

유사분자 착물의 응용(제 2 보).

새로운 방향족 치환반응 기구

朴 柄 珪

경북대학교 공과대학 공업교육과

(1975. 2. 6 접수)

Application of Pseudo Molecular Complexes(II). A New Mechanism for Aromatic Substitution

Byung-Kak Park

College of Engineering, Kyung Pook National University,
Taegu, Korea

(Received Feb. 6, 1975)

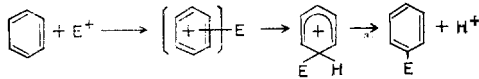
요 약. 방향족 치환반응을 모형화하여 유사분자 착물이 천이상태가 될수 있음을 단순 Hückel 법으로 증명하고 새로운 방향족 치환반응의 기구를 제안하였다. 아울러 이 유사분자 착물을 양자역학적 섭동법을 이용하여 안정화 에너지식을 유도하고 많은 탄소화합물의 안정화 에너지를 구하였다. 이 안정화 에너지로 어떤 방향족 화합물이 유사분자 착물을 형성하는 위치와 그 화합물의 치환반응의 결합 시약이 방향족 화합물에 부가반응이 일어나는 반응에까지 널리 설명할 수 있는 이점이 있다.

ABSTRACT. A new mechanism is proposed for aromatic substitution, involving the formation of pseudo molecular complexes at the transition state. It accounts for the addition reactions of aromatic compounds with double bond reagents such as ozone, somium tetraoxide and carbene as well as all of the features of electrophilic substitution reactions. The pseudo molecular complex has been proved to be formed by quantum-chemical considerations using the simple Hückel method.

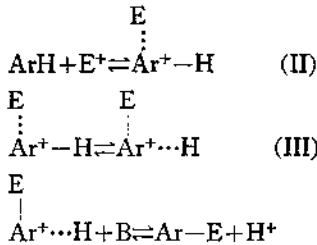
1. 서 론

방향족 치환반응은 유기반응에서 가장 많이 연구되어 있는것 중의 하나이다. Ingold¹ Hughes 등을 비롯하여 수많은 사람들의 실험적인 연구와 Ree² 등을 비롯하여 Fukui³, Wheland⁴, Coulson⁵ 등 많은 사람들의 이론적연구가 행해져 있다. 이들 이론가들은 $\left[Ar \begin{smallmatrix} E \\ \vdots \\ H \end{smallmatrix} (I)\right]$ 모형을 천이상태로 간주하고 여러가지 양자화학적인 양을 도출하고 방향성 치환반응의 배향성을 설명하는데 큰 성과를 거두었다. 그러나 치환반응을 일으키는

필요조건에 대해서는 거의 언급하지 않았다. Nagakura⁶는 친전자성 치환반응을 일으키는 필요조건은 방향족화합물의 최고점유 에너지준위가 시약의 최저비점유 에너지준위 보다 높아야 함을 밝혔다. 이 조건이 갖추어지면 최고점유 준위에서 최저비점유 준위로 한개의 전자가 이동할 가능성이 생기므로 Nagakura는 반응의 어느단계에서 한개의 전자가 이동해서 방향족분자는 양이온라디칼이 되고 시약은 중성에 가까운 상태를 취할것이라 추정하고 다음과 같은 반응기구를 제안하였다.



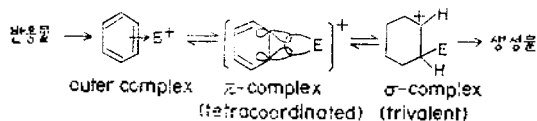
Dewar⁷는 π 착물 (π -complex) 개념을 도입하여 설명하였으며 Mulliken 등⁸은 대칭 σ 착물(σ -complex)을 중간체로 생각하고 설명하였다. Brown⁹은 비대칭 전하이동착물을 형성해서 반응이 진행한다는 기구를 제안하였다. 즉,



먼저 (II)의 비대칭 전하이동착물이 생기고 다음에 (I)에 유사한 천이상태를 거쳐 비대칭 전하이동착물(III)로 이성화하여 마지막으로 (III)에서 열축매로 프로톤이 제거된다고 생각하였다.

최근 Olah¹⁰는 여러 실험결과를 면밀히 검토하여 최고에너지를 가진 천이상태는 σ 착물이나 혹은 π 착물에 유사하다는 결론을 내렸다. 방향족 치환반응에서 최고에너지의 천이상태의 성질은 방향족 화합물과 위치선택성 (positional-selectivity)에 영향을 받는다는 것을 밝혔다.

즉, 위치선택성이 적은 방향족 화합물에서의 천이상태는 π 착물 성질을 가지며 위치선택성이 클 경우에는 σ 착물이 반응경로의 초기단계에서 형성된다고 하여 다음반응기구를 생각하였다.



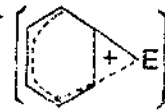
먼저 시약과 반응물 사이에 약한 상호작용을 하는 outer complex를 형성하고 시약이 더 접근함에 따라서 반응물의 최고점유체도의 두 π -전자가 시약의 공체도와 중첩하여 π 착물을 형성하고 이 π 착물의 삼중심결합이 풀려서 σ 착물을 형성한다. π 착체나 σ 착체도 넓은 의미에서 전하이

동형 분자화합에 속한다.

Mulliken¹¹은 π 착체나 σ 착체의 구별이 실제(實體)에 속하지 않는 경우가 많은 것을 지적해서 내부착체 (inner complex)와 외부착체 (outer complex 혹은 loose complex)의 분류의 타당성을 주장하였다.

Nagakura는 π 착물이 외부착체에 σ 착물이 내부착체에 대응한다고 생각하였다.

또 많은 문헌에서 π 착물은 반응계에 가깝다는 것을 지적하고 있다¹². 이렇게 생각하면 π 착물이 천이상태가 된다는 것은 무리일것 같다 그래서 본론에서는 π 착물과 σ 착물의 中間配置를 가진 비대칭 삼중심결합형착물 $\left[\text{C}_6\text{H}_6 \text{E} \right]^+$ 이 천이



상태가 될수 있음을 양자화학적으로 증명하고, 또 사산화오스뮴, 오존, 카르벤(carbene)등 이중결합 시약의 부가반응기구도 아울러 설명할수 있는 새로운 방향족 치환반응기구를 제의하고저 한다.

2. 모 형 화

다음 몇가지 사실로부터 추리하여 천이상태의 모델을 결정하고저 한다.

(1) Dewar¹³는 두종류의 가능한 π 착물을 가상하여 LCAO MO법으로 안정화에너지를 계산하고 다음 두 그림에서 A형이 안정함을 밝혔다¹⁴.



(2) 친전자시약 NO_2^+ , Cl^+ 이온등은 벤젠과 치환반응을 일으키지만 Ag^+ 이온은 벤젠과 분자화합물을 이룬다. 그 분자화합물의 구조는 벤젠의 두 탄소 직상(直上)에 Ag^+ 이온이 존재하며 두탄소로부터 거리는 각각 2.496 Å 및 2.634 Å 인 비대칭구조를 취하고 있다¹⁵.



(3) 치환반응의 자유에너지 프로파일(profile)은 π 착물에서 σ 착물을 거쳐 반응이 진행한다는 것이 암시되어 있다.¹² π 착물은 약간의 전하이동

이 있는 반응계에 가까운 상태이며 방향족 화합물의 탄소는 sp^2 혼성궤도 그대로 보존된다.

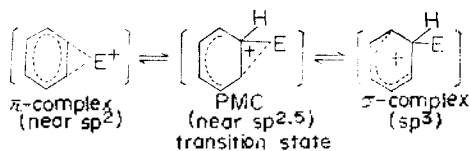
σ 착물은 한개의 전하이동이 있는 천이상태에 가까우며 sp^3 탄소이다. (1)항에서 π 착물을 이룬다면 A 형이 우세할 것이다. (2)항에서는 반응물질이 동일한 벤젠과 동일한 π 착물(NO_2^+ , Ag^+) 사이에서 일어나므로 치환반응기구와 분자화합물 생성기구 사이에 근본적인 차이는 없고 양자 사이에 다만 전하이동량의 차이만 있을 것이다. (3)항에서는 π 착물에서 σ 착물로 반응이 진행되는 연속성을 의미한다. 이상을 요약하여 논리적으로 전개하면 다음과 같다.

(i) π 착물과 분자화합물의 공간적 배치는 동일하다. (ii) 분자화합물 생성기구와 치환반응기구 사이에 근본적인 차이점은 없다. (iii) π 착물에서 σ 착물까지의 반응의 연속성을 암시하고 있다. 그런고로 반응계에서 σ 착물까지 반응이 진행되는 도중에 전하이동량이 π 착물 보다 더 많은 분자화합물의 공간적 배치를 취하고 있는 어떤 한점의 상태 즉, 천이상태를 상상할 수 있다. 그래서 반응계에서 σ 착물까지의 반응경로는 다음 몇단계를 거쳐 일어난다고 생각한다.

첫째로 방향족 화합물에서 시약쪽으로 약간의 전하이동이 있는 A 형 π 착물을 형성한다. 이때 방향족 화합물의 탄소는 sp^2 혼성궤도 그대로 유지된다. 둘째로 방향족 화합물과 시약이 더 접근하여 상당량의 전하이동이 일어나서 두 탄소와 시약 사이에 비대칭 삼중심결합형의 불안정한 상태가 존재한다. 이 상태의 비대칭 삼중심결합형 착물은 분자 화합물의 비대칭배치와 유사함으로 임시로 유사분자 착물이라 부른다. 이때 탄소는 sp^2 와 sp^3 의 중간위치에 해당할 것이다.

끝으로 불안정한 유사분자 착물은 안정한 착물 중간체로 이성화한다. 이때의 탄소는 sp^3 궤도가 된다.

위의 사실을 모형화하면 다음과 같다.



분자착물(molecular complex), π 착물, 유사분자착물 사이에 걸보기 분자배치상의 차이가 없다. 그러나 방향족화합물과 시약의 종류에 따른 전하이동량의 대소로 구별될 것이다. 전하이동량의 크기는

분자화합물 $< \pi$ 착물 $<$ 유사분자착물의 순서로 커질것이 예상된다. π 착물이 시약에서 삼중결합 벤젠한안으로 차례로 이동함을 주의하기 바란다.

3. 천이상태의 결정과 π 에너지 프로필

3.1. 천이상태 결정. Fig. 1에 p-궤도로 표시한 유사분자 착물을 도시하였다. Fig. 1에 표시된 천이상태 모형의 전자상태를 구한다. 계산을 간단히 하기 위하여 $E^+ - A$ 와 $E^+ - B$ 사이의 거리가 동등한 원자배치를 가정한다.

벤젠- Ag^+ 분자착물의 비대칭성에 비추어 보면 실제로는 비대칭배치일 것이다. 탄소 A와 B사이의 π 결합의 약화와 더불어 E^+ 의 공궤도와 $E^+ - A$, $E^+ - B$ 사이에 σ 결합이 형성된다. 이 삼중결합의 분자궤도를 탄소 A, B와 시약 E^+ 의 원자궤도의 일차결합으로 근사시킨다. 즉,

$$\Psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B + C_E \phi_E \quad (1)$$

반응초기에서 유사분자 착물로 반응이 진행함에 따라서 결합 $E^+ - A$ 와 $E^+ - B$ 는 강하게 되고 한편 A-B사이의 π 결합이 약화될때 (1)식에 대응하는 에너지 고유치가 어떻게 변하는가를 조사한다.

(1)식에 변분법을 이용하여 (2)식의 영년방정식을 얻고 이것을 풀어서 고유치를 얻는다. E^+

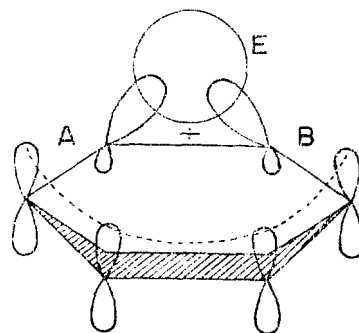


Fig. 1. Pseudo molecular complex(PMC)

Table 1. Eigen value changes with ρ value.

ρ	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.6	0.7	1
eigen value	-1	-0.9217	-0.8899	-0.9	-1	-1.009	-1.1513	-1.414

의 쿨롱적분은 탄소와 동일하게 취했다.

$$\Delta(\epsilon, \rho) = \begin{vmatrix} X & H_{AB} & H_{AE} \\ H_{AB} & X & H_{BE} \\ H_{AE} & H_{BE} & X \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

여기서 $H_{AB} = \int \phi_A H \phi_B d\tau$, $H_{AE} = \int \phi_A H \phi_E d\tau$, $H_{BE} = \int \phi_B H \phi_E d\tau$ 이다.

이들 적분값의 크기가 반응이 진행함에 따라서 변하는것을 매개변수(ρ)를 써서 (3)식과 같이 표시한다.

$$\left. \begin{aligned} H_{AE} &= H_{BE} = \rho\beta \\ H_{AB} &= (1-\rho)\beta \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

β 는 탄소의 표준공명적분이다. $\rho=0$ 일때 때 방향족 화합물과 시약간에 상호작용이 없는 반응의 초기상태이다. ρ 의 변화에 따른 π -전자 에너지의 변화를 알기 위해서는 (2)식의 세개의 고유치 중에서 피점궤도(被占軌道)인 최저고유치의 변화를 조사하면 된다. Table 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 $\rho=0.2$ 일때 최대의 고유치를 갖는다. 이 최대치를 가지는 상태를 유사분자 착물에 해당하는 천이상태로 간주한다.

$\rho=0.2$ 인 천이상태에서 반응이 진행되는 과정을 Fig. 3에서 보는 바와 같이 두 경로로 생각할 수 있다. 즉 $\rho=0.2$ 에서 삼중심결합을 유지하면서 $\rho=1$ 까지 변하는 I경로와 σ 착물을 형성하는쪽으로 변하는 II경로를 생각할 수 있다.

Fig. 3의 ()내의 에너지를 비교하면 (A)형보다 (B)형의 σ 착물이 0.264β 만큼 더 안정함을 알 수 있다. 그러므로 천이상태에서 σ 착물을 형성하려는 방향으로 진행하여 치환반응이 일어난다고 예견할 수 있다.

3.2. π 에너지 프로파일. E^+ 의 쿨롱적분 탄소와 같이 취하고 공명적분은 Fig. 3에 기재된 값을 취했을때의 반응계 유사분자 착물, σ 착물의 에

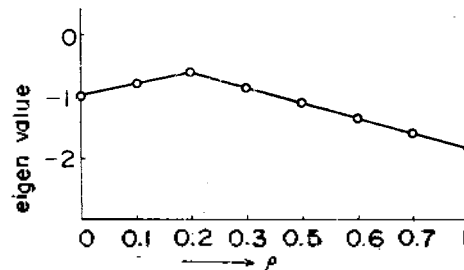


Fig. 2. A plot of ρ versus eigen value.

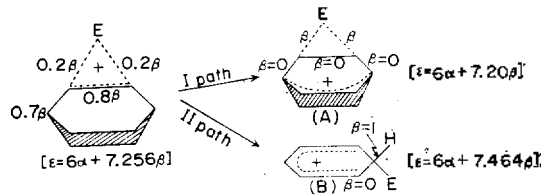


Fig. 3. Two possible reaction paths in PMC of transition state.

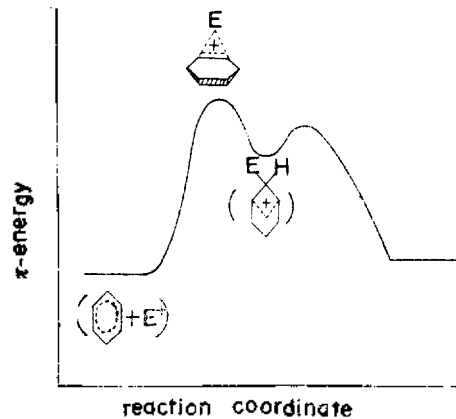


Fig. 4. π -Energy profile.

너지를 구하였던 바 그 값은 각각 $6\alpha+8\beta$, $6\alpha+7.256\beta$, $6\alpha+7.464\beta$ 였다. 이 에너지 프로파일은 일반치환반응의 에너지프로파일과 일치 한다. 에너지프로필을 Fig. 4에 도식하였다.

이상에서 π 에너지 프로펠로서도 유사분자 착물이 천이상태가 될수 있음을 알수 있다.

4. 양자역학적 취급

유사분자착물은 저자¹⁶가 처음으로 Diels-Alder 반응의 중간체로 도입한 개념이다. 결합이 형성될때 전하가 한쪽에서 다른쪽으로 이동하므로 그 결합성은 이온성과 공유결합이 혼성된다고 볼수 있다.

이 이온성과 공유결합성의 혼성체를 유사분자 착물로 정의하였다. 이것은 Mulliken, Brown 등의 전하이동 착물을 비결합성 구조(nonbonded state)와 전하이동 구조(dative state) 사이의 공명으로 취급한것과는 근본적인 개념이 다르다. 유사분자 착물의 파동함수(ψ_I)와 이온결합성 파동함수(ψ_{II})의 일차결합으로 표시된다.

$$\Psi = a\psi_I + b\psi_{II} \tag{4}$$

윗식에서 유도되는 영년방정식은

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_I H \psi_I d\tau \\ H_{22} &= \int \psi_{II} H \psi_{II} d\tau \\ H_{12} &= \int \psi_I H \psi_{II} d\tau \\ S_{12} &= \int \psi_I \psi_{II} d\tau \end{aligned} \right\} \text{로 놓을 때}$$

다음과 같다.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \tag{5}$$

(5)식을 전개하고 다시 $E = H_{11} + \delta^2$ 으로 놓고 전개식에 대입해서 δ^2 을 구한다.

$$\delta^2 = - \frac{(H_{12} - S_{12}H_{11})^2}{H_{22} - H_{11}} \tag{6}$$

여기서 δ^2 의 의미는 시약과 탄소분자 사이의 약한 상호작용에 의한 이차섭동항에 해당한다. 따라서 유사분자 착물의 바닥상태의 에너지는 (7)식과 같으며

$$E_1 = H_{11} - \frac{(H_{12} - S_{12}H_{11})^2}{H_{22} - H_{11}} \tag{7}$$

공유결합성에 의한 안정화에너지는 (8)식과 같다.

$$\Delta E = E_1 - H_{11} = - \frac{(H_{12} - S_{12}H_{11})^2}{H_{22} - H_{11}} \tag{8}$$

케도의 중첩이 적고 이온성이 적으면 중첩적분 S_{12} 와 H_{22} 를 무시할 수 있을 것이다. 그러므로 (8)식을 근사적으로 (9)식으로 쓸수 있다.

$$\Delta E \approx \frac{H_{12}^2}{H_{11}} \tag{9}$$

여기서 H_{12} 는 유사분자착물의 공유결합과 이온결합의 단순한 배치 ϕ_I 과 ϕ_{II} 의 상호작용에 대한 공명적분이다. 위의 ϕ_I 과 ϕ_{II} 를 ASMO法(탄대칭 하진파동함수)으로 표시하면 (10)식과 같다.

$$\left. \begin{aligned} \phi_I &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} x_{c_1}(1)\alpha(1)x_{c_1}(2)\beta(2)x_{c_2}(3) \\ \alpha(3)x_{c_2}(4)\beta(4)\dots x_{c_n}(n-1) \\ \alpha(n-1)x_{c_n}(n)\beta(n)x_e(0) \end{vmatrix} \\ \phi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} x_{c_1}(1)\alpha(1)x_{c_1}(2)\beta(2)\dots x_{c_n} \\ (n-1)x_e\{\alpha(n-1)\beta(n) + \alpha \\ (n)\beta(n-1)\} \end{vmatrix} \end{aligned} \right\} \tag{10}$$

여기서 $x_{c_i}(c_i = c_1, c_2, \dots)$ 는 방향족 탄소화수소의 전피점도이며 x_e 는 구전자시약의 최저에너지 공궤도이다. 근사적으로 최저공궤도만을 취하였다. 방향족화합물의 분자케도는 $2p$ 원자케도의 일차결합을 취하고 중첩적분을 무시하고 상호작용적분 H_{12} 를 계산하면 (11)식과 같다. 단, 탄소 r, s 원자와 E^+ 사이에서 결합이 형성됐다고 생각하고 j 에너지 준위에 대해서만 우선 생각한다.

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \phi_I h(n) \phi_{II} d\tau = \sqrt{2} \int x_r h(n) (c_r^j x_r + c_s^j x_s) d\tau \\ &= \sqrt{2} (c_r^j + c_s^j) \gamma \end{aligned} \tag{11}$$

여기서 $\gamma = \int x_r h(n) x_s d\tau = \int x_r h(n) x_s d\tau$ 이며 h 는 일전자 하밀토니안이며 $H = \sum_{r=1}^n h(n)$ 를 의미한다. (11)식을 (9)식에 대입하면 (12)식과 같다.

$$\Delta E = \frac{2(c_r^j + c_s^j)^2 \gamma^2}{H_{11}} \tag{12}$$

섭동으로 취급하였으므로 H_{11} 은 근사적으로 방향족 탄화수소의 피점케도의 에너지(λ_j)의 총화와 같다. 그러므로 피점케도에 대해서 총화를 취하면 (12)식은 (13)식이 된다.

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(c_r^j + c_s^j)^2 \gamma^2}{\lambda_j} \\ &= 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(c_r^j{}^2 + c_s^j{}^2 + 2c_r^j c_s^j) \gamma^2}{\lambda_j} \end{aligned} \quad (13)$$

(13)식은 Fukui¹⁷ 등이 비국재화(delocalization) 방법으로 유도한 식과 완전히 일치한다. (13)식의 오른편의 제일항과 제이항은 초비국재화(super delocalizability) 양이며 제삼항은 결합비국재(bond delocalizability)로 불려지는 양이다.

5. 결과 및 고찰

(13)식의 ΔE 값이 큰 위치에서 유사분자착물이 형성되며 또 ΔE 값이 크면 클수록 전하이동이 많아서 이온성의 기여가 증대하여 유사분자착물이 안정화된다. 여러 방향족 화합물에 동일한 시약이 작용할때 유사분자 착물의 상대적안정화강도를 Table 2에 표시하였다. Table 2의 방향족 화합물에 굵은선을 친 부분이 ΔE 값이 가장 큰 위치이다.

Table 2에서 알 수 있는 것은 다축합 폴리아센(polyacene)이 될수록 ΔE 값이 증대하며 벤젠과 피리딘에서는 피리딘이 이상스럽게도 월등히 크다. 크실렌은 오르토>메타>파라의 순서로 증대한다. 그리고 전자주는기의 벤젠치환체에서는 일반적으로 벤젠에서보다 ΔE 값이 크므로 치환반응이 용이하게 일어남을 알 수 있다. 특이한 것은 스티렌은 비닐기에서 일어난다는 것이다. 이들은 모두 전술한바와 같이 천이 상태에서 유사분자 착물을 형성한 다음 전자밀도가 큰 탄소쪽으로 기울어져 σ 착물을 형성한다. 다음은 유사분자착물의 모형을 채택함으로써 어떤 이점이 있는나를 고찰하고자 한다. 전술한바와 같이 분자화합물의 생성기구와 방향족 치환반응의 기구를 별개로 생각하지 않고 전하이동량의 차로 설명할 수 있을뿐 아니라 이중결합시약을 예들들면 사산화오스름, 오존, 카르벤 등의 부가반응 기구를 동시에 설명할 수 있다. 보기를 들면 다음과 같다¹⁸.

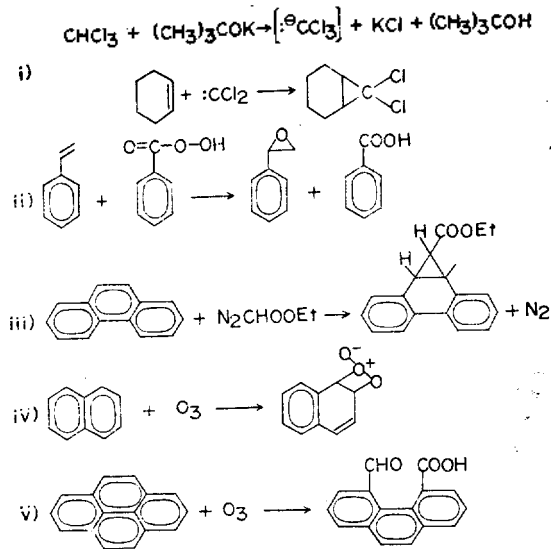
위에서 보기를 든 다섯개의 방향족 화합물은 Table 2에서 ΔE 값이 가장 큰 위치 즉, 굵은 선을 친 부분에서 부가생성물을 이루고 있다. 위반

Table 2. ΔE values for pseudo molecular complex formation between aromatic compounds and electrophile.

Aromatic compounds	ΔE	Parameter adopted
	1.333	
	2.010	$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta$ $\beta_{CN} = \beta$
	1.600	
	1.747	
	1.798	
	1.804	
	1.418	$\alpha_{CH_3} = \alpha + 3\beta$ $\beta_{C-CH_3} = \beta$
	0.528	$\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$ $\beta_{CN} = 0.8\beta$
	0.532	$\alpha_O = \alpha + \beta$ $\alpha_N = \alpha + 2\beta$ $\beta_{C-N} = 0.8\beta$ $\beta_{ON} = 0.7\beta$
	1.553	
	1.466	
	1.402	
	2.089	

*Thick lines indicate the bonds with maximum value of ΔE .

응의 부가반응 기구를 유사분자 착물의 천이상태를 경유하여 반응이 진행한다고 설명할 수 있다. 끝으로 방향족화합물과 지방족화합물의 치환반



응 기구의 차이점과 시약간의 상대적 반응성에 대해서는 다음에 논의할 것이다.

본 논문은 1974년도 과학기술의 연구조성비로 이루어졌기에 당국에 감사할 표합니다.

인용문헌

1. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" P. 221, G. Bell & Sons, Ltd., 1953.
2. T. Ree. and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **8**, 433(1940).
3. K. Fukui, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **20**, 722(1952).
4. G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 900

- (1942).
5. C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. A*, **192**, 16(1947).
6. S. Nagakura and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 734(1959).
7. M. J. S. Dewar, "Electronic Theory of Organic Chemistry," Oxford university press, New York, 1949.
8. N. Muller, L.W. Pickett and R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4770(1954).
9. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 2224, 2232 (1959).
10. G. A. Olah, *Accounts Chem. Res.*, **4**, 240(1971).
11. a) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600(1950); b) *ibid.*, **74**, 811(1952).
12. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," P. 321, Fig. 1, John Wiley & sons, Inc., 1961.
13. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, 1969.
14. M. J. S. Dewar, "Electronic Theory of Organic Chemistry" Clarendon press, oxford, 1949.
15. H. G. Smith, R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5075(1958).
16. B. K. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **17**, 1(1973).
17. K. Fukui, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1076(1961).
18. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," P. 438, Ref. 13 John Wiley & Sons, Inc., 1961.