

ETUDE DE L'AROMATICITE PAR LA THEORIE DE HÜCKEL.

J. P. GASTMANS,* D. F. GASTMANS et M. H. MENDES FERRAZ†

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Departamento de Química, Araraquara, S.P., Brazil

(Received in France 20 September 1976; Received in the UK for publication 25 February 1977)

Abstract—Dewar theory and Breslow theory of aromaticity in contrast to Kruszewski-Krygowski theory, do not regard aromaticity as a chemical property, resulting in numerous contradictions between experimental behaviour of hydrocarbons and theoretical expectations are observed. Two new indexes can be introduced into the Kruszewski-Krygowski's theory,² one concerned with hydrocarbon stability, the other with its aromatic character.

Les différentes définitions de l'aromaticité

Les premières théories qui se basaient sur la théorie de Hückel et visaient à expliquer et prévoir le comportement aromatique des hydrocarbures ne furent guère heureuses. Pour ne citer que les plus connues, par exemple la théorie de Craig,¹ la théorie périmétrale,² sans oublier la loi "4n + 2", toutes furent progressivement abandonnées. Ces dernières années, Dewar³ et, avant lui, Lo et Whitehead⁴ relançait le problème à partir d'une nouvelle conception "Chimique" de l'aromaticité idéalisée par Breslow⁵ selon laquelle: "un système cyclique est aromatique si la délocalisation électronique engendre une contribution négative à sa chaleur de formation". A partir de 1967, furent ainsi publiés plusieurs travaux, basés sur cette conception chimique de l'aromaticité et s'appuyant sur différentes bases théoriques. Dans cette première partie du travail, nous nous proposons de les étudier et de les comparer.

Base théorique: ASMO

(1) *Energie de résonnance de Dewar (DRE).* La DRE calculée par la théorie de Dewar-Chung-Gleicher,⁶ à l'origine était définie comme étant la différence entre la chaleur de formation d'un hydrocarbure et celle du polyène correspondant, pour lequel on posait DRE = 0. La chaleur de formation des polyènes était donc considérée additive. Sous cette forme, la DRE n'était pas satisfaisante car évidemment elle augmentait avec le

nombre d'électrons 2p, du système. Ce comportement rendait impossible la comparaison entre hydrocarbures de dimensions différentes comme le montre la première colonne de la Table 1. Pour remédier à cette déficience, Gleicher,⁷ reprenant l'idée de Hess, proposait de définir comme indice d'aromaticité, la DRE par électron 2p, (deuxième colonne de la Table 1). Finalement dans cette même table, nous avons repris également les données de Baird⁸ obtenues par la théorie NNDO (Non Neglect Differential Overlap) qui d'ailleurs ne sont pas sensiblement différentes de celles de Dewar bien qu'elles requièrent un travail mathématique plus important.

Les résultats que nous présentons ne sont évidemment pas complets, mais sont en nombre suffisant pour en montrer la portée.

Si nous nous tenons à la définition chimique de l'aromaticité, c'est-à-dire qu'un composé est aromatique si, étant stable, il réagit par substitution et non par addition lors d'une attaque électrophile, nous pouvons voir à la lumière des exemples choisis que ni la théorie de Dewar, ni celle de Baird n'est satisfaisante.

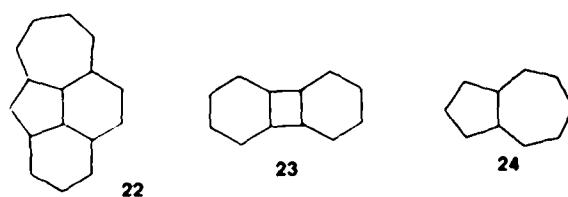
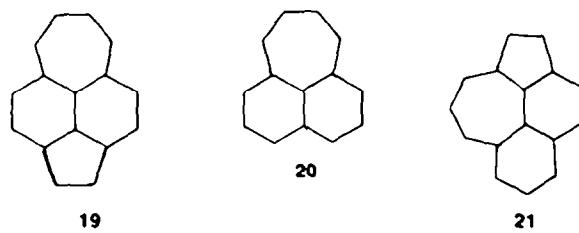
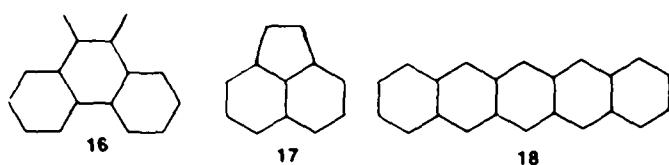
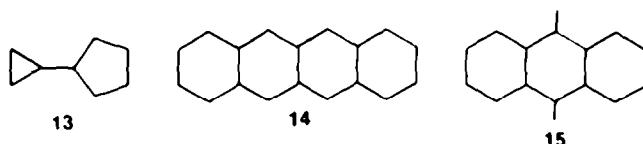
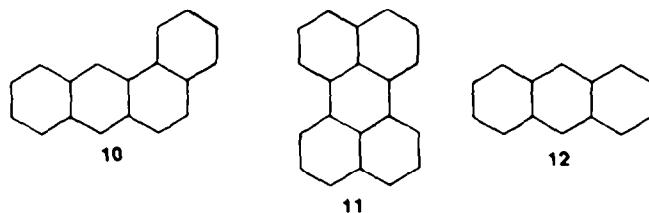
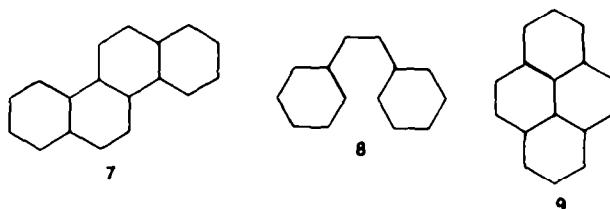
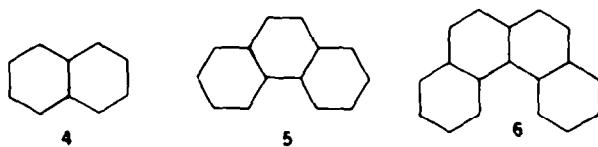
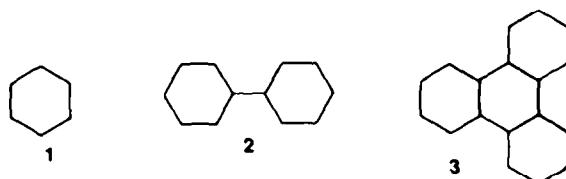
Le benzène et le phénantrène ont une même DRE/électron, bien que leurs comportements chimiques soient différents: le phénantrène pouvant réagir par addition avec le brome par exemple contrairement au benzène. La DRE/électron de l'azulène ne laisse absolument pas prévoir le caractère aromatique indiscutables de cet hydrocarbure. Le calicène dont la DRE/électron est du même ordre de grandeur que celle de l'azulène, curieusement, n'a jamais été synthétisé, bien que certains de ses dérivés plus stables soient aromatiques.⁹ Quant

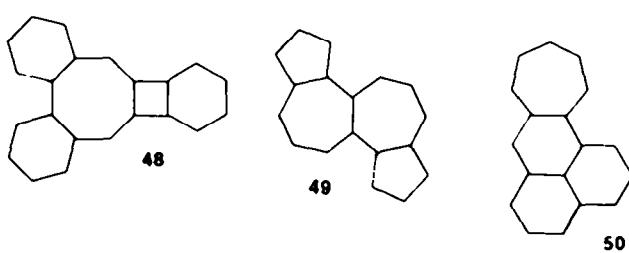
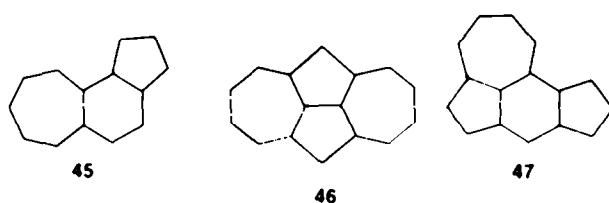
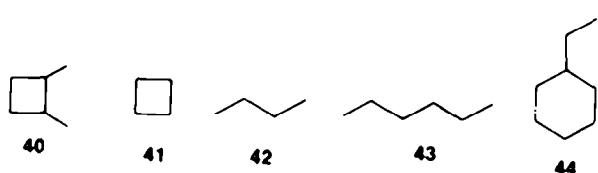
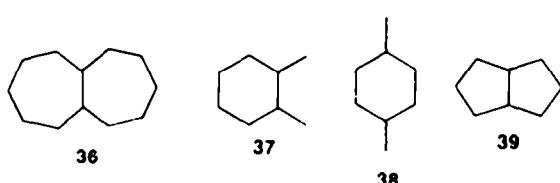
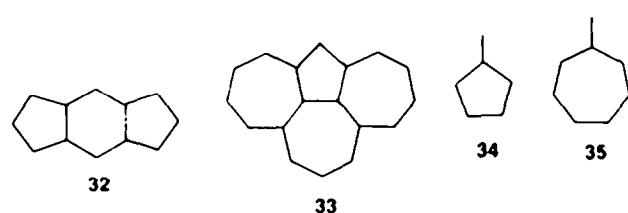
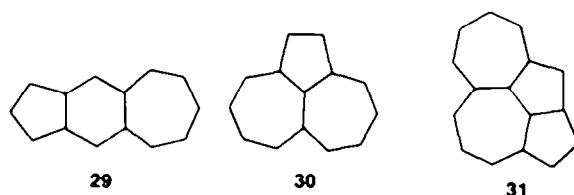
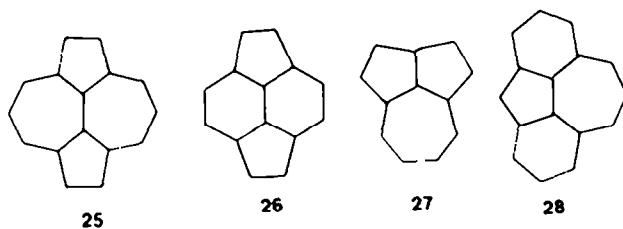
*Boursier de la FAPESP.

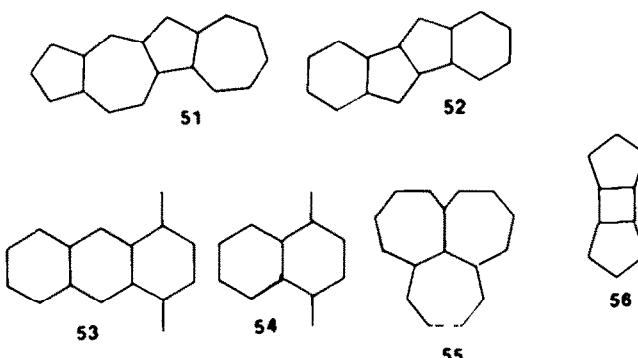
Table 1.

Hydrocarbure	DRE	DRE/élec.	NNDO	NNDO/élec.
benzène (1)	21	3.5	21	3.5
naphtalène (4)	33	3.3	33	3.3
anthracène (12)	42	3.0	42	3.0
phénantrène (5)	49	3.5	50	3.6
naphtacène (14)	48	2.6	48	2.6
azulène (24)	7	0.7	6	0.6
calicène (13)	7	0.87	0	0
cyclobutadiène (41)	-17	-4.25	18	-4.5
1,2 benzoquinodiméthane (37)	2.19	0.27	—	—
1,4 benzoquinodiméthane (38)	0.53	-0.06	—	—
9,10 anthraquinodiméthane (15)	42.6	2.66	—	—
9,10 phénanthroquinodiméthane (16)	42.9	2.68	—	—

Les données DRE sont de la Réf. (1), sauf celles des structures quinoniques qui sont de la Réf. (7). Les données NNDO sont de la Réf. (8).







aux composés de structure quinonique, si l'instabilité des dérivés benzéniques est parfaitement prévue, celle de l'anthraquinodiméthane et du phénanthroquinodiméthane ne l'est pas. Expérimentalement, ces deux derniers hydrocarbures ne sont pas connus, sauf comme produit d'addition Diels-Alder avec l'anthracène.¹⁰ Ce comportement est identique à celui des benzoquinodiméthane¹¹ bien que leurs DRE soient différentes.

En 1970, Dewar et Harget¹² proposèrent une modification de la méthode de Dewar qui consistait à évaluer les intégrales de cœur par l'équation de Mulliken. Ils appliquèrent cette modification à l'étude de l'aromaticité. Ce travail a déjà fait l'objet d'une étude critique dans laquelle Das Gupta¹³ concluait que la DRE calculée à partir de la théorie Dewar-Chung-Gleicher, malgré ses lacunes, était de loin supérieure à celle calculée par la théorie Dewar-Harget.

(2) *Théorie Lo-Whitehead.* Lors de l'application de leur théorie, Lo et Whitehead⁴ définissaient l'indice d'aromaticité comme étant la différence entre les énergies des structures localisées et délocalisées divisée par le nombre de liaisons C-C. Récemment^{14,15} cette théorie a été appliquée aux composés non alternants. Quelques-uns des résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Table 2.

Comme dans le cas de la théorie de Dewar, on observe à nouveau une valeur très basse attribuée à l'azulène, qui n'est pas en accord avec ses propriétés aromatiques. Curieusement, l'indice attribué au phénantrène est plus élevé que celui du benzène, bien que sous certaines conditions il réagisse par addition. Finalement, l'azupyrrène qui présente une stabilité thermique élevée ainsi qu'un spectre NMR typique d'un composé aromatique¹⁶ a un indice très bas, inférieur à celui du pyracilène ou acénaphthylène qui présentent cependant un comportement polyénique très marqué, le premier n'étant même pas isolable.¹⁷

Table 2.

Hydrocarbure	ER/C-C
benzène (1)	0.341
naphtalène (4)	0.336
azulène (24)	0.230
acénaphthylène (17)	0.300
phénantrène (5)	0.345
azulénoheptalène (33)	0.232
anthracène (12)	0.323
naphtacène (14)	0.313
acéazulylène (27)	0.258
pyracilène (26)	0.276
azupyrrène (25)	0.256

Base théorique: HMO

(1) *Théorie de Hess-Schaad.* Dans le contexte de la DRE, la théorie HMO fut largement employée, principalement par Hess et Schaad,¹⁸ et, avant eux, par Pullman et Pullman.¹⁹ Ces auteurs proposèrent comme indice d'aromaticité le REPE ("Resonance Energy per Electron"), défini comme étant la différence énergétique par électron entre l'hydrocarbure et le polyène correspondant. Cette dernière est calculée par addition des énergies individuelles de chaque type de liaison dans la formule de Kékulé correspondant à l'hydrocarbure. Milun²⁰ proposa également une version simplifiée du REPE qui se révéla cependant inférieure à la première. Récemment, la théorie du REPE fut étendue aux hétérocycles.²⁰ Parmi les nombreuses données existantes, nous avons sélectionné celles des hydrocarbures pour lesquels on dispose de données expérimentales. Les résultats sont présentés dans la Table 3.

La valeur du REPE est certainement une donnée intéressante, mais il ne nous semble pas qu'elle soit susceptible de prévoir définitivement si un hydrocarbure sera aromatique ou non, ni d'ailleurs si il sera stable ou non. Sans mentionner le diméthylénecyclobutène (composé 40) dont la stabilité peut éventuellement être expliquée par la théorie de Woodward-Hoffmann, le comportement de nombreux autres hydrocarbures échappe manifestement à la prévision par le REPE. Pour ne citer que quelques exemples, nous nouvons relever: 1. Les composés 15 et 16. Le REPE de ces quinodiméthanes est évidemment trop élevé. 2. Le calicène (composé 13) n'a jamais été préparé, bien que son REPE soit très élevé (0.043). 3. L'azulène est le composé aromatique dont la valeur du REPE est la plus basse. Cependant, des 23 hydrocarbures pour lesquels le REPE est supérieur, près de la moitié ne se comporte pas comme des dérivés aromatiques typiques. 4. Sans mentionner le calicène ni les quinodiméthane, l'hydrocarbure dont le REPE est le plus élevé et qui présente des indices d'instabilité est le pyracilène. Cependant, des composés dont le REPE est inférieur, pas moins de six sont parfaitement stable; un d'entre eux présentant même un comportement partiellement aromatique (composé 30).

(2) *Théorie LCAO-Beta.* Constatant que les chaleurs de formation des polyènes, calculées par la théorie LCAO-Beta étaient additives, Figeys étudia initialement l'aromaticité des annulènes.²¹ Hess,²² cependant, démontre que pour les polyènes ramifiés, l'additivité ne se vérifiait pas et introduisait huit types de liaisons, comme dans la théorie du REPE, au lieu de deux. Dans la Table 4, nous présentons les résultats obtenus par la théorie LCAO-Beta à partir de deux et huit liaisons de référence.

Table 3.

No.	hydrocarbure	REPE	données expérimentales
1	benzène	0.065	stable et aromatique
2	diphényle	0.060	stable et aromatique
3	triphenylène	0.056	stable et aromatique
4	naphthalène	0.055	stable et aromatique
5	phénanthrène	0.055	stable, additionne le brome, est nitré
6	benzophénantrène	0.053	stable et aromatique
7	chrysène	0.053	stable et aromatique
8	styrbène	0.051	stable, réagit par addition
9	pyrène	0.051	stable et aromatique
10	benzanthracène	0.050	stable et aromatique
11	pérolène	0.048	stable et aromatique
12	anthracène	0.047	stable, réagit par addition
13	calicène	0.043	instable, certains dérivés sont aromatiques ²
14	naphtacène	0.042	stable, réagit par addition
15	9-10 anthraquinodiméthane	0.040	instable ²
16	9-10 phénanthraquinodiméthane	0.040	instable ²
17	acénaphthène	0.039	stable, réagit par addition ²¹
18	pentacène	0.038	stable, réagit par addition
19	acepleiadylène	0.035	stable et aromatique ²¹
20	pliéadiène	0.033	stable, réagit par addition ²¹
21	naphtazulène	0.033	stable, ses réactions ne sont pas connues ^{2,21,24}
22	cycloheptacénaphthylène	0.032	stable, ses réactions ne sont pas connues ²¹
23	biphénylène	0.027	stable et aromatique ²¹
24	azulène	0.023	stable et aromatique
25	azupyrène	0.022	stable, ses réactions ne sont pas connues ¹⁴
26	pyracilène	0.019	n'existe qu'en solution ¹⁴
27	acéazulylène	0.018	stable, réagit par addition ²⁶
28	cycloheptafulorène	0.018	instable ²¹
29	cycloheptaïndène	0.017	instable ²¹
30	acéheptylène	0.016	stable, partiellement aromatique, (réaction de formylation) ²²
31	pentalénoheptalène	0.016	stable, ses réactions ne sont pas connues ²¹
32	s.indacène	0.009	stable à température ordinaire, réagit par addition ¹⁰
33	azulénoheptalène	0.009	stable, ses réactions ne sont pas connues ¹⁴
34	fulvène	0.002	stable à température ordinaire, réagit par addition ²¹
35	heptafulvène	-0.002	n'existe qu'en solution ¹⁴
36	heptalène	0.004	n'existe qu'en solution ¹⁴
37	1,2 benzoquinodiméthène	-0.006	instable ¹⁴
38	1,4 benzoquinodiméthane	-0.006	instable ¹⁴
39	pentalène	-0.018	instable ¹⁴
40	diméthylénecyclobutène	0.028	stable sous atmosphère d'azote ²¹

Table 4.

Composé	LCAO-Beta [†] 2 types de liaison	LCAO-Beta 8 types de liaison	REPE
benzène (1)	0.0728	0.075	0.065
naphthalène (4)	0.0447	0.064	0.055
phénanthrène (5)	0.0391	0.064 [‡]	0.055
anthracène (12)	0.0276	0.030 [†]	0.047
pyrène (9)	0.0282	0.060 [‡]	0.051
naphtacène (14)	0.0176	0.023 [‡]	0.042
benzanthracène (10)	0.0288	0.052 [‡]	0.050
chrysène (7)	0.0349	0.055 [‡]	0.053
butadiène (42)	0.0080	0.0	0.0
hexatriène (43)	0.0013	0.0	0.0
azulène (24)	-0.0503	0.027	0.023
acénaphthylène (17)	-0.0415	0.047	0.039
fulvène (34)	0.0788	-0.002	-0.002
pentalène (39)	0.0998	-0.020	-0.018

[†]Ces valeurs ont été calculées à partir des données de la littérature.^{17,18} Les valeurs LCAO-Beta sont en -eV par électron.

Il est évident que la théorie LCAO-Beta avec deux liaisons de référence n'est pas satisfaisante. Les hydro-

carbures non alternants sont systématiquement antiaromatiques, même l'azulène.

La modification introduite par Hess se révèle plus heureuse, les valeurs des indices obtenus étant d'ailleurs très semblables aux REPE.

Cependant, on observe dans les données présentées dans la Table 4 certaines inversions qui ne correspondent pas aux faits expérimentaux. Par exemple, l'indice de l'azulène, qui est aromatique, est inférieur à celui de l'acénaphthylène qui réagit par addition.²¹ Le phénanthrène et le naphthalène, bien que leurs indices soient égaux, se comportent différemment du point de vue chimique.

Autres théories

A côté des théories basées sur la conception de Breslow de l'aromaticité, il en est d'autres, publiées à partir de 1970 qui sont plus empiriques. Pour ne citer que les plus importantes, nous pouvons mentionner la théorie de Hafelinger,²³ Herndon,²⁴ l'indice Kruszewski-Krygowski²⁵ et le degré d'aromaticité de Julg.²⁶ La première, qui se limite aux systèmes polyéniques et monocycliques, établit six critères d'aromaticité pour lesquels il existe une valeur limite qui ne peut être dépassée. Le fait même de ne s'appliquer qu'à quelques systèmes en limite évidemment l'emploi. La théorie de

Herndon consiste à relier l'aromaticité au nombre de formes de Kékulé qui peuvent représenter un hydrocarbure. Cette définition ne nous semble pas satisfaisante. Par exemple, dans la famille des acènes, le nombre de structure croît linéairement avec le nombre de cycles. Cependant, le caractère aromatique diminue rapidement. De même, le calicène, le fulvène et l'heptafulvène qui présentent le même nombre de structure se comportent différemment du point de vue chimique. Certains dérivés du calicène sont aromatiques, le fulvène est isolable et l'heptafulvène est instable.

Kruszewski et Krygowski relièrent l'aromaticité à l'indice de localisation de Wheland. L'idée est certainement séduisante, car l'indice de Wheland décrit une réalité chimique, à savoir la facilité relative de réagir par addition. Les résultats ne nous semblent cependant pas très satisfaisants comme le montre la Table 5.

Les indices du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène sont très semblables bien que, si le premier est aromatique, les autres réagissent principalement par addition. L'indice du phénantrène, inférieur à ceux des acènes, est indiscutablement trop bas. La stabilité du diméthylénecyclobutène n'est pas prévue.

Finalement, le degré d'aromaticité de Jull dépend des distances des liaisons périériques et des charges des atomes. L'intention de cet auteur était cependant d'étudier l'aromaticité comme propriété magnétique et non chimique des hydrocarbures. C'est ainsi que l'indice de l'anthracène (0.89) est supérieur à celui de l'azulène (0.85); ce qui correspond à une réalité magnétique mais non chimique de ces composés.

Table 5.

Composé	Indice KK
benzène (1)	3.53
naphtalène (4)	3.26
phénantrène† (5)	3.06
anthracène (12)	3.20
naphtacène (14)	3.25
calicène† (13)	3.47
fulvène (34)	2.99
heptafulvène† (35)	2.99
diméthylénecyclobutène† (40)	2.70

Observation: †Valeurs calculées dans ce travail.

CONCLUSIONS

De toutes les théories étudiées, il nous semble qu'aucune ne soit réellement satisfaisante. La principale raison de ces échecs provient, selon nous, de la confusion faite entre l'énergie de résonnance, ou tout autre mesure physique et l'aromaticité. Comme nous l'a fait remarquer un rapporteur, ce fait a déjà été signalé par Labree.⁴ Si toute donnée physique est directement liée à l'état normal de la molécule, l'aromaticité est un concept éminemment dynamique qui ne peut être défini que par rapport aux énergies des produits de réaction possibles tant d'addition que de substitution. Tout indice qui ne dépend que de l'état normal ne nous paraît pas indiqué si l'on veut mesurer le caractère aromatique d'un composé dans l'acception chimique du terme. La seule théorie qui aborde le problème de l'aromaticité de ce point de vue est celle de Kruszewski-Krygowski. Ces auteurs ont cependant confondu stabilisé et aromaticité. Un hydrocarbure peut être aromatique sans pour cela être stable. Un exemple typique est celui du calicène. L'hydrocar-

bure est instable, mais certains de ses dérivés sont parfaitement aromatiques. Une autre simplification faite par ces auteurs consiste à considérer constante l'énergie du squelette sigma de toutes les molécules étudiées. Cependant, si nous considérons les additions 1-4 et 1-2 du benzène, la compression de quatre liaisons sigma cesse dans le premier cas, tandis que dans le deuxième cas, la décompression n'intéresse que trois liaisons. Comme le phénomène est exothermique, la première addition est favorisée par rapport à la deuxième.

Pour les raisons exposées, toute théorie dont le but est d'étudier l'aromaticité chimique d'un hydrocarbure doit obéir aux conditions suivantes: 1. Définir l'aromaticité à partir des différences énergétiques entre l'hydrocarbure et ses produits de réaction, et non à partir de l'état normal des molécules. 2. Séparer les idées d'aromaticité et de stabilité. 3. Évaluer énergétiquement tous les facteurs qui ne se répètent pas d'un système à l'autre et introduire ces différences dans les valeurs des indices d'aromaticité et de stabilité.

Théorie et applications

La théorie dont nous avions antérieurement élaboré les bases¹¹ obéit approximativement aux conditions imposées dans la première partie de ce travail. Nous y définissons deux indices, de stabilité et d'aromaticité, calculés par les équations suivantes:

$$\Delta E_{\text{stabilité}} = 2E^{\circ} - 2E' - n \cdot 0.4\beta - 2\alpha \quad \text{équation 1}$$

$$(\Delta E_{\text{aromaticité}})_{rs} = E^{\circ} - E'' - m \cdot 0.4\beta - 2\alpha \quad \text{équation 2}$$

où; E° = énergie suivant Huckel de l'hydrocarbure

E' = énergie suivant Huckel du dimère en "r"

E'' = énergie suivant Huckel du produit d'addition en "r" et "s"

"m" et "n" = nombre de liaisons sigma qui se décomparent durant le processus de dimérisation ou d'addition.

Le seul facteur qui, à rigueur, devrait être également introduit est la diminution de la tension des cycles de petites dimensions dont l'hybridation d'un des carbones change. On sait que la différence entre les énergies de tension du cyclobutène et du cyclobutane^{4,11} est de l'ordre de 2 kcal/mole. Comme ces différences sont difficilement calculables et apparemment faibles, nous les avons systématiquement négligées. Cependant, pour les cycles de faible dimension, principalement s'ils sont réunis, il est très possible que ce facteur puisse avoir une certaine importance. Dans la Table 6, nous présentons les résultats obtenus par l'équation (1). Il s'agit évidemment des valeurs minimales concernant la stabilité des composés.

A la lueur des données obtenues, les limites que nous avions indiquées antérieurement¹¹ méritent d'être revues. Les premiers indices d'instabilité apparaissent pour un ΔE de 2.35-2.40 et non 2.60 comme mentionné dans un travail antérieur.

Mis à part de calicène et le pentalène pour lesquels les valeurs relativement élevées de l'indice de stabilité peuvent être expliquées par le fait d'avoir négligé les énergies de tension, les résultats obtenus par notre méthode nous paraissent excellents.

En fixant à $\Delta E = 2.35$ la limite inférieure de l'indice de stabilité, aucun des 23 composés dont l'indice est supérieur à cette limite n'a fait l'objet de tentatives infructueuses de synthèse, mis à part évidemment le calicène. D'autre part, des 17 composés dont l'indice est

Table 6.

Composé	Indices de stabilité		Données expérimentales
	ΔE_{stab}	REPE	
benzène (1)	3.47	0.065	stable
naphthalène (4)	3.00	0.055	stable
phénantrène (5)	2.99	0.055	stable
azulène (24)	2.88	0.023	stable
azupyryène (25)	2.78	0.022	stable ¹⁶
acéazulylène (27)	2.72	0.018	stable ¹⁶
acepléiadylène (19)	2.66	0.035	stable ²¹
acénaphtylène (17)	2.66	0.039	stable ²¹
styrene (44)	2.61	0.046	stable
hepta(f)indène (45)	2.59	0.025	inconnu
naptazulène (21)	2.56	0.033	stable ^{22, 23, 24}
acéhetylène (30)	2.54	0.016	stable ²²
calicène (13)	2.54*	0.043	probablement instable
(46)	2.51	0.021	inconnu
heptindacène (47)	2.46	0.021	inconnu
pentacénoheptalène (31)	2.45	0.016	stable ²²
anthracène (12)	2.43	0.047	stable
pliéadiène (20)	2.43	0.033	stable ²¹
cycloheptacenaphtylène (22)	2.42	0.032	stable ²²
(48)	2.41	0.030*	inconnu
fulvène (34)	2.40	-0.002	stable
(49)	2.36	0.015	inconnu
diméthylénecyclobutène (40)	2.36	-0.028	stable sous azote ¹⁶
cycloheptaindène (29)	2.34	0.017	tentatives infructueuses ²²
pentalène (39)	2.32*	-0.018	instable ²²
(50)	2.26	0.017	inconnu
heptalène (36)	2.25	-0.004	existe en solution ²⁴
dibenzopentalène (52)	2.24	0.031	isolable, polymérisé rapidement ²²
pyracilène (26)	2.23	0.018	existe en solution ²²
s. indène (32)	2.20	0.009	isolable mais thermiquement instable ²²
(51)	2.18	0.028	inconnu
heptafulvène (35)	2.09	-0.002	existe en solution ²²
9-10 phénanthroquinodiméthane (16)	2.04	0.040	instable ¹⁰
cycloheptafluorène (28)	2.04	0.018	tentatives infructueuses ²²
9-10 anthraquinodiméthane (15)	2.03	0.040	instable ¹⁰
1-4 anthraquinodiméthane (53)	1.84	0.031	inconnu
1-4 naphtoquinodiméthane (54)	1.81	0.028	inconnu
(55)	1.72	0.019	inconnu
1-4 benzoquinodiméthane (38)	1.61	-0.006	instable ²¹
dipentacyclobutadiène (56)	1.32	-0.022	inconnu

Observations: ^ahydrocarbures présentant de fortes tensions. ^b valeurs calculées dans ce travail.

inférieur à 2.35, aucun n'est réellement stable. Parmi les données obtenues, nous pouvons relever certains résultats intéressants, comme par exemple: 1. Le comportement des heptaindènes (composés 45 et 29): les tentatives de synthèse du second n'ont jamais abouti,²³ ce qui est en accord avec nos résultats théoriques. Cependant, théoriquement, la synthèse de l'hepta(f)indène paraît plus favorable. 2. Le comportement différent du fulvène et de l'heptafulvène est parfaitement reproduit par la valeur de ΔE , respectivement 2.42 et 2.09. 3. Les structures quinodiméthanes sont systématiquement instables, en accord avec l'expérience. Il est à remarquer que d'autres théories prévoient une grande stabilité pour certains de ces dérivés (composés 15 et 16 par exemple). 4. Le composé 28 n'a jamais été synthétisé, malgré de nombreuses tentatives. Contrairement au REPE, son indice de stabilité (2.04) laisse prévoir un tel comportement. Il en est de même pour le composé 26 (pyracilène) qui n'est pas isolable bien que son REPE soit élevé (0.018). 5. La relative stabilité du diméthylénecyclobutène est correctement prévue par son indice (2.36). Par le REPE, ce composé devrait être instable.

Pour les 23 composés dont la valeur de l'indice de

stabilité est supérieure à 2.35, nous avons calculé l'indice d'aromaticité en nous servant de l'équation (2). Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans la Table 7.

La limite inférieure de l'indice d'aromaticité, que nous avions fixée à 1.86 semble devoir être maintenue, si nous nous basons sur les réactions du phénantrène et du pliéadiène. Le premier réagit par addition avec le brome, mais une déhydorbromation facile régénère le dérivé aromatique; quant au pliéadiène, la réaction d'addition avec l'anhydride maléique est lente et ne s'achève qu'après 10 heures.

Des 13 composés dont l'indice est supérieur à 1.86, seul l'acéheptylène dont l'indice est de 1.88 présente des réactions qui ne concordent pas entièrement avec nos prévisions. La formylation de ce composé se fait par substitution, ce qui démontre un comportement aromatique, mais curieusement, il ne réagit pas suivant la réaction de Friedel et Crafts. Finalement, il s'additionne l'anhydride maléique.

Des 10 hydrocarbures dont l'indice est inférieur ou égal à la valeur limite, aucun n'est aromatique, dans le sens chimique du terme.

Si le benzène et le naphthalène possèdent les indices les

Table 7. Indice d'aromaticité

Composé	ΔE_{arom}	REPE	Données expérimentales
bénzène (1)	2.33	0.065	aromatique
naphthalène (4)	2.26	0.055	aromatique
calicène (13)	2.19	0.043	dérivés aromatiques ⁹
azulène (24)	2.17	0.023	aromatique
(48)	2.07	0.030	inconnu
(49)	2.01	0.015	inconnu
(46)	2.00	0.021	inconnu
azupyrène (25)	1.94	0.022	propriétés inconnues ¹⁶
acéphétylène (19)	1.91	0.035	aromatique ²¹
hepta(f)indène (45)	1.91	0.025	inconnu
cycloheptacénaphylène (22)	1.91	0.032	propriétés inconnues ²²
acéheptylène (30)	1.88	0.016	partiellement aromatique ²²
naphtaazulène (21)	1.87	0.033	propriétés inconnues ^{22,23,24}
phénantrène (5)	1.86	0.055	non aromatique
pléiadiène (20)	1.86	0.033	non aromatique ²¹
pentacénoheptalène (31)	1.84	0.016	propriétés inconnues ²⁹
cyclopentazulène (27)	1.80	0.018	non aromatique ²⁶
heptindiacène (47)	1.80	0.021	inconnu
fulvène (34)	1.79	-0.002	non aromatique ¹²
acénaphylène (17)	1.74	0.039	non aromatique ²¹
anthracène (12)	1.71		non aromatique
styrène (44)	1.62	0.046	non aromatique
diméthylénecyclobutène (40)	1.53	0.028	non aromatique ²⁶

plus élevés, comme dans les autres théories, les indices des autres hydrocarbures alternants (phénantrène et anthracène) décroissent rapidement. Il nous semble cependant que les valeurs obtenues dans ce travail reproduisent plus fidèlement le comportement de ces hydrocarbures que celles des autres théories. Par exemple, le REPE de l'anthracène est supérieur à celui de tous les autres hydrocarbures non alternants, bien que, parmi ceux-ci, nombreux sont ceux qui possèdent un caractère aromatique très marqué. La valeur très élevée de l'indice de l'azulène mérite également d'être notée; elle reproduit parfaitement le caractère aromatique indiscutable de cet hydrocarbure.

L'aromaticité des dérivés du calicène est également bien reproduite. Les composés 48, 49 et 46 ne sont pas connus. La synthèse de l'hydrocarbure 49 sera probablement difficile car son indice de stabilité est très bas. Le composé 46, par contre, possède des indices de stabilité et d'aromaticité encourageants. Il en est de même pour l'azupyrène. Ce composé est connu,¹⁶ thermiquement stable, et son spectre NMR démontre une délocalisation électronique importante. Bien que la validité de ce critère⁴⁴ soit actuellement combattue en tant que critère d'aromaticité, ce résultat n'en constitue pas moins un indice encourageant.

CONCLUSION

Bien que la théorie de Huckel soit assez grossière, sa simplicité en fait un instrument intéressant quand il s'agit de définir des concepts théoriques pour lesquels la rigueur mathématique n'est pas un facteur indispensable. L'aromaticité est un cas typique. Cette propriété chimique n'est pas définie rigoureusement, si bien qu'une description théorique approximative est largement suffisante. C'est, il nous semble, une des raisons pour

laquelle les résultats obtenus par notre méthode sont assez corrects.

Une autre raison réside dans le fait de n'avoir considéré l'aromaticité qu'en tant que propriété chimique et non physico-chimique des hydrocarbures. Il nous semble d'ailleurs que toute autre définition de l'aromaticité ne peut être qu'utopique puisque le seul fait expérimental sur lequel on peut s'appuyer pour déterminer si un hydrocarbure est aromatique ou non est son comportement chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1D. P. Craig, *J. Chem. Soc.* 3175 (1951).
- 2J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 22, 1448 (1954).
- 3M. J. S. Dewar et C. de Lhano *J. Am. Chem. Soc.* 91, 789 (1969).
- 4D. H. Lo et M. A. Whitehead, *Can. J. Chem.* 46, 2027 (1968).
- 5R. Breslow et J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4383 (1967).
- 6A. L. H. Chung et M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.* 42, 756 (1965); M. J. S. Dewar et G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 685 (1965).
- 7G. J. Gleicher, D. D. Newkirk et J. C. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2526 (1973).
- 8N. C. Baird, *J. Chem. Educ.* 48, 509 (1971).
- 9A. S. Kende, P. T. Izzo et W. Fulmor, *Tetrahedron Letters* 3697 (1966).
- 10J. K. Stille et R. T. Forster, *J. Org. Chem.* 28, 2708 (1963); I. T. Millar et K. V. Wilson, *J. Chem. Soc.* 2121 (1964).
- 11K. Sisido, K. Tani et H. Nazuki, *Tetrahedron* 19, 1323 (1963); I. A. Errede et W. D. Engisch, *J. Org. Chem.* 28, 2708 (1963).
- 12M. J. S. Dewar et A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 315, 443 (1970).
- 13A. DasGupta et N. K. DasGupta, *Theoret. Chim. Acta* 33, 177 (1974).
- 14Idem, *Tetrahedron* 28, 3587 (1972).
- 15F. W. Birss et N. K. DasGupta, *Can. J. Chem.* 49, 2840 (1971).
- 16A. G. Anderson, Jr., A. A. McDonald et A. F. Montana, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2993 (1968).
- 17B. M. Trost, G. M. Brigent, G. Frihart et D. Britelli, *Ibid.* 93, 737 (1971).
- 18B. A. Hess et L. J. Schaad, *Ibid.* 93, 305, 2413 (1971). *Idem, J. Org. Chem.* 36, 3418 (1971).
- 19M. Milun, Z. Sobotka et N. Trinajstic, *J. Org. Chem.* 37, 139 (1972).
- 20B. A. Hess, L. J. Schaad et C. W. Holyoke, *Tetrahedron* 28, 3657 (1972); B. A. Hess et L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3907 (1973).
- 21V. Boekelheide et G. K. Vick, *Ibid.* 78, 653 (1956).
- 22K. Hafner, G. Schneider, *Am. Chem.* 672, 194 (1964).
- 23D. H. Reid, W. H. Stafford et J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* 1193 (1955).
- 24*Idem, J. Am. Chem. Soc.* 80, 143 (1958).
- 25W. Baker, J. F. W. McCormick, D. R. Preston et V. Rogers, *J. Chem. Soc.* 414 (1960).
- 26K. Hafner, *Angew. Chem.* 71, 378 (1959); K. Hafner et J. Schneider, *Ann.* 624, 37 (1959).
- 27J. M. Pearson, H. A. Sic, D. J. Williams et M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5034 (1971).
- 28D. J. Bertelli, *J. Org. Chem.* 30, 891 (1965).
- 29K. Hafner, R. Fleischer et K. Fritz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 69 (1965).
- 30K. Hafner *et al.*, *Ibid.* 2, 123 (1963).
- 31J. P. Gastmans, D. E. Gastmans et R. A. M. de Groote, *Tetrahedron Letters* 3339 (1974).
- 32J. H. Day, *Chem. Rev.* 53, 167 (1953).
- 33W. E. Doering et D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960).
- 34H. J. Dauben et D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4659 (1961).
- 35R. Bloch, R. A. Marty et P. de Mayo, *Ibid.* 93, 3072 (1971).
- 36E. Le Goff, *Ibid.* 84, 3975 (1962).
- 37H. P. Figeys, *Tetrahedron* 26, 4615, 5225 (1970).
- 38B. A. Hess, Jr. et L. J. S. Schaad, *J. Org. Chem.* 37, 4179 (1972).
- 39G. Haselberger, *Tetrahedron* 27, 4609 (1971).

- ⁴⁰W. C. Herndon, *Ibid.* **29**, 3 (1973).
- ⁴¹J. Kruzewski et T. M. Krygowski, *Tetrahedron Letters* 319 (1970).
- ⁴²S. Karrsemaker et J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas* **21**, 261 (1952).
- ⁴³K. B. Wiborg et R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3395 (1968).
- ⁴⁴C. T. Blood et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 2263 (1952).
- ⁴⁵A. J. Jones, *Rev. Pure Appl. Chem.* **18**, 253 (1968).
- ⁴⁶A. Julg, *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* **3**, 383 (1971).
- ⁴⁷J. F. Labarre, *Bull. Soc. Chim. France* 2463 (1970).
- ⁴⁸B. Pullman et A. Pullman, *Comparative Effects of Radiation* (Ed. par Burton), Kirby-Smith), p. 105. Wiley, New York (1960); B. Pullman et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, p. 277. Interscience, New York (1963).