

Benzoid szénhidrogének aromás és lokális aromás tulajdonságairól[§]

Robert PONEC^a, Stijn FIAS^b, Patrick BULTINCK^b, Ivan GUTMAN^{c*} és Sonja STANKOVIC^c

^aKémiai Folyamat Alapjai Intézet, Cseh Tudományos Akadémia, Suchdol, 165 02 Prága 6, Cseh Köztársaság

^bGhenti Egyetem, Szervetlen és Fizikai Kémiai Tanszék, Krijgslaan 281, B-9000 Ghent, Belgium

^cKragujevaci Egyetem, Tudományos Fakultás, P.O.B. 60, 34000 Kragujevac, Szerbia

1. Bevezetés

Lukovits István az elméleti és matematikai kémia számos területén végzett kutatómunkát. Rövid, de igen eredményes tudományos karrierjének utolsó periódusában főként a policiklusos konjugált molekulák aromás tulajdonságaival foglalkozott, elsősorban a nanocsövekkel¹⁻⁴ és a benzoid rendszerekkel⁵⁻⁸ kapcsolatban. Vizsgálta a Kekulé szerkezeti számokat,^{1,6-8} konjugált áramköröket,^{2,3} rezonancia energiákat,⁵ valamint a szén nanocsövek különféle aromás jellegzetességeit⁴. A jelen dolgozatban István fenti munkáit követjük a különféle aromás típusok mértékei és indexei között fennálló eltérések kiküszöbölésére fókuszálva.

Az aromáság az egyik leggyümölcsözőbb – ugyanakkor ellentmondásos kémiai fogalom.⁹⁻¹⁶ Számos aromás vegyület kellemes illatú – innen ered az elnevezés. Ilyen például a keserűmandula olajban található benzaldehid, az anethol az ánizsmagban és a cinnamaldehyd a fahéjban. Elég hamar felismerték azonban, hogy az "aromás" vegyületek legtöbbje egyáltalán nem aromás (illatos), az elnevezés mégis megmaradt. Megjegyzendő azonban, hogy a kémikusok máig nem fogadtak el precíz definíciót az "aromáság"-ra. Tény, hogy a sok eltérő és néha kölcsönösen ellentmondó definíció jelentős félreértésekhez vezet az elméleti kémikusok között, de ugyanakkor lehetővé tesz különféle irányú kutatásokat. Igaz ugyan, hogy minden kémikus többnyire elfogadja és némi intuícióval meg is érti, hogy milyen molekuláris tulajdonságok tartoznak az aromáság fogalmához, a helyzet sokkal bonyolultabbá válik, ha egyes molekulák aromásági fokát kell számszerűen összehasonlítani.¹⁷⁻¹⁹ A különféle aromásági kritériumok alapján meghatározott értékek gyakran ellentmondóak. Ez okozza a fő problémát, azt, hogy az aromáság fogalma egyszerre rendkívül inspiráló, de ugyanakkor kissé ellentmondásos. Ezen ellentmondások létezését rendszerint annak tulajdonítják, hogy az aromáság sokváltozós tulajdonság. Példaként említik a klasszikus (strukturális és energetikai) és a mágneses aromásági kritériumok között fennálló úgynevezett ortogonalitást^{19,22-24}. Ezt az értelmezést ugyan széles körben elfogadták, a frissebb elméleti vizsgálatokra épülő részletesebb analízisek azonban világosan megmutatták, hogy nincs belső ellentmondás a klasszikus és a mágneses aromásági mértékek között, hogyha az összehasonlításban az egyes, a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons) belüli gyűrűk lokális aromás indexeit vesszük számításba.²⁵⁻³⁶

Ebben a tanulmányban az a célunk, hogy kövessük a fenti elméleti analízisek eredményeit és megmutassuk, hogy szigorú párhuzam áll fenn a mozgékony π -elektronok ciklikus elrendeződéséből eredő energianyereségét jellemző indexek között. Erre példa az az index, amely elsősorban a PAH-beli ciklikus konjugáció energetikai hatásainak az értelmezésére irányul az úgynevezett *ef*-értékek³⁷⁻³⁹ felhasználásával. Tanulmányunk fő célja az, hogy kvantitatívan demonstráljuk a szoros összefüggést eme különleges lokális indextípus és a mozgékony π -elektronok ciklikus delokalizációjának a mértéke között, mely utóbbi a PAH-beli egyes gyűrűkben alakul ki és számszerűen az úgynevezett sokcentrumos kötésindexekkel (MBI = multicenter bond indices) mérhető.

2. Elmélet

2.1 Sokcentrumos kötésindexek

A sokcentrumos kötésindexek olyan molekulák delokalizált sokcentrumos kötéseit jellemzik, mint például a nemklasszikus szénhidrogének, elektronhiányos boránok, lítiumozott szénhidrogének, stb.^{33,34,40-44}

Eredeti definícióját később úgy általánosították, hogy a sokcentrumra kiterjedő olyan ciklikus delokalizáció leírására is alkalmas legyen, mint amilyen a policiklikus aromás szénhidrogének egyedi benzoid gyűrűiben található^{35,45}. Az ennek megfelelő 6-centrumos kötésindex az (1) egységfelbontásbeli 6-centrumos ($k=6$) tag esetén.

$$\frac{Tr(PS)^{(k)}}{2^{k-1}} = N = \sum_A \Delta_A^{(k)} + \sum_{A,B} \Delta_{AB}^{(k)} + \sum_{A<B<C} \Delta_{ABC}^{(k)} + \dots + \sum_{A<B<C\dots K} \Delta_{ABC\dots K}^{(k)} \quad (1)$$

Ez az index ugyan korrekten írja le a benzoid gyűrűkben kialakuló ciklikus delokalizáció legfontosabb jellegzetességeit, de ilyen indexek gyakorlati alkalmazhatósága némileg korlátozott az $\frac{1}{2}^{(k-1)}$ normalizációs tényező jelenléte miatt, mert így az indexek értékei gyorsan csökkennek a növekedtével. A fenti hiányosság kiküszöbölésére, valamint a többcentrumra kiterjedő sokcentrumos kötések leírására is alkalmasabb tételére igen hasznos lesz visszatérni Sannigrahi és Kar⁴¹ eredeti javaslatához és az általános k -centrumos kötésindexet így definiálni:

$$Tr(PS)^k = 2^{(k-1)} N = \sum_A MCI_A^{(k)} + \sum_{A<B} MCI_{AB}^{(k)} + \dots + \sum_{A<B<C\dots K} MCI_{ABC\dots K}^{(k)} \quad (2)$$

Ezen renormalizáción belül, az A-F atomokat tartalmazó benzolgyűrűbeli ciklikus delokalizáció kiterjedését jellemző (1) általános formula az alábbira redukálódik:

[§]fordította Biczó Géza

*Levelező szerző, e-mail: gutman@kg.ac.yu

$$SCI = 2^5 \Delta_{ABC...F}^{(6)} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \dots \sum_{\xi \in F} \Gamma_i [(PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\lambda} \dots (PS)_{\xi\mu}], \quad (3)$$

ahol P a töltés-kötésrend mátrix, S az átfedési mátrix, μ, ν, \dots, ξ jelölik a bázisfüggvényeket és Γ az a permutációs operátor, amely az atomok indexeinek mind a 6! lehetséges permutációját veszi figyelembe. Természetesen a sokcentrumos indexek fenti általánosítása nem csak a 6-centrumos delokalizációra alkalmazható, hanem hasonló indexeket számíthatunk ki nagyobb fragmentumokra, többek között a 10, 14, stb. centrumosokra, azaz a naftalinra, antracénra, fenantrénre, pirénre és az adott PAH-ban előforduló egyéb π -elektronos részegységekre is.

2.2. A ciklusok energiaeffektusai

A teljes π -elektron energiának a ciklusoktól való függését (a HMO közelítésben és β egységben kifejezve, ahol β a szén-szén rezonanciaintegrál értéke) sokat tanulmányozták és viszonylag jól megértették; a részletek az idézett könyvben,⁴⁶ az összefoglalókban^{47,48} és a hivatkozásaikban megtalálhatók. A Sachs tételt⁴⁹ alkalmazva a Coulson-féle integrál formulára⁵⁰ megvizsgálhatjuk E függését a policiklikus conjugált molekulákban,^{51,52} előforduló ciklusoktól. Matematikai megfontolásokkal kifejezhetjük egy Z ciklusnak a teljes π -elektron energiára gyakorolt hatását. Az így kapott képlet:

$$ef(G, Z) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\phi(G, ix)}{\phi(G, ix) + 2\phi(G - Z, ix)} \right| dx \quad (4)$$

Itt $\pi = 3,14\dots$, $i = \sqrt{-1}$, G a vizsgált molekulagráf^{53,54}, $G-Z$ a G -ből a Z ciklus törlésével kapott részgráf és $\phi(H, x)$ a H gráf karakterisztikus polinomja^{3,54}. Az az elmélet, amelyen a (3) egyenlet alapszik, valamint az alkalmazások számos példája megtalálható egy nemrégí összefoglalóban³⁷.

2.3 A számítási módszerek



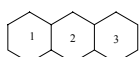
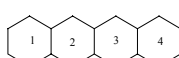
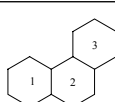

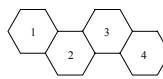
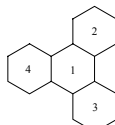
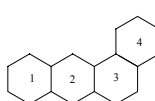
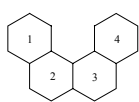
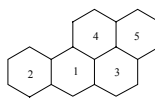
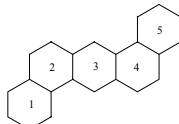
A sokcentrumos kötésindexek és az ef értékek számítását az 1. táblázatban megadott PAH-kra végeztük el a következő indextípusokra - az ott megadott számozás szerint:

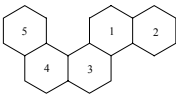
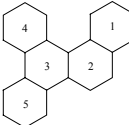

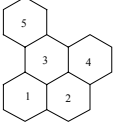
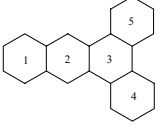
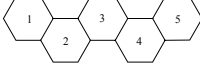
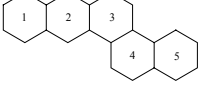
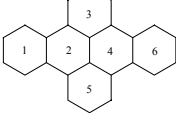
- I. 6-centrumos kötésindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 6-centrumos tagra
- II. 10-centrumos kötésindexek (TCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 10-centrumos tagra
- III. 14-centrumos kötésindexek (FCI) és az ezeknek megfelelő ef értékek a PAH-kban előforduló összes 14-centrumos tagra. Ilyen áramkörből 3-féle létezik - az antracén, a fenantrén és a pirén megfelelői.

Az ef értékekkel való könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért a sokcentrumos kötésindexeket az úgynevezett pszeudo- π eljárással⁵⁵⁻⁵⁸ számítottuk ki az idealizált geometriákra - minden egyes esetben az összeillesztett benzolgyűrűk formális fúziójával. A fenti sokcentrumos kötésindexeknek és a 6- és 10-centrumos gyűrűk ezeknek megfelelő ef értékeinek a számított értékeit a 2 és 3 táblázatban foglaltuk össze. A 14-tagú gyűrűkre vonatkozó eredményeket itt nem közöljük; ezeket a szerzőktől lehet

megkapni.

1. Táblázat.

	1 Benzene
	2 Naphthalene
	3 Anthracene
	4 Tetracene
	5 Phenanthrene
	6 Pyrene
	7 Chrysene
	8 Triphenylene
	9 1,2-Tetraphene
	10 3,4-Benzophenanthrene
	11 3,4-Benzopyrene
	12 1,2,5,6-Dibenzoanthracene

	13 5,6 – Benzochrysene
	14 1,2,3,4- Dibenzophenanthrene
	15 1,2,7,8- Dibenzoanthracene
	16 1,2-Benzopyrene
	17 1,2,3,4- Dibenzoanthracene
	18 Picene
	19 2,3,7,8- Dibenzophenanthrene
	20 1,2-6,7-Dibenzopyrene

2. Táblázat. A számított 6-centrumos kötésiindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő *ef* értékek a PAH-kban előforduló összes 6-centrumos tagra.

Molecule	Ring label	<i>ef</i> -(6) (in β units)	SCI
1	1	0.2729	1.5808
2	1	0.1211	0.8640
3	1	0.0951	0.6656
	2	0.0653	0.6048
4	1	0.0900	0.5888
	2	0.0535	0.5088
5	1	0.1586	1.0368
	2	0.0534	0.3936

6	1	0.1063	0.8256
	2	0.0528	0.3904
7	1	0.1465	0.9856
	2	0.0689	0.4960
8	1	0.0242	0.1760
	2	0.1910	1.1488
9	1	0.1048	0.7360
	2	0.0796	0.6592
	3	0.0431	0.2944
	4	0.1717	1.0880
10	1	0.1449	0.9728
	2	0.0693	0.4992
11	1	0.0504	0.4480
	2	0.1294	0.8736
	3	0.0455	0.3040
	4	0.0686	0.4992
	5	0.1050	0.8192
12	1	0.1665	1.0688
	2	0.0469	0.3264
	3	0.1001	0.7488
13	1	0.0633	0.4576
	2	0.1506	0.9984
	3	0.0907	0.6208
	4	0.0643	0.4640
	5	0.1489	0.9920
14	1	0.1369	0.9440
	2	0.0829	0.5728
	3	0.0304	0.2240
	4	0.1790	1.1136
	5	0.1813	1.1040
15	1	0.0469	0.3264
	2	0.1660	1.0656
	3	0.1002	0.7488
16	1	0.1243	0.8896
	2	0.0537	0.3904
	3	0.0245	0.1824
	5	0.1945	1.1584
17	1	0.1116	0.7744
	2	0.0908	0.6912
	3	0.0206	0.1344
	4	0.2003	1.1776

18	1	0.1505	0.9984
	2	0.0640	0.4640
	3	0.0903	0.6176
19	1	0.1020	0.7136
	2	0.0753	0.6432
	3	0.0542	0.3712
	4	0.0741	0.5344
	5	0.1427	0.9600
20	1	0.1928	1.1584
	2	0.0247	0.1792
	3	0.1472	0.9664

3. Táblázat. A számított 10-centrumos kötésindexek (SCI) és az ezeknek megfelelő *ef* értékek a PAH-kban előforduló összes 10-centrumos tagra.

Molecule	<i>ef</i> - (10) (in β units)	TCI	Circuit label
2	0.0709	0.5567	
3	0.0369	0.3612	
4	0.0275	0.2940	1+2
	0.0206	0.2684	2+3
5	0.0275	0.2568	
6	0.0198	0.1996	1+2
	0.0056	0.0469	2+3
7	0.0387	0.3254	1+2
	0.0118	0.1267	2+3
8	0.0102	0.1104	
9	0.0471	0.4086	1+2
	0.0139	0.1530	2+3
	0.0193	0.1858	3+4
10	0.0389	0.3244	1+2
	0.0118	0.1270	2+3
11	0.0281	0.2868	1+2
	0.0091	0.1073	1+3
	0.0091	0.1085	1+4
	0.0068	0.0490	3+4
	0.0139	0.1421	3+5
12	0.0223	0.2102	1+2
	0.0178	0.1788	2+3
13	0.0344	0.3000	1+2
	0.0160	0.1573	1+3
	0.0160	0.1578	3+4
	0.0349	0.3210	4+5

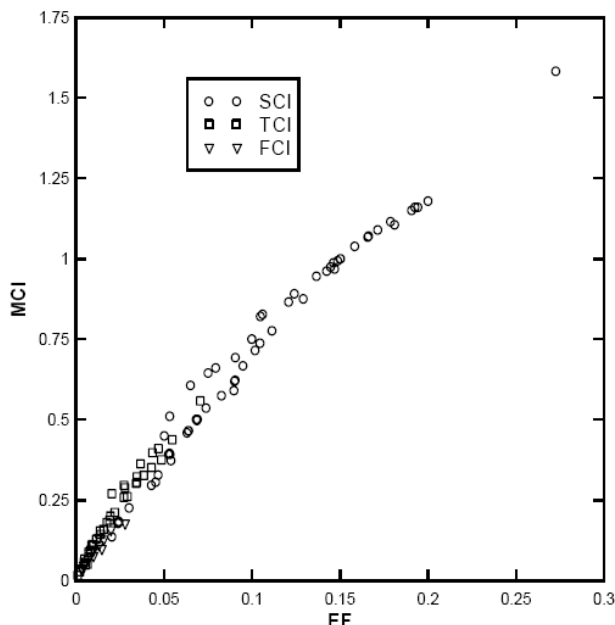
14	0.0488	0.3737	1+2
	0.0047	0.0553	2+3
	0.0144	0.1420	3+4
15	0.0224	0.2102	1+2
	0.0179	0.1788	1+3
16	0.0229	0.2148	1+2
	0.0074	0.0870	1+3
	0.0025	0.0262	2+3
	0.0095	0.1105	3+5
17	0.0549	0.4361	1+2
	0.0051	0.0655	2+3
	0.0073	0.0805	3+4
18	0.0348	0.3033	1+2
	0.0159	0.1576	2+3
19	0.0437	0.3955	1+2
	0.0198	0.1978	2+3
	0.0087	0.0933	3+4
	0.0431	0.3498	4+5
20	0.0099	0.1096	1+2
	0.0085	0.0931	2+3
	0.0012	0.0148	2+4

3. Eredmények és diszkusszió

A mozgékony π -elektronok ciklikus konjugációjából eredő energianyereség és a ciklikus delokalizáció kiterjedése közötti kapcsolat a legszembetűnőbbben az *ef* értékek és a konjugált áramkörök egyes típusaira vonatkozó sokcentrumos kötésindexek közötti összefüggéssel mutatható be. Mivel a ciklikus delokalizációból származó stabilizáló energijárulékok a ciklus méretével arányosan gyorsan csökkennek, először az *ef* értékek és a hatcentrumos kötésindexek (SCI) összefüggésére fókuszálunk. E két mennyiség közötti szoros párhuzamot mutatja az $R=0.986$ -os együtttható egyszerű lineáris korreláció:

$$SCI = 5.753ef + 0.108 \quad (5)$$

Az *ef* értékek és a hatcentrumos kötésindexek közötti fenti párhuzam azonban nem csak a benzolgyűrűk 6-centrumos járulékaire érvényes. Hasonló korrelációt figyelhetünk meg a 10- és 14-centrumos gyűrűkre is. Érdekes, hogy az indexek még ezekre a kiterjedtebb delokalizált rendszerekre is ugyanahhoz a korrelációs egyeneshez illeszkednek mint a benzol esetén. A fenti indexek közötti korreláció létezése, amelyek egyike az egyes konjugált áramkörök lokális energetikai járulékát tükrözi és a másikat nemrégiben eredményesen alkalmazták a PAH-kbeli gyűrűáram-sűrűségek térképeinek rekonstruálására²⁸, ilymódon világosan jelzi, hogy az aromasság energetikai és mágneses megnyilvánulásai valóban szorosan összefüggnek, továbbá hogy nincs ellentmondás a két létező indextípus között akkor, ha az összehasonlítás az egyes gyűrűk szigorúan lokális

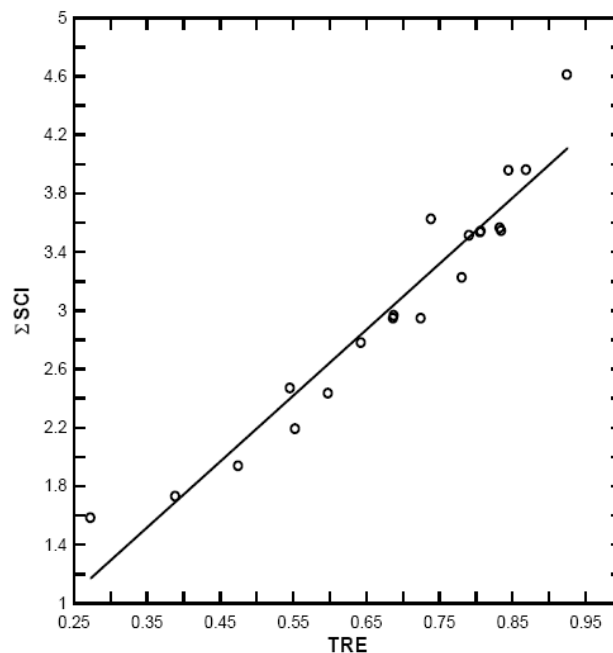


1. Ábra. A 6-, 10- és 14-centrumos kötésindexek közös korrelációja az ef-értékekkel a vizsgált molekulák esetére.

járlékaira vonatkozik. Ez az eredmény nagyon érdekes a klasszikus és a mágneses aromassági mértékek között gyakran megfigyelt inkonzisztenciákra levonható következményei miatt. Nevezetesen azt jelzi, hogyha ilyen inkonzisztenciákat figyelhetünk meg, akkor ez nem a fenti mértékek "ortogonalitását" tükrözi, hanem abból a tényből fakad, hogy eleve összehasonlíthatatlan indexek összehasonlítására került sor. Az összehasonlíthatósági követelmény fontossága legjobban a kiterjedten használt mágneses aromasság, a NICS⁵⁹⁻⁶² indexén mutatható be. Bár ezt az indexet egy, a kiválasztott gyűrűhöz rögzített pontban számítják ki és így az adott gyűrű lokális aromassági mértékének tűnik, egyéb, eredendően lokális aromassági indexekkel való korrelációi drámai eltéréseket mutatnak. Ilyenek: Polansky index,³⁰ Aihara-féle áramkörü resonancia energia,²⁷ sokcentrumos kötésindexek,³⁵ stb. Az ilyen eltéréseknek az aromasság jelenségének sokdimenziós tulajdonságaival való hagyományos értelmezését azonban nagyon is megkérdőjelezték az utóbbi elméleti munkákban,^{25,26,35,63} amelyekben megmutatták, hogy a korrelációk megfigyelt hiánya annak a ténynek köszönhető, hogy a NICS-értékek a kiválasztottn kívül a molekulabeli összes konjugált áramkör gyűrűáramainak a járulékait is tartalmazzák, továbbá azt is, hogyha a többiét is megfelelően számításba vesszük, akkor nincs ellentmondás a NICS és a lokális aromasság mértékei között. Egyszerű példát mutat a járulékokat adó konjugált áramkörök interferenciájának a fontosságára egy friss közlemény,⁶⁴ amelyben a topologikus rezonancia energiának (TRE) mint globális aromassági mértéknek a korrelációját mutatja be az egyes gyűrűk lokális energijárulékaival (ef-értékek). Erre a munkára és az ef-értékeknek a sokcentrumos kötésindexekkel fennálló korrelációjára építve azt várhatjuk, hogy hasonló korreláció létezik a TRE és a sokcentrumos kötésindexek között is. A hatcentrumos benzoid gyűrűk korrelációjának a dominanciája miatt a TRE és a sokcentrumos kötésindexek korrelációja a (6) korrelációs egyenletként írható föl:

$$TRE = a \sum_i SCI_i + b, \quad (6)$$

amely úgy tekinthető, mint a TRE és a mágneses rezonanciaenergia (MRE) hasonló korrelációs összefüggésének a megfelelője, ahogy azt Aihara²⁷ publikálta. A 2. ábra mutatja a (6) korreláció grafikus alakját, amint azt a tanulmányunkba bevett PAH-kra levezettük.



1. Ábra. Korreláció a topologikus rezonanciaenergia (TRE) és a 6-centrumos kötésindexek (SCI) összege között minden egyes benzolgyűrűre egy adott PAH-ban. (A korrelációs együttható R=0.962).

A korreláció ugyan még ebben a legegyszerűbb formában is valóban megfelelő (a korrelációs együttható R=0.962), mégis javítható a leírás minősége a többi járulékot adó konjugált áramkör számításbavételével. Ezek bevitelével a tanulmányozott 20 PAH-ra adódik a következő multilineáris korrelációs egyenlet:

$$TRE = 0.195 \sum_{\alpha} SCI_{\alpha} + 0.1784 \sum_{\beta} TCI_{\beta} + 0.049 \sum_{\gamma} FCI_{\gamma} - 0.038, \quad (7)$$

ahol a korrelációs együttható R=0.999. Ennek a statisztikai analízise⁶⁵ megerősíti, hogy a további paraméterek bevétele valóban növeli a (7)-es korreláció statisztikai súlyát a (6)-ossal összevetve. Ez nagyon fontos eredmény, hiszen azt jelzi, hogy az aromasság energetikai és mágneses kritériumai között fennálló fentemlített párhuzam nem csak a szigorúan lokális természetű mértékek (ef-értékek vs. MCI) összehasonlítására vonatkoztatható, hanem az összes résztvevő konjugált áramkör interferáló járulékaival a számbavételére is, és ellentmondás sincs a lokális és a globális aromasság mértékei között.

Hivatkozások

- Lukovits, I.; Graovac, A.; Kálmán, E.; Kaptay, G.; Nagy, P.; Nikolić, S.; Sytchev, J.; Trinajstić, N. *J. Chem. Inf. Comput. Scs.* **2003**, *43*, 609.

2. Lukovits, I. *Ann. West Univ. Timisoara, Ser. Chem.* **2003**, *12*, 157.
3. Lukovits, I.; Janežič, D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 410.
4. Lukovits, I.; Kárman, F. H.; Nagy, P. M.; Kálmán, E. *Croat. Chem. Acta* **2007**, *80*, 233.
5. Lukovits, I. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1565.
6. Lukovits, I.; Miličević, A.; Trinajstić, N.; Vukičević, D. *Internet J. Mol. Design* **2006**, *5*, 144.
7. Lukovits, I. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 393.
8. Vukičević, D.; Lukovits, I.; Trinajstić, N. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 509.
9. Bergman, E. D.; Pullman, B. (Eds.), *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity*, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem Symposium of Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 3, **1971**.
10. Balaban, A. T. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1409.
11. Garrat, P. J. *Aromaticity*, Wiley: New York, **1986**.
12. Schleyer, P. R. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
13. Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y. *Aromaticity and Antiaromaticity – Electronic and Structural Aspects*, Wiley: New York, **1994**.
14. Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777.
15. Schleyer, P. R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
16. Schleyer, P. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433.
17. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385.
18. Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. R. *J. Org. Chem.* **2007**, *67*, 1333.
19. Katritzky, A. R.; Barczynski, P.; Musumarra, G.; Pisano, D.; Szafran, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *111*, 7.
20. Schaad, L. J.; Hess, B. A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1465.
21. Randić, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3449.
22. Katritzky, A. R.; Karelson, M.; Sild, S.; Krygowski, T. M.; Jug, K. *J. Org. Chem.* **1989**, *63*, 5228.
23. Jug, K.; Koster, A. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 163.
24. Estrada, E. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2006**, *56*, 331.
25. Bultinck, P.; Fias, S.; Ponec, R. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8813.
26. Fias, S.; van Damme, S.; Bultinck, P. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 358.
27. Aihara, J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2873.
28. Fias, S.; Fowler, P. W.; Delgado, J. L.; Hahn, U.; Bultinck, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *10*, 3093.
29. Bultinck, P. *Farad. Disc.* **2007**, *135*, 347.
30. Polansky, O. E.; Derflinger, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1967**, *1*, 379.
31. Bultinck, P.; Ponec, R.; Gallegos, A.; Fias, S.; van Damme, S.; Carbó-Dorca, R. *Croat. Chem. Acta* **2006**, *79*, 363.
32. Anusooya, Y.; Chakrabarti, A.; Pati, S. K.; Ramasesha, S. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 503.
33. Ponec, R.; Uhlík, F. *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 941.
34. Ponec, R.; Mayer, I. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1738.
35. Bultinck, P.; Ponec, R.; van Damme, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 706.
36. Gutman, I.; Gojak, S.; Turković, N.; Furtula, B. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2005**, *53*, 139.
37. Gutman, I. *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 1055.
38. Gutman, I.; Bosanac, S. *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1809.
39. Bosanac, S.; Gutman, I. *Z. Naturforsch.* **1977**, *32a*, 10.
40. Giambiagi, M. S.; Giambiagi, M.; Jorge, F. E. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39a*, 1259.
41. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 569.
42. Sannigrahi, A. B.; Kar, T. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *496*, 1.
43. Ponec, R.; Cooper, D. L. *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 1002.
44. Ponec, R.; Yuzhakov, G.; Tantillo, D. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2992.
45. Bollini, C. G.; Giambiagi, M.; Giambiagi, M. S.; Figueiredo, A. P. *J. Math. Chem.* **2000**, *8*, 71.
46. Graovac, A.; Gutman, I.; Trinajstić, N. *Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*, Springer-Verlag: Berlin, **1977**.
47. Gutman, I. *Topics Curr. Chem.* **1992**, *162*, 29.
48. Gutman, I. *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, *70*, 441.
49. Graovac, A.; Gutman, I.; Trinajstić, N.; Živković, T. *Theor. Chim. Acta* **1972**, *26*, 67.
50. Coulson, C. A. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1940**, *36*, 201.
51. Gutman, I.; Trinajstić, N. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4921.
52. Gutman, I. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 169.
53. Trinajstić, N. *Chemical Graph Theory*, CRC Press: Boca Raton, **1983**.
54. Gutman, I.; Polansky, O. E. *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, **1986**.
55. Steiner, E.; Fowler, P. W. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9553.
56. Steiner, E.; Fowler, P. W.; Jenneskens, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 362.
57. Bultinck, P.; Mandado, M.; Mosquera, R. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 111.
58. Fowler, P. W.; Steiner, E. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 259.
59. Schleyer, P. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
60. Schleyer, P. R.; Jiao, H.; Hommes, N.; Malkin, V. G.; Malkina, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
61. AllahBagher-Shaidaei, H.; Wannere, C.; Corminboeuf, C.; Schleyer, P. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863.
62. Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273.
63. Aihara, J.; Oe, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1363.
64. Gutman, I.; Stanković, S.; Đurđević, J.; Furtula, B. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 776.
65. Pecka, J.; Ponec, R. *J. Math. Chem.* **2000**, *27*, 13.

On Aromaticity and Local Aromaticity of Benzenoid Hydrocarbons

The paper contributes to the elucidation of the problem of the multidimensionality of the aromaticity phenomenon exemplified by what is called orthogonality between classical (structural and energetic) and magnetic aromaticity indices and measures. To address this goal, we report the comparison of recently proposed methodologies for the quantitative characterization of the energy benefits associated with the cyclic arrangement of mobile π -electrons in polycyclic aromatic hydrocarbons and the extent of

cyclic delocalization in the corresponding conjugated circuits. The reported close correlation between both types of indices corroborate the results of several previous studies in which it was found that no discrepancies between classical and magnetic aromaticity measures exist provided the comparison is based on the indices of inherently local nature and/or provided the interfering contributions of contaminating conjugated circuits is properly taken into account in the description of global aromaticity measures like TRE or NICS.