

탄화수소류의 결합해리에너지와 라디칼 반응의 안정화에너지에 대한 섭동분자궤도론적 연구

李甲龍¹ · 徐萬哲^{*} · 金鎬順^{**} · 朴柄珏^{**}

효성여자대학교 사범대학 화학교육과

^{*}한국기계연구소 기업기술훈련원

^{**}영남대학교 이과대학 화학과

(1989. 11. 2 접수)

Perturbation MO Treatments for Stabilization Energy of Radical Reaction and Bond Dissociation Energy of Some Hydrocarbons

Gab-Yong Lee¹, Man-Chul Suh^{*}, Ho-Soon Kim^{**}, and Byung-Kak Park^{**}

Department of Chemical Education, Hyeosung Women's University, Kyongsan 713-702, Korea

^{*}Department of Material Treatment ITTI, Korea Institute of Machinery and Metals, Seoul 150-073, Korea

^{**}Department of Chemistry, Yeungnam University, Kyongsan 713-800, Korea

(Received November 2, 1989)

요 약. 탄화수소류에 대해서 PMO(Perturbation Molecular Orbital) 방법으로 NBMO(Nonbonding Molecular Orbital) 계수를 구하여 안정화에너지 δE 를 계산하였다. 그 결과 δE 값은 라디칼 반응의 활성화에너지, 결합해리에너지 및 방사선 조사시 생성되는 생성물의 생성확률(G 값)과 좋은 상관성을 보였다.

ABSTRACT. PMO (Perturbation Molecular Orbital) energies, δE , have been calculated from NBMO (Nonbonding Molecular Orbital) coefficient for some hydrocarbons by PMO method. It was found that the stabilization energies are correlated with activation energies, bond dissociation energies, and G - values observed from vapor phase radiolysis in the free radical reactions.

서 론

섭동분자궤도함수(PMO)이론은 유기분자의 안정성과 반응성을 설명하는데 있어서 비교적 간단하고 유용한 계산방법을 제공한다. Coulson과 Longuet-Higgins^{1,2}에 의해 이 이론이 π 전자계에 적용된 이래 Dewar³⁻⁶와 Smith⁷에 의해 여러 분야에 응용되었으며 Smith와 Freeman^{8,9}에 의해 요약 보고되었다. 그 이후 여러 연구자들¹⁰⁻¹³에 의해 탄화수소에 적용되어 그 개념이 발전되었다.

한편 포화탄화수소의 라디칼 반응에서 결합해리에너지는 라디칼의 안정도를 나타내는 척도로 볼 수 있으므로 이론적으로, 보다 실험치에 가까운

결합해리에너지를 구하기 위하여 여러 방법들이 사용되고 있다. 최근에는 *ab initio* 법으로 탄화수소의 결합해리에너지를 계산한 결과가 보고되고 있으나¹⁴ 실험치에 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있다. 아울러 포화화합물의 라디칼 반응을 이론적으로 설명하기 위하여 Fukui 등¹⁵은 섭동분자궤도함수 이론을 사용하여 짝진계의 super-delocalizability, S ,에 해당하는 새로운 반응성 지수 D_r 을 제안하여 이 지수를 라디칼 반응에서 σ 형 상호작용에 기인하는 안정화에너지로 보고, 여러 포화화합물에 적용한 결과 활성화에너지와 병행성이 있음을 밝혔으며, D_r 이 짝진분자에서의

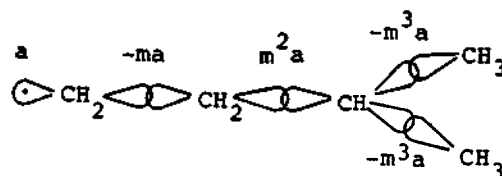
S_r과 같이, 포화화합물의 반응성을 예측하는데 사용될 수 있는 유용한 지수라고 보고하였다.

또한 포화탄화수소에 방사선을 조사하였을 때 구조에 따른 C-C 절단위치를, 笛木 등¹⁶은 Brown¹⁷의 LCBO 법을 사용하여 계산한 결합에너지로 설명하였으며, 이와 더불어 탄화수소법에 의해 구한 프론티어 전자밀도 ($f_r + f_s$), σ NBMO 법에 의하여 계산한 결합강도 (F_{rs}) 등이 이와 같은 실험사실을 설명하는데 사용되었다¹⁸.

그러나 이상의 여러 방법들은 포화탄화수소의 라디칼 반응에 대한 안정성만을 설명해 줄 수 있으며 방향족을 포함한 불포화화합물에는 적용이 불가능하였다. 이 점에 착안하여 본 연구에서는 비교적 간단한 NBMO 법에 의해 PMO 안정화에너지를 계산하여 포화화합물의 결합해리에너지 및 Fukui의 반응성 지수, D_r^s 과 비교 검토하고 방향족 및 불포화화합물의 라디칼 반응에 적용하여 반응성을 조사하고자 한다.

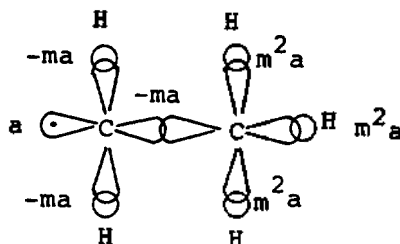
PMO 안정화에너지 계산

섭동분자궤도함수 (PMO) 계산에서 주로 사용되는 비결합성분자궤도함수 (NBMO)의 계수는 컴퓨터의 도움없이도 쉽고 빠르게 계산할 수 있는 장점이 있다¹⁹. 파동함수는 포화탄화수소 분자내의 각 탄소원자의 4개의 SP^3 혼성궤도와 각 수소원자의 1S 궤도를 선형결합시켜서 구하며, 이때 SP^3 혼성궤도의 클롱적분은 α_C , 수소 1S 궤도의 클롱적분은 α_H 그리고 탄소와 탄소 및 탄소와 수소 사이의 공명적분은 각각 β_{CC} , β_{CH} 이며 탄소원자의 SP^3 혼성궤도간의 공명적분은 $m\beta_{CC}$ 이다. SP^3 혼성궤도간의 공명적분에서 m 값은 분자내 전자적 구조의 비편재화의 정도를 나타내는 척도가 되며 m 이 0 일 경우 전자는 σ 결합에 완전히 편재되어 있음을 의미한다. m 값을 0.355로 취했을 때 대부분의 응용에서 좋은 결과를 보여주고 있음이 보고되었다²⁰. 여기서 수소를 제외한 탄소-탄소 결합을 구성하는 혼성궤도만을 고려한 것을 "C" 근사법^{21,22}이라 하며 영년방정식²³으로부터 isopentanyl 라디칼의 NBMO 계수는 다음과 같이 표시할 수 있고 규격화 조건에서 계수 a 를 구하면



0.934이다.

한편 전 원자가전자 (All Valence Electron) 근사법에서는 탄소 SP^3 혼성궤도와 수소 1S 궤도의 클롱적분을 같게 취하며 ($\alpha_C = \alpha_H$) 탄소와 탄소 및 탄소와 수소 결합 사이의 공명적분도 동일하게 취급한다 ($\beta_{CC} = \beta_{CH}$)²⁰. m 을 0.355로 사용하여 전 원자가전자 근사법으로 에틸 라디칼의 NBMO 계수를 표시하면



규격화조건에서 a 를 구하면 0.837이 된다.

섭동안정화에너지는 분자중 R 의 부분적으로 빈 궤도와 분자중 S 의 부분적으로 점유된 궤도간에 축증될 때 일어나며 반응위치의 파동함수의 계수로부터 다음 식과 같이 계산되고 상호작용적분 (interaction integral, γ_{RS})의 단위를 가진다.

$$\delta E = 2C_R C_S \gamma_{RS} \quad (1)$$

라디칼 반응에서 R 과 S 가 반응할 때 전이상태는 R 의 점유된 에너지 준위와 S 의 빈 혹은 부분적으로 채워진 준위간의 전자적 상호작용에 의해 안정화된다. 그러므로 두 상호작용 에너지 준위간에 에너지 차가 적을수록 전이상태는 더욱 안정해지게 된다.

본 연구에서는 식 (1)에 의해 여러 화합물들의 섭동안정화에너지를 구하여 라디칼의 안정성 및 탄소-탄소 결합의 절단위치를 이론적으로 설명하고자 한다.

Table 1. PMO stabilization energies δE , Fukui's $D_r^R(H)$ and observed activation energies E_a
 $R-H + R' \cdot \rightarrow R \cdot + R'-H$

R-H	δE	$D_r^R(H)$	E_a (kcal/mol)		
			CH_3	CH_3CH_2	$CH_3CH_2CH_2$
CH_3-H	1.7038	0.9926	11.5	15.0	16.5
CH_3CH_2-H	1.6750	1.0029	10.0	14.8	16.2
$CH_3CH_2CH_2-H$	1.6714	1.0037	9.5	14.2	15.5
$CH_3CH_2CH_2CH_2-H$	1.6710	1.0040	9.3	13.9	15.3
$(CH_3)_2CHCH_2-H$	1.6680	1.0049	9.6*	13.9*	15.3*
$(CH_3)_2CH-H$	1.6476	1.014	8.7	13.3	14.5
$CH_3CH_2CH(CH_3)-H$	1.6440	1.015	8.2	12.7	14.1
$(CH_3)_3C-H$	1.6216	1.027	7.7	11.6	13.4
$CH_3CH_2(CH_3)_2C-H$	1.6184	—	7.5*	11.8*	13.3*
$(CH_3)_2CH(CH_3)_2C-H$	1.6153	1.029	7.8	11.6*	13.2*

*Predicted values from regression analysis.

결과 및 고찰

PMO 안정화에너지와 활성화에너지와의 관계. 포화탄화수소의 결합해리반응에 대해 계산된 PMO 안정화에너지와 Fukui의 반응성지수 D_r^R 값¹⁶ 및 활성화에너지의 실측치²⁴를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 PMO 안정화에너지 δE 는 알킬 라디칼과 수소 라디칼이 결합할 때의 에너지이며, Fukui의 D_r^R 값은 포화탄화수소가 라디칼의 공격을 받았을 때 수소가 떨어져 나가는 정도를 나타내 주는 반응성 지수이다. PMO 안정화에너지가 클수록 포화탄화수소는 안정함을 의미하므로 그만큼 R-H 결합이 강하여 수소이탈이 어렵게 된다. 그리하여 Table 1에서 PMO 안정화에너지가 클수록 D_r^R 값이 감소하게 되며, 아울러 라디칼 반응의 전이상태 $[R \cdots H \cdots R']$ 에서 실측된 활성화에너지는 PMO 안정화에너지와 비례함을 알 수 있다. 즉 포화탄화수소의 알킬 라디칼과의 반응에서 지수 D_r^R 은 활성화에너지와 음의 상관성을 보이므로 이 값이 클수록 활성화에너지가 적어져서 수소이탈이 용이하여 반응성이 커지게 된다.

정확한 상관관계를 알아보기 위해 회귀분석을 통해 얻은 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에 나타낸 세 계열의 경우는 Table 1에서 부터 각각 (1) $CH_3 \cdot$ (●) (2) $CH_3CH_2 \cdot$ (□) (3) $CH_3CH_2CH_2 \cdot$ (△) 라디칼과의 반응일 경우의 δE 와 E_a 간의 관계를 도시한 것이다.

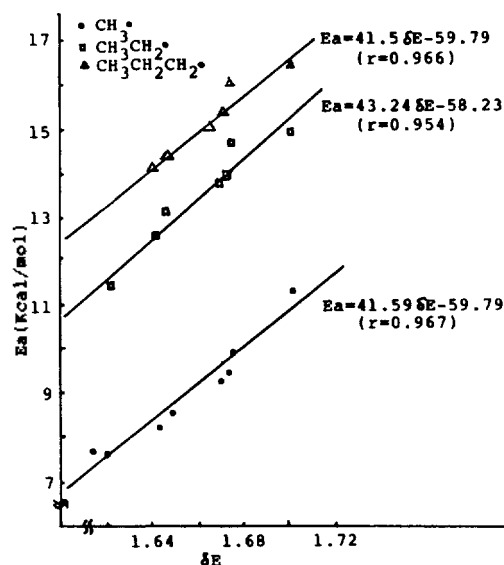


Fig. 1. Correlation of δE and observed activation energy, E_a .

Fig. 1에서 PMO 안정화에너지는 활성화에너지와 양의 상관성을 보이므로 이 값이 클수록 활성화에너지가 증가하여 라디칼 공격에 의한 수소이탈이 힘들어지게 된다.

Fukui의 반응성지수 $D_r^R(H)$ 값을 E_a 에 대하여 회귀분석한 결과($CH_3 \cdot$ 과의 반응에서 상관계수 r 은 0.945, $CH_3CH_2 \cdot$ 에서 0.965, $CH_3CH_2CH_2 \cdot$ 과의 반응에서 0.964)와 비교하였을 때 두 지수 모두 훌륭한 상관성을 보이고 있다. 그러므로 D_r^R 에

Table 2. PMO stabilization energies δE and bond dissociation energies BDE (kcal/mol) for R-R'

R	R'									
	H·		CH ₃ ·		C ₂ H ₅ ·		i-C ₃ H ₇ ·		t-Bu·	
	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE
CH ₃ ·	1.704	104	1.452	88	1.427	85	1.424	84	1.381	81
C ₂ H ₅ ·	1.675	98	1.427	85	1.403	82	1.400	80	1.358	77
n-C ₃ H ₇ ·	1.671	98	1.424	85	1.400	82	1.397	80	1.355	77
i-C ₃ H ₇ ·	1.648	95	1.404	84	1.380	80	1.357	78	1.336	73
t-Bu·	1.622	91	1.381	81	1.358	77	1.336	73	1.315	68
Corr. Coeff.(r)	0.992		0.984		0.997		0.957		0.995	

비해 계산이 훨씬 용이한 반응성지수 δE 가 포화 탄화수소의 결합해리 반응에서 반응성을 설명하는데 훨씬 더 유리할 것이다.

PMO 안정화에너지와 결합해리에너지와의 관계. PMO 안정화에너지는 라디칼 반응에서 라디칼간의 결합력의 세기의 척도로 볼 수 있으므로 포화탄화수소의 결합해리에너지와 관계가 있을 것으로 예상된다.

Table 2에 계산된 PMO 안정화에너지와 실측된 결합해리에너지²⁵를 나타내었다.

PMO 안정화에너지와 결합해리에너지간의 회귀 분석에서 얻은 상관계수를 Table 2에 함께 표기하였으며 본 연구에서 라디칼 반응의 반응성지수로 택한 PMO 안정화에너지가 다섯 계열의 라디칼 반응에서 모두 각 라디칼 결합간의 결합해리에너지와 매우 훌륭한 상관성이 있음을 알 수 있다. 다시 말해서, 라디칼간의 결합반응, R₁·+R₂·→R₁R₂에서 PMO 안정화에너지가 클수록 결합해리에너지는 증가하며 그 사이의 결합은 그만큼 절단시 키기가 어려워지게 된다.

Table 2의 결과로부터 다섯 계열(25종)의 모든 라디칼 반응에서 계산된 PMO 안정화에너지와 실측된 결합해리에너지와의 상관성을 회귀분석하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, Table 2의 모든 값을 함께 도식한 결과에서도 마찬가지로 상관계수 0.952의 훌륭한 상관성을 나타내었으며 PMO 안정화에너지가 라디칼 반응에서 결합해리ener지를 설명해 줄 수 있는 반응성지수로 사용될 수 있음을 시사해 주고 있다.

방향족 및 불포화탄화수소의 라디칼 반응. 지

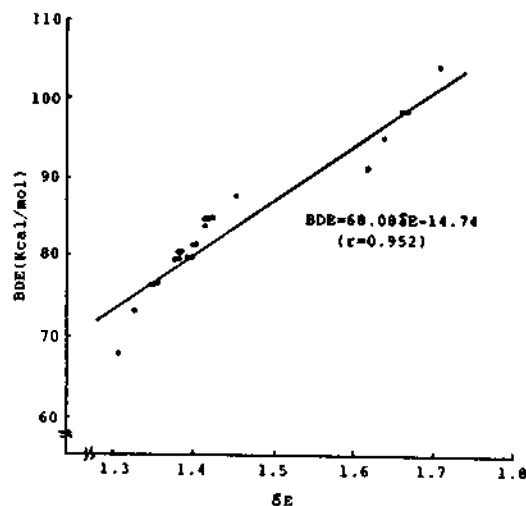


Fig. 2. Correlation of δE and BDE for the R-R' in Table 2.

금까지 고찰된, 포화탄화수소의 라디칼 반응에 적용한 반응성지수인 PMO 안정화에너지 δE 가 방향족 및 불포화화합물에도 적용가능한지를 알아보기 위해 몇 가지 방향족 및 불포화탄화수소의 라디칼 반응에 적용하여 계산된 PMO 안정화에너지와 결합해리에너지²⁶를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타낸 방향족 및 불포화탄화수소 계열의 NBMO 계수의 계산에서도, 파라미터 m 값은 포화탄화수소에서 취한 0.355를 사용하였다.

Table 3의 회귀분석에서도 알 수 있듯이 이 계열에서도 역시 훌륭한 상관성을 보이고 있으며 실험값과 보다 좋은 상관성을 가지게 하기 위해서는 π 오비탈이 σ 오비탈에 미치는 영향을 고려하며 경험적인 파라미터 m 값을 향상시켜 나가면 될 것이다.

Table 3. PMO stabilization energies δE and bond dissociation energies BDE for the aromatic and unsaturated compounds

R	R'										Corr. Coeff. (r)
	H·		CH ₃ ·		C ₂ H ₅ ·		i C ₃ H ₇ ·		i Bu·		
	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE	δE	BDE	
C ₆ H ₅ ·	1.738	103	1.481	93	1.456	90	1.432	87.5	1.409	84	0.963
C ₆ H ₅ CH ₂ ·	1.679	85	1.430	72	1.406	69	1.383	67.5	1.361	64	0.986
allyl·	1.682	85	1.433	74	1.409	69	1.386	67	1.364	63	0.979
CH ₂ =CH·	1.765	103	1.504	92	1.478	89	1.454	87	1.431	84	0.978
Corr. Coeff. (r)	0.965		0.956		0.958		0.960		0.963		

포화탄화수소의 C-C 절단 위치, 포화탄화수소의 방사선 분해시 탄소-탄소 결합이 절단되어 생성되는 생성물의 수율과 결합해리에너지의 관계를 이론적으로 고찰하기 위해 笛木 등¹⁶은 5종의 핵산 이성질체들에 대해 각 탄소결합에서 LCBO 법¹⁷에 의해 결합해리 에너지를 계산하여 탄소-탄소 결합 절단확률의 실험치 G 값²⁷과 비교한 결과 실험적인 결과와 잘 일치함을 보고한 바 있다. 실제로 각 결합위치에서 절단되는 반응기구는 매우 복잡할 것으로 예상되나 각 위치에서 절단되는 확률을 간단히 이론적으로 설명할 수 있었다. 즉 계산된 결합해리에너지로부터 이 값이 적은 위치의 결합이 쉽게 절단되어 생성되는 생성물의 확률이 큼을 보여주었다. 가지를 갖는 화합물에서는 가지에 인접한 결합이 가장 절단되기가 용이하다는 실험사실은 결합해리에너지가 그 위치에서 가장 적기 때문이다.

앞서 언급한 바와 같이 결합해리에너지는 결합간의 강도를 나타내는 척도이므로 방사선 조사결과 절단되는 각 위치의 확률실험치인 G 값은 본 연구에서 제안된 PMO 안정화에너지로 설명이 가능할 것이다. 이들 값과 계산된 PMO 안정화 에너지를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 탄소-탄소 결합의 절단되는 위치를 고찰해 보았을 때 G 값이 큰 위치일수록 절단이 용이하게 된다. Table 4에서 노르말핵산을 제외한 다른 이성질체에서, 방사선 조사에 의해 절단되는 위치를 볼 때 PMO 안정화에너지가 결합해리에너지 및 실험치인 G 값과 정확히 일치한다. 노르말핵산의 경우에도 G 값을 비교하였을 때 2위치나 3위치에서 큰 차이가 없다. 이로 미루어 볼

Table 4. PMO stabilization energies E , bond dissociation energies BDE (kcal/mol) and G -values for the radiolysis

Isomeric hexane	Bond position	δE	BDE	G
C-C-C-C-C-C 1 2 3	1	1.4235	82.4	0.2
	2	1.3995	80.2	0.55
	3	1.3969	80.2	0.45
C-C-C-C-C 1 2 3 4	1	1.4005	80.2	0.6
	2	1.3770	78.1	1.6
	3	1.3970	80.2	-
	4	1.4232	82.4	-
C-C-C-C-C 1 2 3	1	1.4206	82.4	-
	2	1.2664	78.1	1.2
	3	1.3980	80.2	0.5
C-C-C-C 1 2	1	1.3980	80.2	0.3
	2	1.3573	76.0	1.2
C-C-C-C 1 2 3	1	1.3787	78.1	0.8
	2	1.2488	76.0	3.9
	3	1.4181	82.4	-

때 δE 값도, 그 위치에서 순서는 바뀌었으나 거의 비슷한 값을 가지므로 크게 벗어난다고는 볼 수 없다. 또한 가지가 달린 화합물에서는 가지에 바로 인접한 결합이 가장 절단되기가 용이하다는 실험사실을 Table 4에서 δE 값으로 설명이 가능하다. 즉 가지에 인접한 위치에서 δE 값이 가장 적으므로 그 위치에서 탄소-탄소 결합의 절단이 가장 쉽게 일어날 것이며 이는 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

이상의 결과를 토대로 본 연구에서 취한 PMO 안정화에너지는 포화 및 불포화화합물의 모든 경

Table 5. Calculated PMO stabilization energies for the prediction of cleavable C-C position

C	.8519	C	.8375	C	.8357	C	.8355	C	-----
C		C	.8238	C	.8340	C	.8353	C	.8355
C		C	.8108	C	.8323	C	.8351	C	.8354
C		C		C	.8395	C	.8360	C	.8356
C		C		C	.8691	C	.8395	C	.8355
C		C		C	.8277	C	.8345	C	.8354
C		C		C	.8164	C	.8330	C	.8352
C		C		C		C	.8354	C	.8355
C		C		C		C		C	-----

우에서, 어느 위치의 결합이 약하여 절단하기가 용이한지를 예측해 줄 수 있는 훌륭한 지수가 될 수 있음을 알 수 있다.

몇 가지 화합물에 대해 각 탄소-탄소 결합에서 계산된 PMO 안정화에너지를 Table 5에 나타내었으며 이들 값으로부터 탄소-탄소 결합의 절단이 용이한 위치를 예측해 볼 수 있다.

즉 Table 5에서 PMO 안정화에너지가 적은 위치에서 C-C 결합의 절단이 용이할 것으로 예측된다. 이는 tertiary > secondary > primary 순서로 라디칼을 안정화시키는 유기반응성에서 예측되는 결과와 일치하며 또한 케널기에 바로 인접한 결합보다 떨어진 결합의 절단이 용이하다는 것에도 일치한다.

결론

탄화수소류의 결합해리반응에 대해 섭동안정화 에너지, δE 를 계산하였으며 이들 값은 실험적인 활성화에너지와 매우 훌륭한 상관성을 보였고

$E_a = b\delta E + a$ 의 형태로 나타낼 수 있었다. 아울러 계산된 섭동안정화에너지는 포화탄화수소의 결합해리에너지, BDE와 상관계수 0.948을 갖는 훌륭한 직선관계를 나타내었다. 또한 NBMO 계수를 불포화화합물에 적용하여 계산한 결과, 계산된 섭동안정화에너지는 라디칼간의 실험적인 결합해리 에너지를 잘 설명할 수 있었으며 이로 미루어 δE 는 포화화합물은 물론 불포화화합물의 결합해리반응에도 적용할 수 있는 반응성지수임을 알았다. 아울러 방사선 조사에 의한 탄화수소내의 탄소-탄소 결합의 절단시, 섭동안정화에너지는 절단위치를 예측해 줄 수 있는 훌륭한 지수로 사용될 수 있음을 알았다.

본 연구 중 일부는 1989년도 효성여자대학교 학술연구조성비로 수행한 것이며 이에 감사하는 바이다.

인용문헌

1. C. A. Coulson, and H. C. Longuet-Higgins, *Prog. Roy. Soc. (London)* **A191**, 39 (1947); **A192**, 16 (1947); **A193**, 447, 456 (1948); **A185**, 188 (1948).
2. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**, 265, 275, 283 (1950).
3. M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1950).
4. M. J. S. Dewar, *Adv. in Chem. Phys.*, **8**, 65 (1965).
5. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, Chaps. 6 and 8, 1969.
6. M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty, "The PMO Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1975.
7. W. B. Smith, "Molecular Orbital Methods in Organic Chemistry: HMO and PMO", Dekker, Inc., New York, 1974.
8. W. B. Smith, *J. Chem. Educ.*, **48**, 749 (1971).
9. F. J. Freeman, *J. Chem. Educ.*, **55**, 26 (1978).
10. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, K. Motokuma, A. Imamura, and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 38 (1962).
11. H. Kato and Y. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 189 (1965).

12. J. A. Pople, and D. P. Santry, *Mol. Phys.*, **7**, 269, 301 (1964).
13. G. Klopman, *Tetrahedron 19 Suppl. 2.*, 111 (1963); *Helv. Chim. Acta.*, **45**, 711 (1962).
14. J. S. Binkley, and M. J. Frisch, *Int. Quantum Chem., Symp.*, **17**, 331 (1983).
15. K. Fukui, H. Kato, and T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **34**, 1111 (1961).
16. 笛木, 廣田, 日化, **81**, 209 (1960).
17. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 2615 (1953).
18. T. Yonezawa, *et al.*, "Introduction to Quantum Chemistry", p.230, Kagakudojin, Kyoto, 1974.
19. A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemist", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., p.328, 1961.
20. W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.*, **56**, 448 (1979).
21. J. W. Verhoven, P. Pasman, *Tetrahedron*, **37**, 43 (1981).
22. M. N. Paddon-Row, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981).
23. W. C. Herndon, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **9**, 99 (1972).
24. N. N. Tikhomirova and V. V. Voevodski, *Chem. Abs.*, **45**, 9940 (1951).
25. A. Streitwieser, Jr., "Introduction to Organic Chemistry", Macmillan Pub. Inc., N.Y., p.1194 (1981).
26. T. H. Lowry, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", Harper & Row, Pub., N.Y., p.146 (1981).
27. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1466 (1957); *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5607 (1958).