

# Projecte Articles Mirall. Les regles de l'aromaticitat\*

Miquel Solà

Universitat de Girona (UdG). Institut de Química Computacional i Catàlisi (IQCC) i Departament de Química

El 1931, Erich Hückel va publicar un article transcendental, la llavor de la que ara és la famosa fórmula  $4n + 2$ , la regla de l'aromaticitat en annulens que porta el seu nom. Des d'aleshores, el recompte d'electrons s'ha estès a altres classes de compostos, fet que ha generat una multitud de regles que intenten descriure el concepte d'aromaticitat i el seu impacte en la química.

L'aromaticitat té un paper important en la química, malgrat que és un concepte amb una definició una mica imprecisa [1-3]. El consens és que els compostos aromàtics són especialment estables i poc reactius, mentre que els antiaromàtics són inestables i reactius. La presència de reactius, intermediaris de reacció, estats de transició o productes d'un tipus o de l'altre té, per tant, una gran influència en els mecanismes de reacció [4].

A l'inici de la seva recerca, Hückel va explicar l'estabilitat particular de les molècules amb enllaços  $\pi$  conjugats mitjançant la seva teoria dels orbitals moleculars (OM). Va demostrar que un nombre específic d'electrons  $\pi$  dotava el benzè i els compostos relacionats d'una estructura electrònica de capa tancada que els augmentava l'estabilitat [5]. Això va obrir el camí perquè el 1951 Doering i Detert establissin la primera regla de l'aromaticitat, l'ara famosa regla dels  $4n + 2$  electrons  $\pi$ , més coneguda com la *regla de Hückel*, segons la qual els annulens amb  $4n + 2$  electrons  $\pi$  (en què  $n$  és un nombre enter) són aromàtics. La van obtenir aplicant la teoria dels OM de Hückel a molècules monocíclics amb enllaços  $\pi$  conjugats i, en concret, a l'ió cicloheptatrienil [6].

Des de llavors, s'han proposat diverses regles per a determinar si una molècula és aromàtica que permeten als químics entendre millor les molècules i les seves propietats, així com identificar la formació i l'eliminació d'espècies aromàtiques o antiaromàtiques en una reacció, fet que facilita la comprensió i la predicció dels resultats possibles. Aquest article comença amb una breu des-

cripció de les regles més conegudes associades als diversos tipus d'aromaticitat, després en destaca les limitacions i, per acabar, proposa nous camins per a l'evolució d'aquest tema fascinant.

## Les formes més habituals d'aromaticitat

### La regla de Hückel

La majoria dels compostos aromàtics típics són molt simètrics i tenen OM degenerats amb una estructura de capa tancada o bé amb l'última capa semiplena amb electrons amb el mateix *spin*. Totes dues distribucions electròniques ofereixen una estabilitat addicional que és la base de l'aromaticitat. En el cas de les molècules monocíclics amb el nombre màxim d'enllaços conjugats (annulens,  $C_NH_N$ ) amb simetria  $D_{Nh}$ , l'OM més estable té tots els orbitals atòmics  $2p_z$  superposats en fase (la figura 1a, esquerra, mostra els orbitals atòmics  $2p_z$  del benzè). La resta dels OM estan doblement degenerats, excepte l'OM més energètic dels annulens amb un valor de  $n$  parell (vegeu el diagrama d'OM del benzè a la figura 1a, esquerra). Amb aquesta distribució d'OM s'obtenen estructures electròniques de capa tancada amb 2, 6, 10, 14... electrons  $\pi$ , és a dir, amb  $4n + 2$  electrons  $\pi$  ( $n = 1, 2, 3...$ ), com diu la regla de Hückel [5]. Quan Doering i Knox van sintetitzar el catió cicloheptatrienil ( $C_7H_7^+$ ) el 1954 [7], que, efectivament, mostrava una gran «quantitat d'estabilització per ressonància», va ser una de les primeres confirmacions experimentals amb èxit d'aquesta regla. Els annulens  $D_{Nh}$  cíclics amb  $4n$  electrons  $\pi$  són antiaromàtics [8].

### Aromaticitat de capa oberta

Ara bé, es va descobrir que aquestes regles de recompte de  $4n + 2$  o  $4n$  electrons  $\pi$  per als annulens aromàtics i antiaromàtics, respectivament, depenien de l'estat de *spin* de les molècules i de la topologia molecular. Per exemple, fa cinquanta anys Colin Baird va demostrar [9, 10] que, quan els annulens  $D_{Nh}$  estan en l'estat excitat triplet de menys energia ( $T_1$ ), són

\* Aquest article forma part del projecte Articles Mirall de l'Institut d'Estudis Catalans, dins el marc del Pla d'Enfortiment de la Llengua Catalana en el Sistema Universitari i de Recerca de Catalunya, impulsat pel Departament de Recerca i Universitats de la Generalitat de Catalunya. Article original: Miquel Solà, «Aromaticity rules», *Nature Chemistry* (Springer Nature), 14 (juny 2022), p. 585-590. Reproduït amb l'autorització de SNCSC. Copyright © 2022, Springer Nature. Traduït per Òscar Aznar Alemany.

els de  $4n$  electrons  $\pi$  (amb una capa externa semiplena amb electrons amb el mateix *spin*) els que són aromàtics, mentre que els que tenen  $4n + 2$  electrons  $\pi$  presenten caràcter antiaromàtic (vegeu la figura 1b, exemple de l'ocupació de l'orbital  $\pi$  del ciclooctatetraè en l'estat excitat triplet de menys energia, segons l'aromaticitat de Baird). La validesa de la *regla de Baird* es va confirmar amb l'anàlisi dels estats fonamentals triplet planars d'alguns cations ciclopentadienil [11]. Observacions espectroscòpiques recents de l'estat diradical triplet del ciclobutadiè [12] i l'aïllament del dianió benzè en estat triplet [13] també donen suport a aquesta regla.

El 2008 Soncini i Fowler [14] van estendre totes dues regles a estats de *spin* alt en dir que els annulens de  $4n + 2$  electrons  $\pi$  en els estats electrònics més baixos amb *spin* parell (singlet, quintet, etc.) i els de  $4n$  electrons  $\pi$  en els estats electrònics més baixos amb *spin* imparell (triplet, septet, etc.) són aromàtics. Curiosament, en considerar per separat els electrons  $\alpha$  (amb *spin*  $S = 1/2$ ) i els electrons  $\beta$  ( $S = -1/2$ ), Mandado *et al.* [15], van demostrar que les regles de Hückel i Baird i l'extensió

de Soncini i Fowler es podien unir per a crear una sola regla que anunciava que els annulens amb un nombre imparell ( $2n + 1$ ) d'electrons  $\alpha$  i  $\beta$  són aromàtics, mentre que els que tenen un nombre parell ( $2n$ ) d'electrons  $\alpha$  i  $\beta$  són antiaromàtics. Per exemple, la figura 1b mostra la configuració electrònica dels electrons  $\pi$  en l'estat triplet aromàtic del ciclooctatetraè. Com es pot veure, el nombre d'electrons  $\alpha$  (cinc fletxes en vermell) i el nombre d'electrons  $\beta$  (tres fletxes en blau) són imparells. En el cas d'un anul·le amb un nombre parell d'electrons  $\alpha$  i un nombre imparell d'electrons  $\beta$ , o a l'inrevés, el recompte d'electrons no ofereix cap informació sobre el seu caràcter aromàtic.

### Topologia molecular

Un altre fenomen fascinant és l'aromaticitat de Möbius, que s'observa en espècies cícliques conjugades amb una topologia molecular similar a la cinta de Möbius. Craig i Paddock [16] van fer una descripció teòrica de l'aromaticitat de Möbius per primer cop per als sistemes organometàl·lics el 1958 i sis anys després

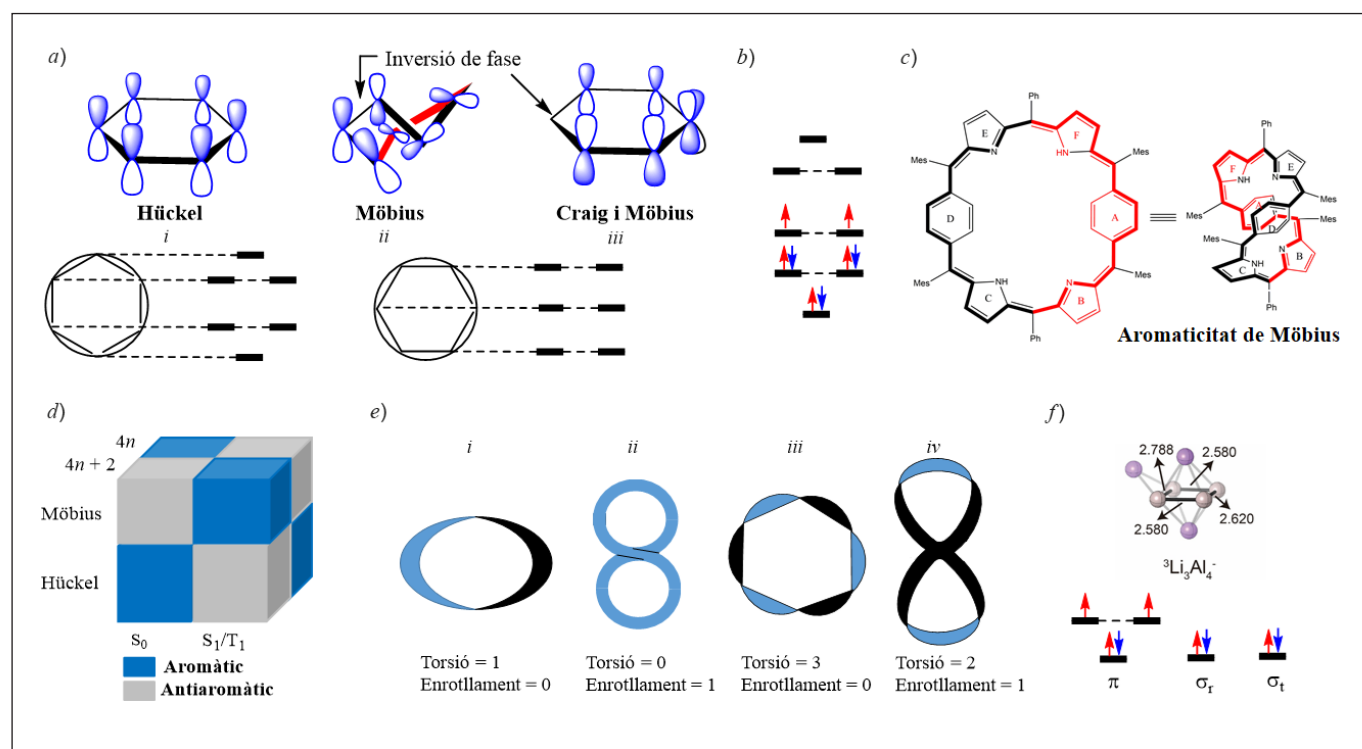


FIGURA 1. Regles d'aromaticitat per als annulens. a) Distribució orbital en les topologies de Hückel i Möbius. Esquerra: orbitals atòmics  $2p_z$  del benzè superposats en fase; a baix, diagrama d'OM. Centre i dreta: els OM en espècies aromàtiques de Möbius, per a un sistema orgànic amb una torsió (centre) i un anul·le metaHoaromàtic, que pot tenir un ió metàl·lic com a centre d'inversió de fase (dreta); a baix, diagrama d'OM. b) Distribució dels electrons  $\pi$  en els OM del ciclooctatetraè. c) Estructura molecular de la di-*p*-benzihexafirina. Les línies gruixudes marquen la via de conjugació dels 28 electrons  $\pi$ . Conformacions de Hückel (esquerra) i de Möbius (dreta). d) Cub d'Ottosson per a determinar l'aromaticitat segons les característiques d'un sistema:  $4n$  o  $4n + 2$  electrons, estat electrònic  $S_0$  o  $T_1/S_1$ , i topologia de Hückel o de Möbius. e) Exemples de cintes amb nombres d'enllaç  $L_k$  de valor 1 (1 torsió (i) o 1 enrotllament (ii)) o 3 (3 torsions (iii) o 2 torsions i 1 enrotllament (iv)). f) Estructura molecular i configuració electrònica del  $\text{Li}_3\text{Al}_4^-$  en l'estat triplet.

Heilbronner la va estendre als annulens [17]. Els OM de les espècies aromàtiques de Möbius tenen un nombre imparell de superposicions fora de fase (figura 1a, centre). En espècies monocíclics aromàtiques de Möbius, la configuració electrònica aromàtica de capa tancada s'aconsegueix amb  $4n$  electrons  $\pi$ .

Ajami, Herges i el seu equip van documentar aquest tipus d'aromaticitat experimentalment per primer cop el 2003 amb la síntesi de la primera molècula aromàtica de Möbius estable [18]. Quatre anys després, Stępień *et al.* [19] van sintetitzar el primer sistema de Hückel i Möbius dinàmic (vegeu la figura 1c). L'estructura del confórmer de Möbius té forma de vuit amb una única torsió. En annulens metaloaromàtics, hi pot haver aromaticitat sense la torsió en l'estructura molecular (l'anomenada *aromaticitat de Craig i Möbius* [20]; figura 1a, dreta).

Ottosson i el seu equip [21] van proposar el *cube de l'aromaticitat* que es veu a la figura 1d per condensar les diferents combinacions d'aromaticitat i antiaromaticitat en annulens segons el nombre d'electrons  $\pi$  ( $4n$  o  $4n + 2$ ), la topologia (de Hückel o de Möbius) i l'estat electrònic ( $S_0$  o  $T_1/S_1$ ). Per acabar, es pot obtenir una generalització de les regles de Hückel i Möbius mitjançant el nombre d'enllaç ( $L_k$ ), que representa el nombre de deformacions d'un anul·le, ja siguin enrotllaments o torsions [22]. Per exemple, vegeu dues cintes amb  $L_k = 1$  i dues amb  $L_k = 3$  (amb diferents deformacions) a la figura 1e. Els annulens cíclics conjugats amb un  $L_k$  parell segueixen la regla d'aromaticitat de Hückel, mentre que els que tenen un  $L_k$  imparell obeeixen la de Möbius.

### *Metaloaromaticitat*

Les regles d'aromaticitat  $4n + 2$  i  $4n$ , que al principi s'apliquen als compostos orgànics, s'han estès durant les últimes dècades a les espècies organometàl·liques, metàl·liques o semi-metàl·liques. En aquests sistemes, l'aromaticitat és molt més complexa que en les molècules orgàniques perquè no hi ha deslocalització només dels electrons  $\pi$ , sinó també dels electrons  $\sigma$ ,  $\delta$  o, fins i tot,  $\varphi$ . A més, poden combinar diferents tipus d'aromaticitat alhora, fet que genera una aromaticitat doble o triple, que es coneix com a *aromaticitat múltiple* [23]. Per exemple, l'anell  $Al_4^{4+}$  de l'estat triplet d'un clúster de  $Li_3Al_4^-$  presenta aromaticitat de Baird  $\pi$  amb 4 electrons  $\pi$  alhora que mostra aromaticitat de Hückel radial  $\sigma_r$  i tangencial  $\sigma_t$  amb 2 electrons a cada orbital  $\sigma_r$  i  $\sigma_t$  [24] (vegeu a la figura 1f

l'estructura molecular i la configuració electrònica de l'anell  $Al_4^{4+}$ ). De la mateixa manera, el  $B_{19}^-$ , amb 12 electrons  $\pi$ , és aromàtic en dos sistemes  $\pi$  independents de 2 i 10 electrons  $\pi$  [25].

### *Hidrocarburs aromàtics policíclics*

La regla de Hückel només funciona per a sistemes monocíclics amb conjugació  $\pi$  en l'estat fonamental, com el benzè i el ciclooctatetraè. Ben al principi es va veure que els seus homòlegs policíclics (els hidrocarburs aromàtics policíclics, HAP) no obeeixen aquesta regla. El pirè, per exemple, és aromàtic malgrat tenir 16 electrons  $\pi$  (figura 2a). El primer intent d'estendre la regla de Hückel dels annulens monocíclics als HAP va ser el model del perímetre de l'anell de Platt [26], que dividia els HAP en dues parts: el perímetre i la part interior. Aquest model considerava que el caràcter aromàtic d'un HAP era el de l'annulè del perímetre (14 electrons  $\pi$  per al pirè). Aquesta adaptació simple de la regla de Hückel, però, no aconseguia explicar l'aromaticitat de molts hidrocarburs conjugats policíclics (HCP) no benzenoides, com ara el biciclo-deca[6.2.0]pentà (figura 2b).

La regla del sextet  $\pi$ , proposada el 1972 per Clar [27, 28] per a descriure l'aromaticitat en benzenoides (HAP que contenen només anells de sis membres), va resultar ser un model més general. En aquest model l'aromaticitat es tracta com una propietat local dels anells de sis membres. Un sextet  $\pi$  aromàtic es defineix com un únic anell similar al benzè, amb 6 electrons  $\pi$  localitzats separats d'anells adjacents per enllaços simples C-C formals. Per exemple, la ressonància de l'estructura del fenantrè en vermell a la figura 2c té un sextet  $\pi$  més que l'estructura en blau, fet que, segons el model de Clar, significa que l'estructura en vermell és una descripció més realista de l'estructura molecular i l'aromaticitat del fenantrè.

Una alternativa a la regla de Clar és la regla de Fries [29], que s'utilitza sobretot per a determinar l'estructura de Kekulé dominant, la que té més sextets de Fries (anells amb 6 electrons  $\pi$  formals). La diferència principal entre els sextets de Clar i de Fries és que el parell d'electrons  $\pi$  d'un enllaç doble C=C compartit per dos anells adjacents es pot assignar a tots dos anells en la regla de Fries.

El 1984 Glidewell i Lloyd [30] van estendre la regla de Clar als HCP afirmant que la població total d'electrons  $\pi$  en sistemes

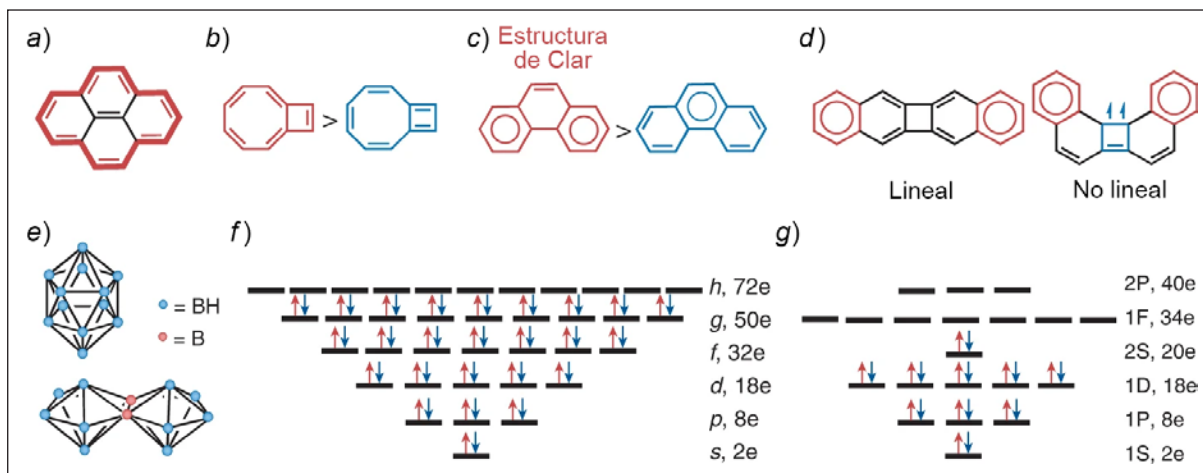


FIGURA 2. Extensió de les regles d'aromaticitat als hidrocarburs aromàtics policíclics i als sistemes 3D. a) Il·lustració de la regla del perímetre de Platt per al pirè amb el perímetre destacat en vermell. b) Exemplificació de la regla de Glidewell i Lloyd amb l'estructura del biciclodeca[6.2.0]pentaè. L'estructura de ressonància en vermell (amb un anell  $4n + 2$  petit amb 2 electrons  $\pi$  i un anell  $4n$  gran amb 8 electrons  $\pi$ ) és més important que l'estructura en blau (amb un anell  $4n$  petit amb 4 electrons  $\pi$  i un anell  $4n + 2$  gran amb 6 electrons  $\pi$ ) per a entendre la molècula. c) Il·lustració de la regla del sextet  $\pi$  de Clar per al fenantrè. L'estructura de ressonància en vermell, a l'esquerra, té dos sextets  $\pi$ , mentre que l'estructura en blau, a la dreta, només en té un i, per tant, l'estructura de l'esquerra és una descripció més realista de l'estructura molecular i l'aromaticitat del sistema. d) La combinació de les regles de Clar i de Baird justifica el fet que l'estructura no lineal del dibenzobifenilè és més estable que la lineal a causa d'un quartet  $\pi$  aromàtic de Baird biradical triplet de la forma no lineal. e) Estructura molecular del  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  (a dalt) i del  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  (a baix). f) Diagrama d'OM del  $C_{60}^{10+}$ . Amb 50 electrons  $\pi$  s'ajusta a la regla de Hirsch d'aromaticitat esfèrica. g) Diagrama d'OM del  $Na_{20}$ . Amb 20 electrons de valència és aromàtic segons el model del gas d'electrons homogeni.

policíclics conjugats prefereix que els grups més petits siguin  $4n + 2$  i evita que siguin  $4n$ . Si s'aplica la regla de Glidewell i Lloyd al biciclodeca[6.2.0]pentaè (figura 2b), per exemple, es conclou que l'estructura de ressonància en vermell (amb un anell  $4n + 2$  petit amb 2 electrons  $\pi$  i un anell  $4n$  gran amb 8 electrons  $\pi$ ) és més important que l'estructura en blau (amb un anell  $4n$  petit amb 4 electrons  $\pi$  i un anell  $4n + 2$  gran amb 6 electrons  $\pi$ ) per a entendre l'estructura molecular i electrònica de l'espècie; cosa que la regla de Clar no podia predir. Curiosament, les regles de Baird i de Clar es poden combinar per a explicar les energies d'estat triplet dels HCP amb anells  $4n$  i anells  $4n + 2$  fusionats [31]. Per exemple, la diferència d'energia entre el singlet i el triplet es redueix en 1,7 eV quan es passa del dibenzo[b,h]bifenilè lineal al dibenzo[a,i]bifenilè no lineal (figura 2d). Aquesta reducció s'explica per la presència d'un quartet  $\pi$  aromàtic de Baird biradical triplet addicional (a l'anell central de quatre membres) de l'isòmer no lineal respecte al lineal (a part dels dos sextets  $\pi$  amb aromaticitat de Hückel, marcats en vermell), que estabilitza l'estat triplet de l'isòmer no lineal.

### Aromaticitat tridimensional

La determinació de l'estructura de l'ió  $B_{10}H_{10}^{2-}$  el 1959 per part de Lipscomb i el seu equip [32] i la síntesi dels primers

derivats del *closo*-dodecaborat (figura 2e, a dalt) i del *closo*-decaborat el 1962 per part del grup de Muetterties [33] van introduir el concepte d'aromaticitat tridimensional. Els *closo*-borans,  $[B_nH_n]^{2-}$ , són clústers aromàtics tridimensionals (3D) amb una estructura polièdrica de cares triangulars (vegeu el  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  a la figura 2e, a dalt). Es van crear regles de recompte d'electrons per a justificar l'estructura molecular i la configuració electrònica d'aquests clústers de borà i carborà, en especial la regla d'electrons  $2N + 2$  de Wade i la regla d'electrons  $4N + 2$  de Mingos [34, 35], en què  $N$  és el nombre de vèrtexs del poliedre. Com que la regla de Wade es refereix als electrons de l'esquelet (tots els electrons de valència excepte els dels enllaços B-H), però la de Mingos també inclou els electrons externs dels enllaços B-H, les regles són equivalents. Per exemple, el  $[B_6H_6]^{2-}$ , amb 26 electrons de valència, segueix la regla de Mingos ( $N = 6$ ), però amb 14 electrons de l'esquelet (26 electrons de valència menys els 12 en els 6 enllaços B-H) també segueix la regla de Wade ( $N = 6$ ).

La regla de Wade i Mingos no és vàlida per als borans polièdrics condensats, és a dir, clústers de borà creats per la fusió de més d'un clúster de borà individual (vegeu a la figura 2e, a baix, l'exemple del  $[B_{12}H_{10}]^{2-}$ , un borà nascut de la fusió de dos clústers  $[B_7H_7]^{2-}$ ). Per determinar l'aromaticitat dels borans fusionats (o borans polièdrics condensats), Jemmis *et al.* [36]

van proposar l'extensió coneguda com la *regla mno*, segons la qual el nombre de parells d'electrons de l'esquelet necessaris perquè un borà polièdric condensat sigui aromàtic ve donat per  $m + n + o$  (en què  $m$  és el nombre de subclústers,  $n$  és el nombre de vèrtexs i  $o$  és el nombre de condensacions que comparteixen un sol vèrtex en el borà polièdric). Curiosament, tot i que la regla de Wade i Mingos funciona per als ions de Zintl, com el  $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$  [37, 38], no es pot aplicar als compostos aromàtics esfèrics 3D, com ara alguns fullerens amb càrrega. Per a aquests sistemes es va crear la regla d'aromaticitat  $2(N+1)^2$  de Hirsch [39]. Es basa en el fet que, en una primera aproximació, el sistema d'electrons  $\pi$  d'una espècie esferoide es pot considerar com un gas d'electrons homogeni que envolta la superfície de l'esfera. Això causa una distribució d'OM com la que es mostra a la figura 2f. Per tant, aquests sistemes tenen configuracions de capa tancada amb 2, 8, 18, 32, 50, 72... electrons. Segons la regla de Hirsch, els icosaedres  $\text{C}_{20}^{2+}$ ,  $\text{C}_{60}^{10+}$  o  $\text{C}_{70}^{2-}$  són fullerens aromàtics [39]. De la mateixa manera que la regla  $4n$  de Baird era l'extensió de la regla  $4n + 2$  de Hückel per als estats triplet de menys energia, aquests sistemes esfèrics amb l'últim nivell energètic semiplè d'electrons amb el mateix *spin* i la resta de nivells plens són aromàtics. Aquesta aromaticitat esfèrica de capa oberta [40] s'aconsegueix quan els compostos esfèrics tenen  $2N^2 + 2N + 1$  electrons amb un *spin*  $S = N + 1/2$ , com en el cas del  $\text{C}_{60}^-$  amb  $N = 5$  i  $S = 11/2$ .

De la mateixa manera, l'abundància experimental observada en espectres de masses de clústers de metalls alcalins, de metalls alcalinoterris i d'or de 2, 8, 18, 20, 34, 40... àtoms es podien explicar amb el model esfèric del gas d'electrons homogeni [41]. Aquest model mecanoquàntic considera que les càrregues positives dels nuclis i la densitat electrònica es distribueixen de manera homogènia en una esfera. Els nivells d'energia dels electrons de valència per a aquest model són  $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^2 1F^{14} 2P^6 1G^{18} 2D^{10}$ ... i, per tant, amb 2, 8, 18, 20, 34, 40... electrons s'obté una estructura electrònica de capa tancada (vegeu la figura 2g), que, en conseqüència, presenta aromaticitat del gas d'electrons homogeni. Això va causar la formulació d'una regla d'aromaticitat del gas d'electrons homogeni de capa oberta [42]. Cal destacar que tant la regla de Wade i Mingos com la del gas d'electrons homogeni es refereixen a l'aromaticitat interna dels electrons de valència de l'esquelet, mentre que la regla de Hirsch descriu l'aromaticitat externa dels electrons  $\pi$  deslocalitzats a la superfície de les espècies esfèriques.

En algunes molècules cilíndriques grosses com els nanotubs, els cicloparafenilens o determinats clústers de bor i nitrur de bor, entre d'altres, l'aromaticitat es pot definir amb el model de cilindre buit (MCB) [43]. Si es resol l'equació de Schrödinger per a una partícula en el MCB s'obtenen uns OM que es poden dividir entre radials (localitzats en diferents capes del cilindre i perpendiculars al seu eix) i tangencials (localitzats a la part exterior del cilindre i paral·lels al seu eix) (vegeu la figura 3). Aquesta distribució genera la regla  $4n + 2m$  d'aromaticitat radial i tangencial, en què  $n$  i  $m$  són el nombre d'OM degenerats i no degenerats, respectivament. A més, algunes ocupacions orbitals s'han atribuït a l'aromaticitat discal [44], cúbica [45] o tetraèdrica [46].

## Limitacions de les regles

Tot i que les regles d'aromaticitat es poden utilitzar en molts casos com una eina senzilla per a justificar les propietats fisicoquímiques de molts compostos, tenen una aplicació limitada que s'evidencia quan s'analitzen algunes de les seves deficiències específiques.

1. Les regles de recompte d'electrons són útils per a identificar compostos aromàtics i antiaromàtics, però no ofereixen una mesura quantitativa d'aquestes propietats.
2. Hi ha anells aromàtics que no encaixen en el model de Hückel ni en el de Baird perquè són una combinació de tots dos. És el cas del TMTQ (vegeu la figura 4a), una molècula amb un anell 1,6-dimetilenmetano[10]annulè (M10A) exosubstituint amb dos grups 5-(dicianometil)tiofè als extrems. En el seu estat fonamental singlet ( $S_0$ ), el TMTQ té una estructura quinoide (figura 4a, esquerra) amb una diferència d'energia entre el singlet i el triplet ( $\Delta E_{ST}$ ) petita, de només 4,9 kcal mol<sup>-1</sup>. L'elevada estabilitat de l'estat  $T_1$  del TMTQ es pot explicar amb l'aromaticitat de Baird de l'anell central, amb els 8 electrons  $\pi$  del grup dicatònic 1,6-metano[10]annulenil ( $M10A^{2+}$ , figura 4a, dreta, estructura iònica) o amb l'aromaticitat de Hückel de l'anell aromàtic de Hückel de 10 electrons  $\pi$  de capa tancada i els dos radicals dicianometil terminals (figura 4a, centre, estructura diradical). Els càlculs indiquen que l'anell M10A en l'estat  $T_1$  ( $i S_1$ ) del TMTQ s'ajusta aproximadament un 85% al model de Hückel i un 15% al de Baird [47].



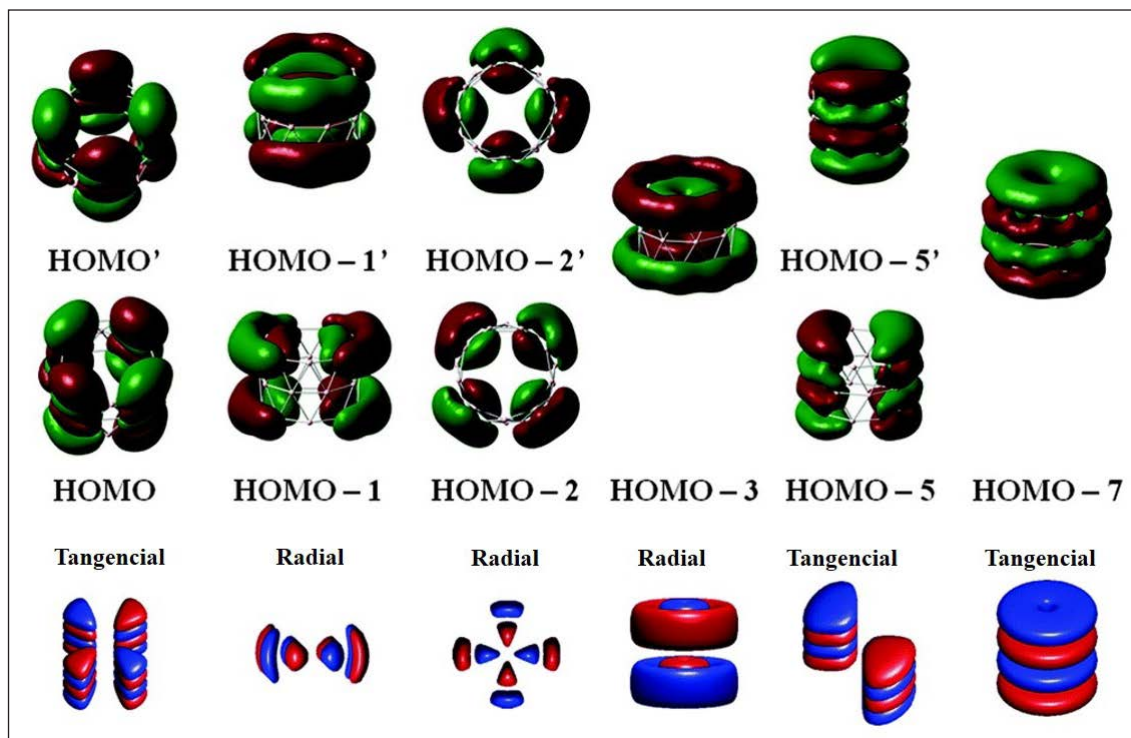


FIGURA 3. Aromaticitat cilíndrica. A dalt: forma d'alguns orbitals moleculars ocupats més alts (HOMO) del  $B_{27}^+$ . Els OM tenen components radials i tangencials. A baix: es representen, en vermell i en blau, les funcions d'ona corresponents resultants de resoldre l'equació de Schrödinger per a una partícula en un model de cilindre buit. Reproduït de [43] amb permís de la Royal Society of Chemistry.

3. Existeix una situació similar per a alguns metal·locicles als quals no es pot atribuir només un caràcter de Hückel o de Craig i Möbius perquè són un híbrid dels dos [48], amb diferents contribucions de totes dues aromaticitats (la figura 4b mostra un metal·lobenzè qualsevol, com ara el  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ ).

4. A més, sobretot per a metal·locicles, el recompte d'electrons no sol ser tan senzill. Per exemple, a l'anell de sis membres dels metal·lobenzens (com el del  $(\text{PPh}_3)_2\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^+$ ) se li atribueix aromaticitat de Hückel amb 6 o 10 electrons  $\pi$  o aromaticitat de Möbius amb 8 electrons  $\pi$  [49]. La diferència del recompte d'electrons es deu a la participació qüestionable dels orbitals d del metall en l'enllaç  $\pi$ .

5. També s'ha comprovat que el caràcter aromàtic o antiaromàtic dels anul·lens s'esvaeix bastant de pressa quan augmenta la mida de l'anell [50]. Els anul·lens amb anells grans tenen una energia d'estabilització aromàtica negligible independentment de si segueixen la regla de Hückel o no [51–53].

6. El  $\text{C}_{80}\text{H}_{30}$  és un nanogràfè no planar amb anells de cinc i set membres. S'ha documentat [54] que aquesta espècie té un

circuit aromàtic  $\pi$  (un circuit amb una deslocalització d'electrons elevada) amb 75 electrons  $\pi$  formals, fet que no s'ajusta a cap regla d'aromaticitat existent. És probable que aquest no sigui un cas únic i que succeeixi en altres flocs de nanogràfè.

## Possibilitats per al futur

Des que es va proposar la regla de Hückel, no han parat d'aparèixer noves regles d'aromaticitat i diverses connexions entre elles amb l'objectiu de descriure el concepte d'aromaticitat i explicar i quantificar l'impacte que té en la reactivitat d'un nombre creixent de compostos químics. Com s'ha vist, aplicar la regla de Hückel als HAP no va ser possible fins que no es va desenvolupar el model del sextet  $\pi$  de Clar. De la mateixa manera, aplicar la regla de Clar als nanogràfens amb anells de mides diferents és un repte que encara requereix més recerca.

Actualment, una àrea creixent del disseny molecular consisteix a identificar en els flocs de nanogràfè o els HAP no alterants nous patrons moleculars que aportin propietats útils —com ara una  $\Delta E_{ST}$  adequada per a aplicacions d'optoelectrò-

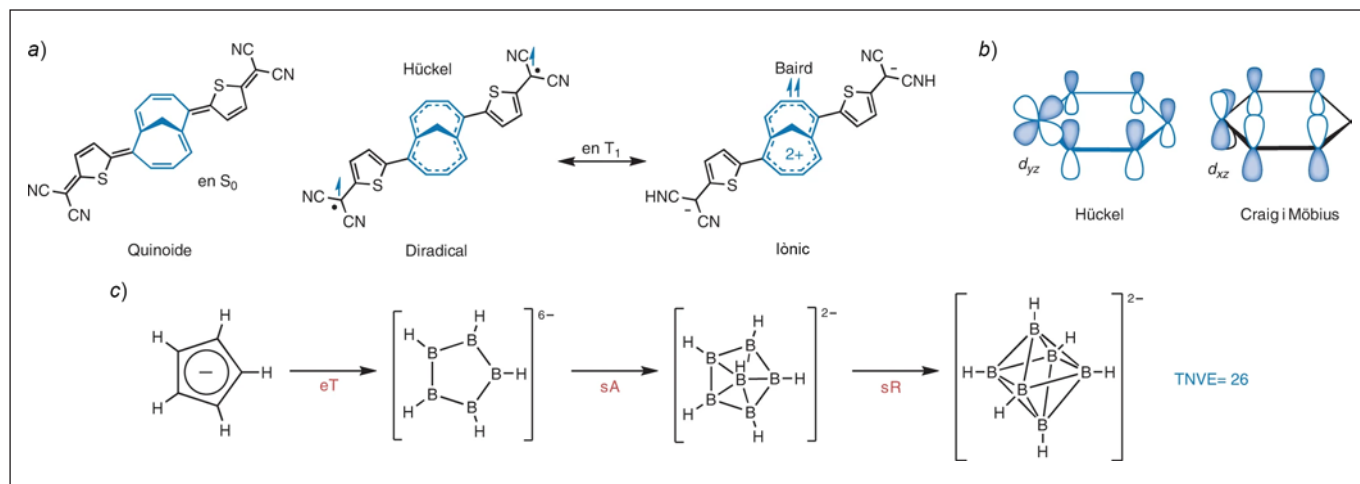


FIGURA 4. Combinació o connexió entre regles. a) Combinació de les regles de Hückel i Baird per al TMTQ. b) Combinació dels models de Hückel i el de Craig i Möbius en metallocenes. El metall central amb els seus lligands se situa al vèrtex amb els orbitals  $d_{yz}$  i  $d_{yz}$ . c) Equivalència de les regles de Hückel i de Wade i Mingos mitjançant l'analogia d'espai electrònic confinat [59]. Es mostra com l'anió ciclo-pentadienil es converteix en un clúster de *closo*-hexaborà  $[B_6H_6]^{2-}$  per transmutació electrònica (eT, en què el C se substitueix per B<sup>-</sup> isoelectrònic), seguida de l'addició d'un agent de sacrifici BH<sup>+</sup> i la posterior relaxació de l'estructura en forma d'un clúster octaèdric de  $[B_6H_6]^{2-}$ .

nica orgànica (per exemple, com a materials per a fissió de singlet, fluorescència retardada activada tèrmicament o anihilació triplet-triplet)—o una forta complexació no covalent en química supramolecular. Entendre millor les regles que regeixen l'aromaticitat local i global dels flocs de nanografè o els HAP no alternants serà, sens dubte, un camp de recerca experimental (amb microscopis de forces atòmiques o microscopis d'efecte túnel) i teòrica molt actiu en el futur. Aquests avenços són necessaris perquè alguns d'aquests flocs de nanografè són poc estables i, per tant, difícils de sintetitzar i sense aplicació pràctica. Es podrien preparar nanografens més estables si sabéssim la manera d'augmentar-ne l'aromaticitat.

De la mateixa manera, les regles de Hückel i de Baird no funcionen per als anul·lens grans. Sembla que uns resultats preliminars suggereixen que la generalització de Soncini i Fowler de les regles de Hückel i Baird per a estats de *spin* alt podria no ser vàlida per a estats amb *spins* més grans que 2 o 3 [55]. És probable que la generalització de les regles de Hückel i de Möbius amb  $L_k$  falli per a valors de  $L_k$  grans perquè, després d'uns quants enrotllaments i torsions, els anul·lens podrien perdre la capacitat de deslocalitzar els electrons a causa de la reducció de l'eficiència de la superposició dels orbitals 2pz. També sembla que la regla de Hirsch només funciona per a espècies amb un màxim de 50 electrons  $\pi$  [56]. Aquestes observacions ressalten de nou els límits de les regles de recompte d'electrons i la necessitat d'establir d'una manera clara quines regles serveixen per a cada sistema.

Potser, en comptes de crear regles per a cada situació o classe de compostos, caldria generalitzar les regles existents i interconnectar-les mitjançant diferents fórmules i procediments [57], un assumpte que la recerca en aromaticitat arrossega de fa temps. En són exemples la regla de Mandado, que unifica les de Hückel, de Baird i de Soncini i Fowler, o el cub d'Ottosson, que connecta les regles de Hückel, de Baird i de Möbius i les seves extensions (les regles de Soncini i Fowler i del nombre d'enllaç,  $L_k$ ). Les regles de Hückel i de Hirsch també es poden connectar a través de la solució de l'equació de Schrödinger per a una partícula en una esfera de  $n$  dimensions (amb  $n=2$  i 3, respectivament) [58], mentre que la regla  $4n+2$  de Hückel i la regla de Wade i Mingos es relacionen amb l'analogia d'espai electrònic confinat [59]. En aquesta analogia, qualsevol anul·le bidimensional clàssic, com ara l'anió ciclo-pentadienil (figura 4c), es pot transformar en un clúster de *closo*-borà per transmutació electrònica (eT, en què el C se substitueix per un B<sup>-</sup> isoelectrònic), seguida de l'addició d'un agent de sacrifici BH<sup>+</sup> (sA) i la posterior relaxació de l'estructura (sR). Al llarg del procés, el nombre total d'electrons de valència es manté constant (NTEV = 26) [59], fet que destaca l'equivalència entre les aromaticitats  $\pi$  i 3D en aquests sistemes.

Totes les connexions són un pas endavant cap a una teoria unificada de l'aromaticitat, la qual podria ajudar a definir millor aquest concepte clau de la química i l'impacte que té en la reactivitat de les molècules.

Nota de l'editor: Aquest article s'ha sotmès a l'avaluació d'experts.

Publicat en línia: 6 de juny de 2022

<https://doi.org/10.1038/s41557-022-00961-w>

## Agraïments

Agraeixo el suport financer de les organitzacions següents: el Ministeri de Ciència i Innovació (MICINN, número de projecte PID2020-113711GB-I00) i la Generalitat de Catalunya (número de projecte 2017SGR0039). I agraeixo a A. Artigas i K. Jorner la lectura detallada i el suggeriment de millores que han fet de l'article.

## Conflicte d'interessos

L'autor declara que no hi ha conflicte d'interessos.

## Referències

- [1] STANGER, A. *Chem. Commun.*, (2009), p. 1939–1947.
- [2] SOLÀ, M. *Front. Chem.*, 5 (2017), 22.
- [3] HOFFMANN, R. *Am. Sci.*, 103 (2015), p. 18–22.
- [4] FERNÁNDEZ, I. (ed.) *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications*. 1a ed. Elsevier, 2021.
- [5] HÜCKEL, E. *Z. Physik.*, 70 (1931), p. 104–186.
- [6] DOERING, W. V. E.; DETERT, F. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), p. 876–877.
- [7] DOERING, W. V. E.; KNOX, L. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954), p. 3203–3206.
- [8] BRESLOW, R. *Chem. Eng. News.*, 43 (1965), p. 90–100.
- [9] BAIRD, N. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972), p. 4941–4948.
- [10] OTTOSSON, H. *Nat. Chem.*, 4 (2012), p. 969–971.
- [11] BRESLOW, R.; CHANG, H. W.; HILL, R.; WASSERMAN, E. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967), p. 1112–1119.
- [12] KOSTENKO, A. [et al.]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), p. 10183–10187.
- [13] GOULD, C. A. [et al.]. *Nat. Chem.*, 13 (2021), p. 1001–1005.
- [14] SONCINI, A.; FOWLER, P. W. *Chem. Phys. Lett.*, 450 (2008), p. 431–436.
- [15] MANDADO, M.; GRAÑA, A. M.; PÉREZ-JUSTE, I. *J. Chem. Phys.*, 129 (2008), 164114.
- [16] CRAIG, D. P.; PADDOCK, N. L. *Nature*, 181 (1958), p. 1052–1053.
- [17] HEILBRONNER, E. *Tetrahedron Lett.*, 5 (1964), p. 1923–1928.
- [18] AJAMI, D.; OECKLER, O.; SIMON, A.; HERGES, R. *Nature*, 426 (2003), p. 819–821.
- [19] STĘPIEŃ, M.; LATOS-GRAŻYŃSKI, L.; SPRUTTA, N.; CHWALISZ, P.; SZTERENBERG, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007), p. 7869–7873.
- [20] MAUKSCH, M.; TSOGOIEVA, S. B. *Chem. Eur. J.*, 16 (2010), p. 7843–7851.
- [21] ROSENBERG, M.; DAHLSTRAND, C.; KILSÅ, K.; OTTOSSON, H. *Chem. Rev.*, 114 (2014), p. 5379–5425.
- [22] RAPPAPORT, S. M.; RZEPA, H. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008), p. 7613–7619.
- [23] BOLDYREV, A. I.; WANG, L.-S. *Chem. Rev.*, 105 (2005), p. 3716–3757.
- [24] CHEN, D.; SZCZEPANIK, D. W.; ZHU, J.; SOLÀ, M. *Chem. Commun.*, 56 (2020), p. 12522–12525.
- [25] OTA, K.; KINJO, R. *Commun. Chem.*, 4 (2021), 105.
- [26] PLATT, J. R. *J. Chem. Phys.*, 17 (1949), p. 484–495.
- [27] CLAR, E. *The Aromatic Sextet*. Wiley, 1972.
- [28] SOLÀ, M. *Front. Chem.*, 1 (2013), 22.
- [29] WANG, Y. *J. Chem. Inf. Model.*, 62 (2022), p. 5136–5148.
- [30] GLIDEWELL, C.; LLOYD, D. *Tetrahedron*, 40 (1984), p. 4455–4472.
- [31] AYUB, R.; BAKOURI, O. E.; JORNER, K.; SOLÀ, M.; OTTOSSON, H. *J. Org. Chem.*, 82 (2017), p. 6327–6340.
- [32] LIPSCOMB, W. N.; PITOCELLI, A. R.; HAWTHORNE, M. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959), p. 5833–5834.
- [33] KNOTH, W. H.; MILLER, H. C.; ENGLAND, D. C.; PARSHALL, G. W.; MUETTERTIES, E. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962), p. 1056–1057.
- [34] WADE, K. *J. Chem. Soc. D.*, (1971) p. 792–793.
- [35] MINGOS, D. M. P. *Nat. Phys. Sci.*, 236 (1972), p. 99–102.
- [36] JEMMIS, E. D.; BALAKRISHNARAJAN, M. M.; PANCHARATNA, P. D. *Chem. Rev.*, 102 (2002), p. 93–144.
- [37] LIU, C.; POPOV, I. A.; CHEN, Z.; BOLDYREV, A. I.; SUN, Z.-M. *Chem. Eur. J.*, 24 (2018), p. 14583–14597.
- [38] HIRSCH, A.; CHEN, Z.; JIAO, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001), p. 2834–2838.
- [39] HIRSCH, A.; CHEN, Z.; JIAO, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000), p. 3915–3917.
- [40] POATER, J.; SOLÀ, M. *Chem. Commun.*, 47 (2011), p. 11647–11649.
- [41] COHEN, M. L.; CHOU, M. Y.; KNIGHT, W. D.; DE HEER, W. A. J. *Phys. Chem.*, 91 (1987), p. 3141–3149.
- [42] POATER, J.; SOLÀ, M. *Chem. Commun.*, 55 (2019), p. 5559–5562.



- [43] DUONG, L. V.; PHAM, H. T.; TAM, N. M.; NGUYEN, M. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014), p. 19470–19478.
- [44] TAI, T. B. [et al.]. *Inorg. Chem.*, 52 (2013), p. 10595–10600.
- [45] CUI, P. [et al.]. *Nat. Commun.*, 6 (2015), 6331.
- [46] GLUKHOVTSEV, M. N.; SCHLEYER, P. v. R.; STEIN, A. *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), p. 5541–5546.
- [47] ESCAYOLA, S. [et al.]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021), p. 10255–10265.
- [48] SZCZEPANIK, D. W.; SOLÀ, M. *ChemistryOpen*, 8 (2019), p. 219–227.
- [49] EL-HAMDI, M. [et al.]. *Organometallics*, 32 (2013), p. 4892–4903.
- [50] CASADEMONT-REIG, I.; RAMOS-CORDOBA, E.; TORRENT-SUCARRAT, M.; MATITO, E. *Molecules*, 25 (2020), 711.
- [51] AIHARA, J.-i. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91 (2018), p. 274–303.
- [52] JIRÁSEK, M.; RICKHAUS, M.; TEJERINA, L.; ANDERSON, H. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 143 (2021), p. 2403–2412.
- [53] CASADEMONT-REIG, I.; GUERRERO-AVILÉS, R.; RAMOS-CORDOBA, E.; TORRENT-SUCARRAT, M.; MATITO, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021), p. 24080–24088.
- [54] ESCAYOLA, S.; POATER, A.; MUÑOZ-CASTRO, A.; SOLÀ, M. *Chem. Commun.*, 57 (2021), p. 3087–3090.
- [55] FEIXAS, F.; VANDENBUSSCHE, J.; BULTINCK, P.; MATITO, E.; SOLÀ, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), p. 20690–20703.
- [56] CHEN, Z. [et al.]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012), p. 14886–14891.
- [57] SOLÀ, M. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 9 (2019), e1404.
- [58] RUBIN, M. A.; ORDÓÑEZ, C. R. *J. Math. Phys.*, 25 (1984), p. 2888–2894.
- [59] POATER, J.; SOLÀ, M.; VIÑAS, C.; TEIXIDOR, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014), p. 12191–12195.