

일치환된 방향족 고리의 NO₂⁺ 치환반응에서의 반응성과 지향성에 관한 연구

남연식, 김선경, 조대흠

경기도 수원시 장안구 천천동 서부로 2066, 성균관대학교 화학과, 440-746

E-mail: yeonsik01@nate.com

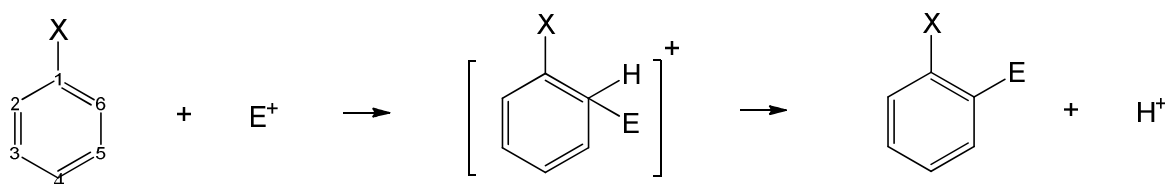
본 연구에서는 일치환된 방향족 화합물의 NO₂⁺ 치환반응에서의 반응성 (reactivity)과 지향성 (regioselectivity)에 대해 분석하였다. 기존의 연구에 따르면, 방향족 고리와 치환체 사이의 σ 결합을 통한 유발효과와 π 결합을 통한 공명효과로 인해 벤젠 고리의 전자 분포가 증가하게 되면 반응성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 반응중간생성물인 탄소양이온의 안정성을 통해 지향성을 확인할 수 있는 것으로 알려진 바가 있다. 이에 따라, 본 연구에서는 반응성과 지향성이 실험적으로 잘 알려진 7가지의 치환기 (OH, OCH₃, CH₃, Cl, COOH, CN, NO₂)를 선정하여 DFT functional인 B3LYP를 사용하여 natural bond orbital (NBO) 계산을 하였고, 각각의 일치환된 벤젠 고리가 갖는 전자 분포를 σ와 π 전자로 나누어서 보기로 했다. 그 결과, 일치환된 방향족 고리 치환반응의 반응성과 지향성은 σ 결합을 통한 유발효과에 의해서는 영향을 받지 않고, 공명 효과로 인한 반응물의 π 전자 분포에 의해 결정되는 것을 확인할 수 있었다. 이외에도 반응성을 비교 하기 위해 친핵체로 작용하는 일치환된 방향족 고리의 highest occupied molecular orbital (HOMO) 에너지와 친전자체인 NO₂⁺의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 에너지의 차이를 비교하였으며, 친핵체의 HOMO 에너지가 높을수록 반응성이 커짐을 알 수 있었다.

핵심어 : 친전자성 방향족 치환반응, 반응성, 지향성, 전자 분포

서론

친전자성 방향족 치환반응, 특히 NO₂⁺ 치환 반응은 여러 방향족 치환반응의 기초가 되는

반응으로 이전부터 꾸준히 연구가 진행되어 왔다. 친전자성 방향족 치환반응에 사용되는 방향족 화합물인 벤젠과 NO₂⁺의 일반적인 반응 메커니즘은 그림1과 같다.



X = OH, OCH₃, CH₃, H, Cl, COOH, CN, NO₂

E = NO₂

(*벤젠고리에서의 번호는 앞으로 나타나는 표에서의 각 탄소의 위치에 해당된다)

그림 7: 친전자성 방향족 치환반응의 반응 메커니즘

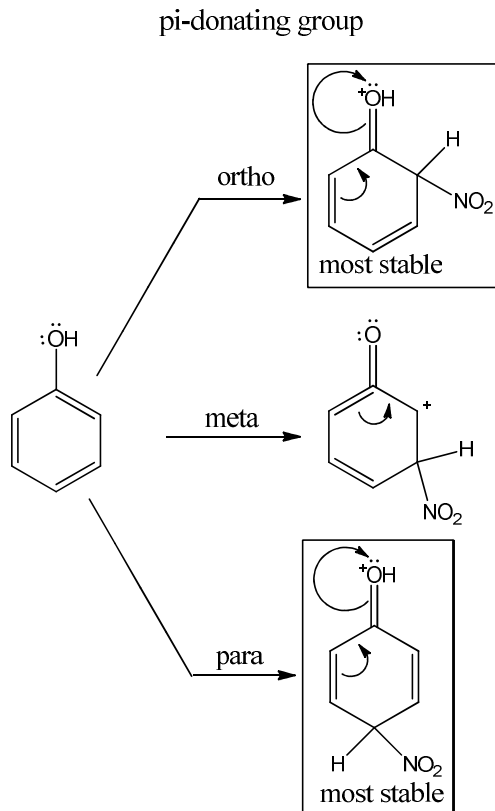


그림 8-1: OH 의 치환기 위치에 따른 탄소양이온의 안정화 정도

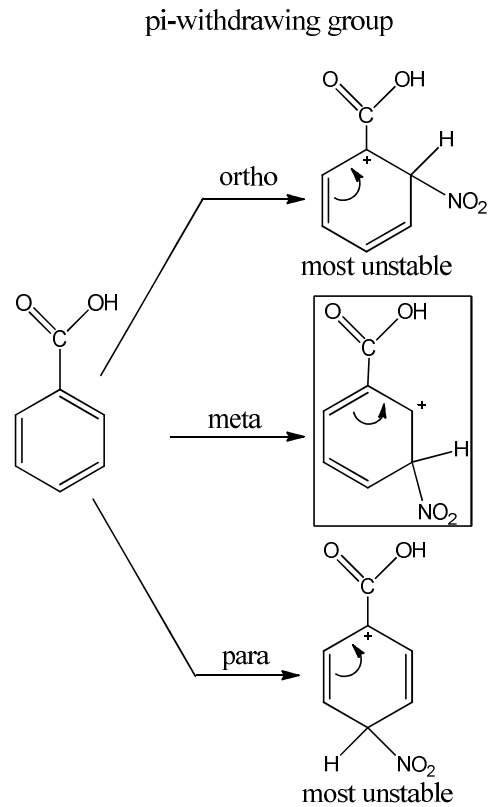


그림2-2: COOH 치환기의 위치에 따른 탄소양이온의 안정화 정도

이전의 연구에 따르면¹ 친전자성 방향족 치환반응에서 반응성과 지향성은 유도효과와 공명효과의 상호작용에 의해 영향을 받는다. 유도효과(inductive effect)는 전기음성도에 의해 σ 결합을 통해 전자를 끌어당기거나 밀어주는 효과이다. 공명효과는 (Resonance effect)는 치환기와 방향족고리에 있는 p오비탈 사이의 겹침에 의한 π 결합을 통해 전자를 끌어당기거나 밀어주는 효과이다. 반응성은 유도효과와 공명효과의 상호작용을 통하여 결정되는데, CH_3 와 같이 유도효과와 공명효과 모두를 통해 벤젠고리에 전자를 밀어주는 경우 벤젠고리의 전자가 풍부해져서 반응성이 증가하게 된다. 반면에 COOH , CN , NO_2 와 같이 유도효과와 공명효과 모두 전자를 끌어당기는 경우 벤젠고리의 전자가 부족해져서 반응성이 감소하게 된

다. OH , OCH_3 , Cl 과 같이 유도효과와 공명효과가 반대 방향으로 작용하는 경우에는 어떤 효과가 더 크게 작용하는지에 따라 반응성이 결정되게 된다. 지향성은, 반응 중간생성물에서 생성되는 탄소양이온의 안정성에 의해 결정이 된다. 오쏘 및 파라 지향성을 나타내는 치환기의 경우, 그림2-1와 같이 치환기가 벤젠고리에 전자쌍을 줌으로써 탄소양이온의 양전하가 안정화 되는 공명구조를 가지고 있다. 반면에 메타 지향성을 나타내는 치환기의 경우, 그림 2-2와 같이 NO_2^+ 가 오쏘와 파라 위치에 치환이 되었을 때 치환기가 오히려 전자가 부족한 탄소양이온으로부터 전자를 더 빼앗아 벤젠고리를 더 불안정하게 만들게 된다. 이러한 원리로 OH 는 오쏘 파라 지향성을 띠고, COOH 는 메타 지향성을 띠게 된다.

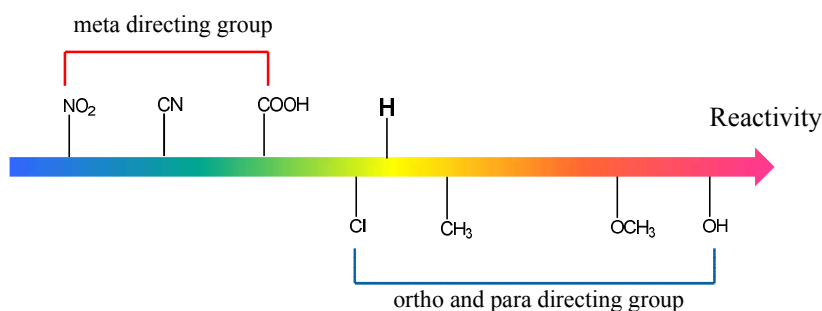


그림 9: 치환기에 따른 친전자성 방향족 치환반응의 반응성과 지향성

이를 바탕으로, 실험을 통해 반응성과 지향성이 알려진 7가지 치환기 (OH, OCH₃, CH₃, Cl, COOH, CN, NO₂)의 NO₂⁺ 치환반응에 대한 반응성과 지향성을 그림 3에 나타내었다.

본 연구에서는 기존의 연구들과 실험을 통해 얻어진 결과를 토대로, 각 치환된 벤젠고리에 대해 양자화학적 계산을 수행하여 전자 분포를 확인함으로써 반응성과 지향성을 결정하는 요인을 알아보하고자 하였다.

이론 및 계산방법

본 연구는 EDISON 포털에 등록되어 있는 계산 프로그램인 GAMESS2와, gaussian093 프로그램을 사용하였다. 모든 반응물, 중간생성물에 대하여 DFT방법 중 하나인 B3LYP functional과 6-31+g(d,p) basis set을 사용하였고, polarizable continuum model(pcm) 방법을 이용하여 수용액 조건하에서 구조최적화를 하였다. 최적화된 구조에 대하여 같은 조건하에서 natural bond orbital (NBO) 계산을 통해 각 치환된 벤젠고리의 탄소가 갖는 전자분포를 얻었고, 이를 반응성과 지향성을 예측하는데 사용하였다. 더불어 nucleophile로 작용하는 치환된 벤젠고리의 highest occupied molecular orbital (HOMO)과 electrophile로 작용하는 NO₂⁺의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)을 MP2 와 6-31g(d,p) basis set으로

계산하여 반응성을 확인하였다.

결론 및 토의

1. 반응성

본 연구에서는 반응물인 일치환된 벤젠고리에 대하여 NBO 계산을 수행하여 각 탄소가 갖는 전자분포를 계산하였다. 이전의 연구에서는⁴ 일치환된 벤젠 고리에 대하여, Mulliken population 을 통해 얻은 전체 전자분포를 사용하여 친전자성 방향족 치환반응을 설명한 바 있다. 하지만, 본 연구에서는 core 전자에 해당하는 1s 오비탈은 실제로 반응에 관여하지 않기 때문에, 반응에 관여하는 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 오비탈에 대해서만 σ 전자와 π 전자를 계산하여, 각각 표1 에 나타내었다. σ와 π전자 모두 반응에 관여하지 않는 C₁(ipso) 탄소의 전자 분포에 대해서는 제외하고 나타내었다.

표1에서 볼 수 있는 것 처럼, σ전자 분포의 경우 NO₂ 치환기를 제외하고 모두 벤젠에 비해 전자 분포가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 기존에 유발효과를 통한 전자주개로 분류되었던 CH₃ 치환기의 경우 벤젠의 σ전자 분포인 16.233에 비해 16.185로 오히려 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 σ 전자의 분포에 대해서는 치환기 혹은 탄소의 위치에 따른 특별한 규칙성을 찾을 수가 없었고, 따라서 σ 전자의 분포와 반응성 사이에는 직접적인 관련이 없을 것으로 판단이 되었다.

표 2: 치환기에 따른 벤젠고리의 각 탄소가 갖는 σ 와 π 전자의 분포

| σ -population | | | | | | | | |
|----------------------|--------|------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|
| | OH | OCH ₃ | CH ₃ | H | Cl | COOH | CN | NO ₂ |
| C ₂ (o) | 3.247 | 3.238 | 3.230 | 3.247 | 3.253 | 3.237 | 3.222 | 3.255 |
| C ₃ (m) | 3.238 | 3.240 | 3.242 | 3.247 | 3.239 | 3.248 | 3.249 | 3.247 |
| C ₄ (p) | 3.238 | 3.238 | 3.243 | 3.247 | 3.245 | 3.250 | 3.251 | 3.253 |
| C ₅ (m) | 3.240 | 3.237 | 3.242 | 3.247 | 3.239 | 3.249 | 3.249 | 3.247 |
| C ₆ (o) | 3.241 | 3.252 | 3.229 | 3.247 | 3.250 | 3.235 | 3.222 | 3.255 |
| Total | 16.203 | 16.205 | 16.185 | 16.233 | 16.226 | 16.219 | 16.193 | 16.257 |
| 차이 | -0.030 | -0.028 | -0.049 | 0 | -0.007 | -0.014 | -0.040 | 0.024 |
| π -population | | | | | | | | |
| | OH | OCH ₃ | CH ₃ | H | Cl | COOH | CN | NO ₂ |
| C ₂ (o) | 1.066 | 1.045 | 1.011 | 0.998 | 1.002 | 0.954 | 0.960 | 0.947 |
| C ₃ (m) | 0.987 | 0.990 | 0.997 | 0.998 | 0.986 | 0.994 | 0.985 | 0.984 |
| C ₄ (p) | 1.039 | 1.039 | 1.014 | 0.999 | 0.997 | 0.956 | 0.955 | 0.938 |
| C ₅ (m) | 0.987 | 0.988 | 0.997 | 0.999 | 0.986 | 0.994 | 0.985 | 0.984 |
| C ₆ (o) | 1.052 | 1.071 | 1.013 | 0.998 | 1.002 | 0.949 | 0.960 | 0.947 |
| Total | 5.130 | 5.133 | 5.032 | 4.992 | 4.974 | 4.847 | 4.846 | 4.801 |
| 차이 | 0.138 | 0.140 | 0.039 | 0 | -0.019 | -0.146 | -0.147 | -0.191 |

반면에 표2에 나타난 것처럼, π 전자 분포의 경우 뚜렷한 규칙성을 찾을 수가 있었다. 벤젠보다 반응성을 증가시키는 치환기로 알려진 OH, OCH₃, CH₃ 치환기의 경우 π 전자의 분포가 각각 5.130, 5.133, 5.032로 벤젠의 π 전자 분포인 4.992 보다 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응성을 크게 증가시키는 치환기 인OH와 OCH₃의 경우, π 전자 분포가 각각 0.138, 0.140만큼 크게 증가한 반면에, 반응성을 약간 증가시키는 치환기인 CH₃의 경우 0.039로 약간만 증가한 것을 확인할 수 있었다. 마찬가지로 벤젠보다 반응성을 감소시키는 치환기로 알려진 Cl, COOH, CN, NO₂의 π 전자 분포는 각각 4.974, 4.847, 4.846, 4.801로 벤젠의 π 전자 분포인 4.992보다 감소한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 반응성을 크게 감소시키는 NO₂치환기가 -0.191만큼 감소하여, 각각 -

0.019, -0.146, -0.147만큼 줄어든 Cl, COOH, CN보다 π 전자 분포가 더 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 친전자성 방향족 치환반응의 반응성은 각 치환된 벤젠고리가 갖는 π 전자의 총합과 비례한다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 일반적으로 방향족 화합물의 반응성을 비교할 때 반응물의 전자 에너지 준위를 비교한다. 이전의 연구에 따르면^{5,6} 친전자성 방향족 치환반응은 nucleophile인 방향족 화합물과 electrophile인 NO₂⁺ 사이의 반응으로, nucleophile의 HOMO로부터 electrophile의 LUMO로 전자의 전달이 일어나게 되므로, HOMO의 에너지가 높을수록 더 쉽게 전자를 내어 줄 수 있는 것으로 알려져 있다.

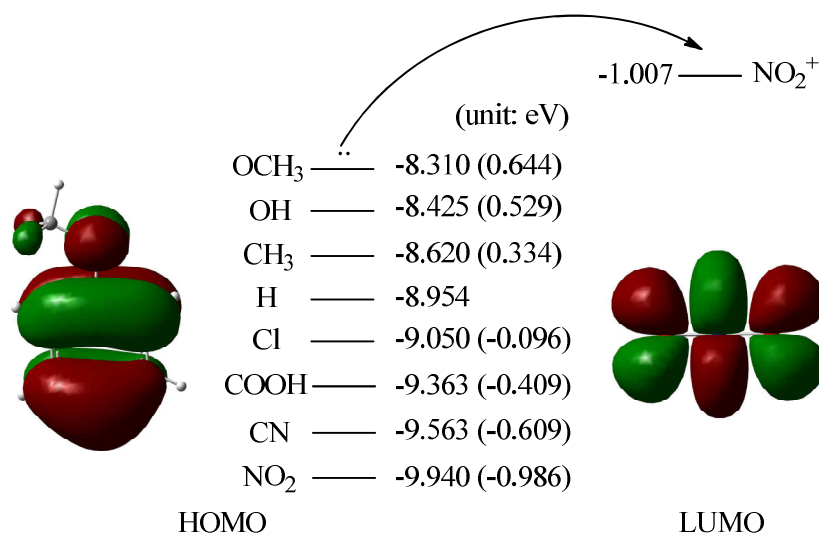


그림 10: 치환기에 따른 HOMO에너지의 비교

따라서 본 연구에서는 nucleophile인 치환된 벤젠고리의 HOMO에너지와 electrophile인 NO₂⁺의 LUMO에너지를, 정확성을 높이기 위해 MP2와 6-31g(d,p) basis set을 사용하여 계산하였고, 그 결과를 그림4에 나타내었다. OCH₃, OH, CH₃ 와 같이 반응성을 증가시키는 치환기의 경우, HOMO 에너지가 각각 -8.310, -8.425, -8.620으로 벤젠의 -8.954보다 높은 값을 나타냈다. 또한, 반응성을 크게 증가시키는 OCH₃와 OH는 벤젠의 HOMO 에너지에 비해 각각 0.644와 0.529만큼 증가하여 반응성을 약간만 증가시키는 CH₃의 0.334와 비교하여 큰 차이를 보였다. 반면에 Cl, COOH, CN, NO₂의 경우, 각각 -9.050, -9.363, -9.563, -9.940으로 벤젠보다 더 낮은 HOMO 에너지를 나타냈다. 마찬가지로 반응성을 크게 감소시키는 NO₂와 CN치환기의 경우, 벤젠에 비해 HOMO 에너지가 각각 -0.609, -0.986만큼 크게 감소하였지만, 반응성을 약간 감소시키는 Cl, COOH의 경우 -0.096, -0.409로 HOMO 에너지가 상대적으로 작게 감소하였다. 따라서, 친전자성 방향족 치환반응에서 반응물의 HOMO에너지 준위가 높을수록 반응성이 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 실험을 통해 얻어진 결과와 잘 일치

하는 것을 확인 할 수 있었다.

2. 지향성

친전자성 방향족 치환반응에서의 지향성은 앞서 언급한 바와 같이, 반응 중간생성물에서 공명효과를 통해 탄소양이온이 얼마나 안정화되는지에 따라 결정이 된다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 각각의 반응 중간생성물에 대해 전자의 분포를 계산하여 탄소 위치에 따른 전자의 분포를 표2에 나타내었다.

표2를 통해 볼 수 있는 것 처럼, OH, OCH₃ 치환기의 경우 기존 연구¹의 주장대로 오쏘와 파라 자리에 치환이 된 경우가 메타 자리에 치환이 된 경우보다 전체 전자 분포가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 나머지 치환기의 경우 치환기 위치에 따른 규칙성과 벤젠의 전자 분포와의 연관성을 찾을 수가 없었다.

따라서 본 연구에서는 반응성과 마찬가지로 지향성 또한 반응물의 π전자 분포와 관련이 있을 것이라 생각하였고, 각 반응물에 대하여 전자분포를 계산하여 각 탄소의 위치에 따른 π전자 분포를 표3에 나타내었다.

표2: 각 반응중간생성물인 탄소양이온의 치환 위치에 따른 전자의 Total population

| | | C ₁ | C ₂ (o) | C ₃ (m) | C ₄ (p) | C ₅ (m) | C ₆ (o) | total |
|------------------|---|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| OH | o | 5.46 | 6.34 | 6.00 | 6.27 | 6.08 | 6.24 | 36.38 |
| | m | 5.72 | 6.04 | 6.26 | 6.02 | 6.25 | 6.08 | 36.36 |
| | p | 5.46 | 6.31 | 6.05 | 6.23 | 6.06 | 6.29 | 36.41 |
| OCH ₃ | o | 5.45 | 6.31 | 6.03 | 6.26 | 6.11 | 6.25 | 36.40 |
| | m | 5.71 | 5.99 | 6.27 | 6.01 | 6.25 | 6.13 | 36.36 |
| | p | 5.45 | 6.28 | 6.08 | 6.23 | 6.05 | 6.32 | 36.41 |
| CH ₃ | o | 5.78 | 6.27 | 5.98 | 6.27 | 6.03 | 6.23 | 36.56 |
| | m | 6.06 | 5.96 | 6.27 | 6.01 | 6.25 | 6.02 | 36.57 |
| | p | 5.76 | 6.26 | 6.03 | 6.25 | 6.03 | 6.26 | 36.59 |
| H | | 6.26 | 6.01 | 6.27 | 5.97 | 6.27 | 6.01 | 36.79 |
| Cl | o | 5.91 | 6.27 | 5.97 | 6.27 | 6.03 | 6.25 | 36.69 |
| | m | 6.11 | 5.98 | 6.26 | 6.00 | 6.25 | 6.03 | 36.63 |
| | p | 5.88 | 6.27 | 6.02 | 6.25 | 6.02 | 6.27 | 36.72 |
| COOH | o | 5.96 | 6.21 | 5.95 | 6.27 | 5.97 | 6.24 | 36.60 |
| | m | 6.19 | 5.95 | 6.27 | 5.99 | 6.26 | 5.96 | 36.62 |
| | p | 5.91 | 6.24 | 6.00 | 6.26 | 6.00 | 6.24 | 36.65 |
| CN | o | 5.98 | 6.19 | 5.96 | 6.26 | 5.98 | 6.23 | 36.59 |
| | m | 6.20 | 5.94 | 6.26 | 5.98 | 6.26 | 5.96 | 36.59 |
| | p | 5.92 | 6.22 | 5.99 | 6.25 | 5.99 | 6.22 | 36.60 |
| NO ₂ | o | 5.77 | 6.21 | 5.94 | 6.26 | 5.95 | 6.26 | 36.39 |
| | m | 5.97 | 5.96 | 6.26 | 5.97 | 6.26 | 5.98 | 36.41 |
| | p | 5.71 | 6.25 | 5.99 | 6.27 | 5.99 | 6.25 | 36.45 |

표 3: 치환기에 따른 각 탄소의 π 전자 분포

| π -population | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | OH | OCH3 | CH3 | H | Cl | COOH | CN | NO2 |
| C1 (ipso) | 0.975 | 0.980 | 0.976 | 0.998 | 1.075 | 1.065 | 1.087 | 1.086 |
| C2 (o) | 1.066 | 1.045 | 1.011 | 0.998 | 1.002 | 0.954 | 0.960 | 0.947 |
| C3 (m) | 0.987 | 0.990 | 0.997 | 0.998 | 0.986 | 0.994 | 0.985 | 0.984 |
| C4 (p) | 1.039 | 1.039 | 1.014 | 0.999 | 0.997 | 0.956 | 0.955 | 0.938 |
| C5 (m) | 0.987 | 0.988 | 0.997 | 0.999 | 0.986 | 0.994 | 0.985 | 0.984 |
| C6 (o) | 1.052 | 1.071 | 1.013 | 0.998 | 1.002 | 0.949 | 0.960 | 0.947 |

표 3에서 확인 할 수 있는 것 처럼, 오쏘 및 파라 지향성을 나타내는 치환기인OH는 오쏘와 파라 자리에서 각각 1.066, 1.039, 1.052로 메타자리의 0.987보다 각각 0.079, 0.052, 0.065만큼 π 전자를 많이 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 마찬가지로, 오쏘 및 파라 지향성을 나타내는 Cl치환기의 경우에도, 1.002, 0.997 로 메타자리의 0.986보다 0.016, 0.011 만큼 더 많은 π 전자를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다. 또한, 오쏘 및 파라 지향성 치환기의 경우 모두 오쏘와 파라 자리에서는 벤젠보다 π 전자 분포가 증가한 반면, 메타 자리에서는 π 전자 분포가 벤젠보다 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. 이는 오쏘와 파라 자리의 반응성은 상대적으로 증가되고, 메타 자리에서의 반응성은 감소됨으로써, 오쏘와 파라의 지향성이 높아지는 현상으로 해석할 수 있다. 반면에 메타 지

향성을 나타내는 NO_2 의 경우 메타 자리의 π 전자 분포가 0.984로, 오쏘와 파라 자리의 0.947, 0.938 보다 각각 0.037, 0.046 만큼 많은 것을 확인 할 수 있었다. 마찬가지로, 비활성화기이면서 메타 지향성을 나타내는 COOH , CN , NO_2 의 경우 메타 자리에서의 π 전자 분포가 벤젠에 비해 감소하였지만, 상대적으로 오쏘와 파라 위치의 π 전자 분포가 더 많이 감소된 것으로 보아 메타 자리에서의 지향성이 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

이러한 치환기에 따른 π 전자의 분포 변화는 Hehre et al⁷의 연구에 의해 밝혀진 것으로, 치환기의 종류에 따라 공명효과에 의해 전하 분포가 달라지게 되는데, 그 원리와 이로 인해 발생하는 치환기에 따른 탄소의 위치별 전자 분포를 그림5와 6에 각각 나타내었다.

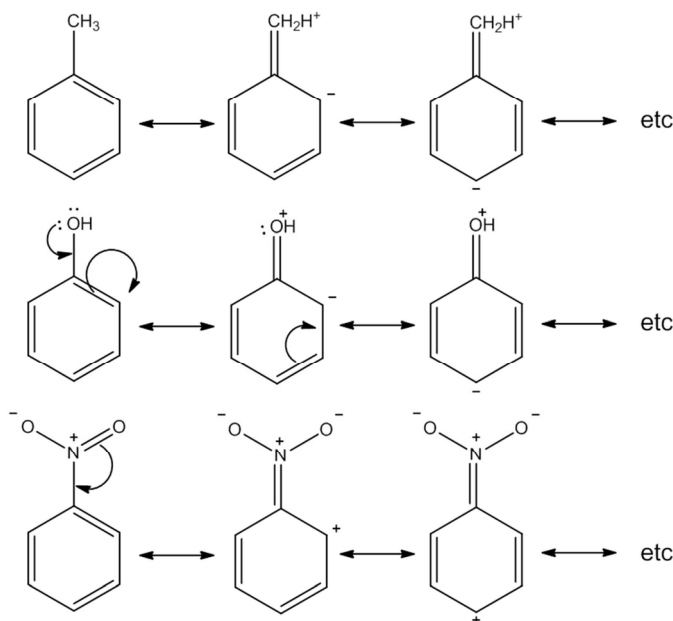


그림 11: π 전하의 polarization 메커니즘

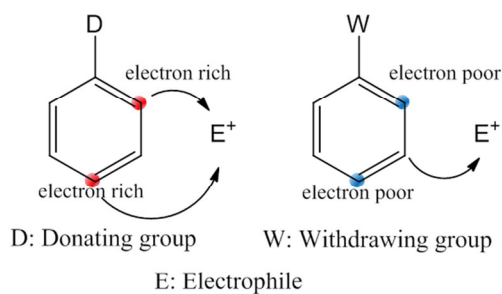


그림6: 치환기의 종류에 따른 탄소 위치별 전자 분포와 반응 메커니즘

그림5에서 확인 할 수 있는 것 처럼, 오쏘와 파라 지향성을 가지는 CH_3 , OH , OCH_3 치환기의 경우 공명 구조를 통해 오쏘와 파라자리에 추가적으로 π 전자를 가지게 되어 (-) 전하를 띄게된다. 반대로, 메타 지향성을 나타내는 NO_2 , CN , COOH 치환기는 공명에 의해 오쏘와 파라자리에서 π 전자를 끌어당김으로써, (+)전하를 띄게되고 상대적으로 메타자리에 π 전자의 분포가 커지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 메타지향성을 갖는 비활성 치환기의 경우 벤젠고리가 갖는 전체적인 π 전자분포는 감소하지만, 메타 자리에 상대적으로 많은 π 전자를 갖게되는 본 연구의 결과와 일치한다고 할 수 있다. 따라서, 치환된 벤젠고리의 π 전자의 분포를 통해, 치환반응이 일어날 자리를 예측할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

결론

본 연구에서는, 친전자성 방향족의 NO_2^+ 치환 반응에 대하여 반응물인 방향족 고리의 탄소가 갖는 전자분포를 계산함으로써 반응성과 지향성에 대하여 연구를 수행하였다. 그 결과 반응성과 지향성 모두 σ 결합을 통한 유발효과와의 연관성은 발견할 수가 없었지만, 공명효과를 통해 벤젠고리의 각 탄소가 갖게되는 π 전자의 분포와는 관련이 있음을 알 수 있었다. 방향족 화합물이 갖는 π 전자의 총합이 클수록 치환반응의 반응성이 커지는 것을 확인 할 수 있었고, π 전자의 분포가 상대적으로 큰 탄소에서 NO_2^+ 의 치환이 일어날 확률이 높은 것을 발견할 수 있었다. 또한, 반응이 친전자체와 친핵체 사이의 반응임에 착안하여, 반응물질의 HOMO에너지가 높을 수록 반응성이 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. McMurry J. *Organic chemistry. 7th ed.*, CENGAGE Learning, **2011**
2. Gordon, M. S. Jensen, J. H. Koseki, S. Matsunaga, N. Nguyen, K. A. Su, S. Windus, T. L. Dupuis, M. Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363
3. M. J. Frisch et al. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**
4. Bader, R. Chang, C. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2946-2956
5. Liu, S. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 194109
6. Ghomri, A. Mekelleche, S.M. *J. Mol. Struct.* **2010**, *941*, 36-40
7. Hehre, W. J. Radom, L. Pople, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1496-1504