

1,4-Diaza-1,3-butadiene류의 Diels-Alder 반응에 미치는 치환기 효과에 대한 DFT 연구

李 甲 龍

대구가톨릭대학교 자연대학 화학과
(2001. 3. 27 접수)

DFT Studies for the Substituent Effect on the Diels-Alder Reaction of 1,4-Diaza-1,3-butadienes

Gab-Yong Lee

Department of Chemistry, Catholic University of Taegu, Kyongsan 712-702, Korea

(Received March 27, 2001)

요 약. 1,4-Diaza-1,3-butadiene(1,4-DAB)과 acrolein과의 Diels-Alder 반응의 반응성을 조사하기 위해 1,4-DAB의 말단 두 질소에 전자를 끌거나 주는 기들을 치환시킨 여러 치환 1,4-DAB들에 대해 DFT 계산을 수행하였다. 최적화 된 구조들에 대해 계산된 FMO(Frontier Molecular Orbital) 에너지로서 상대적인 반응성을 설명할 수 있었다. 즉, 전자를 주는 기가 치환될 경우에는 normal electron demand 반응이 유리하며, 전자를 끄는 기가 치환될 경우에는 inverse electron demand 반응 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. DFT calculations have been performed on several substituted 1,4-diaza-1,3-butadienes (1,4-DABs) with electron donating and withdrawing groups at the terminal two nitrogens to investigate the reactivity of Diels-Alder reaction with acrolein. The calculated FMO (Frontier Molecular Orbital) energies for the optimized 1,4-disubstituted-1,4-DABs have been used to explain both normal and inverse electron demand Diels-Alder reactions. It is shown that the electron donating and withdrawing substituents lead to the normal(HOMO diene controlled) and inverse electron demand (LUMO diene controlled) Diels-Alder reactions, respectively.

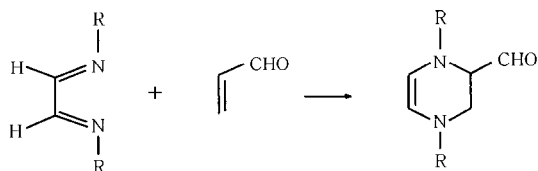
서 론

[4+2] 고리화 첨가반응인 Diels-Alder 반응은 6원자 고리화합물을 합성하는데 가장 널리 사용되고 있는 방법이다. 이 반응이 Diels와 Alder에 의해 알려진 이래 현재까지 실험적으로나 이론적으로 많은 연구가 행해졌으며,^{1,2} 이론적 연구로는 반경험적 방법,^{3,6} *ab initio* 방법,⁷⁻¹⁰ 및 DFT(Density Functional Theory)¹¹⁻¹² 등이 사용되고 있다. Froese 등¹³은 부타디엔과 아세틸렌의 Diels-Alder 반응에 대해 *ab initio* 계산을 통해 활성화 에너지를 예측하였으며, 아울러 B3LYP/6-31G* level에서 부타디엔과 아세틸렌 사이의 Diels-Alder 반

응에 대한 활성화에너지를 계산한 결과 25.0 kcal/mol 이 됨을 보고하였다.¹¹

한편 헤테로고리 화합물의 합성을 위한 Diels-Alder 반응의 반응성 예측 수단으로 FMO(Frontier Molecular Orbital) 이론에 의한 HOMO 및 LUMO 사이의 궤도상 호작용이 많이 사용되고 있으며,⁵ Bachrach 등¹⁶은 prop-2-enethial과 여러 친디엔체 사이의 반응에 대해 활성화장벽에 미치는 치환기 효과를 FMO 이론으로 예측하였다.

아울러 Diels-Alder반응 가운데 부타디엔의 1번과 4번 탄소 대신에 질소 원자가 치환된 1,4-diaza-1,3-butadiene (1,4-DAB)의 Diels-Alder 반응은 치환 pyrazine류의



Scheme 1.

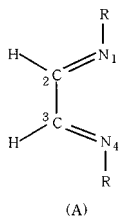
합성을 가능하게 해 주기 때문에 질소 헤테로 고리 화합물의 합성수단으로 매우 중요하게 취급되어 왔으며, 특히 N-aryl-1,4-DAB들은 반응성이 큰 친디엔체와의 반응에 의해 Diels-Alder 생성물을 만들어 주는 것으로 알려져 있다.¹⁷ Orsini 등¹⁸은 1,4-DAB와, 이 화합물의 말단 두 질소에 여러 치환기가 치환된 화합물에 대한 FMO 에너지를 반경험적인 MNIX방법으로 계산하여 HOMO 에너지의 상대적인 차이로 반응성을 논의하였으나 치환기의 성질에 따른 반응성의 차이를 체계적으로 설명하지 못하였다.

본 연구에서는 전보의 1,4-DAB와 acrolein 사이의 Diels-Alder 반응에 대한 TS 구조의 결정 및 활성화 에너지의 계산¹⁹에 이어, 1,4-DAB 및 Scheme 1에 나타난 바와 같이 1,4-DAB의 말단 두 질소에 전자를 주는 기와 전자를 끄는 기를 치환시킨 여러 치환 1,4-DAB에 대해 acrolein과의 Diels-Alder반응의 상대적인 반응성을 DFT 계산을 통해 밝히고자 한다.

계 산

최근 DFT(Density Functional Theory)가 분자의 성질 및 반응성을 예측하는 수단으로 많이 사용되고 있다.²⁰ DFT는 높은 basis set을 사용한 HF 방법 및 동일한 크기의 basis set을 사용하는 Post-HF 방법과 비교해 볼 때 상당한 정확성과 계산 비용이 적게 드는 장점을 가지고 있는 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 친디엔체로 acrolein을 사용하고 이와 Diels-Alder 반응을 일으키는 디엔으로 1,4-DAB 및 1,4-DAB의 말단 두 질소에 여러 치환기가 결합된 화



합물(구조 A)을 사용하여 DFT 계산을 통해 Diels-Alder 반응의 반응성에 미치는 치환기의 상대적인 영향을 조사하였다.

사용된 치환기는 전자를 주는 기로 OH, NH₂, CH₃, OCH₃를, 그리고 전자를 끄는 기로 F, Cl, CN, NO₂를 사용하였다. 본 연구에서 DFT계산은 B3LYP level에서 6-31G(d) basis set을 사용하여 Gaussian 94 프로그램²¹으로 수행하였으며, RS6K workstation으로 계산하였다. 본 연구에서 택한 모든 화합물에 대해 최적화 된 기하구조를 구하였으며, 최적화 된 기하구조에 대해 Hessian 고유값과 진동주파수를 계산하여 모두 양의 값을 가지는 결과로부터 계산된 구조가 true minima임을 확인하였다.

결과 및 고찰

Diels-Alder 반응의 Frontier 궤도상호작용에는 디엔과 친디엔체의 HOMO-LUMO가 동시에 상호작용하는 neutral Diels-Alder 반응과, 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO가 우세하게 상호작용하여 반응성을 지배하는 normal electron demand 반응, 그리고 디엔의 LUMO와 친디엔체의 HOMO 사이의 상호작용이 우세한 inverse electron demand 반응으로 밝혀져 있다.²²

본 연구에서는 acrolein을 친디엔체로 하고 1,4-DAB를 디엔으로 하여 반응성을 조사하기 위해 먼저 구조를 최적화 시키고 최적화 된 구조에 대해 FMO 에너지를 구하였다. 아울러 1,4-DAB의 상대적인 반응성을 조사하기 위해 부타디엔을 기준화합물로 택하여 함께 계산하였으며, 치환기 성질에 따른 상대적인 반응성을 조사하기 위해 1,4-DAB의 두 말단 질소에 여러 치환기를 치환시킨 화합물들에 대해 역시 구조를 최적화 시키고 최적화 된 구조에 대해 FMO 에너지를 계산하였다.

Acrolein은 35°C 증기상태에서 *s-trans* 이성질체가 *s-cis* 이성질체에 비해 약 3배 많이 존재하는 것으로 밝혀져 있어²³ 본 연구에서는 *s-trans* 이성질체를 택하여 계산하였다. 그리고 부타디엔, 1,4-DAB 및 치환 1,4-DAB들은 acrolein과 반응을 일으킬 수 있는 *s-cis* conformation 만을 취하여 계산하였다.

친디엔체로 사용된 acrolein과, 부타디엔에 대해 B3LYP 6-31G(d) level에서 최적화 된 구조 파라미터 및 FMO 에너지를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Optimized parameters (bond lengths in Å and bond angles in degree) and FMO energies (in a.u.) for acrolein and *cis*-butadiene

Energy	acrolein		<i>cis</i> -butadiene	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-0.25713	-0.06505	-0.23112	-0.02284
Parameter				
$r(C_1-C_2)$	1.475		1.339	
$r(C_2-C_3)$	1.338		1.470	
$r(C_1-O)$	1.215			
$\angle C_1C_2C_3$	121.2		125.8	
$\angle OC_1C_2$	124.3			
$\angle OC_1C_2C_3$	180.0			
$\angle C_1C_2C_3$			30.1	

Table 1에서 친디엔체인 acrolein은 평면 C_3 구조로 나타났다. C-C 결합길이는 1.338 Å으로 전형적인 이중결합 길이(1.34 Å)와 비슷하게 나타났으며 C-C 결합길이는 1.475 Å로 탄소-탄소 사이의 전형적인 단일결합 길이(1.54 Å) 보다 약간 짧게 나타났다. 그리고 C-O 결합길이는 1.215 Å으로 나타났으며, 이들 결합길이는 모두 실험 값²¹(각각 1.335, 1.478, 1.208 Å)과 거의 일치하였다. 아울러 결합각 $\angle C_1C_2C_3$ 는 121.2°, $\angle OC_1C_2$ 는 124.3°로 나타나 역시 실험 값²¹(각각 121.0°, 124.0°)과 거의 일치함을 알 수 있다.

한편 acrolein과 Diels-Alder 반응을 일으킬 수 있는 시스-부타디엔은 C_2 대칭구조로, 그리고 네 탄소 사이의 비틀림각은 30.1°로 최적화 되었다.

Table 1에 나타낸 FMO 에너지를 사용하여 시스-부타디엔과 acrolein 사이의 Diels-Alder 반응에서 작용하는 Frontier 궤도상호작용을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 디엔의 LUMO와 친디엔체의 HOMO 사이의 에너지 간격은 0.23429 a.u.로서 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO 사이의 에너지 간격 0.16607 a.u.보다 약 43 kcal/mol 더 크므로 이 반응은 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO가 반응성을 지배하는 normal electron demand 반응으로 진행될 것으로 예상된다.

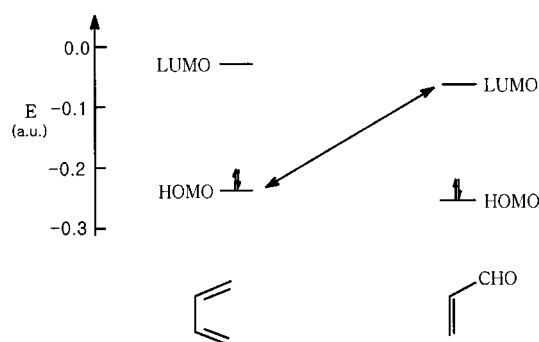


Fig. 1. Frontier orbital interaction in the Diels-Alder reaction between *cis*-butadiene and acrolein.

한편 디엔이 시스-부타디엔에서 1,4-DAB로 바뀔 때 상대적인 반응성을 알아보고, 아울러 치환기 성질에 따른 반응성에 미치는 상대적인 영향을 알아보기 위해 1,4-DAB의 말단 두 질소 원자에 여러 종류의 치환기가 결합된 화합물들에 대해 구조를 최적화 시켰으며 최적화 된 구조 파라미터를 최적화 된 구조에 대해 계산된 FMO 에너지와 함께 Table 2에 요약하였다.

Table 2에 나타낸, 1,4-DAB를 포함하여 본 연구에서 택한 모든 화합물은 시스-부타디엔의 계산결과와 동일한 C_2 대칭구조로 최적화 되었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 치환 DAB의 경우 N_1-C_1 결합길이는 치환기에 따라 1.272-1.287 Å 사이의 값으로 나타났으며, 모체 1,4-DAB와 비교할 때 1.02 Å 이내로 크게 변하지 않음을 알 수 있다. C_1 와 C_3 사이의 결합길이는 1.460 Å에서 1.484 Å으로 나타났으며 모체 1,4-DAB 보다 모두 약간씩 짧게 나타났다. 결합각 $\angle N_1C_1C_3$ 는 120.2°에서 123.7° 사이로 나타났으며 모체 1,4-DAB에 비해 큰 변화를 보이지 않고 있다. 한편 평면으로부터의 뒤틀림각은 앞에서 서술한 바와 같이 시스-부타디엔의 경우 30.1°로 나타났으나 1,4-DAB의 경우 0.0°로 거의 평면을 유지하고 있다. 이는 1,4-DAB의 경우, 시스-부타디엔에서 볼 수 있는 두 말단 탄소에 결합된 네 개의 수소 원자들에 의한 입체장애를 갖지 않기 때문으로 생각된다. 그러나 전기 음성도가 큰 F와 Cl 및 bulky한 NO_2 기가 치환될 경우 이와 같은 효과가 감소되어 이들 화합물이 평면으로부터 각각 27.4°, -20.8°, -23.5°로 뒤틀리는 것으로 생각된다.

Table 2에 나타낸 FMO 에너지를 사용하여 1,4-

Table 2. Optimized parameters (bond lengths in Å, bond angles in degree) and FMO energies (in a.u.) for 1,4-DAB and 1,4-disubstituted-1,4-DABs

Substituent R	Parameter				Energy	
	$r(\text{N}_1\text{-C}_2)$	$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	$\angle (\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	$\angle (\text{N}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	HOMO	LUMO
OH	1.284	1.462	122.6	0.0	-0.23601	-0.05616
NH ₂	1.286	1.460	123.7	-4.0	-0.19602	-0.03112
CH ₃	1.272	1.484	123.5	0.0	-0.25179	-0.05356
OCH ₃	1.286	1.460	122.7	0.0	-0.22419	-0.05502
H	1.274	1.492	122.4	0.0	-0.26985	-0.06495
F	1.280	1.468	120.5	27.4	-0.30577	-0.09571
Cl	1.280	1.479	120.2	-20.8	-0.28987	-0.10353
CN	1.287	1.469	121.1	0.0	-0.31094	-0.16333
NO ₂	1.277	1.477	120.5	-23.5	-0.32167	-0.15225

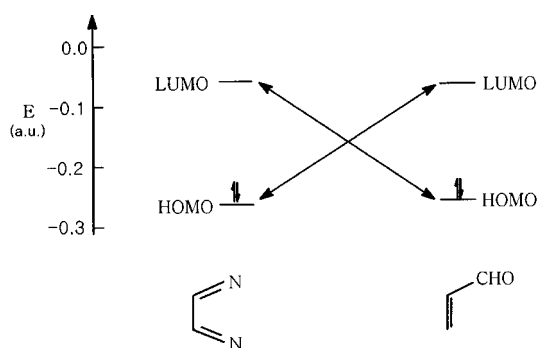


Fig. 2. Frontier orbital interaction in the Diels-Alder reaction between 1,4-DAB and acrolein.

DAB와 acrolein 사이의 Diels-Alder 반응에서 작용하는 궤도상호작용을 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1, 2 및 Fig. 2에 나타난 바와 같이 디엔으로 1,4-DAB를 사용할 경우 디엔의 LUMO와 친디엔체인 acrolein의 HOMO 사이의 에너지 간격 및 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO 사이의 에너지 간격은 각각 0.19218 a.u. 및 0.20480 a.u.로서 약 7.9 kcal/mol 정도로 나타나 Table 1 및 Fig. 1에 나타난 시스-부타디엔과 acrolein 사이의 반응(43 kcal/mol)에 비해 매우 작은 차이만을 나타낸다. 따라서 1,4-DAB와 acrolein 사이의 Diels-Alder 반응은 시스-부타디엔과 에틸렌 사이의 Diels-Alder 반응에서 볼 수 있는 궤도상호작용²²과 동일하게 디엔의 LUMO와 친디엔체의 HOMO, 그리고 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO가 함께 상호작용하는 neutral Diels-Alder 반응 메커니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

한편 Diels-Alder 반응에 미치는 치환기의 영향을 알아보기 위해 1,4-DAB의 두 말단 질소에 여러 종류의 치환기가 치환된 화합물에 대해 FMO 에너지를 계산한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이, 전자를 주는 치환기가 치환될 경우 HOMO 및 LUMO 에너지는 모두 모체 1,4-DAB보다 각각 약 11~46 kcal/mol 및 6~21 kcal/mol 증가하고, 전자를 끄는 기가 치환될 경우에는 반대로 모두 각각 13~33 kcal/mol 및 19~62 kcal/mol 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 Orsini 등의 MNDO 결과¹⁸에서 보여준 경향과 잘 일치한다. 이와 같은 경향을 좀 더 자세히 알아보기 위해 전자를 끄는 기와 전자를 주는 기로 구분하여 Fig. 3에 치환 1,4-DAB와 acrolein 사이의 궤도상호작용을 나타내었다.

1,4-DAB의 두 말단 질소에 전자를 주는 기가 치환됨에 따라 친핵성이 증가되고, 또한 Fig. 3에서 알 수 있듯이 모체 1,4-DAB에 비해 HOMO 및 LUMO 에너지가 모두 증가됨으로써 친디엔체로 사용된 acrolein의 FMO 에너지와 비교해볼 때 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO 사이의 에너지 간격이 디엔의 LUMO와 친디엔체의 HOMO 사이의 에너지 간격보다 훨씬 적어지게 된다. 따라서 디엔의 HOMO와 친디엔체의 LUMO 간의 상호작용이 상대적으로 우세하게 작용하여 반응성을 지배하는 normal electron demand 반응 메커니즘으로 진행될 것으로 예상된다. 반대로 전자를 끄는 기가 치환될 경우에는 친전자성이 증가되고, 또한 HOMO 및 LUMO 에너지를 모두 낮춤으로써 디엔의 LUMO와 친디엔체의 HOMO 사이의 에너지 간격이 상대적으로 작아지게 되어 이들 궤도간의 상호

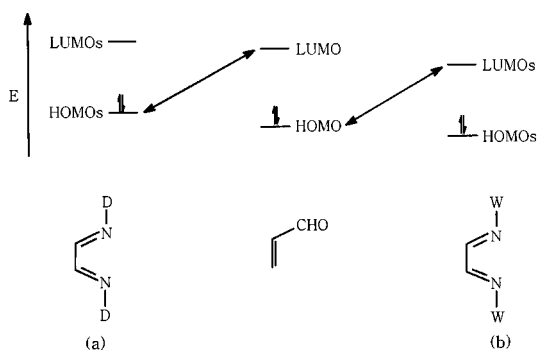


Fig. 3. Frontier orbital interaction in the Diels-Alder reaction between acrolein and 1,4-disubstituted-1,4-DABs with electron donating (a) and withdrawing groups (b).

작용이 우세하게 작용하는 inverse electron demand Diels-Alder(IEDDA) 반응 메커니즘으로 진행될 것으로 예상된다.

이와 같은 결과는 azadiene의 질소 원자 대신에 전자를 끄는 힘이 강한 N-acyl 및 N-sulfonyl기로 치환될 때 강한 IEDDA 반응성을 갖는다는 보고^{25, 26}와 잘 일치한다. 아울러 Boruah 등²⁷이 β -Formylamide로부터 친전자성이 큰 N-acyl-1-aza-1,3-diene을 합성하고, IEDDA반응을 이용하여 이 화합물과 여러 enamine들을 반응시켜 여러 종류의 피리딘 유도체들을 합성한 결과와도 일치한다.

결론

1,4-DAB의 두 말단 질소에 전자를 주는 기와 전자들을 끄는 기를 치환시켜 acrolein과 Diels-Alder 반응을 일으킬 때 치환기의 성질에 따른 반응성을 조사하였다. 이를 위해 본 연구에서 택한 모든 화합물에 대해 DFT 계산을 통해 기하구조를 최적화 시키고 최적화된 구조에 대해 FMO 에너지를 계산하였다.

계산된 FMO 에너지로부터 1,4-DAB와 acrolein 사이의 Diels-Alder 반응은 디엔 및 친디엔체의 HOMO와 LUMO가 함께 상호작용하는 neutral Diels-Alder 반응이 우세함을 알았으며 1,4-DAB의 두 말단 질소에 전자를 주는 기가 치환된 경우에는 normal electron demand 반응 메커니즘으로, 반대로 전자를 끄는 기가 치환된 경우에는 inverse electron demand Diels-Alder(IEDDA) 반응 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

따라서 본 연구의 결과를 이용하여 1,4-DAB의 두 말단 질소에 전자를 끄는 힘이 큰 치환기를 치환시키면 친전자성을 증가시키고, 전자 결핍성(electron deficient character)을 증대시킬 수 있는 Lewis acid를 촉매로 사용하여 전자가 풍부한(electron-rich) 친디엔체와 반응시키면 IEDDA 반응 메커니즘을 거쳐 여러 pyrazine 및 quinoxaline 유도체들을 쉽게 합성할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 2000학년도 대구가톨릭대학교 연구비지원에 의한 것임

인용 문헌

- Kim, C. H.; Lee, I. Y.; Lee, I. C.; Kim, K. S.; Joo, Y. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1996**, *40*, 483.
- (a) Oppolzer, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 876. (b) Masamune, S.; Choy, W.; Peterson, J. S.; Sita, L. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1. (c) Walborsky, H. M.; Barash, L.; Davis, T. C. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4778.
- (a) Schoeller, W. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 334. (b) Schleyer, P. V. R.; Kost, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2105. (c) Spellmeyer, D. C.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3412.
- Dewar, M. J. S.; Griffin, A. C.; Kirschner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6225.
- Oliva, A.; Fernandez-Alonso, J. T.; Bertran, J. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2029.
- Basilevsky, M. V.; Shamov, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1369.
- Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; McDouall, J. J. W.; Robb, M. A.; Tonachini, G. *Theochem.* **1988**, *165*, 341.
- Brown, F. K.; Houk, K. N. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4609.
- Houk, K. N.; Lin, Y. T.; Brown, F. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 554.
- Bernardi, F.; Bottoni, A.; Field, M. J.; Guest, M. F.; Hiller, I. H.; Robb, M. A.; Venturini, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3050.
- (a) Goldstein, E.; Beno, B.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036. (b) Stanto, R. V.; Merz, K. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *100*, 434.
- (a) Carpenter, J. E.; Sosa, C. P. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, *311*, 325. (b) Jursic, B.; Zdravkovski, Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1223.
- Froese, R. D. J.; Humbel, S.; Svensson, M.; Moro-

- kuma, K. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 227.
14. Froese, R. D. J.; Coxon, J. M.; West, S. C.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6991.
15. (a) Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley: London, 1976. Chap. 4. (b) Eisenstein, O.; Lefour, J. M.; Anh, T.; Hudson, R. F. *Tetrahedron*. **1977**, *33*, 523. (c) Epiotis, N. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5624. (d) Herndon, W. C. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 157.
16. Bachrach, S. M.; Jiang, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 355.
17. (a) Pummerer, R.; Stieglitz, E. *Chem. Ber.* **1942**, *75*, 1072. (b) Pummerer, R.; Reuss, F. E. *Chem. Ber.* **1947**, *80*, 242.
18. Orsini, F.; Sala, G. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6531.
19. Lee, G. Y.; Kim, H. Y.; Han, I. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 621.
20. (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford Univ. Press: New York, 1989. (b) Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1990**, *61*, 689.
21. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Peterson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. A.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, F. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*. Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA., 1995.
22. Dias, I. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289.
23. Sutton, L. E. *Interatomic distance*; Chemical Society London: M147, U. K., 1958.
24. Kuchitsu, K.; Fukuyama, T.; Morino, Y. *J. Mol. Struct.* **1968**, *1*, 463.
25. Hwang, Y. C.; Fowler, F. W. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2719. (b) Cheng, Y. S.; Lupo, A. T. Jr.; Fowler, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7696.
26. (a) Uyehara, T.; Suzuki, I.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3753. (b) Uyehara, T.; Chiba, W.; Suzuki, I.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4371.
27. Boruah, R. C.; Ahmed, S.; Sharma, U.; Sandhu, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 922.
-