

***t*-Butoxyl, *t*-Butyl 라디칼에 의한 치환체-톨루엔의 수소
 추출반응에 대한 분자궤도론적 연구**

全容求[†] · 黃美淑* · 李益春**

대전기계창

*원광대학교 물리과학대학 화학과

**인하대학교 이과대학 화학과

(1983. 5. 27 접수)

**MO Studies on the Reaction of *t*-Butoxyl, *t*-Butyl Radical
 with Substituted-Toluenes**

Young Gu Cheun[†], Mi Sook Hwang* and Ikchoon Lee**

Daejeon Machine Development, P.O. Box 35, Daejeon 300-01, Korea

*Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri 510, Korea

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

(Received May 27, 1983)

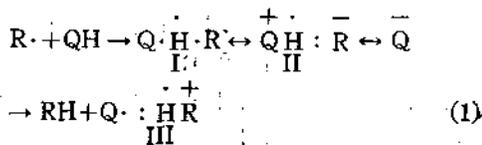
요 약. *t*-Butoxyl, *t*-butyl 라디칼에 의한 치환체-톨루엔의 수소추출 반응에 대하여 CNDO/2 방법을 써서 분자궤도론적으로 고찰하였다. *t*-Butoxyl 라디칼의 치환체-톨루엔에 대한 수소추출반응이 Hammett 식에 의하여 음의 ρ 값을 나타내는 것은 *t*-butoxyl 라디칼이 낮은 SOMO 에너지를 갖는 친전자성 라디칼의 성질이 크므로 치환체-톨루엔의 HOMO 와 작용하기 때문이다. 반면, *t*-butyl 라디칼은 높은 SOMO 에너지를 갖는 친핵성라디칼의 성질이 증가하므로 치환체-톨루엔의 LUMO 와의 작용이 커져 양의 ρ 값을 가진다.

ABSTRACT. The reaction for the hydrogen abstraction from substituted-toluenes by *t*-butoxyl and *t*-butyl radical have been studied MO theoretically using CNDO/2 method. The reaction for the abstraction from substituted-toluenes by *t*-butoxyl radical showed the negative ρ values from Hammett equation, since *t*-butoxyl radical is electrophilic, relatively low energy SOMO, which can interact with HOMO energy of substituted-toluenes. On the other hand, *t*-butyl radical is nucleophilic, relatively high energy SOMO, which can interact with LUMO energy of substituted-toluenes. And so the reaction of abstraction from substituted-toluenes by *t*-butyl radical exhibited positive ρ values.

1. 서 론

자유라디칼 반응이 이온 반응에서와 비슷한 치환기 효과를 나타내어 Hammett 식과 직선성인 에너지 관계가 있음을 보여주는 예는 많았다^{1,2}. 이에 대한 설명으로서 라디칼 반응의 친이 상태

가 아래의 (1)식과 같이 쌍극성 공명 구조로 안정화 될 때의



구조적 변화에 기인한다는 해석이 Willing 에 의해 처음 제안된 이래 널리 이용되어져 왔다^{1a}. (1)식의 R·는 라디칼이고 QH는 수소주게이며 치환체-톨루엔의 반응에 적용될 수 있다.

t-Butoxyl 라디칼과 *t*-butyl 라디칼이 치환체-톨루엔에 공격하는 반응에 대한 실험적 연구는 주로 극성 효과와 결합해리 에너지 효과로 설명되어 왔다^{3,8}.

두 라디칼을 분자궤도론적으로 살펴보면 *t*-butoxyl 라디칼은 비교적 SOMO 에너지가 낮아 반응 분자의 HOMO 에너지와 작용하는 친전자성 라디칼로 알려져 있고, *t*-butyl 라디칼은 비교적 SOMO 에너지가 높은 반응 분자의 LUMO와 작용하는 친핵성 라디칼임이 분자궤도론적으로 알려져 있다⁹.

Sakurai 등은 치환체-톨루엔에 대한 *t*-butoxyl 라디칼의 반응성을 약간의 용매 효과와 함께 극성 효과로써 설명하였다. 그 반응성을 Hammett 식에 적용할 경우 ρ 값은 음의 값으로서 친전자성 라디칼임을 간접적으로 알려주며, 반응성은 σ 에 대한 직선성 보다는 σ^+ 에 대한 직선성이 더 좋다^{3a}. 그 후 Zavitas는 극성 효과가 반드시 친이 상태의 안정도를 좌우하는 것은 아니며 benzyl C-H bond의 결합해리 에너지의 충분한 영향을 받는다고 제안했다^{7,9}. 그러나 친핵성 라디칼인 *t*-butyl 라디칼의 치환체-톨루엔에 대한 반응에서는 오직 결합해리 에너지 효과만을 고려하여 높은 음의 ρ 값을 갖는다고 설명했었다. 이와 같은 해석에 맞서 Davis 등은 *t*-butyl 라디칼의 치환체-톨루엔에 대한 수소추출 반응에서의 반응성을 Hammett 식에 적용하면 ρ 값은 양의 값을 최초로 밝히고 그 반응성을 극성 효과로서 설명하였으⁶, 그 후 Pryor 등에 의한 결과^{7,8}도 친핵성 라디칼의 치환체-톨루엔에 대한 반응 결과도 모두 ρ 값이 양의 값이다¹⁰.

이상과 같이 치환체-톨루엔에 대한 *t*-butoxyl 라디칼과 *t*-butyl 라디칼의 수소추출 반응에 대한 반응 메커니즘이 주로 결합해리 에너지 효과와 극성 효과로 설명되었으나 라디칼의 반응은 결합가 거의 없는 반응이어서 그러한 효과는 매우 적으므로 본 연구에서는 앞에 열거한 실험적

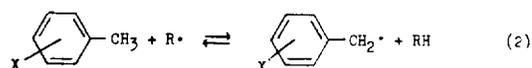
사실을 분자궤도론적으로 확인하고 여기에 Frontier molecular orbital 항을 첨가하여 라디칼의 반응성을 보다 합리적으로 설명하고자 한다.

2. 계 산

각 화합물의 결합길이와 결합각은 표준값¹¹을 사용하였다. 치환체-톨루엔의 계산은 normal, radical, cation 및 anion 상태로 구분하여 계산하였다. 각 치환체-톨루엔은 치환체에 대한 가장 안정한 꼴을 CNDO/2 방법으로 계산하여 논하였다.

3. 결과 및 고찰

라디칼 형성. 공격하는 라디칼이 반응분자와의 반응에서 완전 중성으로 가정한다면 친이 상태의 구조는 (1)식의 구조 I과 같은 의미가 있으며 반응분자는 식(2)과 같이 완전중성인 라디칼이 형성된다. 이 때의



치환기 효과를 알기 위하여 각 치환체의 라디칼형성에너지를 계산하였다. 라디칼형성에너지 (ΔE_R)는 중성분자의 총에너지와 라디칼분자의 총에너지의 차로써 계산하였다. Table 1에 요약된 결과와 같이 전자 미는기가 치환된 치환체일수록 라디칼형성에너지는 적으므로 라디칼형성이 용이함을 알 수 있으며 전자 끄는기는 라디칼형성이 어려움을 시사해 준다.

라디칼형성에너지 (ΔE_R)는 실험에서 제안한 결합해리에너지에 해당하는 것으로 라디칼형성에너지를 Hammett 식에 적용할 경우 σ 값과 plot 하면 Fig. 1와 같이 ρ 값은 음의 값이다.

즉, 공격하는 라디칼의 특성을 고려하지 않고 치환체-톨루엔 자체의 치환기 효과만을 고려한다면 결합해리에너지로서 설명했던 실험적 사실⁴과 같이 ρ 값은 항상 음의 값이어서 *t*-butoxyl 라디칼 반응에서 뿐만 아니라 *t*-butyl 라디칼과의 반응에서까지도 음의 ρ 값이 된다.

친전자성 라디칼반응. 친전자성 라디칼로 알려진 *t*-butoxyl 라디칼^{3a,9c}이 치환체-톨루엔에 공

Table 1. Substituent constant(σ) and benzyl radical formation energies(ΔE_R) for toluenes by CNDO/2.

Substituents		E_T (au)	ΔE_R (au)	σ	Atomic charge C_7
<i>p</i> -CH ₃ O	N	-82.7470	0.9687	-0.37	-0.0211
	R	-81.7782			-0.0628
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	N	-90.2782	0.9698	-0.20	-0.0237
	R	-89.3084			-0.8684
<i>p</i> -CH ₃	N	-64.3311	0.9701	-0.17	-0.0242
	R	-63.3610			-0.0673
<i>m</i> , <i>m</i> -CH ₃	N	-72.9835	0.9719	-0.14	-0.0273
	R	-72.0116			-0.0642
<i>m</i> -CH ₃	N	-64.3315	0.9716	-0.07	-0.0268
	R	-63.3599			-0.0641
H	N	-55.6671	0.9712	0.0	-0.0261
	R	-54.6959			-0.0642
<i>p</i> -Cl	N	-71.1127	0.9722	0.23	-0.0281
	R	-70.1405			-0.0608
<i>m</i> -Cl	N	-71.1117	0.9712	0.37	-0.0267
	R	-70.1140			-0.0600
<i>m</i> , <i>p</i> -Cl	N	-86.5578	0.9720	0.60	-0.0284
	R	-85.5858			-0.0575
<i>m</i> -CN	N	-73.4211	0.9750	0.56	-0.0323
	R	-72.4460			-0.0708
<i>p</i> -CN	N	-73.4612	0.9713	0.66	-0.0275
	R	-72.4898			-0.0623
<i>p</i> -NO ₂	N	-103.5063	0.9741	0.78	-0.0313
	R	-102.5322			-0.0546

N : normal form, R : radical form.

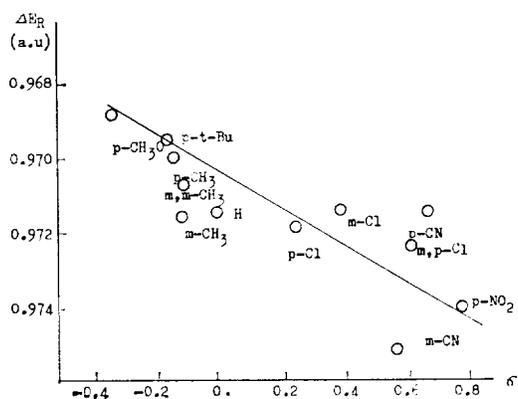
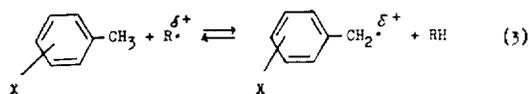


Fig. 1. Relative reactivity of benzyl radical formation energies(ΔE_R) of substituted-toluene versus σ constants.

적할 때는 앞 (1)식의 구조 II의 천이 상태가 예상되며 반응분자는 아래식 (3)에서와 같이 약간의 양이온화된 라디칼이 형성될 것이다. 그러므로 그 경향성을 알기 위하여



완전 양이온화되는 것으로 가정하고 양이온 라디칼형성에너지(ΔE^+)를 계산하였다. 양이온 라디칼형성에너지(ΔE^+)는 중성분자의 총에너지와 양이온 분자의 총에너지의 차로써, 계산 결과는 Table 2와 같다.

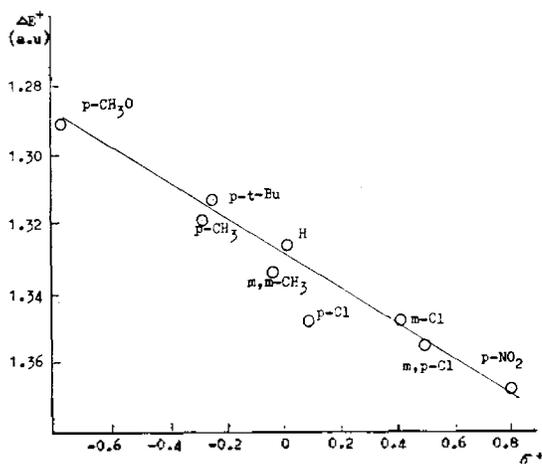
Table 2에서 보는바와 같이 전자 미는기를 갖는 치환체일수록 양이온 형성에너지는 감소하여 양이온라디칼형성이 용이해짐을 알 수 있다. 이때 반응 중심원자인 C_7 의 전하는 친전자성 라디칼의 공격이므로, 중성상태에서 음의 하전이던 것이 양전하로 바뀌며 전자 끄는기를 갖는 치환체일수록 양전하가 커지는 경향성도 예상과 잘 일치한다.

양이온라디칼형성에너지(ΔE^+)를 Hammett 식의 σ^+ 와 Plot 하면 Fig. 2와 같이 음의 ρ 값을 보여준다. 이때의 직선성은 라디칼형성에너지(ΔE_R)의 σ 에 대한 직선성보다 직선성이 더 좋은 판례를 나타낸다. 이는 *t*-butoxyl 라디칼이 친전자성 라디칼임을 간접적으로 알려준다.

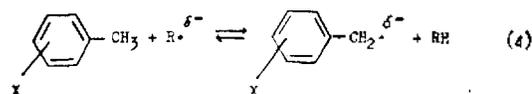
Table 2. Substituent constant (σ^+) and cation formation energies (ΔE^+) for toluenes by CNDO/2.

Substituents		E_T (au)	ΔE^+ (au)	σ^+	Atomic charge C_7
<i>p</i> -CH ₃ O	N	-71.1123	1.2915	-0.78	-0.0211
	C	-69.7676			0.1802
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	N	-90.2782	1.3159	-0.26	-0.0237
	C	-88.9622			0.1897
<i>p</i> -CH ₃	N	-64.3312	1.3222	-0.31	-0.0242
	C	-63.0089			0.2101
<i>m, m</i> -CH ₃	N	-72.9835	1.3316	-0.14	-0.0273
	C	-71.6519			0.2227
<i>m</i> -CH ₃	N	-64.3315	1.3363	-0.07	-0.0268
	C	-62.9967			0.2262
H	N	-55.6671	1.3318	0	-0.0261
	C	-54.3330			0.2286
<i>p</i> -Cl	N	-71.1127	1.3494	0.11	-0.0281
	C	-69.7676			0.2184
<i>m</i> -Cl	N	-71.1117	1.3478	0.40	-0.0267
	C	-69.7639			0.2334
<i>m, p</i> -Cl	N	-86.5578	1.3530	0.50	-0.0284
	C	-85.2048			0.2223
<i>m</i> -CN	N	-73.4211	1.3708	0.60	-0.0323
	C	-72.0503			0.1933
<i>p</i> -CN	N	-73.4612	1.3402	0.88	-0.0275
	C	-72.1210			0.2153
<i>p</i> -NO ₂	N	-103.5063	1.3675	0.78	-0.0313
	C	-102.1388			0.2432

N : normal form, C : cation form.

Fig. 2. Relative reactivity of benzyl cation formation energies (ΔE^+) of substituted-toluene versus σ^+ constants.

친핵성 라디칼 반응. 친핵성 라디칼로 알려진 *t*-butyl 라디칼^{6,9}이 치환체-톨루엔에 공격할 때 친이상태의 구조는 알 (1)식의 구조 III가 예상되며 아래의 식 (4)에서와 같이 반응분자는 약간의 음이온화된 라디칼이 형성되므로



치환기 효과의 경향성을 알아보기 위하여 완전 음이온화된 때의 음이온 형성에너지 (ΔE^-)를 계산하면 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는 바와 같이 전자끄는기가 치환된 치환체일수록 음이온라디칼형성에너지는 감소하여 음이온라디칼형성이 용이해지는 경향성을 나타내었다.

반응중심원자인 C_7 의 전하는 중성분자일 때 음전하이던 것이 더욱 큰 음전하가 되며 치환기가 전자 미치는기일 때는 음전하가 더욱 커진다. 이는 Table 3의 결과에서 치환기 효과와 잘 일치한다. 음이온라디칼형성에너지 (ΔE^-)를 Hammett 식의 σ^- 와 Plot 하면 Fig. 3과 같이 ρ 값이 양의 값으로 바뀐다.

이와 같이 양이온 라디칼형성에너지 (ΔE^+)와 음이온 라디칼형성에너지 (ΔE^-)의 계산결과에 의한 치환기 효과는 실험적으로 보고된 결과와 잘 일치하여 극성 효과의 경향이 있음을 알 수 있

Table 3. Substituent constant(σ^-) and benzyl anion formation energies(ΔE^-) for toluenes by CNDO/2.

Substituents		E_T (au)	ΔE^- (au)	σ^-	Atomic charge C_7
<i>p</i> -CH ₃ O	N	-82.7470	0.9393	-0.22	-0.0211
	A	-81.8077			-0.4252
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	N	-90.2782	0.9352	-0.17	-0.0237
	A	-89.3430			-0.4200
<i>p</i> -CH ₃	N	-64.3311	0.9353	-0.20	-0.0242
	A	-63.3958			-0.4209
<i>m, m</i> -CH ₃	N	-72.9835	0.9350	-0.20	-0.0273
	A	-72.0485			-0.4197
<i>m</i> -CH ₃	N	-64.3315	0.9350	-0.10	-0.0268
	A	-64.3965			-0.4216
H	N	-55.6672	0.9353	0.0	-0.0261
	A	-54.7319			-0.4229
<i>p</i> -Cl	N	-71.1127	0.9175	0.15	-0.0281
	A	-70.1952			-0.4083
<i>m</i> -Cl	N	-71.1117	0.9212	0.33	-0.0267
	A	-70.1905			-0.4157
<i>m, p</i> -Cl	N	-86.5578	0.9058	0.45	-0.0284
	A	-85.6520			-0.4017
<i>m</i> -CN	N	-73.4211	0.9158	0.60	-0.0323
	A	-72.5053			-0.4281
<i>p</i> -CN	N	-73.4612	0.9198	0.85	-0.0275
	A	-72.5411			-0.4095
<i>p</i> -NO ₂	N	-103.5063	0.8986	1.24	-0.0313
	A	-102.6077			-0.3947

N : normal form A : anion form

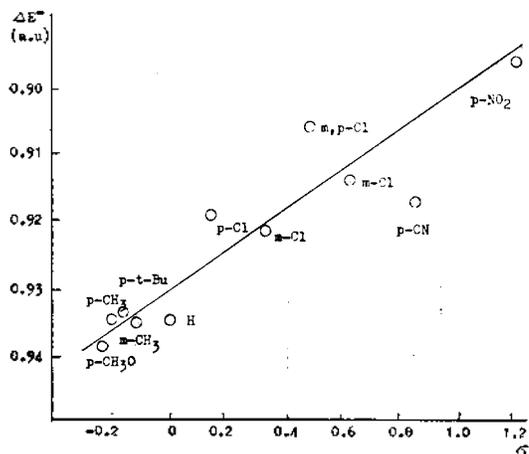


Fig. 3. Relative reactivity of benzyl anion formation energy(ΔE^-) of substituted-toluene versus σ^- constants.

었다.

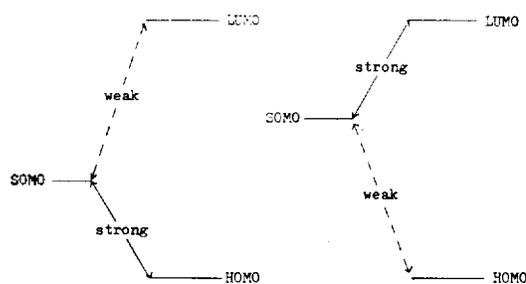
라디칼의 반응성. 라디칼의 반응성을 분자궤도론적으로 살펴보면 Coulomb 항과 섭동항으로 식 (5)로 나타내어진다. 첫째항은 Coulomb 항

$$\Delta E = -\frac{Q_{HOMO} Q_{SOMO}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{HOMO} C_{SOMO} \beta)^2}{E_{HOMO} - E_{SOMO}} \quad (5)$$

으로서 전하의 곱에 비례하며 둘째항은 섭동항이다. 대부분의 라디칼은 하전이 없으며 중성분자와 반응하는 것이 보통이다¹². 따라서 Coulomb력에 의한 반응 charge controlled reaction¹³은 어려우며 Frontier molecular orbital에 의존되는 orbital controlled reaction을 일으킨다^{13,14}. 그러므로 앞에서 라디칼형성에너지와 음이온 혹은 양이온 라디칼형성에너지의 결과로 살핀 극성 효과의 경향성은 아주 적은 파라메타이어서 극성효과나 결합해리에너지 효과의 설명에 파라메타가 큰 Frontier molecular orbital 항을 첨가하여 설명하여야 한다.

라디칼 반응에서 Frontier molecular orbital간의 상호작용에 있어서 반응분자의 HOMO와 LUMO를 고정시켰을 경우 반응성은 공격하는 라디칼의 SOMO 에너지에 따라 결정된다.

Fig. 4에 도시된 바와 같이 라디칼의 SOMO 에너지가 낮을 때는 반응 분자의 HOMO와 상호작용이 크므로 라디칼은 친전자성 라디칼의 성질이 나타나고 SOMO 에너지가 높을 때는 반응 분자의 LUMO와 상호작용하여 친핵성 라디칼



(a) An electrophilic radical (b) A nucleophilic radical

Fig. 4. Frontier orbital interactions for an electrophilic and a nucleophilic radical.

Table 4. Radical SOMO energies(au) for hydrogen abstraction from *p*-substituted toluene.

	$\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
<i>ab initio</i> ⁹	-0.2644	-0.3580
CNDO/2	-0.2790	-0.3427
	nucleophilic radical	electrophilic radical

의 성질이 나타난다.

치환체-톨루엔에 공격하는 *t*-butoxyl 라디칼과 *t*-butyl 라디칼의 SOMO 에너지의 계산결과를 Table 4에 나타냈다.

본 연구에서 CNDO/2 방법으로 계산한 결과와 *ab initio*로 계산되어 보고된 결과⁹의 SOMO 값은 거의 비슷하여 같은 경향성을 보여줌을 알 수 있다. Table 4에서 *t*-butoxyl radical의 SOMO 에너지는 *t*-butyl radical의 SOMO 에너지보다 낮으므로 친전자성 라디칼이고 상대적으로 *t*-butyl radical은 친핵성 라디칼의 특성을 나타낸다.

라디칼의 SOMO 에너지를 고정시키면 반응 분자의 HOMO나 LUMO 에너지에 따라 반응성이 나타나는데 HOMO 에너지는 높을수록, LUMO 에너지는 낮을수록 반응성이 커진다.

대부분의 라디칼 반응이 Frontier molecular orbital 항에 의존되므로 반응성은 식 (6)으로 주어진다. 여기서 ΔE_j 는 반응 분자의 HOMO나 LUMO 에너지와 라디칼의 SOMO 에너지의 차이

$$\Delta E = \frac{(C_{\text{HO}}C_{\text{SO}}\beta)^2}{\Delta E_j} \quad (6)$$

며 C는 전자가 차있는 궤도의 coefficient이다. $(C_{\text{HO}}C_{\text{SO}}\beta)^2$ 은 이들 두 orbital의 상호작용 matrix element이다. 즉 에너지차 ΔE_j 는 작을수록

Table 5. Atomic charges, AO coefficients of frontier orbitals and frontier orbital energies for substituted toluenes.

Substituents	Energy (au)		AO coefficients			
	HOMO	LUMO	HOMO		LUMO	
			C ₃	C ₇	C ₃	C ₇
<i>p</i> -CH ₃ O	-0.423	0.146	0.474	-0.156	0.086	-0.103
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	-0.437	0.144	0.473	-0.169	0.540	-0.098
<i>p</i> -CH ₃	-0.444	0.138	0.488	-0.181	0.532	-0.092
<i>m, m</i> -CH ₃	-0.458	0.142	0.451	-0.186	0.537	-0.095
<i>m</i> -CH ₃	-0.450	0.141	0.399	-0.167	0.437	-0.082
H	-0.453	0.143	0.509	-0.222	0.559	-0.102
<i>p</i> -Cl	-0.450	0.104	0.460	-0.145	0.522	-0.069
<i>m</i> -Cl	-0.464	0.106	0.268	-0.100	0.250	-0.086
<i>m, p</i> -Cl	-0.453	0.079	0.351	-0.122	0.419	-0.041
<i>m</i> -CN	-0.457	0.107	0.348	-0.127	0.228	-0.024
<i>p</i> -CN	-0.460	0.105	0.467	-0.182	0.513	-0.068
<i>p</i> -NO ₂	-0.462	0.056	0.003	-0.001	0.428	-0.036

Table 6. Energy gap(ΔE_j) between substituted-toluenes (HOMO) and *t*-butoxyl radical(SOMO).

Substituents	$\Delta E_j(\text{au})$
<i>p</i> -CH ₃ O	0.081
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	0.095
<i>p</i> -CH ₃	0.101
<i>m, m</i> -CH ₃	0.115
<i>m</i> -CH ₃	0.107
H	0.110
<i>p</i> -Cl	0.107
<i>m</i> -Cl	0.121
<i>m, p</i> -Cl	0.110
<i>m</i> -CN	0.114
<i>p</i> -CN	0.117
<i>p</i> -NO ₂	0.119

Table 7. Energy gap(ΔE_j) between substituted toluenes (LUMO) and *t*-butyl radical(SOMO).

Substituents	$\Delta E_j(\text{au})$
<i>p</i> -CH ₃ O	0.426
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	0.423
<i>p</i> -CH ₃	0.417
<i>m, m</i> -CH ₃	0.421
<i>m</i> -CH ₃	0.420
H	0.422
<i>p</i> -Cl	0.383
<i>m</i> -Cl	0.385
<i>m, p</i> -Cl	0.358
<i>m</i> -CN	0.386
<i>p</i> -CN	0.384
<i>p</i> -NO ₂	0.335

matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응성을 좌우하는 이들 두 요소 중에서 ΔE_j 가 비교적 작을 때는 ΔE 의 효과가 월등하게 커져 ΔE_j 가 반응성을 좌우하는 energy gap controlled¹⁵⁾이고 ΔE_j 가 클때 matrix element가 반응성을 좌우한다.

Table 5에 기록한 반응분자의 coefficient를 보면 반응중심인 C₇에 가깝게 node가 지나가므로 C₇의 coefficient가 작게 나타난다. 따라서 이 반응은 주로 energy gap controlled 반응에 기인된다. 라디칼과 반응분자간의 에너지차는 Table 6

및 Table 7과 같다.

t-butoxyl 라디칼은 반응분자의 HOMO 에너지와의 에너지차(ΔE_j)가 적을수록 반응성이 증가하므로 Table 6 결과를 σ^+ 와 Plot 하면 음의 ρ 값이 나타나며 친전자성 라디칼의 특성임을 설명해 준다.

t-butyl 라디칼은 반응분자의 LUMO와의 에너지차가 적을수록 반응성이 커지므로 Table 7의 에너지차(ΔE_j)를 σ 와 Plot 하면 양의 ρ 값을 나타내며 이는 친핵성 라디칼의 특성임을 잘 설명해 준다.

인 용 문 헌

- (a) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, and F. T. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1573 (1948); (b) C. Walling, "Free Radicals in Solution," Chapt. 8, Wiley, New York, 1957.
- G. A. Russell, "Free Radicals," Vol. 1, J. K. Kochi, Ed., P. 293~29, Wiley, New York, 1973.
- (a) H. Sakurai and A. Hosomi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 458(1967); (b) C. Walling and B. B. Jacknow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6113 (1960); (c) R. D. Gilliom and B. F. Ward, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3944(1965).
- (a) A. A. Zavitas and J. A. Pinto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7390 (1972); (b) A. A. Zavitas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2779 (1972); (c) A. A. Zavitas, *Chem. Tech.*, 434 (1972).
- C. Walling and M. T. Gibian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3361 (1965).
- W. H. Davis, Jr. and W. A. Pryor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 6365 (1977).
- (a) W. A. Pryor, W. H. Davis Jr. and J. P. Stainley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7557 (1974); (b) D. D. Tanner, P. W. Samal, T. C. S. Ruo, and R. I. Henriques, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 1163(1979); (c) W. A. Pryor, F. Y. Tang, R. H. Tang, and D. F. Church, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 2885(1982).
- G. A. Russell and R. C. Williamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **6**, 2357(1964).
- R. J. Elliot and W. G. Richards, *J. Chem. Soc.*

- Perkin II, 943 (1982).
10. (a) E. I. Heiba, R. M. Dessau and W. J. Koehi Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 138 (1969); (b) W. A. Pryor and W. H. Davis Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7557 (1974); (c) R. W. Henderson and R. D. Ward Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 7556 (1974); (d) R. W. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 213 (1975).
 11. I. E. Sutton, "Table of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions," The Chemical Society, London (1958 and 1965).
 12. W. A. Pryor, "Free-Radicals," P. 326, McGraw-Hill, New York, 1966.
 13. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Paths", Interscience, New York, 1974.
 14. Olivier Henri-Rousseau and Fernand Texier, *J. Chem. Edu.*, **55**, 437 (1978).
 15. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **27**, 423 (1954).