

## 친핵성 치환반응에 대한 분자궤도론적 연구

李本守 · 李鑫春\* · 梁奇烈\*

아주대학교 공과대학 화학공학과

\*인하대학교 이과대학 화학과

(1980. 12. 27 접수)

## MO Studies of Nucleophilic Substitution Reaction

Bon Su Lee, Ikchoon Lee\* and Kiyull Yang\*

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 170, Korea

\*Department of Chemistry, Inha University Incheon 160, Korea

(Received Dec. 27, 1980)

**요약:** 기체상에서의 이분자 친핵성치환반응에 대한, 고유한 반응성에 대하여 CNDO/2 방법의 분자궤도론적으로 논의 하였다. 친핵체 및 이탈기별로 반응물, 천이상태, 그리고 생성물에 대해 geometry optimization 을 하고 구조와 형태를 고찰하였다.

CNDO/2 수준에서도 정성적인 논의가 가능하였으며 반응성은 친핵체의 염기도와 이로부터 유발된 분극력에 의해 지배되었다.

**ABSTRACT.** The intrinsic reactivity of  $S_N2$  reaction in the gas phase was discussed MO theoretically (CNDO/2). We investigated the changes in geometry and electronic structure by means of the partial geometry optimization for reactantes, transition ststes, and productes with various nucleophiles and leaving groups.

We found that it was possible to discuss qualitatively the reactivity of  $S_N2$  reaction with CNDO/2 MO calculation and the reactivity was controlled by basicity and induced polarizability.

### 1. 서론

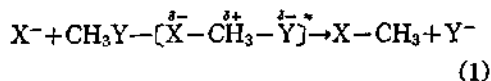
유기반응에 있어서 반응물의 구조와 반응성간의 관계에 대해서는 오랫동안 유기화학자들의 관심과 연구의 대상이 되어왔다. 비록 최근에 와서 Ion Cyclotron Resonance (ICR)<sup>1</sup>을 이용하여 기체상태의 유기반응에 대한 연구가 시작됨으로써 유기반응물의 고유한 구조적 특징이 반응에 미치는 영향을 실험적으로 정리하기에 이르렀으나 반응경로상의 천이상태에 관한 정보를 실험적으로 직접 얻을수 없다는 궁극적인 문제점 때문에 이에 대한 이론적 논거를 제시 하여야한다<sup>2</sup>. 한편 분자궤도론적인 모형에 의한 연구방법은 반응물이나 생성물 뿐만아니라 천이상태의 구조와

형태에 관한 논리적인 바탕까지도 마련할 수 있으며, 또 이러한 설명의 전자구조적 타당성을 제시 할 수 있을 것으로 기대된다.

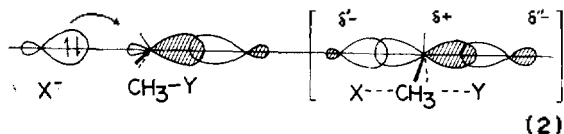
이와 같은 연구의 결론을 정량화 시키기 위해서는 가능한 높은 수준의 기초함수를 이용한 *ab initio* 계산 방법이 사용되어야 할것이다. 즉 extended basis set 등<sup>3</sup> 진보된 기초함수나 plotting 기술의 발달로 가능해진 potential energy surface scanning 을 전자구조적인 정보를 직접 얻는데 훨씬 쉬워졌다. 그러나 본 연구에서는 이러한 이론적 설명을 쉽게 하기 위하여 실험적 연구가 비교적 체계화된 2분자 친핵성 치환반응 ( $S_N2$ ) 의 친핵체 효과 및 이탈기 효과등의 구조요인을 제한된 계산여건으로 인하여 CNDO/2 수준의

반경험적 분자궤도법을 사용하여 정성적인 면을 논의 하고자 한다.

가장 간단한 포화탄화수소의  $S_N2$  반응은 다음 식으로 주어진다.



여기서 반응은 친핵체( $X^-$ )의 반응중심탄소 원자에 대한 후면공격으로 시작되어 Walden 반전을 거쳐서 진행된다. 이때의 반응물과 활성중간체에 대한 궤도함수 모양은 다음과 같다<sup>4</sup>.



이때 천이상태에 해당하는 활성중간체는 중심탄소가  $sp^2$  혼성궤도를 이루며 친핵체와는 결합성을 가지며, 이탈기와는 반결합특성을 갖게 되고  $C_{3v}$  나  $D_{3h}(X=Y)$ 의 대칭성을 가질때 가장 안정하다는 것이 널리 알려져 있다.<sup>5</sup>

이러한  $S_N2$  반응에 대한 반응성 지배인자<sup>6</sup>는 친핵체의 염기도, 분극능력, 이탈기 능력, 그리고 용매효과등 많은 요인이 작용하고 있으며 친핵반응성은 Edwards에 의해 4변수로 전개된 일반방정식으로 표시할 수 있다<sup>7</sup>.

$$\log k/k_0 = \alpha E_s + \beta H \quad (3)$$

여기서  $E_s$ 는 친핵체의 친핵도를 결정하는 변수로써  $\log(R_x/R_{H_2O})$ 로 정의되며  $R$ 은 refractivity를 나타낸다.

$\alpha$ 는 이 친핵도에 대한 기질의 감도이며 변수  $H$ 는 염기도의 척도로써  $pK_a + 1.74$ 의 값이다.  $\beta$ 는 이 염기도에 대한 기질의 감도이다.

이상적으로 기체상에서의 반응에 있어서는 용매나 주변이온의 영향은 무시될 수 있어 용매효과에 대한 어려움을 피할 수 있으며 또한 친핵체에서의 polarizability도 desolvation에 대한 문제를 피할 수 있기 때문에 고유한 염기도와 이탈기 능력에 의해서 지배된다.

또한 염기도는 친핵체의 바닥상태에서의 기본 전하 분포에 의해서 결정되며 보다 작은 정도로

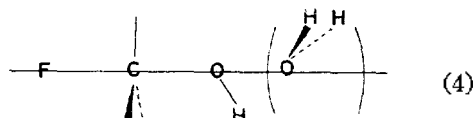
기질에 의하여 생기는 전하의 재분포에 대한 영향을 받는다<sup>8</sup>.

이는 친핵체가 큰 음하전을 가질 수록 유리하며, 전체하전이 같은 경우에는 하전이 확산되어 있을때 보다는 핵근처의 하전밀도가 클 경우가 더 반응성이 좋아진다. 기질의 하전면에서 살펴보면 천이상태에서 큰 양하전을 갖는 경우가 친핵체와 강한 상호작용을 하여 활성착물의 에너지를 낮추어 주며 반응속도를 빠르게 하여 준다.

본 연구에서는  $X$  및  $Y$ 를  $F, Cl, OH, SH, H_2O$ 등으로 바꾸어가면서 반응물과 천이상태 그리고 생성물에 대하여 geometry optimization을 하여 각상태의 기하학적 인자의 변화를 고찰하였으며 에너지 및 파동함수의 성질들을 실험적 사실들과 비교 논의하였다.

## 2. 계 산

CNDO/2 계산은 QCPE program No. 141을 사용하였고 전자계산기는 CYBER 170형을 이용하였다. 천이상태에 대한 기하학적 모양은 1원자 친핵체에 대해서는 (2)와 같으며 2원자분자 이상의 친핵체에 대해서는 입체 및 전자구조적으로 가장 가능하며 반응물이나 생성물과 가장 가까운 형태로 하였다.  $OH(SH)$  및  $H_2O$ 에 대한 모양은 다음과 같다.



Geometry optimization 과정중 convergence는 total energy로서  $\pm 0.4$  kcal/mole 이내로 계산하였으며 그때의 결합길이에 대한 오차는  $\pm 0.005$  Å 이었다.

## 3. 결 과

**Energy Results.** 반응에 있어서 activation energy와 barrier height를 엄격히 구별하는 것은 매우 중요하다<sup>8</sup>. activation energy는 Arrhenius식에 나타나는 양인 반면 barrier height는 반응물과 potential energy surface 상의 saddle point에서의 에너지 차이를 말한다<sup>9</sup>.

본 연구에서는 반응의 mid-point 를 반응착물<sup>10</sup>로 간주하였으며 이때 반응물과 에너지 차이를 활성화에너지로 하였다.

전이상태에서의 전체에너지는 모든 경우 반응물의 에너지보다 안정한 값을 나타내며 이러한 결과는 F<sup>-</sup>+CH<sub>3</sub>F에 대한 Gamba 등의 CNDO/2 계산에서도 나타난 바 있으며<sup>11</sup> 또 비경험적 기초함수를 사용한 방법들의 고찰에서도 기초함수에 대한 영향으로 밝혀졌다<sup>12</sup>.

즉 Veillard 와 David 등의 연구에서 sp function 만의 작은 basis set 을 사용한 *ab initio* 계산에서도 더 안정한 값 (-8.8 kcal/mole)을 보여 준다<sup>12</sup>.

그러나 C 및 F 원자에 d type function 을 사용하여 계산하였을 때는 barrier 가 7.9 kcal/mole 정도 얻어졌<sup>13</sup>으며 이와 비슷한 결과들이 Duke 와 Bader 에 의해서도 얻어졌다<sup>14</sup>.

그러나 본 연구와 같은 CNDO/2 수준의 정성적 논의에서는, 기준반응을 설정한뒤 활성화에너지를 상대적으로 산출하였다.

각 이탈기 별로 가장 안정한 전이상태를 만드는 친핵체의 공격반응에 대한 활성화 에너지를 0.0 kcal/mole로 하여 계산한 값들이 Table 1에 요약되어있다.

먼저 이탈기가 F인 경우 친핵체들에 대한 반응성은 다음과 같다.

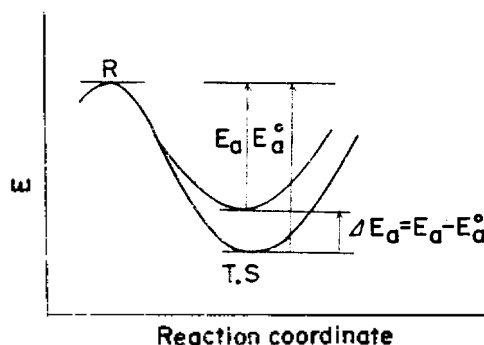


Fig. 1. Relative activation energy profile of iso-desmic procedure.

Table 1a. Total energies (au) and activation energies(kcal/mole) for several S<sub>N</sub>2 reactions.

CH <sub>3</sub> Y	X <sup>-</sup>	X <sup>-</sup> +CH <sub>3</sub> Y	[X-CH <sub>3</sub> -Y] <sup>‡</sup>	E <sub>a</sub>	ΔE <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> F	F <sup>-</sup>	-64.5836	-64.6888	-66.1	0.1
	OH <sup>-</sup>	-56.0243	-56.1297	-66.1	0.0
	Cl <sup>-</sup>	-53.2038	-53.0207	-13.0	53.1
	SH <sup>-</sup>	-48.6928	-48.7163	-14.8	51.3
	H <sub>2</sub> O	-56.9903	-56.9393	32.0	98.1
CH <sub>3</sub> Cl	F <sup>-</sup>	-53.0143	-53.2245	-131.9	6.2
	OH <sup>-</sup>	-44.4554	-44.6754	-138.1	0.0
	Cl <sup>-</sup>	-41.6345	-41.7256	-57.2	80.9
	SH <sup>-</sup>	-37.1232	-37.2203	-60.9	77.2

Table 1b. Total energies(au) and activation energies(kcal/mole) for several S<sub>N</sub>2 reactions.

CH <sub>3</sub> Y	X <sup>-</sup>	X <sup>-</sup> +CH <sub>3</sub> Y	[X-CH <sub>3</sub> -Y] <sup>‡</sup>	E <sub>a</sub>	ΔE <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> OH	F <sup>-</sup>	-56.0594	-56.1297	-44.0	0.0
	Cl <sup>-</sup>	-44.6796	-44.6754	2.6	46.6
CH <sub>3</sub> SH	F <sup>-</sup>	-48.5197	-48.7163	-124.5	0.0
	Cl <sup>-</sup>	-37.1381	-37.2203	-51.6	72.9
CH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	-56.2772	-56.9393	-415.5	

이탈기가 Cl인 경우는 45~70 kcal/mole 만큼 안정화 되어있는 것을 볼 수 있으며 Cl이 F보다 더 좋은 이탈기 임을 알 수 있고 또한 더 좋은 이탈기에서 동일주기 친핵체에 대한 효과가 분명해진다.

친핵체가 F<sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>인 경우 각 이탈기의 능력을 비교할 수 있으며 이순서는 친핵도의 역순이 된다. Bohme 등이 flowing afterglow technique를 이용하여 기체상에서의 반응에 대해서 측정된 속도상수들<sup>15</sup>과의 비교는 우리들의 계산결과와 정성적으로 잘 일치한다. 동일한 이탈기나 혹은 동일한 친핵체에 대한 일련의 반응에 대해서  $\log k_a/k_0 = \sigma \Delta E_a$ 로 생각할 수 있으며  $k_0$ 는 기준 반응에 대한 속도상수이다. 이탈기가 Cl인 CH<sub>3</sub>Cl에 대해 OH<sup>-</sup>가 공격하는 경우를 기준반응으로 하고 F<sup>-</sup> 및 SH<sup>-</sup>의 세 경우에 대해  $\Delta E_a$ 에 대  $\log k_0/k_a$ 를 도시하면 Fig. 2와 같이 나타나며 여기서 볼 수 있는 좋은 직선성은 CNDO/2 수준이 Isodesmic procedure가 일련의 반응에 대한 상대적인 반응성을 검토하는 데는 무리가 없음을 보여준다.

또 몇가지 이탈기 및 친핵체에 대한 반응 엔탈피의 비교에서도 정성적으로 잘 일치하고 있으며 동일주기의 친핵체 및 이탈기가 관여된 반응에서는 고려할 만한 크기의 값을 갖는다.

**Geometry Configuration.** 천이상태에서 최적화된 결합길들이 Table 3에 주어져 있다.

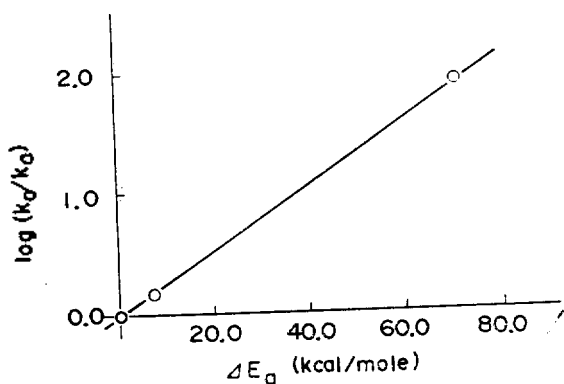


Fig. 2. Plot of  $\log(k_0/k_a)$  vs.  $E_i$  for the reaction,  $X^- + CH_3Cl \rightarrow [X-CH_3-Cl]^*$ . Relative rates are 1.8, 1.9, 0.017 for F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, and SH<sup>-</sup> respectively (correlation coefficient,  $r=0.998$ ).

먼저 이탈기가 1주기인 F<sup>-</sup> 및 OH<sup>-</sup>들은 동일한 주기의 친핵체인 F<sup>-</sup>와 OH<sup>-</sup>의 경우 중심탄소와 이탈기간의 결합길이의 기질에 대한 증가율은 약 9% 정도이며 전기음성도가 작은 제2주기 즉 Cl<sup>-</sup>와 SH<sup>-</sup>가 친핵체로 작용 하였을 때는 6%의 증가를 보여 주어 동일한 주기때보다 3% 정도 감소 하였다. 이탈기가 제2주기인 Cl<sup>-</sup>와 SH<sup>-</sup>인 경우도 동일한 주기의 친핵체가 작용 하였을 때는 7~8%의 증가를 보여 주고 보다 큰 전기음성도를 가진 제1주기 친핵체의 경우는 12% 정도로 길어져 추가적으로 3~4% 정도 증가하였다. 즉 천이상태에서 전기음성도가 상대적으로 큰 친핵체(이탈기)는 중심탄소와 가깝게 결합되어 있으며 작은 전기음성도를 가진 친핵체(이탈기)는 더 멀리 결합하고 있어서 이러한 결합길이 들로부터 상대적인 결합강도를 예측할 수 있다. 물이 이탈기 그리고 친핵체로 작용할 경우의 천이상태인  $[F-CH_3-OH_2]^*$ 에서의 C-OH 결합길이는  $CH_3OH_2^+$ 에서 보다 22% 정도 길어졌고 C-F 길이는  $CH_3F$ 에서 보다 불과 4%밖에 증가를 하지 않아 용액반응에서 좋은

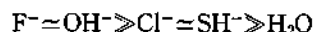
Table 2. Experimental reaction enthalpies and calculated reaction enthalpies of several nucleophiles in the gas phase reaction. units are in kcal/mole.

X <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> F		CH <sub>3</sub> Cl	
	$H_{exp}$	$H_{cal}$	$H_{exp}$	$H_{cal}$
F <sup>-</sup>	0.0	0.0	-32.0±10	-120.0
Cl <sup>-</sup>	32.0±10	118.0	0.0	0.0
OH <sup>-</sup>	-18.0±8	-22.0	-50.0±10	-135.0
SH <sup>-</sup>	9.0±10	109.0	-22.0±10	-10.0
H <sub>2</sub> O	—	447.0	—	—

Table 3. Optimized bond lengths (Å) for transition states of the reaction,  $X^- + CH_3Y \rightarrow [X-CH_3Y]^*$

Y <sup>-</sup>	X <sup>-</sup> (Y <sup>-</sup> )					
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	SH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	
F <sup>-</sup>	$d_{C-X}$	1.47	1.88	1.49	1.92	1.71
	$d_{C-Y}$	1.47	1.43	1.47	1.43	1.40
Cl <sup>-</sup>	$d_{C-X}$	1.43	1.82	1.45	1.84	
	$d_{C-Y}$	1.88	1.82	1.88	1.81	

친핵체인 물이 기체상태 에서는 아주 약한 친핵체임을 알 수 있으며 이탈기로서 좋은것을 알 수 있다. 결합길이 들에 대한 변화들로 부터 서로 다른 주기의 친핵체들에 대한 친핵도는 확실하게 비교되나 동일주기에서는 구별이 힘들며 그 순서는 다음과 같다.



그러나 이들이 이탈기로 작용하게 될때 이탈기 능력은 역순이 된다.

optimize된 결합길이는 일반적으로 표준값<sup>16</sup>보다 짧아졌는데 이는 differential overlap을 무시한 basis set 영향이라고 할 수 있다.

**Electronic Structure of Transition State.**

A-B 원자간의 bond index  $W_{A-B}$ 는 다음식으로 주어진다.

$$W_{A-B} = \sum_r \sum_s^B p_{rs}^2 \quad (5)$$

여기서  $p_{rs} = 2 \sum_j C_r^j C_s^j$ 이다.

이러한 bond index  $W_{A-B}$ 는 A-B 결합의 valence-active electron의 수를 의미하기 때문에 A-B 결합의 절대적인 세기를 뜻한다.

Fig. 3 과 4에 각 반응물과 천이상태별로 bond

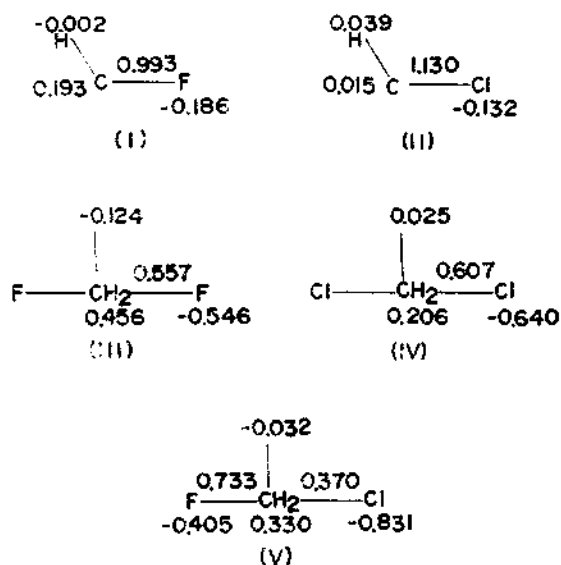


Fig. 3. Net charges and bond indices for various molecules.

index와 net charge가 표시 되어있다. 중성분자 에서보다 천이상태에서 중심 탄소원자에 확실히 양전하가 발견 되어 있으며 천이상태에서의 중심탄소와 이탈기 그리고 친핵체간의 bond index는 친핵도와 이탈기능력을 나타내준다.

또한 천이상태와 반응물사이의 gross orbital charge의 변화를 일부 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 이탈기에서 볼 수 있는 전하의 절반이상은 공격기에서 온 것임을 알 수

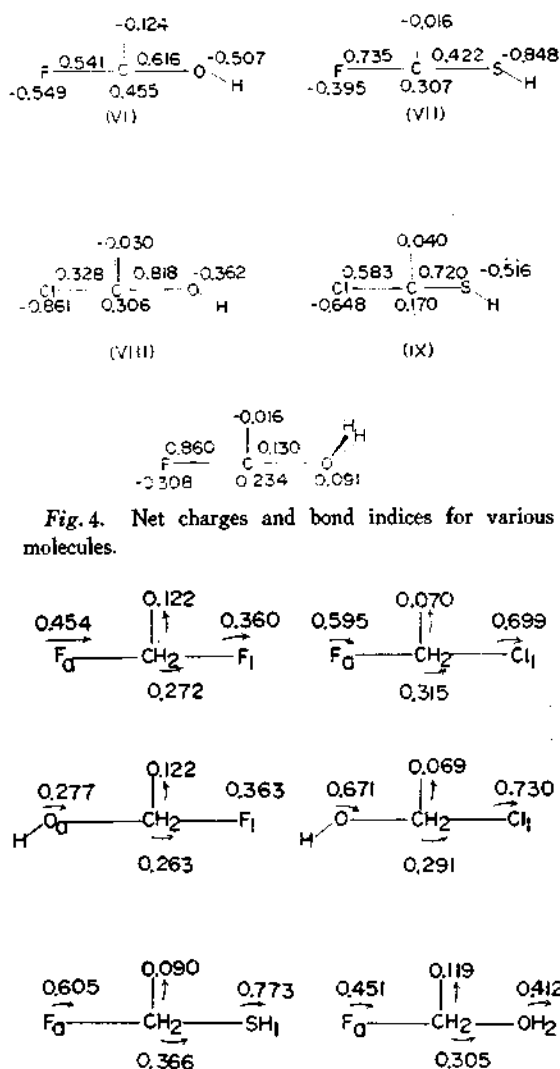


Fig. 5. Gross charge differences of the groups between the transition state and the ground state. ("a" is refer to attacking and "l" to leaving)

있으며 중심탄소에서 이탈기 에로의 charge polarization 도 역시 천이상태에서 전하 재분배에 대한 매우 중요한 인자가 된다.

#### 4. 고 찰

Table 3에서 볼 수 있는 것과 같이 천이상태에서 기질에 대한 결합길이의 증가율(8~9%)은 일반적으로 tight-transition state 를 만든다고 할 수 있으며 이러한 것은 기질로부터 온것이다. 반면  $\text{CH}_3\text{COH}_2^+$ 처럼 loose 한 기질은 loose 한 transition state 를 만들고 있으며 여기서는 이탈기의 효과가 전자의 경우에 비해 중대 되었다고 할 수 있다.

섭동이론을 이용하여 Klopman 과 Salem 등이 한 반응물의 궤도가 다른것과 중첩할때 생기는 에너지 변화를 다음과 같이 표현하였다<sup>17</sup>.

$$\Delta E = -\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{kl} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + (\sum_r \sum_s - \sum_r \sum_r) \frac{2(\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s} \quad (6)$$

여기서 첫항은 일차반발항이고 두번째 항은 정전인력항 그리고 마지막항은 이차 섭동항으로서  $E_r \approx E_s$  일때는 섭동은  $\sum_{ab} 2C_{ra} C_{sb} \beta_{ab}$  모양의 1차 반발항 으로부터 된다. 천이상태에서의 결합길이는 일반적으로 결정상태의 이온반지름에 해당되는 값이다. 또 이때의 활성화에너지도 안정화된 값을 나타내 주는데 이는 ZDO 근사에 의해 중첩적분이 관여된 첫항 및 마지막항이 무시되고 남은 정전인력항만의 기여로 생각할 수 있다. 이것은 이미 언급한 바와 같이 basis set 의 수준을 높여서 중첩적분을 고려함에 따라 반발력이 높아져 결합길이가 실제와 가까운 값을 나타내고 활성화에너지도 양의 값을 가지게 된다고 할 수 있다.

이상과 같은 결합길이나 bond index 에서 볼 수 있었던 C-F 나 C-OH 의 강한결합성은 이들의 큰 염기도가 더 강한 천이상태를 형성하게 하였으며 이때의 이탈기는 다음에 논의되는 강한 inductive effect 때문에 그 능력이 증가 하고 있다.

즉 강한 염기도를 가진 친핵체 X가 중심탄소

원자를 공격하게 되면 C-X 간의 결합영역에 있던 전자들이 이탈기 Y로 편극되어 이탈기의 음전하를 크게하여 준다. 이러한 이탈기의 음전하는 Fig. 5에서 처럼 중심탄소에서 온것도 있지만 결합이상이 강한 염기도를 가진 친핵체에서 오며 이러한 편극은 아 염기도가 클수록 잘 일어나며 또 이탈을 쉽게한다. Fig. 4의 (VIII)에서 이탈기 Cl이 염기도가 가장 큰 OH-와 천이상태를 만들었을때 Cl의 charge가 커짐을 알 수 있다.

이렇게 반응축상인  $\sigma$ -결합을 지나서 전해지는 편극을  $\sigma$ -induced polarizability라 하며 이탈기 능력을 나타내는 것도 결국 친핵체의 염기도에 기인되기 때문에 이분자 친핵성 치환반응에 대한 고유한 반응성은 친핵체의 염기도라 할 수 있다. 한편 천이상태에서 친핵체에 대한 감도와 이탈기에 대한 감도를 각각 살펴 보았다. 친핵체가 F-이고 이탈기가 Cl인 천이상태  $[\text{F}-\text{CH}_3-\text{Cl}]^*$ 에서 친핵체와의 길이만을 1.4% 변화시켜 계산한 에너지 차이는 0.8 kcal/mole이었으나 친핵체와의 길이를 고정하고 이탈기만의 길이를 1.4% 변화 시켰을때는 0.3 kcal/mole이었다.

즉 천이상태에서 친핵체에 느끼는 감도가 크다는 것을 알 수 있으며 친핵체의 염기도가 반응성을 지배한다고 할 수 있다.

#### REFERENCES

- (a) L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dumbler and J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1062 (1966); (b) G. A. Gray, *Adv. Chem. Phys.*, **19**, 141 (1971); (c) T. A. Lehman and M. M. Bursey, "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry", Wiley-Interscience, New York, 1976; (d) D. K. Bohme, R. S. Hemsworth, H. W. Rundle and H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3504 (1973).
- (a) J. D. Baldschwieler and S. S. Woodgate, *Acct. Chem. Res.*, **4**, 114 (1971); (b) W. N. Olmstead and J. I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977); (c) J. I. Brauman, W. N. Olmstead C. A. Lieder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4030 (1974); (d) L. B. Young,

- E. Lee-Ruff and D. K. Bohme, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 35 (1973).
3. (a) R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (1971); (b) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 27, 209 (1974).
  4. A. Streitwieser, *Chem. Revs.*, 56, 571 (1956).
  5. (a) W. T. A. M. van der Lugt and P. Ros, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 389 (1969); (b) J. J. C. Mulder and J. S. Wright, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 445 (1970); (c) A. Dedieu and A. Veillard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 6730(1972).
  6. J. O. Edwards and Ralph G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 16 (1962).
  7. J. O. Edwards, *ibid.*, 78, 1819 (1956).
  8. M. Menzinger and R. Wolfgang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8, 438 (1969).
  9. Paul Baybutt, *Mole. phys.*, 29, 389 (1975).
  10. N. L. Allinger, J. C. Tai and T. F. Wu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 579 (1970).
  11. (a) A. Gamba, P. Cremaschi and M. Simonetta, *Theor. Chim. Acta*, 25, 237 (1972); (b) G. H. Schmid and G. M. Hallman, *J. Mole. Struct.*, 18, 489 (1973).
  12. G. Berthier, D. J. David and A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, 14, 329 (1969).
  13. A. Dedieu and A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 328 (1970).
  14. A. J. Duke and F. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 631 (1971).
  15. K. Tanaka, G. L. Mackey, J. D. Payzant and D. K. Bohme, *Can. J. Chem.*, 54, 1643 (1976).
  16. J. A. Pople and M. Gorden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4253 (1967).
  17. (a) R. F. Hudson and G. Klopman, *Tetrahedron Lett.*, 12, 1103 (1967); (b) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 543 (1968).