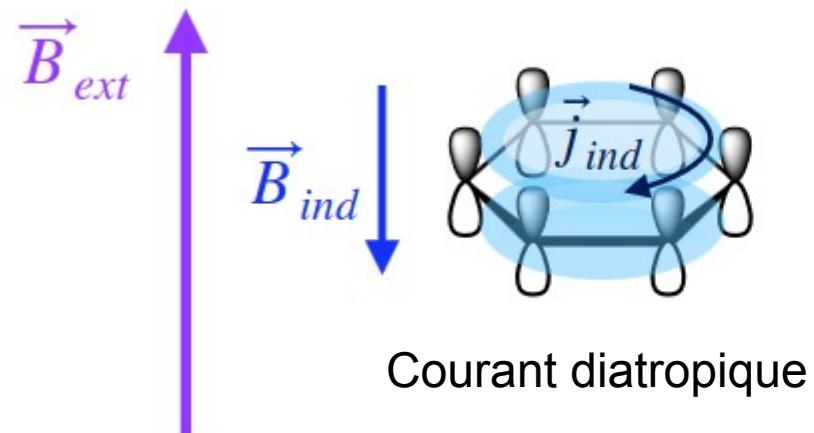
Chaque atome de carbone apporte 1 électron π .

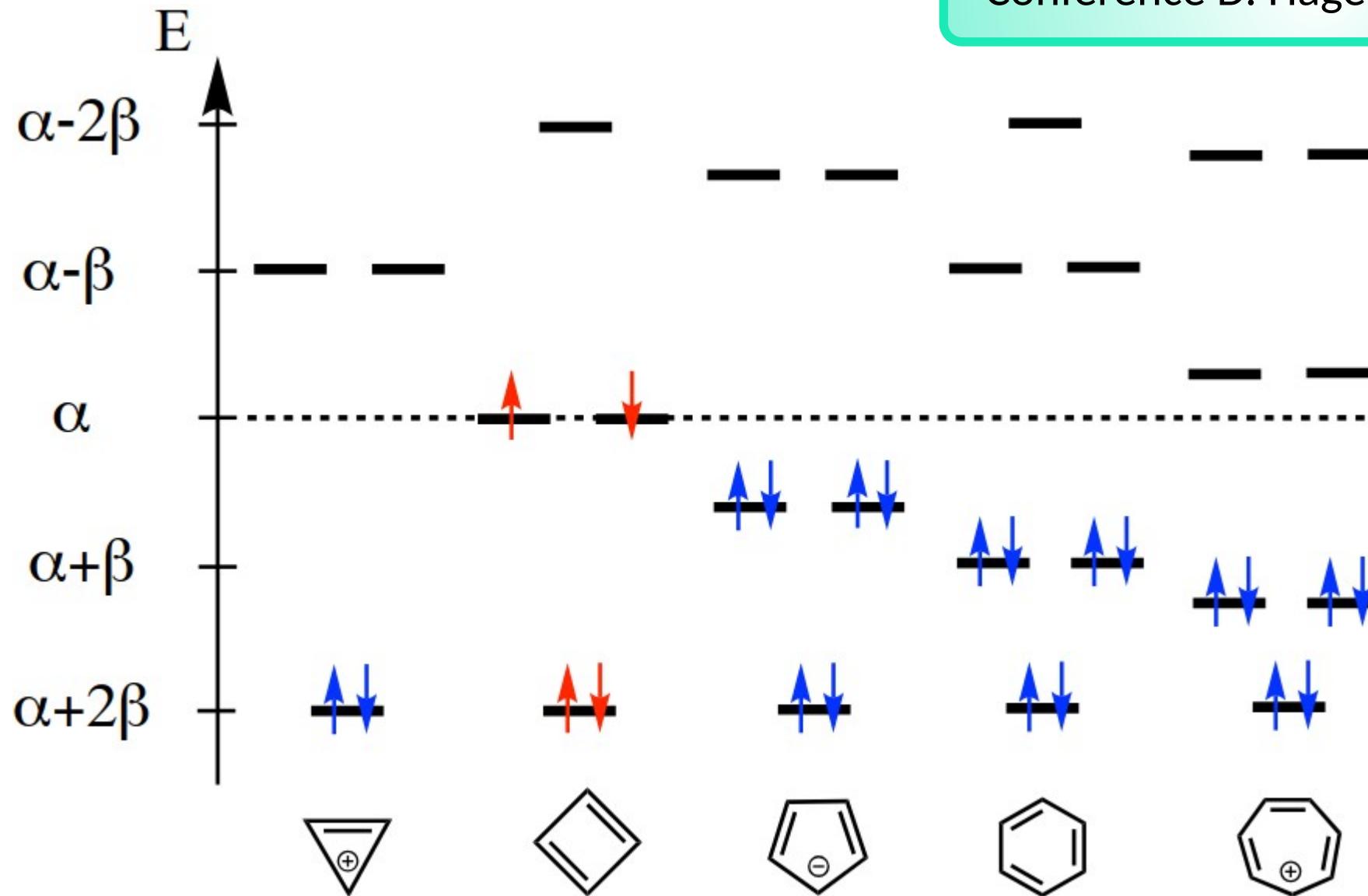
Les six électrons **sont** dans deux anneaux de part et d'autre du plan de la molécule.

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.

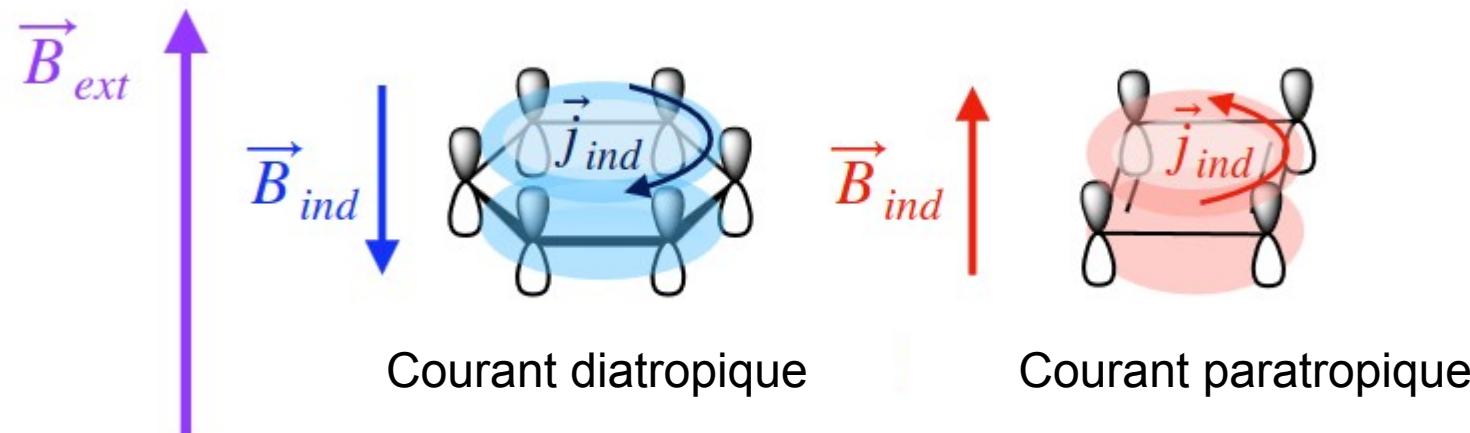




Définir l'aromaticité par un critère magnétique

Loi de Lenz

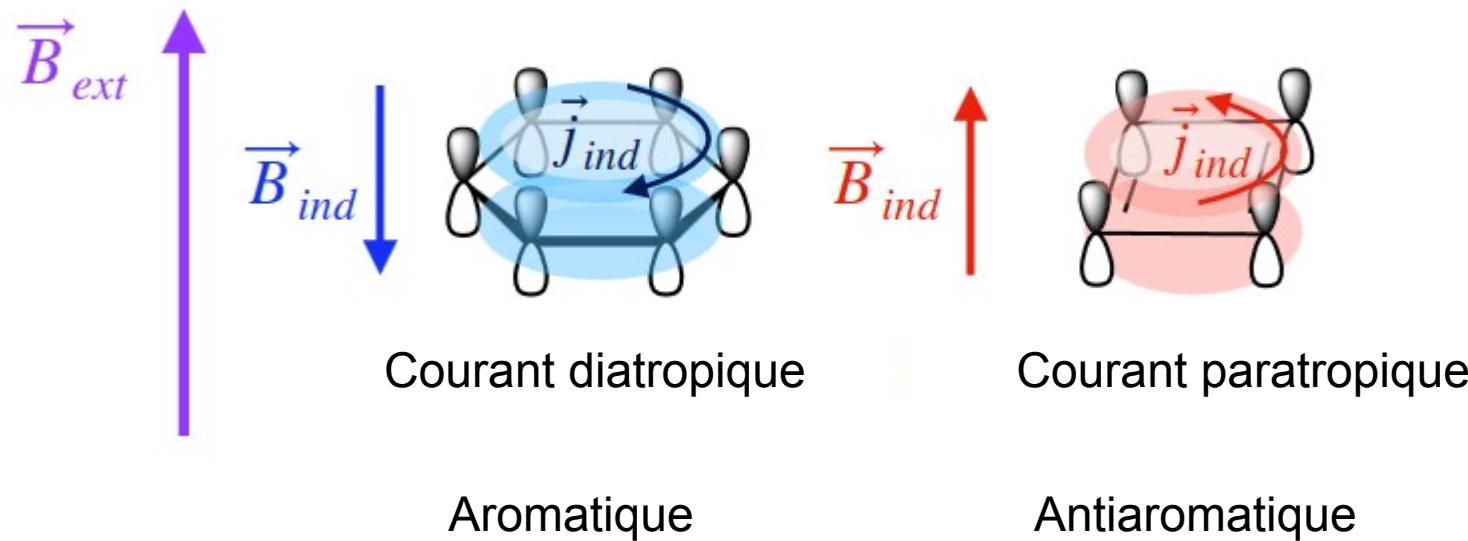
Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



Définir l'aromaticité par un critère magnétique

Loi de Lenz

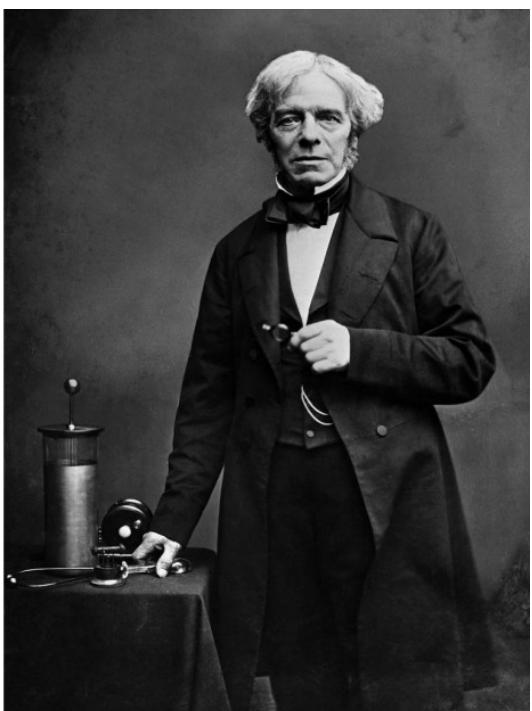
Le courant induit au centre d'un circuit apparaît dans un sens tel qu'il s'oppose à la variation du flux magnétique qui l'a engendré.



Définir l'aromaticité par un critère magnétique

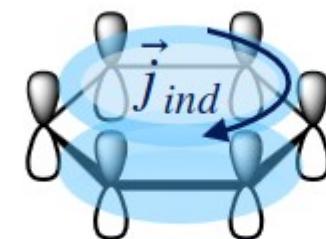
Loi de Lenz-Faraday

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.



$$\vec{B}_{ext}$$

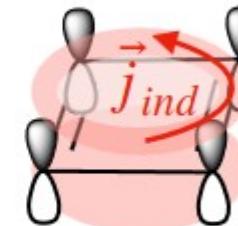
$$\vec{B}_{ind}$$



Courant diatropique

Aromatique

$$\vec{B}_{ind}$$



Courant paratropique

Antiaromatique

Définir l'aromaticité par un critère magnétique

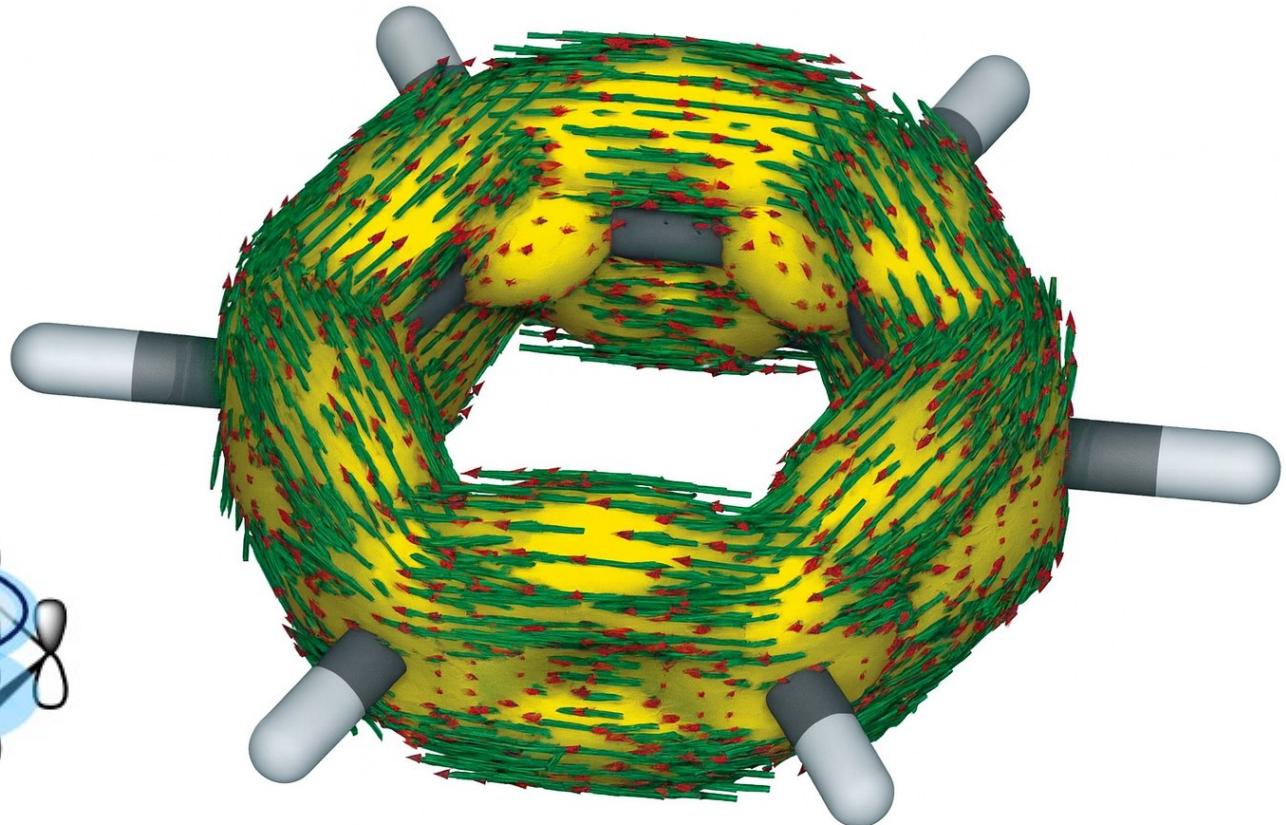
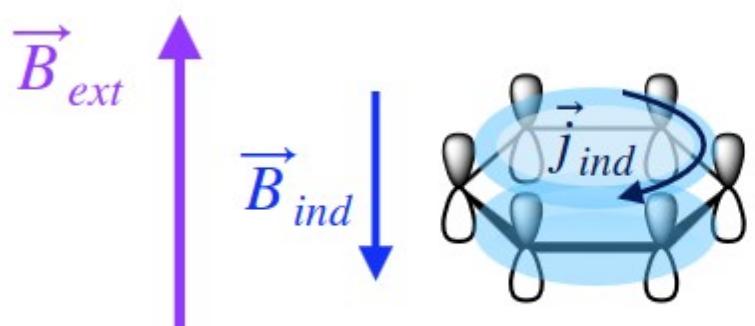
Chem. Rev. 2005, 105, 3758–3772

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*

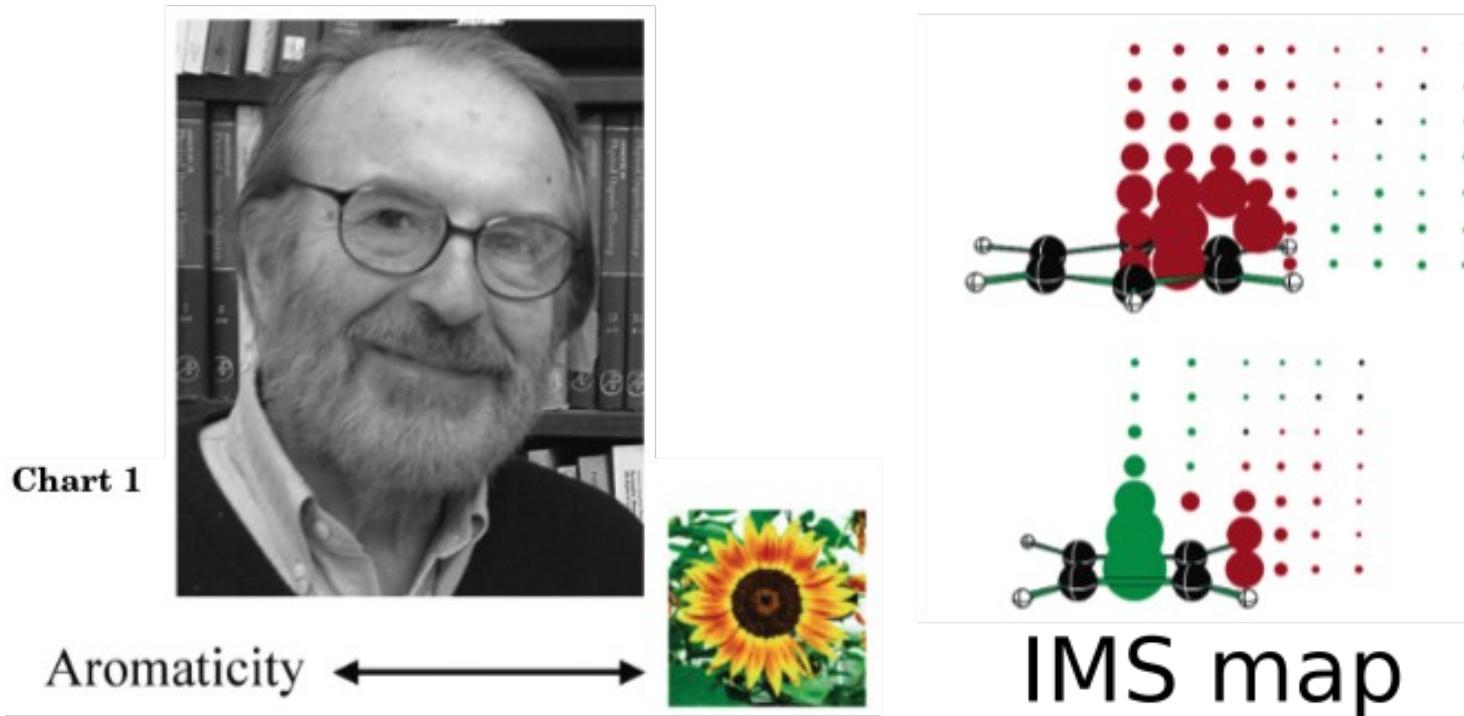


2001: Herges



Définir l'aromaticité par un critère magnétique

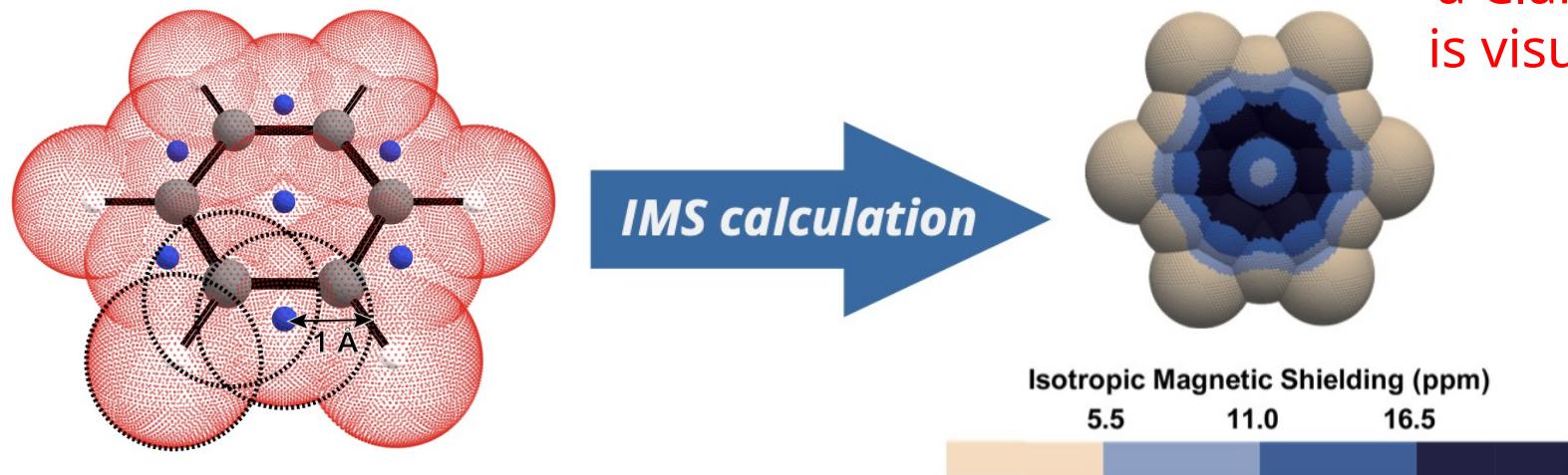
1996: Schleyer propose les Nuclear Independant Chemical Shifts NICS



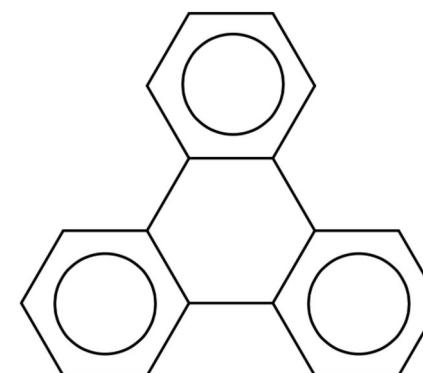
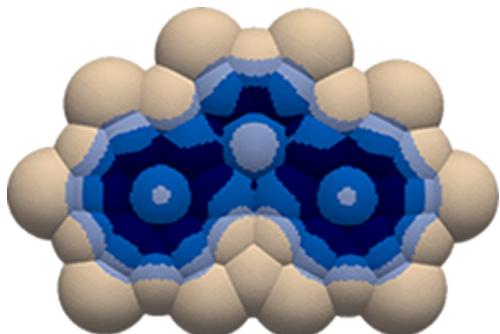
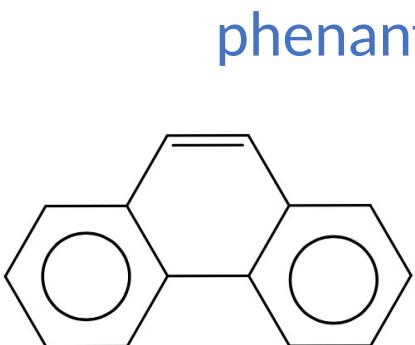
Chem. Rev. 2005, 105, 3842–3888

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

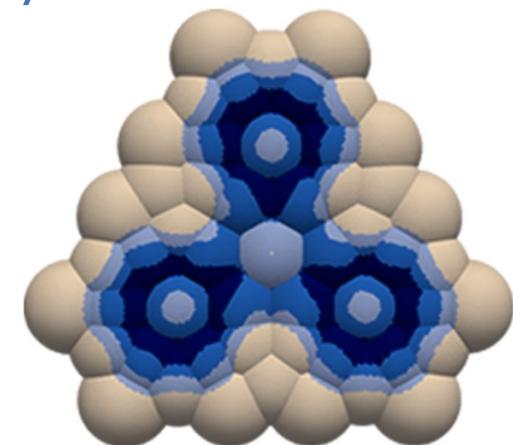
Cartes IMS3D



Chem. Sci. 2021, 12, 13092

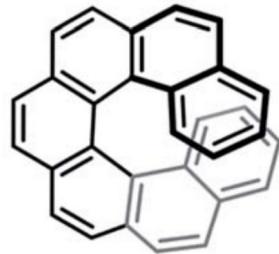


triphenylene

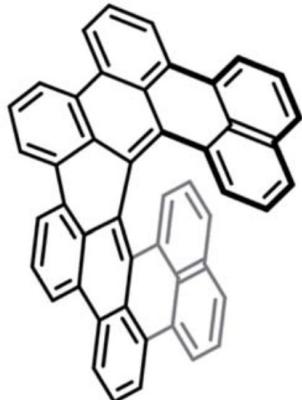


Définir l'aromaticité par un critère magnétique

Benzenoides et non-benzenoides 3D



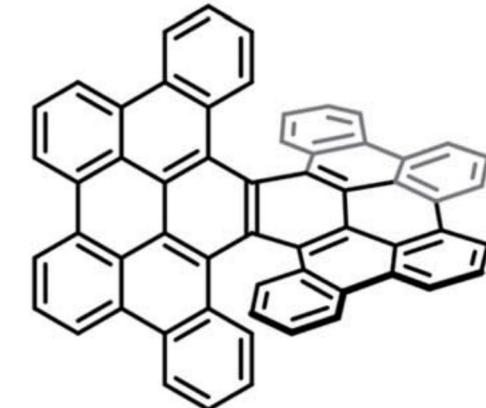
[7]helicene
Martin, 1967



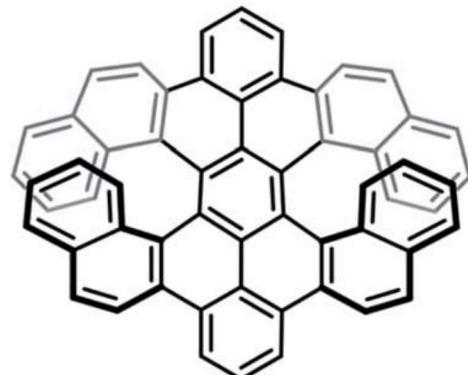
π -extended [7]helicene
Matsuda, 2018



double [5]helicene
Kamikawa, 2015



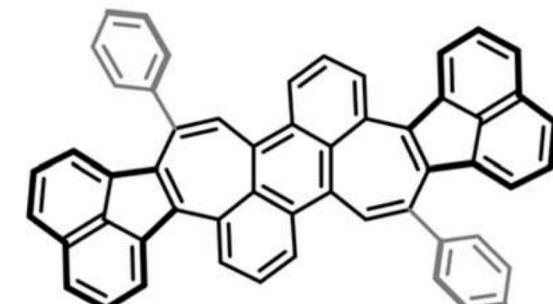
double [6]helicene
Itami, 2015



double [7]helicene
Müllen, 2017



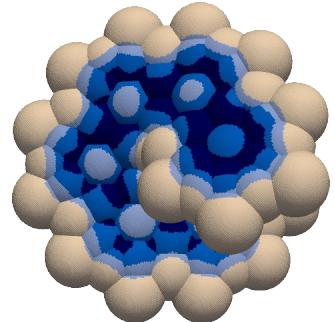
warped nanographene
Itami, 2013



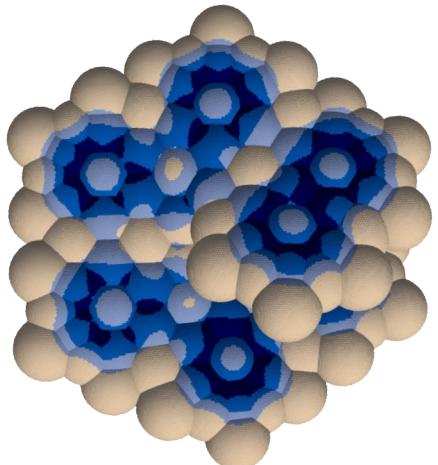
curved non-alternant PAH
Würthner, 2020

Définir l'aromaticité par un critère magnétique

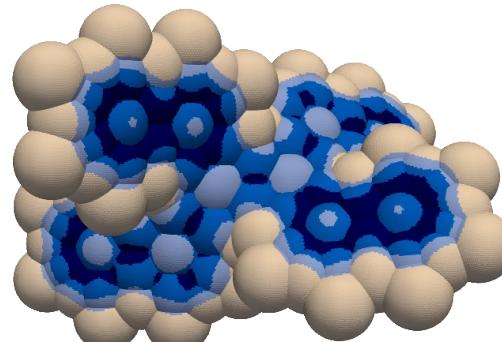
Benzenoides et non-benzenoides 3D



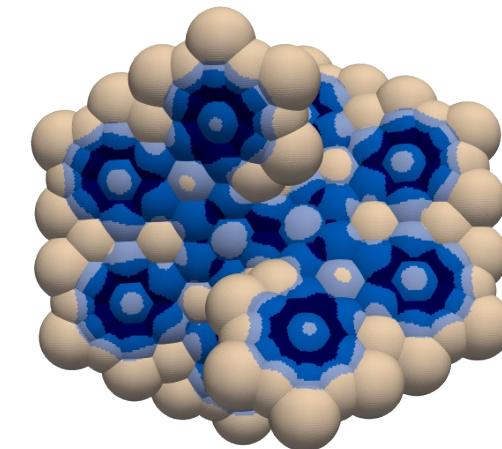
[7]helicene
Martin, 1967



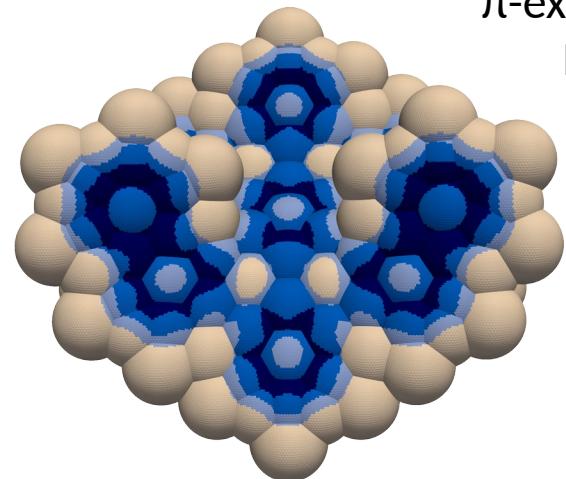
π -extended [7]helicene
Matsuda, 2018



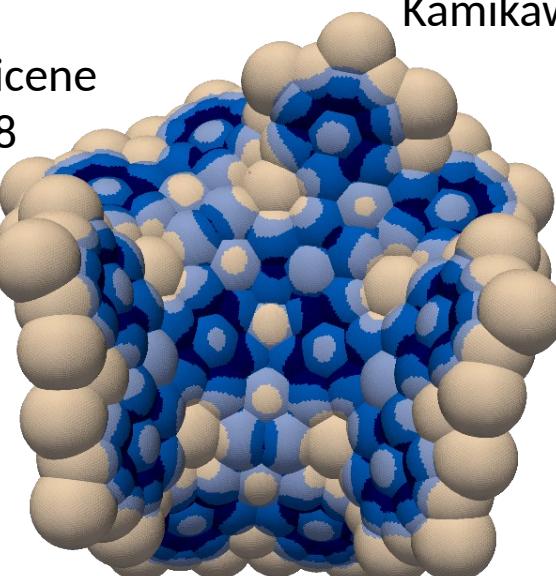
double [5]helicene
Kamikawa, 2015



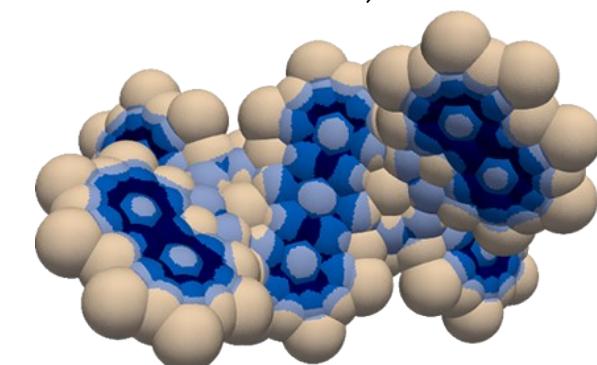
double [6]helicene
Itami, 2015



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 !!!

