

궤도간 상호작용의 PMO 이론(제 6 보). 트리메틸렌 디라디칼의 헤테로 원자 유사체내에서의 시그마 방향족성 궤도간 상호작용

李益春[†] · 金鎭順 · 崔在鎭
 인하대학교 이과대학 화학과
 (1984. 8. 16 접수)

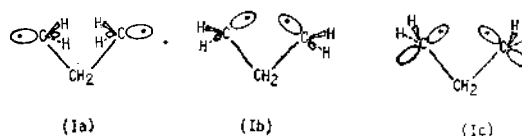
PMO Theory of Orbital Interaction (Part 6). Sigma-Aromatic Orbital Interactions in Heteroatom Analogues of Trimethylene Diradical

Ikchoon Lee[†], Ho Soon Kim and Jae Ho Choi
 Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
 (Received August 16, 1984)

요 약. 트리메틸렌 디라디칼의 헤테로원자 유사체에 관한 두 비결합 궤도함수간의 궤도 상호작용을 MIDNO/3 및 STO-3GMO 방법으로 조사하였다. 그 결과 트리메틸렌 디라디칼에서 알려진 것 처럼 상당한 시그마 방향족성 안정성이 있는 구조는 준위 순서가 뒤바뀌어 n_- 가 n_+ 보다 낮게 나타났다. 고립전자쌍 궤도(LPO)는 vicinal 트랜스 $n-\sigma^*$ 상호작용과 수소결합으로 인한 전하분산에 의해서 안정화 됨을 알았다. 다른 헤테로 원자체인 N과 O에서 O의 LPO 기여 n_O 는 항상 낮은 준위 (ϵ_i)에 크게 나타나며 N의 LPO 기여 n_N 은 높은 준위 (ϵ_h)에 크게 나타난다. 즉 다음과 같이 쓸 수 있다. $n_{\pm}(\text{lower}) = n_O \pm \lambda_N n_N$. $n_{\pm}(\text{higher}) = n_N \pm \lambda_O n_O$. 여기서 $\lambda_i < 1.0$

ABSTRACT. Orbital interactions between two nonbonding orbitals have been investigated for heteroatom analogues of trimethylene diradical using MINDO/3 and STO-3G methods. The results showed that the conformers in which significant σ -aromatic stabilization is involved exhibited level order reversal to n_- below n_+ as it was found for trimethylene diradical. Lone pair orbitals (LPO) were found to be stabilized by charge dispersion accompanying vicinal *trans* $n-\sigma^*$ interaction and hydrogen bonding. In systems with different heteroatoms, N and O, the contribution of the LPO of oxygen, n_O was always greater in the lower level whereas that of nitrogen, n_N , was greater in the higher level as can be expressed as: $n_{\pm}(\text{lower}) = n_O \pm \lambda_N n_N$. $n_{\pm}(\text{higher}) = n_N \pm \lambda_O n_O$. where $\lambda_i < 1.0$

트리메틸렌 디라디칼의 세가지 형태 (Ia~Ic) 중 비결합궤도 n_1 과 n_2 의 대칭성 결합, $n_+ = n_1 + n_2$ 가 반대칭성 결합, $n_- = n_1 - n_2$, 보다 높은 에너지 준위를 갖는 구조는 Ib 뿐이다. 이러한 사실은 이 계가 두 비결합궤도 n_1 과 n_2 사이에 CC 시그마 결합이 짝수개 (2개), $N = \text{even}$, 이기 때문에 마땅히 n_+ 준위가 n_- 준위보다 낮아야 한다



는² 기대에 어긋나는 것이다. 이것은 단지 through-bond 상호작용(TBI)과 through-space 상호작용(TSD)만을 고려했을 때의 결과이며, 제 3의

coupling 항을 고려할 경우 이 *Ib*의 순위 뒤집힘이 설명될 수 있다². 그러나 이 coupling 항의 성질에 관해서는 극히 최근 본 연구실에서 시그마 컨쥬게이션에 의한 芳香族性 相互作用(SAI)에 기인된다는 것을 밝힌 바 있다¹. 구조 *Ia*에서는 TBI 뿐이고 구조 *Ic*에서는 TBI와 TSI이 모두 가능하지만 2*p*-AO형 *n* lobe와 인접 시그마 결합과의 공명적분 (β), 즉 결합(*S*)이 영이 되어 시그마 컨쥬게이션이 不可能하므로³ 정상적인 $N = \text{even}$ 인 경우의 순위 즉 n_+ 가 n_- 보다 낮은 순위 순서가 된다. 그러나 *Ib*에서는 *n* lobe들이 인접 σ -결합과 σ -컨쥬게이션 할 수 있고 또 서로 상당히 결합 수 있어 고리 구조의 σ -芳香族性^{3,4} (σ -aromaticity)를 가질 수 있게 된다. 이때 σ 전자의 갯수는 CC σ -chain만을 고려할 때에 디라디칼의 두개를 포함하여 고리구조를 이루는 것이 모두 6개가 되지만 가장 높은 점유 궤도(HOMO)가 triplet 상태에서는 분명히 4m 전자계에 해당하는 것이므로⁵ 兩端 AO 계수의 곱, $C_{1i} C_{2i}$, 은 음(negative)의 값을 가진다. 두 AO n_1 과 n_2 가 상호작용할 때의 HOMO i 의 에너지 변화 δE_i 는 점유궤도 전자의 갯수를 ν_i 라 할때 식 (1)로 주어지므로 공명적분의 값 β_{12} 가 양(positive)의 값을 가질때 즉 결합기 적분 S_{12}

$$\delta E_i = \nu_i C_{1i} C_{2i} \beta_{12} \quad (1)$$

가 음의 값을 가질때 안정화 되는 방향, $\delta E_i < 0$, 으로 변한다. 즉 HOMO인 n_1 과 n_2 가 반대칭으로 결합된($S_{12} < 0$) n_- 준위가 안정화 되어 n_+ 보다도 낮아지게 된다. Frontier Orbital (FMO) 이론⁷에 따르면 어떤 계내의 총에너지 변화는 FMO 에너지 변화에 크게 의존되므로 구조 *Ib*는 한개의 β 값이 양(positive)인 고리구조로 안정화된 것이므로 anti-Hückel형 또는 Möbius형^{4,8} 시그마 방향족성을 가진다고 할 수 있다. 즉 *Ib*는 TBI와 TSI외에 SAI이 추가되어 후자가 강하게 작용하여 두개(TBI+TSI)의 작용을 증가하고 순위순서가 뒤바뀌게 된다.

본 연구에서는 兩末端 *n* 궤도들이 라디칼이 아니고 헤테로 원자상의 고립전자쌍(LPO)일 경우 역시 이와같은 SAI에 의한 순위순서 뒤바뀜이

일어나는가를 확인코져 한다. 본 연구에서 취급한 헤테로 원자는 N와 O이며 이들이 말단원자일 경우 디라디칼의 *Ib*형 구조가 역시 n_- 가 n_+ 보다 낮은 순위를 가짐을 MINDO/3⁹ 및 LCBO¹⁰ 계산방법을 써서 고찰하였다.

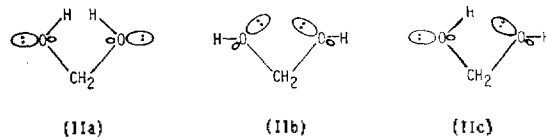
계산

모든 구조는 MINDO/3 방법으로 완전히 최적화 하였으며, 결합궤도 일차결합(LCBO)MO 계산에는 BONDO(INDO 계산)¹⁰ 프로그램을 사용하였다. Formamidic acid (NH_2CHOH)의 경우 만은 3-21G¹¹ 방법으로 최적화 된 구조를 써서 STO-3G¹² 계산(STO-3G//3-21G)을 실시하였다.

결과 및 고찰

(A) 말단 헤테로원자가 모두 O인 경우

이 화합물(II)의 형태로서는 다음 세가지(IIa)~(IIc)를 고려하였다.



우선 $n-n$ 케도간 상호작용²에 의해서 LPO 에너지는 $\delta \epsilon_l$ 만큼 안정화된 에너지 준위 ϵ_l 와 $\delta \epsilon_h$ 만큼 불안정화된 에너지 준위 ϵ_h 로 분리됨을 Fig. 1에 나타내었다. 트란스-트란스 쥘인 IIa는 두 LPO가 밖으로 향한 것이며 TBI만이 가능한 형태이다. 따라서 n_+ 가 n_- 보다 낮을 것으로 기대되며 실제 계산결과도 Table 1에서 보는 바와 같이 그렇게 나타났다.

이 구조에서는 LPO가 vicinal σ 결합과 트란

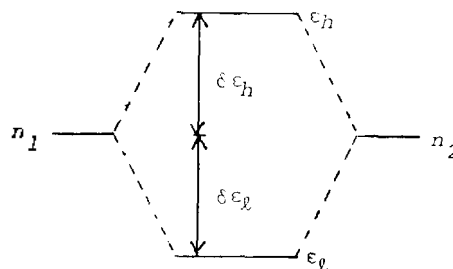


Fig. 1. Energy Splitting diagram of LPO.

Table 1. Orbital energies ϵ_i , energy splittings $\Delta E_{ij} = \delta\epsilon_i + \delta\epsilon_j$, and the LCBO-MO coefficients by BONDO (INDO level) calculation (in eV)

	IIa	IIb	IIc
ϵ_+	-16.56	-15.12	-15.53
ϵ_-	-15.56	-18.28	-16.48
ΔE_{ij}	1.00	3.16	0.49
$\delta\epsilon_i$	0.24	1.85	0.30
$\delta\epsilon_k$	0.76	1.31	0.19
BO coeff. of O-LPO	all trans	all cis	cis trans
ϵ_i level	0.18	0.33	0.22 0.49
ϵ_k level	0.43	0.36	0.43 0.22
E_{total}^*	-809.277	-809.148	-809.261

For each symbol, see Fig. 1. *MINDO/3 results.

스 위치에서 $n-\sigma^*$ 상호작용을 하며 매우 효과적인 에너지 강하현상을 가져와 가장 안정한 형태이다. 반면에 시스-시스형인 IIb에서는 LPO가 안쪽을 향하고 있어 TBI 뿐만 아니라 TSI도 가능하며 또 SAI (anti-Hückel 형)도 가능해져서 결국 준위 순서는 n_- 가 n_+ 보다 낮은 것으로 바뀐다. 이 현상은 트리메틸렌 디라디칼의 Ib형에서 나타났던 것으로서 라디칼이 아닌 LPO에서도 같은 현상이 나타남은 당연한 일이라 할 수 있으며 탄소를 헤테로원자인 O로 바꾸어도 궤도간 상호작용에는 큰 변화가 없음을 보여 준다. 세가지 궤도간 상호작용 중 TBI과 TSI은 SAI과는 준위 순서면에서 상반된 효과를 가지나 SAI이 우세하여 n_- 가 n_+ 보다 낮아지며 그 상호작용의 세기 즉 에너지 간격 $\Delta E = n_+ - n_-$ 도 큰 것을 알 수 있다.

IIb에서는 TSI에 의한 불안정화 요인외에도 vicinal $n-\sigma^*$ 상호작용이 시스위치에서 일어나므로 불리해져서 에너지는 가장 높은 형이 된다. 끝으로 (IIc)구조는 시스-트랜스 형으로서 트랜스 LPO의 뒷부분 꼬리(back-side tail)가 시스 LPO와 부분적으로 겹쳐 IIb에서와 같은 (n_- 가 n_+ 보다 낮은) 준위순위가 된다. 트랜스 vicinal $n-\sigma^*$ 상호작용이 시스 위치의 것 보다 안정화 효과가 크므로 낮은 준위인 n_- 의 주요 부분이 트랜스 LPO 임을 결합궤도(BO)¹³의 AO 계수 크기로 부터 (Table 1) 알 수 있다. 즉 n_- 및 n_+ 는

식(2)로 표현된다. 이 경우 TSI이나 SAI은 작은 것이므로 ΔE 값의 크기도 (IIb)보다 훨씬 작다.

$$\left. \begin{aligned} n_+ &= n_{trans} + \lambda_c n_{cis} \\ n_- &= n_{cis} - \lambda_t n_{trans} \end{aligned} \right\} \text{(IIa)에서} \\ \lambda < 1.0 \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} n_- &= n_{trans} - \lambda_c n_{cis} \\ n_+ &= n_{cis} + \lambda_t n_{trans} \end{aligned} \right\} \text{(IIb) 및 (IIc)에서}$$

(B) 말단 헤테로원자가 모두 N인 경우

(i) N이 둘다 sp^3 혼성으로 이루어져 있는 경우 다음 세가지 형태 (IIIa)~(IIIc)를 고려하였다.

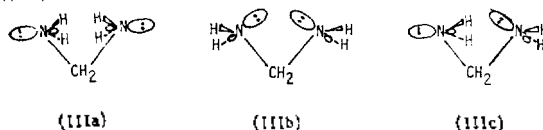


Table 2를 보면 여기서도 말단 헤테로 원자가 O인 경우(A)에서처럼 TBI만이 작용하는 IIIa만 정상적인 준위순위, $\epsilon_+ < \epsilon_-$,를 가지며, IIIb와 IIIc에서는 모두 n_- 가 n_+ 보다 낮은 뒤바뀐 순위를 갖는다. 특기할만한 사실은 TSI이 크지 못하며 SAI도 작아져서 ΔE 값이 매우 작다는 것이다. 이 경우 IIIa에서 수소원자들 간의 반발효과 때문에 에너지는 다음 순으로 바뀐다.

$$IIIc < IIIb < IIIa$$

여기서도 IIIc에서 트랜스 LPO의 $n-\sigma^*$ 안정화 효과가 크기 때문에 낮은 준위인 n_- 의 주요

Table 2. Orbital energies ϵ_i , energy splittings $\Delta E_{ij} = \delta\epsilon_i + \delta\epsilon_j$, and the LCBO-MO coefficients by BONDO (INDO level) calculation (in eV)

	IIIa	IIIb	IIIc
ϵ_+	-13.11	-12.62	-12.57
ϵ_-	-12.34	-12.71	-12.67
ΔE_{ij}	0.77	0.09	0.07
$\delta\epsilon_i$	0.35	0.05	0.03
$\delta\epsilon_k$	0.42	0.04	0.04
BO coeff. of N-LPO	all trans	all cis	cis trans
ϵ_i level	0.53	0.62	0.51 0.72
ϵ_k level	0.64	0.59	0.68 0.45
E_{total}^*	-600.566	-600.655	-600.590

*MINDO/3 results.

부분이 트랜스 LPO 로 되어있음을 BO 의 AO 계수로 부터 알 수 있으며 식 (2)로 표현될 수 있다.

(ii) 두개의 N중 하나는 SP² 혼성으로, 또 하나는 SP³ 혼성으로 된 경우이며 다음 네가지, (IVa)~(IVd), 를 고려하였다.

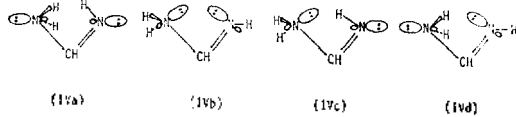


Table 3의 ΔE 값을 보면 N이 모두 SP³ 혼성인 III에서 보다 큼을 알 수 있으며 이것은 주로 TSI이 강해진 결과이다. 따라서 IVb에서 TSI과 SAI이 모두 커져서 ΔE 값이 가장 큼을 볼 수 있다. 준위순은 IVa(ε₊ < ε₋)를 제외한 나머지 형태 (IVb)~(IVd)는 모두 역순위 (ε₋ < ε₊)로 되어 있음을 알 수 있다. 그러나 IVc와 IVd에서는 TSI과 SAI이 겹치기 정도가 작기 때문에 궤도간 상호작용이 약해져서 ΔE 값도 작아졌음을 볼 수 있다. 낮은 궤도에서는 SP³ 혼성의 LPO가 주종을 이루고 있고 높은 궤도는 반대로 SP² 혼성의 LPO가 주종을 이루고 있음을 BO의 AO 계수로 부터 알 수 있다. 이 경우에도 역시 수소원자들 간의 반발 때문에 에너지 순위는 IVa가 가장 높게 나타나며 다음과 같다. IVc와 IVd에서는 N-H...O 형태의 수소결합이 있을 것

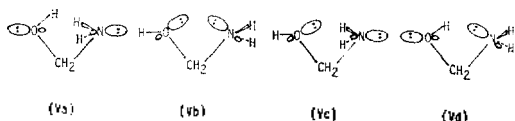
$$(IVb) < (IVc) < (IVd) < (IVa)$$

으로 기대되어 안정화가 예상되나 MINDO/3 방법에서는 수소결합 에너지가 적절하게 계산되지 못하는 까닭으로 에너지가 낮아지지 않는 것으로 본다¹⁴.

(C) 말단 원자가 N과 O인 경우

(i) N원자의 LPO가 SP³ 혼성궤도로 되어 있는 경우로서 다음 네가지 형태, (Va)~(Vd)를, 생각할 수 있다.

여기서는 n₁과 n₂ 즉 n_O와 n_N가 서로 같은 에너지를 가지지 않으므로 다음형의 두가지 결합



을 생각할 수 있다.

Table 3. Orbital energies ε_±, energy splittings ΔE_± = δε_A + δε_B, and the LCBO-MO coefficients by BONDO (INDO level) calculation (in eV)

	IVa	IVb	IVc	IVd
ε ₊	-13.54	-12.27	-12.35	-12.27
ε ₋	-11.86	-13.82	-13.16	-13.36
ΔE _±	1.18	1.22	0.54	0.54
δε _t	0.48	0.68	0.32	0.33
δε _A	0.71	0.54	0.22	0.21
BO coeff. of N-LPO				
ε _t level				
N(SP ²)	0.40	0.51	0.52	0.41
N(SP ³)	0.63	0.68	0.70	0.77
ε _A level				
N(SP ²)	0.68	0.60	0.63	0.64
N(SP ³)	0.56	0.52	0.43	0.38
E _{total} *	-570.371	-570.502	-570.463	-570.405

*MINDO/3 results.

$$\begin{aligned} n_{\pm} &= n_O \pm \lambda_N n_N \\ n_{\pm} &= n_N \pm \lambda_O n_O \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\lambda_i < 1.0$$

예로서 Va의 경우 TBI만이 가능하므로 n₊가 n₋보다 낮아야 하나 n_O는 n_N보다 낮은 에너지를 가진 관계로

$$\begin{aligned} n_+ &= n_O + \lambda_N n_N \\ n_- &= n_N - \lambda_O n_O \end{aligned} \quad (3b)$$

$$\lambda_i < 1.0$$

가 된다. 이것은 Table 4의 BO 계수에서 확인할 수 있다. Vd 또한 Va와 같은 n₊가 n₋보다 낮은 준위순을 가지므로 위의 (3b)식으로 n_±가 표현된다. 다만 궤도간 상호작용이 작을 것이므로 ΔE 값이 작게 나타난다. 그러나 Vb와 Vc에서는 준위 순이 뒤바뀌어 n₋가 n₊보다 낮으며 (3c)식으로 표현되는 n_O와 n_N의 결합을 갖는다.

$$\begin{aligned} n_- &= n_O - \lambda_N n_N \\ n_+ &= n_N + \lambda_O n_O \end{aligned} \quad (3c)$$

$$\lambda_i < 1.0$$

에너지 순위는 수소간 반발이 가능한 Va가 TSI으로 불안정화 되는 Vb보다 높은 에너지를 갖고 있으며 Vc가 가장 낮고 Vd가 가장 높은 것

Table 4. Orbital Energies ϵ_{\pm} , Energy Splittings $\Delta E_{i,p} = \delta\epsilon_k + \delta\epsilon_i$, and the LCBO-MO coefficients by BONDO (INDO level) calculation (in eV)

	Va	Vb	Vc	Vd
ϵ_+	-15.36	-13.19	-13.19	-15.18
ϵ_-	-13.25	-15.78	-15.37	-13.25
$\Delta E_{i,p}$	0.33	0.33	0.30	0.14
$\delta\epsilon_i$	0.01	0.14	0.19	0.03
$\delta\epsilon_k$	0.32	0.19	0.11	0.11
BO coeff. of N- and O-LPO				
ϵ_i level				
N	0.04	0.19	0.24	0.07
O	0.40	0.43	0.44	0.49
ϵ_k level				
N	0.84	0.84	0.85	0.85
O	0.20	0.15	0.12	0.12
E_{total}^*	-705.040	-705.109	-705.182	-704.995

*MINDO/3 results.

이 특징이다. 수소결합이 가능한 두개의 구조 중 오히려 Vd 쪽에 더 강한 수소결합이 형성되어서 에너지도 크게 안정화될 것이 예상되나 MINDO/3 에너지는 반대로 가장 높다. 이 경우도 또한 수소결합 에너지를 적절하게 계산하지 못하는 MINDO/3 방법의 결함 때문인 것으로 보인다¹⁴.

(ii) N이 SP² LPO를 가질때도 역시 네가지 (VIa)~(VI d) 형태를 생각할 수 있다.

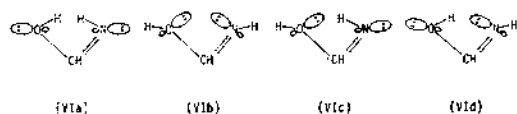


Table 5를 보면 여기서도 VIa와 VI d는 정상적인 준위순서로써 n_+ 가 n_- 보다 낮다. 이때 역시 낮은 준위(ϵ_i)에서는 n_0 의 기여가 크고, 높은 준위(ϵ_k)에서는 n_N 의 기여가 커서 식(3b)로 주어지는 LPO의 결함을 이루고 있음을 Table 5에서 볼 수 있다. 그러나 VIa의 경우 n_0 와 n_N 의 기여가 거의 같으며 VI d에서는 n_0 의 기여가 월등하게 증가되어 n_+ 의 에너지 준위를 크게 강화시켜 주고 있다. 반면 VIb와 VIc에서는 준위

Table 5. Orbital Energies ϵ_{\pm} , Energy Splittings $\Delta E_{i,p} = \delta\epsilon_k + \delta\epsilon_i$, and the LCBO-MO coefficients by BONDO (INDO level) calculation (in eV)

	VIa	VIb	VIc	VI d
ϵ_+	-20.21	-12.76	-13.11	-23.42
ϵ_-	-13.06	-17.16	-15.78	-13.00
$\Delta E_{i,p}$	6.82	3.83	2.26	7.38
$\delta\epsilon_i$	6.50	3.42	2.07	7.37
$\delta\epsilon_k$	0.32	0.41	0.19	0.01
BO coeff. of N- and O-LPO				
ϵ_i level				
N	0.44	0.38	0.34	0.11
O	0.41	0.51	0.43	0.34
ϵ_k level				
N	0.79	0.75	0.77	0.79
O	0.18	0.18	0.14	0.02
E_{total}				
3-21G*	-167.952	-167.942	-167.951	-167.957
STO-3G	-166.667	-166.661	-166.667	-166.673
MINDO/3	-675.120	-674.992	-675.140	-675.009

*ref. (11).

순서가 뒤바뀌어 n_- 가 n_+ 보다 낮아지며 이때도 역시 낮은 궤도에는 n_0 의 기여가 압도적이며 식(3c)로 주어짐을 Table 5에서 볼 수 있다. 어느 형태에서나 높은 준위에서의 n_N 의 기여는 n_0 에 비해서 매우 큰 것으로 나타났다.

산소원자의 LPO가 트란스인 VIa와 VI d에서는 낮은 준위인 n_+ 에서 LPO가 효과적인 vicinal 트란스 $n \rightarrow \sigma^*$ 상호작용을 하므로 안정화 되는 한편 VI d에서는 이외에도 O의 수소와 N의 LPO 간의 수소결합으로 O의 LPO의 전하분산을 가져올 수 있어서 커다란 에너지 강하를 가져오며, ΔE 값도 크게 나타남을 알 수 있다. 결국 이러한 O의 LPO의 안정화 효과는 구조 형태의 안정성에 크게 기여하며 VI d가 가장 안정한 형태가 되는 원인이 된다. 이와 같은 안정화 요인은 계산방법에 상관없이 STO-3G 계산에서나 3-21G 계산¹¹에서 VI d를 가장 안정한 형태로 나타나게 함을 Table 5에서 볼 수 있다. 다만 MINDO/3에너지 계산결과는 앞에서도 언급한 바와 같이 수소결합에 의한 안정화를 계산해 주

지 못하는 관제로 *ab initio* 계산결과와는 다른 것이 되어 있다.

이 formamide의 isomer인 formamidic acid은 2-pyridon, uracil 등의 헤테로 고리화합물의 케토-엔을 tautomer model로 이용될 수 있으며 또한 펩티드 결합의 가장 간단한 분자로서 더욱 중요성을 가진다.

본 연구에서 얻은 결론은

(i) 말단 헤테로원자의 LPO가 모두 시스로 향한 구조에서는 준위 순서가 뒤바뀌어 n_+ 가 n_+ 보다 낮아지며, 트리메틸렌 디라디칼에서와 일치하는 결과가 된다.

(ii) LPO가 트랜스로 있을때는 시스일때 보다 vicinal $n \rightarrow \sigma^*$ 상호작용이 강해져서 안정화 효과가 더 크게 나타난다.

(iii) 말단 헤테로원자가 N과 O로 서로 다를때는 O의 LPO 기여는 낮은 준위에 크게 나타나고, 반면에 N의 LPO의 기여는 높은 준위에 크게 나타난다.

(iv) LPO의 안정화 요인은 효과적인(트랜스형) vicinal $n \rightarrow \sigma^*$ 상호작용뿐 아니라 수소결합으로 인한 전하 분산 효과도 크게 작용한다.

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학 육성연구비와 이론물리 및 화학연구회의 연구보조비 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사를 드린다.

인용문헌

1. I. Lee, K. Yang and H.S. Kim, Submitted for publication.
2. (a) I. Lee, *Tetrahedron*, **39**, 2409 (1983); (b) R. Hoffman, A. Imamura and W.J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1499 (1968); (c) R. Hoffman, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1(1971).
3. M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 669 (1984).
4. (a) M. J. S. Dewar, "The MO Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1969; (b) H. E. Zimmerman, "Quantum Mechanics for Organic Chemistry" Academic Press, New York, 1975.
5. In diradicals, both of the symmetry adapted orbitals, $n_+ = n_1 + n_2(S)$ and $n_- = n_1 + n_2(A)$, are singly occupied in the triplet state, or partially occupied in the singlet state⁶ so that the HOMO will be the same as that for diradical anion or dianion; for N=even systems the HOMO corresponds to that for the system with $4m \sigma$ electrons forming a conjugative chain while for N=odd systems the HOMO corresponds to that for the $4m+2 \sigma$ electron system.
6. C. Doubleday Jr., J. W. McIver Jr. and M. Page, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 6533 (1982).
7. (a) K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952); (b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57(1971).
8. (a) C. Sandorfy and R. Daudel, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **238**, 93 (1954); (b) M.N. Paddon-Row, H.K. Patney, R.S. Brown, and K.N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981).
9. (a) M. J. S. Dewar, R. C. Bingham and D.H. Lo, MINDO/3, No. 308. QCPE, Indiana Univ. (1975); (b) R. C. Bingham, M. J. C. Dewar and D.H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
10. (a) J.P. Foster and F. Weinhold, Univ. of Wisconsin Theor. Chem. Inst. Report WIS-TCI-626; (b) F. Weinhold and T.K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3745 (1976).
11. T. J. Zielinski, R. A. Poirier, M.R. Peterson and I. G. Csizmadia, *J. Compu. Chem.*, **3**, 477 (1982).
12. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
13. I. Lee and H.S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 68(1984).
14. (a) T. J. Zielinski, D.L. Breen, R. Rein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6266 (1978); (b) G. Klopman, P. Andreozzi, A. J. Hopfinger, O. Kikuchi, and M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 6267 (1978); (c) S. Scheiner, *Theor. Chem. Acta (Berl.)*, **57**, 71 (1980); (d) K. Ya. Burstein and A. N. Isaev, *Theor. Chem. Acta (Berl.)*, **64**, 397 (1984).