

양자화학적 방법의 개발과 응용. 티오아세트아미드의  
 형태와 산촉매 가수분해반응에 대한 반경험적 SCF MO<sup>1</sup>

李益春<sup>1</sup> · 梁奇烈 · 李炳春\*

仁荷大學校 理科學 化學科

\* 忠北大學校 師範大學 科學教育科

(1980. 11. 27 接受)

Semi-Empirical SCF MO Studies of Conformation  
 and Acid Catalysis of Thioacetamide<sup>1</sup>

Ikchoon Lee<sup>1</sup>, Kiyull Yang and Byung Choon Lee\*

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea

\*Department of Science Education, Choong Buk National University,

Chungju 310, Korea

(Received Nov. 27, 1980)

요약. 티오아세트 아미드 (TAA)의 형태와 양성자화된 TAA의 형태를 CNDO/2 방법으로 결정하고 물분자 접근시의 분자간 상호작용 에너지를 계산하였다.

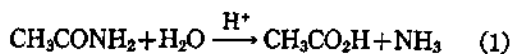
양성자는 S 원자보다는 N 원자에 첨가되는 것이 안정하며 또 물분자가 접근 할때의 안정화에너지도 N-양성자화된 TAA에서 컷다. 이때는 CS 결합의 LUMO의 강한 반결합성 때문에 우선적인 CS 결합으로 반응이 진행되며 orbital controlled 반응임을 알았다.

ABSTRACT. Conformations of thioacetamide (TAA) and its protonated form were determined using the CNDO/2 method, and the intermolecular interaction energies between the protonated TAA and water were calculated.

It was found that: (1) protonation occurs preferentially on the N rather than on the S atom, (2) the stabilization energy of intermolecular perturbation between the protonated TAA and water was also large for the N-protonated TAA. This causes preferential CS bond cleavage due to large antibonding nature of the CS bond in the LUMO, and leads to an orbital controlled reaction.

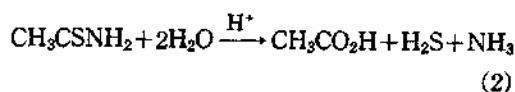
1. 서 론

아세트아미드, CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>의 산촉매 가수분해는 CN 결합결단으로 진행된다<sup>2</sup>.



그러나 티오아세트아미드, CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>,

(TAA로 약기)의 산촉매 가수분해 (2)에서는 CN 및 CS 결합이 경쟁적으로 끊어져



CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub> (AA)와 CH<sub>3</sub>CSOH (TA) 두가지 중간체를 거치는 반응으로 진행된다는 것이 실

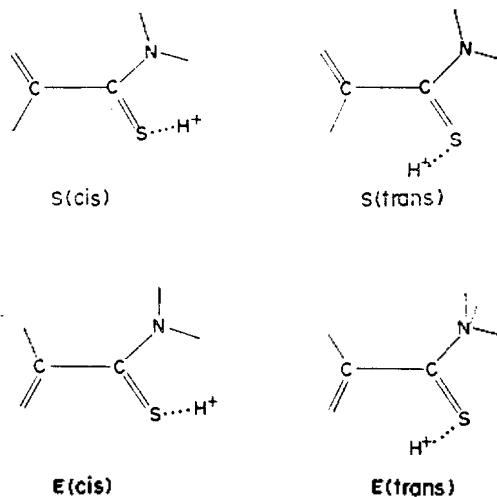


Table 2. Atomic and overlap populations predicted (from  $\sigma$ - $\sigma^*$  through bond interaction) and calculated (CNDO/2) for *S* and *E* forms of Thioacetamide.

| Property           | Predicted effect | <i>S</i> | <i>E</i> |
|--------------------|------------------|----------|----------|
| N(charge)          | $S < E$          | 3.402    | 3.406    |
| H(charge)          | $>$              | 0.969    | 0.956    |
| $P_{C-C}^{\sigma}$ | $<$              | 0.7248   | 0.7253   |
| $P_{C-N}^{\sigma}$ | $>$              | 0.7134   | 0.7132   |

기( $-\text{CONH}_2$ )의 양성자화에서는 N-protonation 보다는 O-protonation이 우세하다는 사실이 실험적으로나 이론적으로 입증되었다<sup>2b,8</sup>. 그러나 티오아미드( $-\text{CSNH}_2$ )기의 *S* 원자는 전기음성도가 작으므로 *S*-protonation과 N-protonation을 둘다 고려할 필요가 있다.

먼저 *S*-protonation에 대하여 각각 시스 및 트랜스 위치(C-N에 대하여)에 양성자화 시키면 아래와 같은 네가지 형태가 가능하다. 이들 네



형태의 에너지 성분을 Table 3에 요약하였다. 이표를 보면 *S*나 *E*에서 모두 시스 위치에 양성자화될 경우에 one-electron stabilization,  $2\sum\epsilon_i$ 가 훨씬우세함을 알수있다.  $\pi$ -one-electron stabilization만을 고려하면 양성자화된 형에서도 *S*형이 *E*형보다 우세(0.8 kcal/mol)하고,  $\sigma$ -one-electron stabilization은 시스 위치에 양성자화된 것이 트랜스메 보다도 9~10 kcal/mole 정도 우세하여 강한  $\sigma$ -conjugation 효과가 작용함을 알

Table 3. Energy components (a. u.) of *S*-protonated TAA (relative values are in kcal/mole).

| $E_i$  | Conformation  |                 |               |                 |
|--|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
|  | <i>S(cis)</i> | <i>S(trans)</i> | <i>E(cis)</i> | <i>E(trans)</i> |
| $E_{tot}$                                      | -41.0034      | -40.9980        | -41.0021      | -40.9979        |
| $\Delta E_{tot}$                               | 0.0           | 3.4             | 0.8           | 3.4             |
| $\Delta 2\sum_{\text{one}}^{\sigma}\epsilon_i$ | 0.0           | 11.4            | -3.3          | 5.5             |
| $\Delta(V_{nm}-V_{nn})$                        | 0.0           | -8.0            | 4.1           | -2.1            |
| $2\sum_{\text{one}}^{\pi}\epsilon_i$           | -5.4630       | -5.4606         | -5.4618       | -5.4618         |
| $2\sum_{\text{one}}^{\sigma}\epsilon_i$        | -21.6154      | -21.5996        | -21.6218      | -21.6078        |
| $\Delta 2\sum_{\text{one}}^{\pi}\epsilon_i$    | 0.0           | 1.5             | 0.7           | 0.7             |
| $\Delta 2\sum_{\text{one}}^{\sigma}\epsilon_i$ | 0.0           | 9.9             | -4.0          | 4.8             |

Table 4. Atomic and overlap populations predicted and calculated (CNDO/2) for *S*-protonated TAA.

| Property           | Predicted effect | <i>S(cis)</i> | <i>S(trans)</i> |
|--------------------|------------------|---------------|-----------------|
| S(charge)          | $cis < trans$    | 5.870         | 5.872           |
| N(charge)          | $>$              | 5.116         | 5.110           |
| $P_{S-C}^{\sigma}$ | $>$              | 0.6494        | 0.6479          |
| $P_{C-N}^{\sigma}$ | $<$              | 0.7123        | 0.7145          |

수 있다. 이와같은  $\sigma$ -conjugation은 acetamide에서 처럼<sup>2a</sup>  $n$ - $\sigma^*$  through-bond interaction에 의한 것임을 Table 4에서 알수있다.

즉 *S* 원자상의 비결합(고립쌍)궤도함수와 CN결합의  $\sigma^*$ orbital간의 짝짐 상호작용으로 안정화되며 결과적으로 *S(cis)* 형태의 양성자화가 가장 안정한것이 된다.

다음에 N원자에 양성자화될 경우,  $\text{CH}_3$ -및

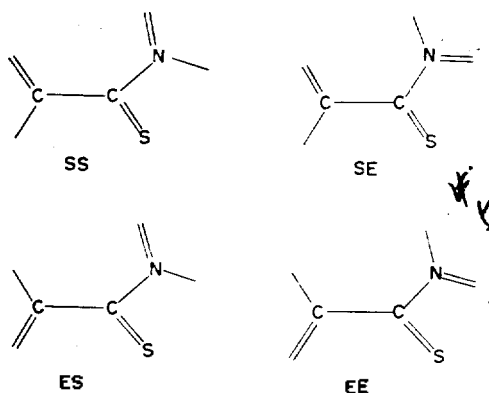


Table 5. Energy components (a. u.) of *N*-protonated TAA (relative values are in kcal/mole).

| $E_i$                      | Conformation          |                       |                       |                       |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                            | <i>S</i> ( <i>S</i> ) | <i>S</i> ( <i>E</i> ) | <i>E</i> ( <i>S</i> ) | <i>E</i> ( <i>E</i> ) |
| $E_{tot}$                  | -41.0229              | -41.0200              | -41.0201              | -41.0168              |
| $\Delta E_{tot}$           | 0.0                   | 1.8                   | 1.7                   | 3.8                   |
| $\Delta 2 \sum \epsilon_i$ | 0.0                   | 3.3                   | -0.9                  | 0.1                   |
| $\Delta(V_{ns} - V_{ss})$  | 0.0                   | -1.5                  | 2.6                   | 3.7                   |
| $2 \sum \epsilon_i$        | -5.8350               | -5.8336               | -5.8266               | -5.8250               |
| $2 \sum \epsilon_i$        | -21.5062              | -21.5024              | -21.5160              | -21.5160              |
| $\Delta 2 \sum \epsilon_i$ | 0.0                   | 0.9                   | 5.3                   | 6.3                   |
| $\Delta 2 \sum \epsilon_i$ | 0.0                   | 2.4                   | -6.2                  | -6.2                  |

$NH_3^-$ 에 대하여 동시에  $\pi$ -isoconjugate structure를 고려할 수 있으며 다음 네 가지 형태가 가능하다.

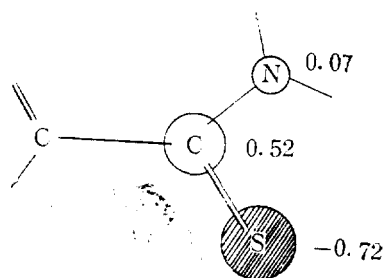
비결합  $\pi$ -상호작용을 고려할 때 *SS*, *SE*, *ES* 및 *EE* 형태는 각각  $(5\pi/5)$ ,  $(4\pi/4)$ ,  $(4\pi/4)$  및  $(4\pi/4) \times 2$ 를 내포하고 있어 이것만으로 예상되는 안정도는  $SS > SE \approx ES > EE$ 이다<sup>6</sup>. 이 제들의 end-to-end  $\pi$ -overlap population  $P^{*ee}$ ,는 각각  $1.65 \times 10^{-3}$ ,  $-6.62 \times 10^{-3}$ ,  $-6.34 \times 10^{-3}$  및  $-(6.41 + 6.75) \times 10^{-3}$ 이며 비결합  $\pi$ -상호작용 이론의  $(n\pi/m)$  구조로 예측되는 부호와 값을 가지고 있다<sup>6</sup>. Table 5를 보면 이들 네 가지 형태의 안정성 순위는 비결합  $\pi$ -상호작용으로 예측되는 것과 잘 일치하고 있어 이들의 안정성이 비결합 상호작용에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다.

*N*-양성자화 TAA에서 가장 안정한 형태는 *SS*형이며 *S*-양성자화 TAA의 가장 안정한 형 *S*(*cis*)보다도 전체에너지가 12.2 kcal/mole 만큼 더 안정화 되어 있다. 따라서 산촉매 반응은 *N*-protonated *SS*형에서 일어날 것이 예상된다. 이것은 *O*-protonated형에서 반응이 일어나는 아세트아미드 ( $CH_3CONH_2$ )의 경우와는 매우 대조적인 결과이다<sup>2b,8</sup>.

티오아세트아미드 ( $CH_3CSNH_2$ ),에서 *N*-양성자화가 우세한 이유는 *O*원자 대신 *S*원자로 바뀌면 크기가 크고 분산된 제 3 주기의 valence or-

bital을 가진 *S*원자의 전하밀도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

*N*-양성자화 되었을 때의 LUMO는  $\pi$ -MO이며 AO 계수는 아래 그림과 같이 CN은 약한 결합성을 CS간에는 강한 반결합성을 나타낸다.



따라서 친핵체가 카르보닐 탄소를 공격할 때 C-S 결합의 절단이 쉽게 일어날 것이 예상된다. 이것은 TAA의 산촉매 가수분해가 식(3)에서 경로 I을 거쳐 우세하게 일어나는 이유라 할 수 있다. 이와같이 양성자화 TAA만으로도 경로 I이 우세한 까닭을 이해할 수 있으나 좀더 확실히 보려고 분자간 섭동 방법을 적용하여 검토해 보기로 한다.

**분자간 섭동에너지.** 분자간 상호작용 에너지는 Murrell-Fueno의 방법으로 계산하여 에너지 분할을 실시하였다<sup>4</sup>. 고립분자들의 MO는 CNDO/2법으로 계산하였으며 상호작용계의 좌표는 Fig. 1에 주어져 있다.

반응중심탄소에 수직인 Z축상에 물분자의 *O*원자가 놓여 있으며, 이축 주위의 (시계방향)회전을  $\phi$ 로, 물분자 평면의 Y축 주위의 회전을  $\theta$ 로 (반시계 방향)하였다. Table 6을 보면 분자간의 거리  $d$ 를 3Å으로 한 *N*-및 *S*-양성자화 TAA와 물간의  $\sigma$ - 및  $\pi$ -형태의 접근<sup>9</sup>에 대한 상호작용 에너지의 분할이 주어져 있다.

접근방식이  $\sigma$ 이건  $\pi$ 이건 간에 *S*-양성자화 TAA에서 보다는 *N*-양성자화 TAA일 때가 안정하며 또  $\sigma$ 보다는  $\pi$ 접근이 훨씬 안정함을 알 수 있다.

이때의 주된 기여는 charge transfer 에너지( $E_{ct}$ )이며 따라서 반응이 orbital controlled<sup>10</sup>일

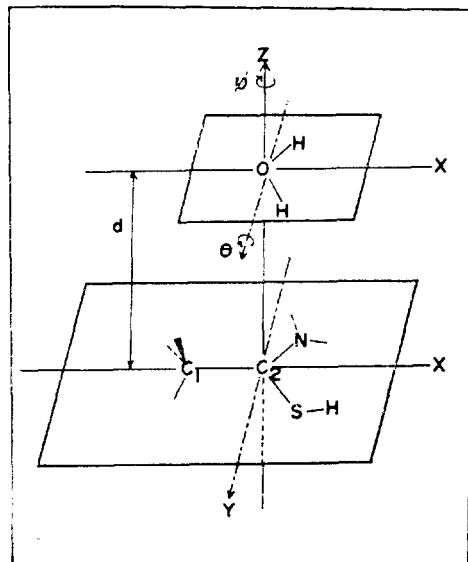


Fig. 1. Coordinates axes chosen for the interacting system. ( $\pi$ -approach to  $C_2$  of  $S$ -protonated TAA  $\phi=0^\circ$ ,  $\theta=0^\circ$ ).

Table 6. Interaction energies (e.v) for various approach of  $H_2O$  molecule toward  $N(S)$ -P-TAA ( $d=3.0\text{\AA}$  and  $\phi=0^\circ$ ).

| $E_i$     | Type             |                    |                  |                    |
|-----------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
|           | N-protonated TAA |                    | S-protonated TAA |                    |
|           | $\pi$ -approach  | $\sigma$ -approach | $\pi$ -approach  | $\sigma$ -approach |
| $E_g$     | -0.0088          | -0.0802            | 0.0135           | -0.1157            |
| $E_t$     | 0.0138           | 0.0153             | 0.0389           | 0.0212             |
| $E_i$     | -0.0386          | -0.0230            | -0.0019          | -0.0206            |
| $E_d$     | -0.0393          | -0.0137            | -0.0166          | -0.0099            |
| $E_{ct}$  | -0.9704          | -0.0454            | -0.3015          | -0.0233            |
| $E_{tot}$ | -1.0434          | -0.0115            | -0.4031          | -0.1483            |

을 알수있다. charge transfer 에너지  $E_{ct}$ 는 대략 (4)식으로 주어진다.

$$E_{ct} \cong \frac{2H^2}{\Delta E} \quad (4)$$

여기서  $\Delta E$ 는  $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ 로 주어지므로 물 분자의  $\sigma$ -고립전자쌍 보다는  $\pi$ -고립전자쌍 (HOMO)가 반응중심탄소 (LUMO)로 접근하는 것이 훨씬  $\Delta E$ 를 감소시켜 주어 charge transfer 안정화 에너지를 크게해준다. 그뿐아니라 티오아

Table 7. Energy components (a.u.) of protonated TAA (relative values are in kcal/mole).

| $E_i$                           | Type      |           |
|---------------------------------|-----------|-----------|
|                                 | O-proton. | N-proton. |
| $E_{tot}$                       | -48.4870  | -48.4811  |
| $2\sum_{occ} \epsilon_i$        | -29.9184  | -29.7778  |
| $\Delta E_{tot}$                | 0.0       | 3.7       |
| $\Delta 2\sum_{occ} \epsilon_i$ | 0.0       | 86.0      |
| $\Delta(V_{nn} - V_{ee})$       | 0.0       | -82.3     |

미드 ( $-CSNH_2$ )기에서는 아미드 ( $-CONH_2$ )에 서와는 달리 S원자의 큰 LUMO의 AO 계수때문에 행렬요소 (H)값도 커질 것이다. 이와같이 에너지차이 ( $\Delta E$ ) 및 행렬요소 (H), 양측면에서  $E_{ct}$ 를 크게 해주므로 charge transfer항의 기여가 커지고 orbital controlled가 되는 이유를 이해할 수 있다.

$-CSNH_2$ 의 반응특성을 고찰하기 위하여  $-CONH_2$ 기를 가진 (아세트아미드,  $CH_3CONH_2$ ) 분자에 대하여 같은 계산을 실시하였다.

우선 양성자화되는 원자를 결정하고자 N- 및 O-protonation된 형태의 에너지 성분을 비교하였다. Table 7에서 보면 O-protonation된 것이 3.7kcal/mole 만큼 더 안정하며 이것은 주로  $\pi$ - $\sigma^*$  conjugation에 의한 일질자요인이 안정화 요인에 기인된 것임을 알 수 있다.

다음에 Table 8을 보면 N- 및 O-protonate된  $CH_3CONH_2$ 에 물분자를 접근시켰을때의 분자간 상호작용 에너지 계산결과가 주어져있다. 우선 어느 경우에서나  $\pi$ -접근 보다는  $\sigma$ -접근이 더 유리하며 주된 기여는 정전항,  $E_g$ 임을 알 수 있다.

따라서 이반응은 charge controlled<sup>10</sup>일 것이 예상된다. 이것은  $CH_3CSNH_2$ 의 산촉매 반응에 대한 결과와 아주 대조적이다.

즉 O가 S로 바뀌면서 S의 상대적으로 큰 편극율과 분산된 d궤도함수로의 친핵체로 부터의 charge transfer가 훨씬 용이해지기 때문에,  $CH_3CSNH_2$ 에서는  $E_{ct}$ 항의 기여가 지배적이 되며 반응은 orbital controlled로 되는 것이라 할 수 있다.

Table 8에서 보면  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 의 N-protonation 된것이 O-protonation 된 것보다  $\text{H}_2\text{O}$ 와의 분자간 상호작용 에너지가 0.1 kcal/mole 만큼 더 유리하다. 그러나 반응의 첫단계인 양성자화 단계에서 O-protonation이 유리하므로 메카니즘 상에 영향을 주지는 않을 것이다. 특히 상호작용 에너지의 차이도 무시 할만한 것이기 때문에 반응은 역시 O-protonated form을 거쳐 진행될 것이다<sup>2b, 8</sup>.

다시  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ 의 N-protonated form과의 반응으로 돌아가 이번에는  $\text{H}_2\text{O}$ 가  $\pi$ -접근( $\theta=90^\circ$ )할때 회전각  $\phi$ 의 영향을 살펴보았다.

Fig. 2를 보면  $E_{ct}$ 는  $\phi=0^\circ$ 일때와  $\phi=240^\circ$

Table 8. Interaction energies (e.v) for various approach of  $\text{H}_2\text{O}$  toward O(N)-protonated acetamide ( $d=3.0\text{\AA}$  and  $\phi=0^\circ$ )

| $E_i$                          | Type            |                    |                 |                    |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
|                                | O-protonated AA |                    | N-protonated AA |                    |
|                                | $\pi$ -approach | $\sigma$ -approach | $\pi$ -approach | $\sigma$ -approach |
| $E_q$                          | 0.0144          | -0.1240            | 0.0184          | -0.1296            |
| $E_k$                          | 0.0260          | 0.0146             | 0.0388          | 0.0193             |
| $E_l$                          | -0.0020         | -0.0229            | -0.0105         | -0.0263            |
| $E_d$                          | -0.0117         | -0.0071            | -0.0141         | -0.0085            |
| $E_{ct}$                       | -0.0236         | -0.0194            | -0.0339         | -0.0200            |
| $E_{tot}$                      | 0.0031          | -0.1588            | -0.0013         | -0.1651            |
| $\Delta E_{tot}$<br>(kcal/mol) | 3.9             | 0.1                | 3.8             | 0.0                |

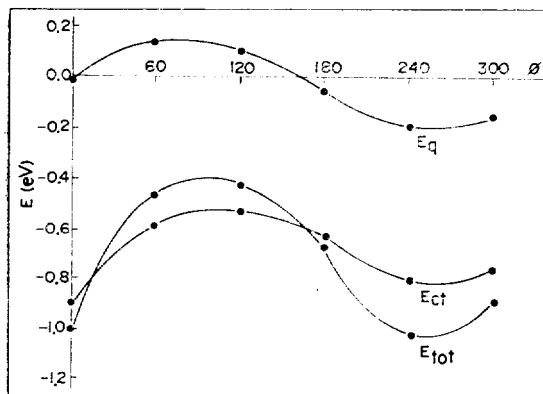


Fig. 2. Angular ( $\phi$ ) dependence of interaction energies at  $d=3.0\text{\AA}$  and  $\theta=0^\circ$ , for  $\pi$ -approach of  $\text{H}_2\text{O}$  toward N-protonated TAA.

일때 가장 크지만  $0\sim 120^\circ$ 사이에서는  $E_q$  항이 작아 전체적으로는  $240^\circ$ 일때 안정화 에너지가 가장 커진다.  $E_q$  항이 불리한 것은 핵간 반발력이 증가 하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3은  $\phi$ 를  $0^\circ$ 로 고정시키고  $\theta$ 를  $0\sim 180^\circ$ 로 회전시킬때의 분자간 상호작용 에너지 변화를 계산한 것이다.  $\theta=0^\circ$ 일때와  $\theta=180^\circ$ 일 때는 물분자의  $\pi$ -고립전자쌍이 티오카르보닐 탄소에 접근하는  $\pi$ -접근이고  $\theta=90^\circ$ 일때는  $\text{H}_2\text{O}$ 의  $\sigma$ -고립전자쌍이 접근하는  $\sigma$ -접근 형태이다.

이 그림에서 보면  $\pi$ -접근때는  $E_{ct}$  항의 기여가 증가하고  $\sigma$ -접근때는  $E_q$  항의 기여가 증가하

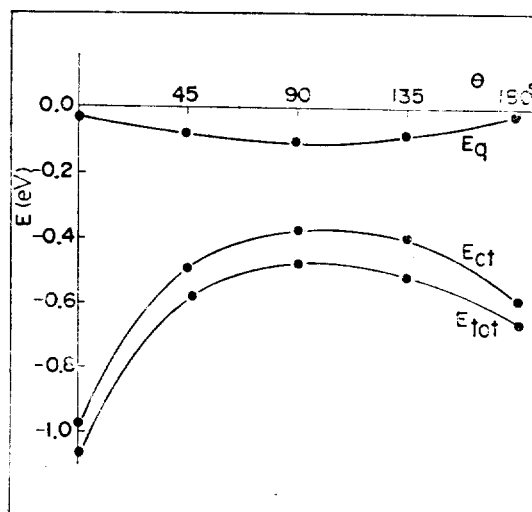


Fig. 3. Angular ( $\theta$ ) dependence of interaction energies at  $d=3.0\text{\AA}$  and  $\phi=0^\circ$  between  $\text{H}_2\text{O}$  and N-protonated TAA.

Table 9. Interaction energies (e.v) for  $\pi$ -approach of  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\phi=0^\circ$ ) toward N-protonated TAA as distance is varied.

| $E_i$     | $d(\text{\AA})$ |         |         |
|-----------|-----------------|---------|---------|
|           | 3               | 4       | 5       |
| $E_q$     | -0.2011         | -0.0356 | -0.0052 |
| $E_k$     | 0.0303          | 0.0006  | 0.0000  |
| $E_l$     | -0.0303         | -0.0067 | -0.0019 |
| $E_d$     | -0.0436         | -0.0077 | -0.0019 |
| $E_{ct}$  | -0.8355         | -0.0249 | -0.0006 |
| $E_{tot}$ | -1.0802         | -0.0743 | -0.0096 |

고 있으며 디포름아미드의 산촉매 가수분해에서 얻은 결과와 일치한다<sup>9</sup>.

Table 9 에는  $\theta=0^\circ$ ,  $\phi=240^\circ$  일때 접근 거리에 따르는 분자간 상호작용 에너지의 변화를 요약하였다.

이 표에서 보면 원거리에서는 정전기력 ( $E_q$ )이 지배적으로 작용하고 근거리에서는 강한 상호작용 궤도함수간의 상호작용이  $E_{ca}$  항과  $E_{ex}$  항의 중대로 반영되어 나타나고 있음을 볼 수 있다.

본 연구의 결과로 다음 몇가지 결론을 내릴 수 있다.

(1)  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  는 S-protonation 보다는 N-protonation 이 유리하다.

(2) 친핵체인 물분자의 공격은 N-protonation 된 것에 대한 것이 S-protonation 된 것에 대한 것 보다 용이하다.

(3) N-protonation 된  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  와  $\text{H}_2\text{O}$  간의 반응은 orbital controlled 이다.

이상의 결론은  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  의 산촉매 반응에서 CS 결합절단이 CN 결합절단보다 우선하게 일어난다는 실험결과를 정성적으로 설명해 준다.

본 연구는 1980년도 문교부 기초과학연구비로 수행된 것이며 이에 대하여 문교부 당국에 감사하는 바이다.

## REFERENCE

1. 본 논문은 "MO 이론에 의한 반응성 결정의 제19 보임 ; 제18보는 *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 109 (1980).
2. (a) I. Lee and G. B. Rhyu, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 17 (1980); (b) I. Lee and D. W. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 358 (1979) and the references cited therein.
3. (a) D. Rosenthal and T. I. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4169 (1960); (b) E. H. Swift and E. A. Butler, *Analyt. Chem.*, **28**, 146 (1956); (c) E. A. Butler, D. G. Peters and E. H. Swift, *ibid.*, **30**, 1379 (1958); (d) O. M. Peeters and C. J. de Ranter, *J.C.S Perkin II*, 1832 (1974).
4. (a) J. N. Murrell, M. Randic and D. R. Williams, *Proc. Roy. Soc., (London) A*, **284**, 566 (1965); (b) T. Fueno, S. Nagase, K. Tasumi and K. Yamaguchi, *Theoret. Chim. Acta*, **26**, 43 (1972); (c) S. Nagase and T. Fueno, *ibid.*, **35**, 217 (1974).
5. J. A. Pople and D. L. Beverage, "Approximate MO Theory" McGraw-Hill, N. Y., 1970.
6. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 4 (1980).
7. (a) N. D. Epiotis, R. L. Yates, J. R. Larson, C. R. Kirmaier and F. Bernardi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8379 (1977); (b) J. R. Larson, N. D. Epiotis and F. Bernardi, *ibid.*, **100**, 5713 (1978); (c) T. K. Brunck and F. Weinhold, *ibid.*, **101**, 1700 (1979).
8. (a) C. O'Connor, *Quart. Rev.*, **24**, 553 (1970); (b) E. Laurent, S. K. Lee and N. Pellissier, *J. Chem. Res(S)*, 194 (1977); (c) R. S. Brown and A. Tse, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5222 (1980); (d) G. Fraenkel and C. Franconi, *ibid.*, **82**, 4478 (1960); (e) A. C. Hopkinson and I. G. Csizmadia, *Can. J. Chem.*, **51**, 1432 (1973); (f) A. C. Hopkinson "Appl. of MO Theory in Org. Chem.", Ed., I. G. Csizmadia, Elsevier, P. 194~220 Amsterdam, 1977.
9. I. Lee and K. Yang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 109 (1980).
10. (a) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); (b) G. Klopman Chemical Reactivity and Reaction Paths", Chap. 4, John Wiley, N. Y., 1974.
11. N. D. Epiotis *et al.*, "Structural Theory of Organic Chemistry" Topics in Curr. Chem., **70**, Springer-Verlag, Berlin, 1977.