

## Molecular Connectivity법에 의한 탄화수소들의 $\pi$ -결합에너지에 관한 이론적 연구 (제 1 보)

金宜洛<sup>†</sup> · 殷鍾國 · 李明載\* · 金相海

계명대학교 자연대학 화학과

\*가톨릭대학 의학부 화학과

(1986. 1. 6 접수)

## The Theoretical Studies for the $\pi$ -Binding Energy of Hydrocarbons Using the Molecular Connectivity (I)

Ui Rak Kim<sup>†</sup>, Jong Guk Eun, Myung-Jae Lee\*, and Sang Hae Kim

Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 634, Korea

\*Department of Chemistry, Catholic University Medical College, Seoul 135, Korea

(Received January 6, 1987)

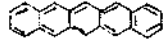

**요 약.** 불포화고리 아닌 화합물(unsaturated acyclic hydrocarbons) 과 불포화고리 화합물(unsaturated cyclic hydrocarbons) 153가지에 대한  $\pi$ -결합에너지를 Hückel 분자궤도 합수론적으로 계산한  $E_{\pi}$  값과 Kier의 molecular connectivity index,  $\chi$ 와 비교하여 계산한 값 사이의 관계가 대단히 잘 일치함을 알 수 있고, molecular connectivity index 중 일차 valence connectivity index,  ${}^1\chi$ 가  $E_{\pi}$ 와 좋은 상관관계가 있다.

**ABSTRACT.**  $\pi$ -Binding energy of the 153 kinds of unsaturated acyclic polyenes and unsaturated cyclic polyenes has been calculated by the Kier's Molecular Connectivity Index. An excellent linear correlation is found between HMO  $\pi$ -binding energy and  $\pi$ -binding energy calculated by the Kier's Molecular Connectivity Index. In either class of unsaturated acyclic hydrocarbons and unsaturated cyclic hydrocarbon, the regression analysis reveals a highly significant linear correlation between  $E_{\pi}$  and  ${}^1\chi$  (the first order valence connectivity index).

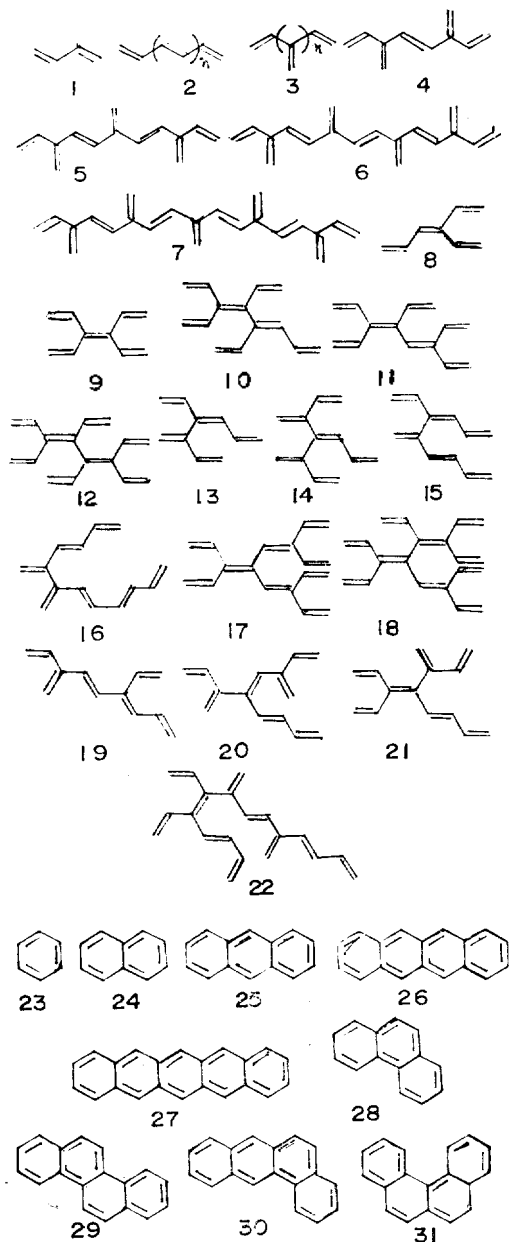
### 서 론

많은 화합물 중에는 물리적 성질이나 화학적 특성이 그들의 분자모양에 따라 변하고, 또 동족계열 화합물들은 이러한 성질들이 규칙적으로 변하는 것을 볼 수 있다.

예를 들면, 탄화수소 화합물의 비점<sup>1</sup>이 탄소수가 증가할수록 증가하고, 같은 탄소수를 가지는 화합물이라도 가지치기(branching)를 많이한 화합물들의 비점이 낮아지는 현상은 분자크기와 가지치기 정도(degree of branching)에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 또 benzene의 동

족계열 중에서는 고리가 하나인 benzene이 가장 안정하고, 고리의 수가 증가하면 안정성<sup>2</sup>이 줄어들어 pentacene() 같은 화합물은 반응성이 매우 크다. 한편 benzene 고리의 수는 같지만 pentacene과 같이 직선형으로 연결되어 있는 것 보다는 picene()과 같이 bulky한 것이 안정하며, 반응성이 줄어든다. 이와 같이 분자 모양과 크기가 분자의 특성을 설명하는데 중요한 역할을 하므로, 본 연구는 불포화고리 아닌 화합물(unsaturated acyclic hydrocarbons)과 불포화 고리 화합물(unsaturated cyclic

hydrocarbons)의  $\pi$ -energy 를 간단한 수치 계산으로 분자모양과 물리적 성질 및 화학적 특성과의 상관 관계를 설명하는 molecular connectivity 법<sup>3</sup>을 사용하여, 여러가지 모양과 종류인 153가지의 불포화 화합물에 대한  $\pi$ -energy 를 Hückel Molecular Orbital 으로 계산한 값과 비교하여 검토하였다.

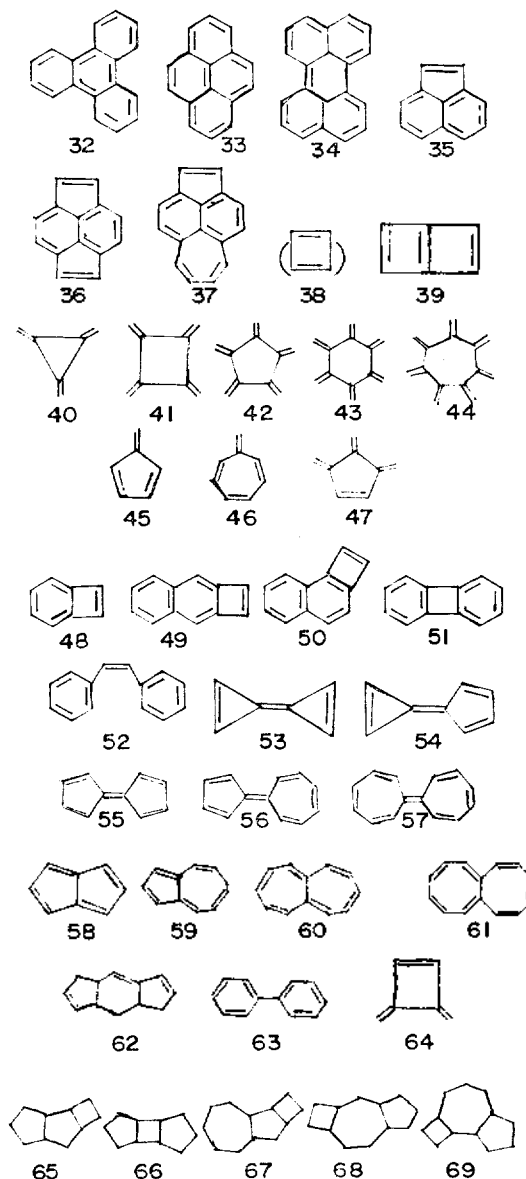


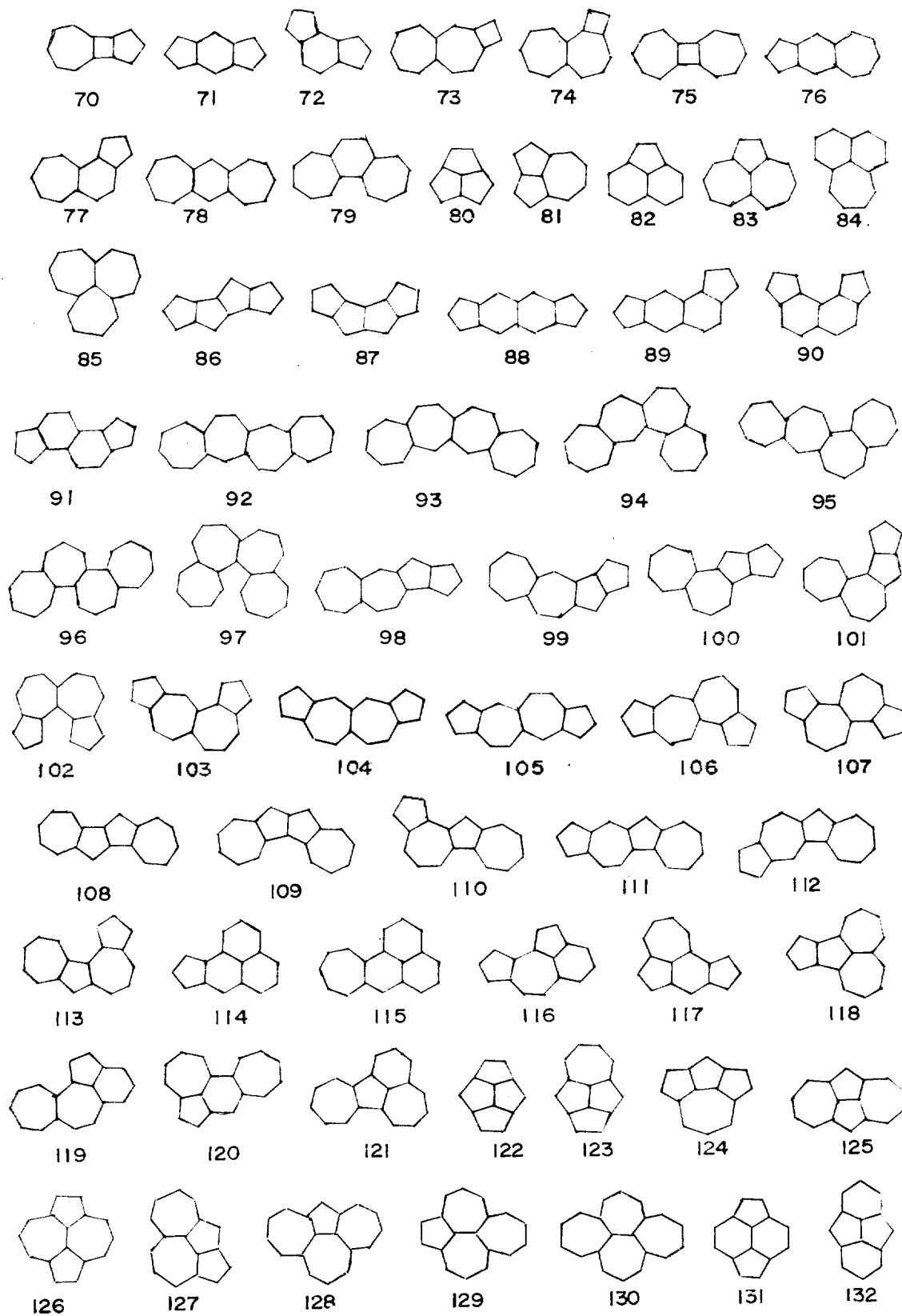
## 계산

## (1) Molecular Connectivity 법

## (A) 가지 지수(The Branching Index)

Fig. 2 와 같이 2,4-dimethylpentane(a)와 3,3-dimethylpentane(b)의 구조식에서 수소원자를 제외한 골격구조에서 인접한 원자와 결합하고 있는 원자의 수를 나타내는 수를 1, 2, 3, 4로





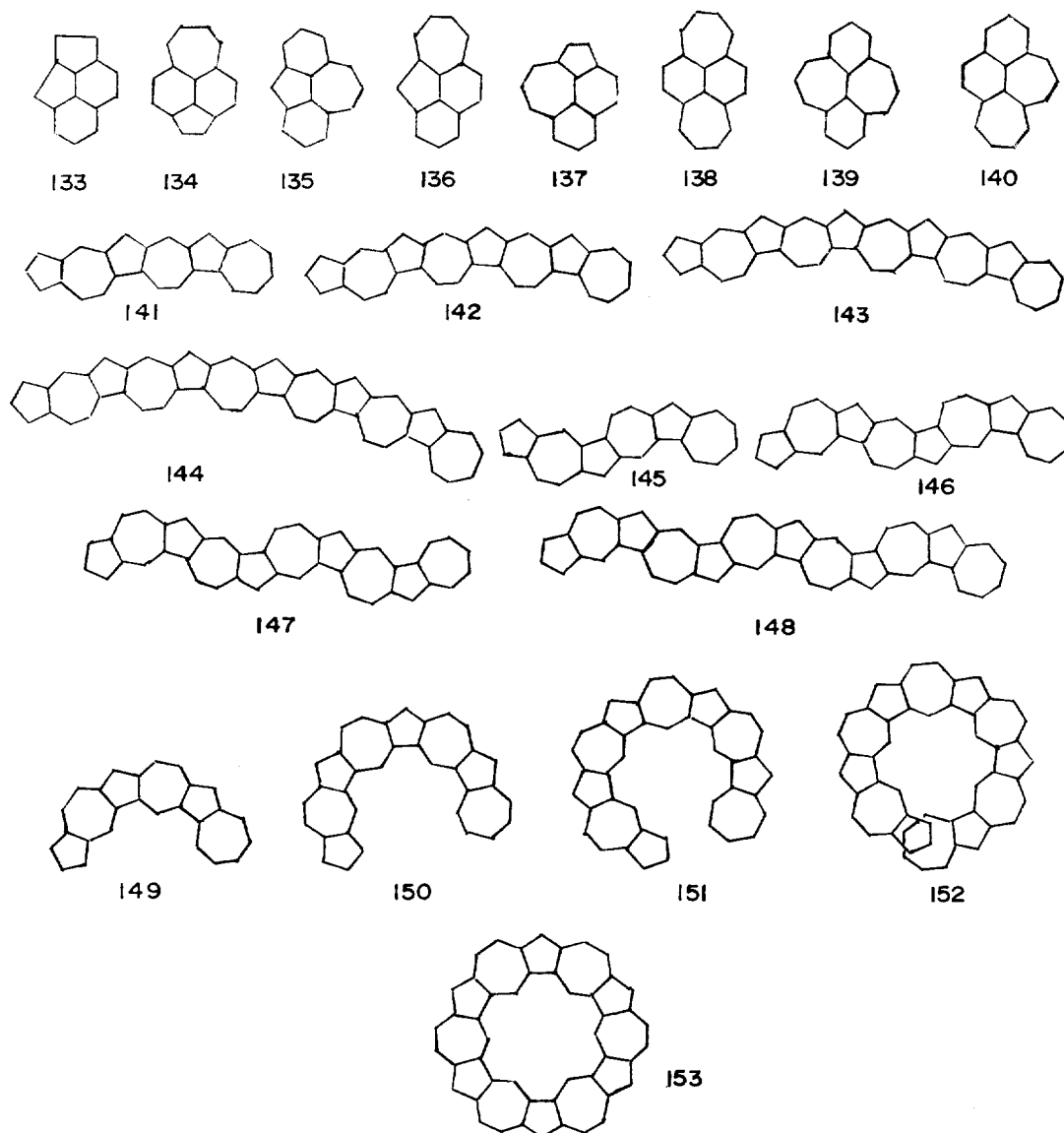


Fig. 1. Acyclic polyenes and cyclic polyenes calculated  $\pi$ -energy (From 65 to 153, the compounds have the conjugated double bond, its structure have not represented for complexing of this compounds.).

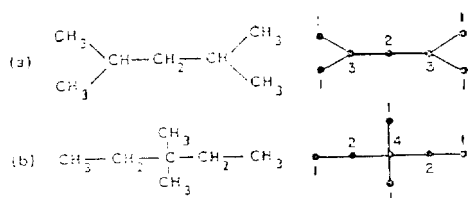


Fig. 2. (a) 2,4-dimethylpentane (b) 3,3-dimethylpentane.

표시하고 각 골격구조에서 결합을 (1,3), (1,3), (3,2), (2,3), (1,4), (4,2), (2,1)으로 분해하여 다음과 같이 계산하면 (a) 구조와 (b) 구조는 각각 그 값이

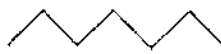
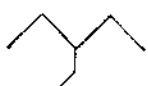
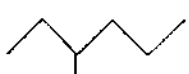

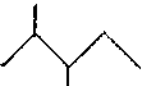
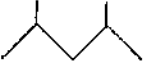



$$a = (1.3) + (1.3) + (3.2) + (2.3) + (1.3) + (1.3)$$

$$b = (1.2) + (2.4) + (1.4) + (1.4) + (4.2) + (2.1)$$

$$a = 24 \quad b = 28 \text{가 된다.}$$



Table 3. First, second, third and forth-order indexes for heptane

Skeleton Formulas	No. of 1° Subgraphs	$^1\chi$	No. of 2° Subgraphs	$^2\chi$	No. of 3° Subgraphs	$^3\chi$	No. of 4° Subgraphs	$^4\chi$
1 	6	3.414	5	2.061	4	1.207	3	0.677
2 	6	3.346	6	2.091	6	1.732	3	0.866
3 	6	3.308	6	2.302	5	1.478	3	0.697
4 	6	3.270	6	2.536	4	1.135	3	0.612
5 	6	3.181	7	2.630	6	1.782	2	0.471
6 	6	3.126	7	3.023	4	0.943	4	0.943
7 	6	3.121	8	2.871	6	1.914	1	0.250
8 	6	3.061	8	3.311	4	1.000	3	0.750
9 	6	2.943	9	3.521	6	1.732	0	0.000

Heptane의  $^1\chi$ ,  $^2\chi$ ,  $^3\chi$ 와  $^4\chi$  index는 Table 3과 같다.

이 표에서  $^1\chi$ 와  $^2\chi$ 는 서로 반대경향값을 가지며  $^3\chi$ 와  $^4\chi$ 는 이성체(isomer)의 구조 차이에 따라 일정하지 않으며 그 값은  $^1\chi$ 와  $^2\chi$  보다 작은 수치 값을 가진다.

(C) 이중결합(double bond)과 삼중결합(triple bond)을 가지는 물질에 대한 Valence.

이중결합을 가진 물질과 삼중결합을 가진 물질의 connectivity index는 Fig. 4와 같이 인접 원자간의 수를 나타내고,  $^1\chi$ 의 계산은 앞에서

논한 것과 같다. 특히 다중결합을 가진 화합물의  $^1\chi$ 를 valence  $\chi$ 라 하고,  $\chi^r$ 로 표시하며  $^1\chi^r, ^2\chi^r, \dots$ 로 나타낸다.

(D) 계산 대상물질은 Fig. 1에 나타냈으며, 이 물질들 중에서 65번부터 153번까지의 물질들은 원래 콘뉴게이트된 이중 결합을 갖고 있으나 구조의 복잡성을 고려하여 편의상 표시하지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

Hückel 분자궤도이론(HMO)은 benzene과 그 유도체들의 방향족성(aromaticity)과 큰 안정성

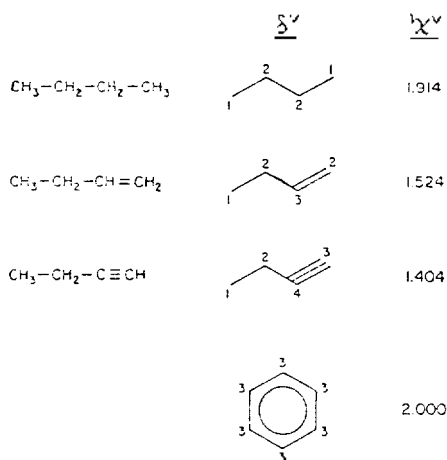



Fig. 4. The skeleton formulas of butane, butyne, and benzene with valence  $\delta^v$  values and  $1\chi^v$  indexes.

(stability)을 설명하는데 크게 기여해 왔으며 benzenoid 계 화합물의 비편재화 에너지 (delocalization energy)가 그들의 큰 안정성과 특이한 화학반응성에 직접 관계가 있다는 것이 HMO 계산에 의하여 밝혀졌다<sup>4</sup>. 또 acyclic polyenes의 공명안정화(resonance stability)는 비록 HMO 계산에서는 상당량의 비편재화 에너지를 가지고 있다는 것을 예측 하였지만, 실험적으로는 오랜 기간동안 이를 측정하지 못하였으며 최근에 많은 nonbenzenoid cyclic polyene 들이 공명안정화 에너지를 가지고 있다는 것을 실험적으로 알게 되었다.

Azulene()은 다른 acyclic polyolefin 보다 안정성과 화학적 특성이 benzene에 가까우므로 단순히 HMO 계산에 의한 비편재화 에너지만으로 불포화 고리 아닌 화합물과 불포화 고리 화합물의 안정성과 방향족성을 설명할 수 없다는 것을 알게 되며, Dewar<sup>5</sup>는 Pariser-Parr-Pople 법<sup>6</sup>을 사용하여 acyclic polyenes의 결합에너지(bond energy)를 계산하고 이 결합에너지를 이용하여 cyclic polyenes들의 편재화 구조의 에너지를 계산하여 그들의 공명 에너지를 직접 구하였다.

일반적으로 공명에너지(resonance energy)는 주어진 공액분자(conjugated molecule)의 총  $\pi$ -전자에너지  $E_\pi$ 와, 대응하는 가상적 기준구조의

$\pi$ -전자에너지의 차로써 정의된다.

$$RE = E(\text{Conjugated molecule}) - E(\text{Ref. structure})$$

이때 사용된 기준구조는 가상적이고, 또 존재하고 있지 않는 물질을 임의 선택하였기 때문에 최근 공명에너지에 관한 많은 연구에서 여러가지 문제점을 제시하고 있고<sup>7-12</sup> 이를 보완하기 위하여 Dewar는 "Dewar resonance energy"(DRE)<sup>5</sup>의 개념을 도입하고, Breslow와 Mohassi<sup>13</sup>는 다시 DRE 법을 개량 하였으며, Milun과 Trinajstić은 topological resonance energy(TRE)<sup>14</sup> 법을, Jun-ichi Aihara는 A-II resonance energy<sup>15</sup> 법과 같은 graphic method를, 그리고 Hess와 Schaad<sup>16</sup>는 resonance energy per  $\pi$ -electron(REPE)법을 제창하여 불포화 고리 아닌 화합물과 불포화 고리 화합물의 안정성과 방향족성을 설명 하였다.

이들 모든 이론에서  $\pi$ -energy를 계산하는데 있어서, HMO 법과 P-P-P법중, 계산이 쉽고 computer 계산 시간이 짧게 걸리는 HMO법으로 계산 하였으므로, 본 연구에서는 HMO로 계산한  $\pi$ -energy와 molecular connectivity index와의 상관 관계성을 이용하여, 각 구조와 모양에 따른  $\pi$ -energy의 변화값을 계산할 때 1-22번까지는 acyclic polyenes, 23-153번의 cyclic polyenes 중 23-34번은 benzenoid 계 화합물, 35-143까지의 non-benzenoid 계 화합물 중, bicyclic, kata-condensed tricyclic(68-82), pericondensed tricyclic(84-87), kata-condensed tetracyclic(117-124), peri-condensed tetracyclic nonalternants(130-140), larger system(141-153) 등 다양한 분자 구조에 대하여 molecular connectivity index로 구한 결과에서 그 중 일차 valence index,  $1\chi^v$ 의 변화 경향이  $E_\pi$  변화와 좋은 상관관계성을 가지는 것을 볼 수 있었으므로  $E_\pi$  값을  $1\chi^v$ 의 값으로 least square correlation 하면 식(1)이 된다.

$$E_\pi = 3.9475^v 1\chi^v - 0.1768 \quad (1)$$

이 식을 이용해서 계산한  $E_\pi$ 는 Table 4와 같다. 이 표에서 알 수 있는 바와 같이 각 물질의 종류에 따라 HMO로 계산한  $E_\pi$ 와 molecular

connectivity index,  ${}^1\chi^v$  로 구한  $\pi$ -결합에너지는 잘 일치함을 볼 수 있고, 이때 standard error는 0.3890이고, 상관계수(coefficient of correlation)은 0.9979이다.

Table 4. The calculated  $\pi$ -energy values by Hückel molecular orbital theory and molecular connectivity index for unsaturated acyclic polyenes and unsaturated cyclic polyenes

Compd No.	${}^1\chi^v$	$E_\pi(\beta)$		Residual			
		Hückel	Calcd from Eq. 1				
1	1.1498	4.4720	4.2326	-.2394			
2(n=1)	1.3165	6.9880	6.8882	-.0998			
2(n=2)	2.4832	9.5180	9.5439	.0259			
2(n=3)	3.1498	12.0530	12.1991	.1461			
2(n=4)	3.8165	14.5920	14.8547	.2627			
2(n=5)	4.4832	17.1340	17.5103	.3763			
2(n=6)	5.1498	19.6760	20.1655	.4895			
2(n=7)	5.8165	22.2190	22.8212	.6022			
2(n=8)	6.4832	24.7630	25.4768	.7138			
2(n=9)	7.1498	27.3070	28.1320	.8250			
2(n=10)	7.8165	29.8520	30.7876	.9356			
3(n=1)	1.7474	6.8990	6.6130	-.2860			
3(n=2)	2.3510	9.3320	9.0173	-.3147			
3(n=3)	2.9545	11.7640	11.4212	-.3428			
3(n=4)	3.5581	14.1960	13.8254	-.3706			
3(n=5)	4.1616	16.6280	16.2293	-.3987			
3(n=6)	4.7652	19.0600	18.6336	-.4264			
3(n=7)	5.3687	21.4920	21.0375	-.4545			
3(n=8)	5.9723	23.9240	23.4418	-.4822			
3(n=9)	6.5758	26.3560	25.8456	-.5104			
3(n=10)	7.1794	28.7880	28.2499	-.5381			
4	3.0116	11.8310	11.6486	-.1824			
5	4.2759	16.7630	16.6846	-.0784			
6	5.5401	21.6940	21.7202	.0262			
7	6.8043	26.6250	26.7558	.1308			
8	2.4241	9.4460	9.3084	-.1376			
9	3.0377	11.9250	11.7526	-.1724			
10	4.3180	16.9080	16.8523	-.0557			
11	4.3120	16.9200	16.8234	-.0916			
12	4.9315	19.3940	19.2960	-.0980			
13	3.0277	11.8750	11.7127	-.1623			
14	3.6312	14.3020	14.1166	-.1854			
15	3.6943	14.3850	14.3680	-.0170			
16	4.3510	16.9130	16.9837	.0707			
17	5.5862	21.9060	21.9038	-.0022			
18	6.2058	24.3850	24.3718	-.0132			
19				3.6883	14.3880	14.3441	-.0439
20				4.2919	16.8140	16.7483	-.0657
21				4.3079	16.8810	16.8121	-.0689
22				6.2388	24.3190	24.5033	.1843
23				1.9999	8.0000	7.6188	-.3812
24				3.4047	13.6800	13.2144	-.4656
25				4.8090	19.3100	18.8081	-.5019
26				6.2141	24.9300	24.4049	-.5251
27				7.6190	30.5400	30.0009	-.5391
28				4.8150	19.4500	18.8320	-.6180
29				6.2260	25.1900	24.4523	-.7377
30				6.2200	25.1000	24.4284	-.6716
31				6.2260	25.1900	24.4523	-.7377
32				6.2320	25.2700	24.4762	-.7938
33				5.5590	22.5510	21.7955	-.7555
34				6.9760	28.2500	27.4397	-.8103
35				4.1487	16.6200	16.1779	-.4421
36				4.8927	19.4200	19.1415	-.2785
37				5.5594	22.2500	21.7971	-.4529
38(n=1)				1.3333	4.0000	4.9635	.9635
38(n=3)				2.6667	9.6600	10.2748	.6148
38(n=4)				3.3333	12.9400	12.9300	-.0100
38(n=5)				4.0000	14.9300	15.5856	.6556
38(n=6)				4.6667	17.9800	18.2412	.2612
38(n=7)				5.3333	20.1100	20.8965	.7865
38(n=8)				6.0000	23.0400	23.5521	.5121
38(n=9)				6.6667	25.2500	26.2077	.9577
38(n=10)				7.3333	28.1100	28.8629	.7529
39				2.0714	7.6600	7.9036	.2436
40				1.8107	7.3000	6.8651	-.4349
41				2.4142	9.6600	9.2690	-.3910
42				3.0178	12.1600	11.6733	-.4867
43				3.6213	14.6000	14.0772	-.5228
44				4.4320	17.0200	17.3064	.2864
45				1.9309	7.4700	7.3439	-.1261
46				2.5976	9.9900	9.9995	.0095
47				2.4713	9.8000	9.4965	-.3035
48				2.7380	10.3800	10.5588	.1788
49				4.1497	16.2000	16.1819	-.0181
50				4.1487	16.0000	16.1779	.1779
51				4.1547	16.5100	16.2018	-.3082
52				4.7321	18.8800	18.5018	-.3782
53				2.0714	7.4600	7.9036	.4436
54				2.7380	10.9400	10.5588	-.3812
55				3.4047	12.8000	13.2144	.4144
56				4.0714	15.9300	15.8700	-.0600
57				4.7380	18.0000	18.5253	.5253
58				2.7380	10.4600	10.5588	.0988
59				3.4047	13.3600	13.2144	-.1456



60	4. 0714	15. 6200	15. 8700	. 2500	108	6. 2141	24. 4450	24. 4049	-. 0401
61	4. 7380	18. 3000	18. 5253	. 2253	109	6. 2201	24. 5280	24. 4288	-. 0992
62	4. 1427	16. 2300	16. 1540	-. 0760	110	6. 2261	24. 5020	24. 4527	-. 0493
63	4. 0714	16. 3800	15. 8700	-. 5100	111	6. 2261	24. 4550	24. 4527	-. 0023
64	1. 8676	7. 2100	7. 0918	-. 1182	112	6. 2261	24. 5110	24. 4527	-. 0583
65	2. 7380	10. 4560	10. 5588	. 1028	113	6. 2261	24. 5950	24. 4527	-. 1423
66	3. 4047	13. 3640	13. 2144	-. 1496	114	6. 2201	24. 5220	24. 4288	-. 0932
67	4. 0714	15. 6180	15. 8700	. 2520	115	6. 2201	24. 5830	24. 4288	-. 1542
68	3. 4821	13. 3090	13. 5227	. 2137	116	6. 2261	24. 5290	24. 4527	-. 0763
69	3. 4880	13. 4160	13. 5462	. 1302	117	5. 5594	22. 2150	21. 7971	-. 4179
70	4. 1487	15. 8720	16. 1779	. 3059	118	6. 2261	24. 7450	24. 4527	-. 2923
71	4. 1427	15. 8890	16. 1540	. 2650	119	5. 5594	21. 9590	21. 7971	-. 1619
72	4. 1487	15. 8700	16. 1779	. 3079	120	5. 8094	22. 0360	22. 7929	. 7569
73	4. 1547	16. 2030	16. 2018	-. 0012	121	5. 8987	22. 0630	23. 1486	1. 0856
74	4. 1427	16. 2310	16. 1540	-. (770	122	6. 2261	24. 5950	24. 4527	-. 1423
75	4. 1487	15. 8990	16. 1779	. 2789	123	6. 2261	24. 3960	24. 4527	. 0567
76	4. 8097	18. 4130	18. 8108	. 3978	124	6. 4821	24. 5250	25. 4724	. 9474
77	4. 8154	18. 3950	18. 8336	. 4386	125	4. 2261	16. 1940	16. 4862	. 2922
78	4. 8214	18. 5330	18. 8575	. 3245	126	4. 8927	19. 1280	19. 1415	. 0135
79	4. 8094	18. 8940	18. 8097	-. 0843	127	4. 8927	19. 2800	19. 1415	-. 1385
80	4. 8154	19. 0380	18. 8336	-. 2044	128	5. 5594	22. 0300	21. 7971	-. 2329
81	5. 5147	21. 3380	21. 6190	. 2810	129	5. 5594	22. 0510	21. 7971	-. 2539
82	5. 4821	21. 0970	21. 4892	. 3922	130	5. 5594	21. 9490	21. 7971	-. 1519
83	3. 4821	12. 9950	13. 5227	. 5277	131	6. 2261	24. 4010	24. 4527	. 0517
84	4. 1487	16. 3660	16. 1779	-. 1881	132	6. 2261	24. 2980	24. 4527	. 1547
85	4. 1487	16. 6190	16. 1779	-. 4411	133	6. 8927	26. 5520	27. 1079	. 5559
86	4. 9435	18. 9110	19. 3438	. 4328	134	4. 8927	19. 4260	19. 1415	-. 2845
87	4. 8154	19. 1450	18. 8336	-. 3114	135	4. 8927	19. 4100	19. 1415	-. 2685
88	5. 4821	20. 9130	21. 4892	. 5762	136	4. 8927	19. 4940	19. 1415	-. 3525
89	4. 8927	18. 7490	19. 1415	. 3925	137	5. 5594	22. 2520	21. 7971	-. 4549
90	4. 8927	19. 0970	19. 1415	. 0445	138	6. 2261	24. 5330	24. 4527	-. 0803
91	5. 5474	21. 8900	21. 7493	-. 1407	139	6. 2261	24. 5370	24. 4527	-. 0843
92	5. 5534	21. 7490	21. 7732	. 0242	140	6. 2261	24. 6080	24. 4527	-. 1553
93	5. 5594	21. 7450	21. 7971	. 0521	141	9. 0355	35. 6660	35. 6432	-. 0228
94	5. 5594	21. 7570	21. 7971	. 0401	142	11. 8509	46. 8070	46. 8576	. 0506
95	7. 5474	29. 1440	29. 7157	. 5717	143	14. 6662	57. 9480	58. 0716	. 1236
96	7. 5474	29. 3360	29. 7157	. 3797	144	17. 4816	69. 0890	69. 2860	. 1970
97	7. 5534	29. 1510	29. 7396	. 5886	145	9. 0355	35. 7820	35. 6432	-. 1388
98	7. 5534	29. 3430	29. 7396	. 3966	146	11. 8895	46. 9820	47. 0113	. 0293
99	7. 5594	29. 1220	29. 7635	. 6415	147	14. 6662	58. 1800	58. 0716	-. 1084
100	7. 5594	29. 3470	29. 7635	. 4165	148	17. 4816	69. 3780	69. 2860	-. 0920
101	6. 2201	24. 2200	24. 4288	. 2088	149	9. 0355	35. 8220	35. 6432	-. 1788
102	6. 2201	24. 3810	24. 4288	. 0478	150	11. 8509	47. 0640	46. 8576	-. 2064
103	6. 2261	24. 4020	24. 4527	. 0507	151	14. 6662	58. 3050	58. 0716	-. 2334
104	6. 2261	24. 2380	24. 4527	. 2147	152	17. 4816	69. 5470	69. 2860	-. 2610
105	6. 2261	24. 5530	24. 4527	-. 1003	135	16. 8536	67. 4550	6. 67845	-. 6705
106	6. 2201	24. 4730	24. 4288	-. 0442					
107	6. 2141	24. 5030	24. 4049	-. 0981					

## 결 론

1. Molecular connectivity index를 이용하여 불포화 고리 아닌 다중 결합 화합물(unsaturated acyclic polyenes)과 불포화 고리 다중 결합 화합물(unsaturated cyclic polyenes)의 Hückel  $\pi$ -결합에너지를 153가지의 여러가지 구조를 가진 화합물에 대하여 계산하여 본 결과 standard error가 0.3890 이고 상관관계(coefficient of correlation)가 0.9979인 대단히 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있다.

2.  $E_x$  계산에 있어서 각 molecular connectivity index 중  $\chi^p$ 가 가장 타당성이 있는 index임을 알 수 있다.

## 인 용 문 헌

- Handbook of Chemistry and Physics, 1984. CRC Press, Inc. Boca Raton Florida.
- E. Clar, "Polycyclic hydrocarbons," Academic Press, New York, N.Y., 1964.
- L. B. Kier and L. H. Hall, "Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research", Academic, New York, N.Y., 1976.
- K. Hückel, *Z. Electrochem.*, **43**, 752 (1937).
- (a). M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill, New York, N. Y., 1969; (b). M. J. S. Dewar, and C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 789 (1969).
- J. A. Pople, *Trans Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).
- B. J. Maclelland, *J. Chem. Phys.*, **54**, 640 (1971).
- I. Gutman, M. Milun, and N. Trinajstic, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2772 (1973).
- B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 305 (1971).
- W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2404 (1973).
- W. England and K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8769 (1973).
- M. Randic, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 68 (1976).
- R. Breslow and E. Mohassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 431 (1963).
- Ivan Gutman, M. Milun, and N. Trinajstic, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(6), 1692~1704 (1977).
- (a) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1976); (b) J. Aihara, *J. Org. Chem.*, **41**, 2488 (1976); (c) J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6840 (1976).
- B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, *J. Org. Chem.*, **37**, 4179 (1972).