DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 28, No. 4, 1984
Printed in the Republic of Korea

분자궤도론에 의한 반응성 결정 (제34보). 수소 시그마 결합 자리옮김 반응에 대한 MINDO/3 이론연구(1) : 중앙탄소원자를 가진 계

趙正基 · 李益春† · 吳赫根* · 趙仁鎬*
인하대학교 이과대학 화학과
*전북대학교 자연과학대학 화학과
(1984. 3. 14 접수)

Determination of Reactivity by MO Theory (XXXIV). MINDO/3 Theoretical Studies on Sigmatropic Hydrogen Rearrangements (1) : Systems with Central Carbon Atom

Jeoung Ki Cho, Ikchoon Lee†, Hyuck Keun Oh* and **In Ho Cho***
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 160, Korea
**Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 520*
(Received March 14, 1984)

요 약. 중앙 탄소 원자를 가진 계에서의 여러 1,2-와 1,3- 그리고 1,5-수소 시그마 결합 자리옮김반응에 관하여 전이상태와 활성화 에너지 장벽을 결정하기 위하여 MINDO/3 방법을 이용하였다. 전이상태의 안정성을 설명하는 데에는 궤도의 대칭성 외에 입체효과와 방향성 그리고 궤도간의 상호작용 또한 기여됨을 알았다. 헤테로 원자를 가진 계의 경우, 고립 전자쌍의 궤도가 수소의 자리옮김반응에 관여하므로 전이상태에서 요구되는 궤도의 비틀림을 줄이게 되며, 그에 따라 활성화 에너지 장벽이 낮게 나타났다.

더욱 정확한 *ab initio* 계산에 의하여 얻어진 결과와 비교했을 때, 본 연구에서의 MINDO/3 방법으로 얻은 상대적인 에너지 장벽의 크기 순서는 일치하는 경향성을 보였다.

ABSTRACT. The MINDO/3 method was used in determination of transition states and activation barriers for various 1,2-, 1,3- and 1,5-sigmatropic hydrogen rearrangements involving systems with central carbon atom. It was found that, besides the consideration of orbital symmetry, steric effect, aromaticity, and orbital interactions were found to dictate the stability of the transition state. For systems with hetero atoms, lone pair orbitals tend to ease orbital distortion required at the transition state by participating in hydrogen transfer process and were found to lower the activation barrier accordingly. Comparison of the relative barrier heights with those obtained by using more sophisticated *ab initio* MO calculations showed that the MINDO/3 results give qualitatively the same tendency of the relative order of the activation barriers.

1. 서 론

시그마 결합 자리옮김반응은 하나의 σ-결합이 한 분자 내에서 어느 한쪽 위치에서 하나 또는 두 개의 π-결합을 지나 공액인 다른 쪽 위치로 이동하는 반응이다. 특히 수소 자리옮김반응은 이 이동하는 기가 수소 원자이다. 이러한 반응은 양성자 성격을 띤 수소가 이동하는 형태로써 아주 많은 화학계와 특히 분자의 양 쪽 말단 탄소 원자가 헤테로 원자로 바뀐 경우 생물학계에

서[1] 중요하다.

궤도의 대칭성[2]을 고려할 때 여러 계에 대한 반응들이 이론적으로 흥미로우며 그 반응성의 예측이 가능해진다. 다음으로 중요하게 고려해야 할 것은 입체효과 및 방향성으로써 1,3-수소 이동반응에서는 입체효과가, 1,5-수소 이동반응에서는 방향성이 그리고 1,2-수소 이동반응에서는 궤도간의 상호작용이 크게 기여한다. 그 밖에 몇 가지 분석으로 부터 반응 형태 및 에너지 장벽에서의 작은 차이를 설명할 수 있다.

본 연구에서는 propene에서 일어날 수 있는 1,2-수소 시그마 결합 자리옮김반응, propene, formic acid, formamidine, formamide, formimidic acid, acetaldehyde, vinyl alcohol, acetaldimine, vinyl amine에서의 1,3-수소 시그마 결합 자리옮김반응, 그리고 1,3-pentadiene, β-hydroxyacrolein, 3-amino-2-propenimine의 1,5-수소 시그마 결합 자리옮김반응에 대해서 MINDO/3 RHF 프로그램[3]을 이용하여 반경험적인 분자궤도 계산을 하였다.

2. 이 론

수소 시그마 결합 자리옮김반응은 궤도의 대칭성을 고려하여 antarafacial allowed 1,3-수소 이동반응과 suprafacial forbidden 1,3-수소 이동반응(이것은 1,2-수소 이동반응임) 그리고 suprafacial allowed 1,5-수소 이동반응으로 나눌 수 있는데, 1,3-와 1,5-수소 이동반응에 대하여 σ-고립 전자쌍이 반응에 관여하는 경우[4] 또한 궤도 상호작용에 대하여 궤도의 대칭성을 고려할 수 있다.

이제 각 반응형에 대한 분자궤도론적 특성을 간단히 요약해 보면 다음과 같다.

Antarafacial 1,3-수소 시그마 결합 자리옮김 반응. 이 반응에 대한 전이상태는 C_2 대칭을 가지므로 그 상호작용 관계를 아래와 같이 나타낼 수 있다 (*Fig.* 1 및 2).

즉 C_2 축에 대칭인 알릴 라디칼의 궤도가 또한 대칭인 수소 원자와 안정화 상호작용을 한다. 분자궤도간의 상관관계[5]를 다음에 나타내었다 (*Fig.* 3).

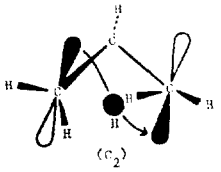


Fig. 1. Symmetry-allowed antarafacial 1,3-hydrogen shift.

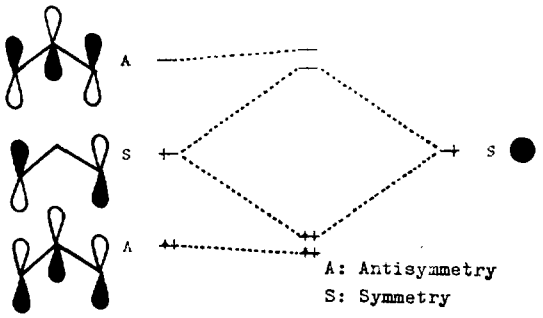


Fig. 2. Schematic diagram of orbital energies and topologies of antarafacial 1,3-sigmatropic hydrogen rearrangement transition state by interaction of an allyl unit with a hydrogen s orbital.

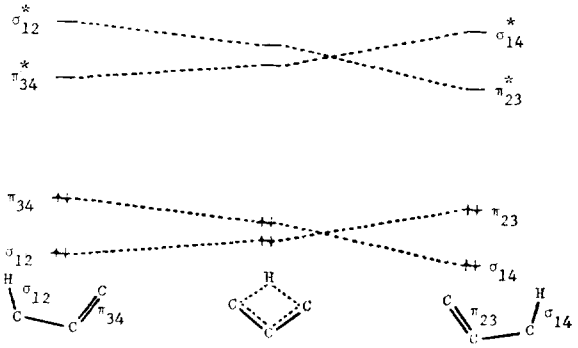


Fig. 3. Orbital-correlation diagram for an antarafacial allowed 1,3-hydrogen shift.

프로펜은 C=C 조각과 C−H 조각이 상호작용하여 만들어진 결합궤도, σ_{12}와 π_{34}, 와 반결합 궤도, σ_{12}*와 π_{34}*, 로 이루어져 있으므로 이 경우 C=C $\pi(\pi_{34})$ 궤도는 반응경로를 따라 비틀리면서 C−H $\sigma(\sigma_{14})$ 궤도를 만든다.

Suprafacial 1, 2-수소 시그마 결합 자리옮김 반응. Antarafacial 경로에 있어서 반응물이 전이상태를 거쳐서 생성물로 가는 데에 π-궤도의 비틀림에 의한 불안정화 효과 때문에, 대

칭성에 의해 forbidden 된 suprafacial 경로로 진행될 수도 있다. 이 suprafacial 과정에서는 C=C π 궤도가 회전할 필요가 없다. 이 때의 전이상태 분자는 C_S 대칭을 갖는다 (*Fig.* 4 및 5).

이 과정에서의 안정화 기여는 subjacent 상호작용[4b]으로써 antarafacial 과정에서의 기여보다는 훨씬 작다.

Suprafacial 1, 5-수소 시그마 결합 자리옮김반응. 이 경우는 6각 고리형 6π-전자계 전이상태를 가지므로 방향성 안정화가 있기 때문에 유리하게 반응이 일어날 수 있다. 이러한 안정화는 비평면인 구조보다 평면인 구조에서 더 중요하다. 이 과정에 대한 분자궤도간의 상관관계를 다음에 나타내었다 (*Fig.* 6 및 7).

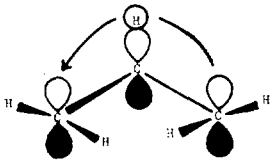


Fig. 4. Symmetry-forbidden suprafacial 1, 2-hydrogen shift.

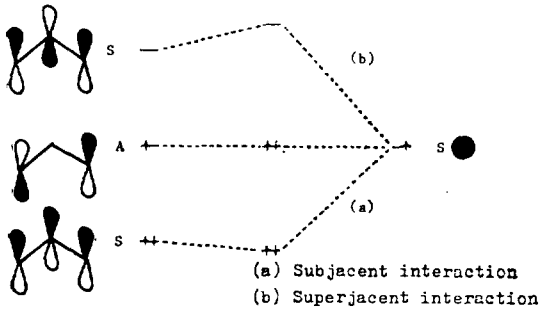


Fig. 5. Schematic diagram of orbital energies and topologies of suprafacial 1, 2-sigmatropic hydrogen rearrangement transition state.

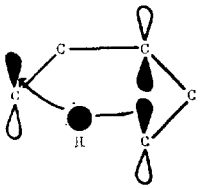


Fig. 6. Symmetry-allowed suprafacial 1, 5-hydrogen shift.

C=C π 궤도는 비틀림 없이 $C=H_2$ π 궤도를 만든다.

시그마 형태의 수소 시그마 결합 자리옮김반응. 1, 3-수소 시그마 결합 자리옮김반응 : 프로펜의 양 쪽 말단 원자가 헤테로 원자로 바뀌었을 경우, 비결합궤도(고립 전자쌍)가 있으므로 양성자 성격을 가진 수소가 1단계로써 고립 전자쌍으로 이동하는 σ-형태의 반응이 일어날 수 있다 (*Fig.* 8).

이러한 반응에서는 반응경로를 따라 고리형 전이상태를 만드는 데에 에너지적으로 불리한 기여를 하게 되는데, 그것은 반응하는 동안 말단 헤테로 원자들이 서로 접근함에 따라 헤테로 원자의 비결합 π 궤도와 이중결합의 π 궤도간의 반결합 성격이 증가함에 기인한다. 또한 궤도의 대칭성을 고려하여 보면 다음과 같다(*Fig.* 9).

전이상태가 C_2 대칭을 가지는 경우, 최고점유 π-궤도는 C_2 축에 대하여 대칭이지만 σ-궤도의 경우는 반대칭이므로 모두 대칭인 수소의 s궤도와 안정화 상호작용을 할 수 없기 때문에 이

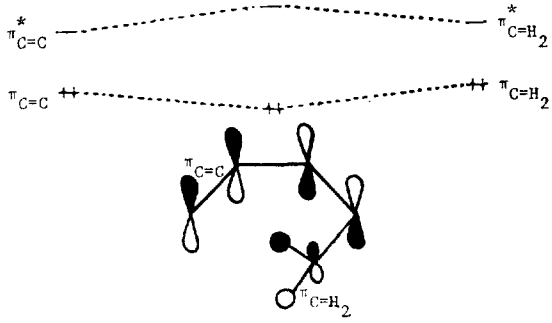


Fig. 7. Orbital-correlation diagram and ground state π-HOMO for a suprafacial allowed 1, 5-hydrogen shift.

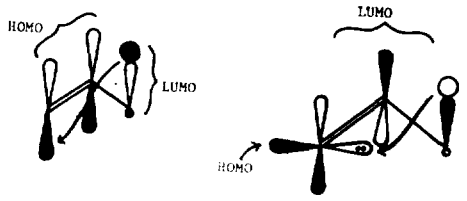


Fig. 8. Frontier orbitals for the 1, 3-hydrogen shift of propene and the case involving heteroatom.

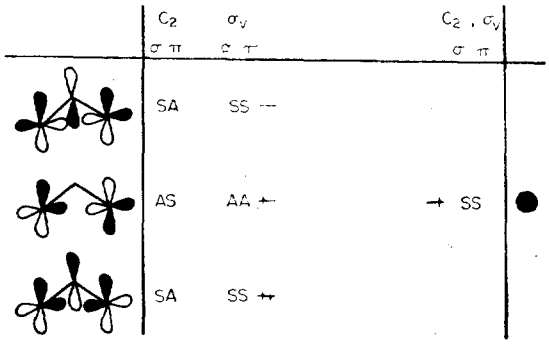


Fig. 9. Schematic diagram of orbital energies for 1, 3-sigmatropic hydrogen rearrangement involving heteroatom.

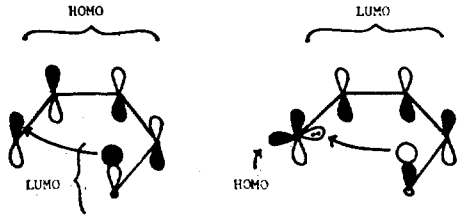


Fig. 10. Frontier orbitals for the 1, 5-hydrogen shift of 1, 3-pentadiene and the case involving heteroatom.

반응은 forbidden 이다. 한편 C_{2v} 대칭을 가지는 경우, 최고점유 π-와 σ-궤도 모두 전이상태 분자에 수직한 대칭 평면에 대해 반대칭이므로 또한 안정화 상호작용을 할 수 없다. 그러나 이들의 경우 궤도의 비틀림에 의한 불안정화 효과는 중요하지 않다.

1, 5-수소 시그마 결합 자리옮김반응 : 이 과정 역시 1, 3-펜타디엔의 양 쪽 말단 원자가 헤테로 원자로 바뀌었을 경우로써 σ-형태로 반응이 일어날 수 있다 (*Fig.* 10).

이 경우는 반응경로를 따라 고리형 전이상태를 만드는 데에 에너지적으로 유리한 기여를 한다. 즉 반응을 통해 헤테로 원자들이 서로 접근하면서 비결합 π-궤도와 이중결합의 π-궤도간에 결합 성격이 증가하기 때문이다. 그러나 궤도의 대칭성을 고려해 보면 이 경우 C_{2v} 대칭을 가지므로, 최고점유 π-궤도는 전이상태 분자에 수직한 대칭 평면에 대칭이지만 σ-궤도의 경우는 반대칭이므로 안정화 상호작용을 할 수 없다. 그러나 이 경우는 양 쪽 말단 π-궤도간의 안정화 상호작용으로 인하여 크게 불리하지 않을 것이며, 전이상태에서는 또한 6각 고리형 6π-전자를 가지므로 방향성 안정화가 반응성에 크게 기여할 것이다. 4π-계에서 양쪽 말단 원자간 반발 그리고 6π-계에서 인력이 작용하는 것은 또한 $4n+2$ 규칙[6]과도 마찬가지 개념이다.

3. 계 산

구조의 최적화를 위하여 MINDO/3 RHF 프로그램을 사용하였는데, 안정한 분자들은 gradient를 최적화하는 방법으로 그 구조들을 구하였다. 전이상태의 위치를 찾는 데에는 두 가지 방법을 사용하였다. 대칭인 전이상태의 경우 대칭 조건을 주어 최적화하였다. 비대칭 전이상태인 경우는 전이상태에 아주 가까운 위치까지 찾은 다음 다시 gradient norm을 최소화[7]하는 방법으로 찾았다. 또한 여러 전이상태에 대하여 힘 상수 계산(에너지의 2차 미분 행렬)을 한 결과 하나의 음의 고유값을 얻었다.

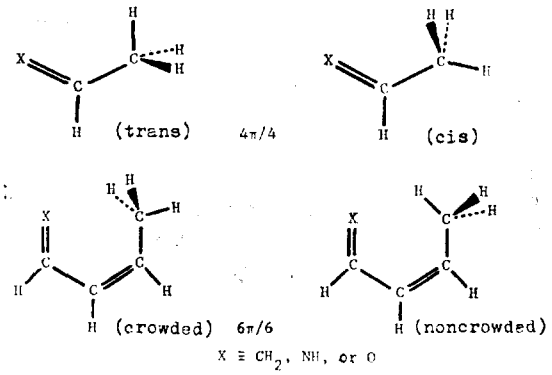
본 연구에서의 모든 반응에 대한 정확한 에너지를 구하기 위하여, 각각의 분자구조에 대해 모든 기하 파라메터를 최적화시켰다. 포름산에서의 수소 자리 옮김반응 경우, suprafacial과정으로써 계산 수행을 한 결과 이는 수렴 문제로 이 전이상태를 찾을 수 없었다.

4. 결과 및 고찰

바닥상태 구조. 반응성을 예측하는 데에는 우선 각 분자들의 안정한 구조들을 결정하여야 한다. 이들의 구조의 안정성에 큰 영향을 주는 것은 수소 원자의 배향으로써 그 배향을 결정하는 데에는 다음의 몇 가지 요인들을 고려 할 수 있다.

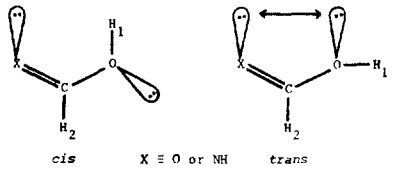
π-계[6] : $4\text{-}\pi$ 전자 계인 경우 에너지적으로 불리하며 $6\text{-}\pi$ 전자 계인 경우 상대적으로 유리하다.

그러므로 $4\text{-}\pi$ 전자 계에서는 두 말단 원자간에 비결합 반발 작용을 하므로 *trans* 구조가 그



리고 6-π 계에서는 인력이 작용하므로 운집한 모양으로 있는 것이 에너지적으로 유리하다.

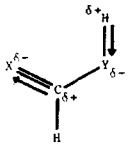
전자간 반발[8a] : 헤테로 원자를 포함하는 경우 고립 전자쌍간의 강한 반발로 인하여 에너지적으로 불리한 영향을 준다.



즉 *trans* 보다 *cis* 구조가 더 안정하다.

핵간 반발 : 수소가 서로 가까이 인접하여 있으면 강한 핵간 반발로 인하여 불리하다. 즉 앞의 그림에서 *cis* 구조의 경우 H_1과 H_2간의 핵간 반발이 작을 것이므로 상대적으로 *trans* 구조보다 안정하다.

쌍극자 상호작용[8] : 헤테로 원자를 포함하고 있는 s-*cis* 형 분자의 경우 약한 수소결합인 쌍극자 상호작용을 할 수 있어서 s-*trans* 구조에서 보다 유리하다.



이 수소결합의 세기는 전자 분리 정도에 크게 좌우하게 될 것이다. 각 원자의 전자 주기, 받기 능력의 순서를 보면 다음과 같다.

σ 전자 받기 능력 ; C<N<O

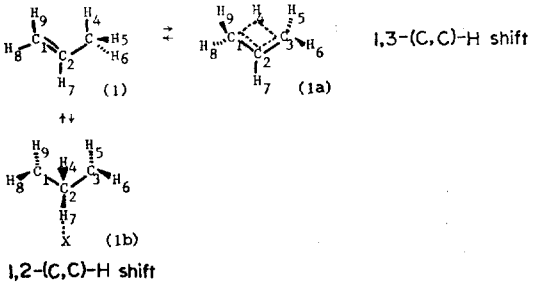
π 전자 받기 능력 ; =C<=N<=O

π 전자 주기 능력 ; −C<−O<−N

그러므로 프로펜을 제외하고는 모든 계에서 크게 전하가 분리될 수 있으므로 모두 약한 수소결합을 할 수 있다 (*Table* 7).

전이상태. MINDO/3 방법으로 결정된 전이상태 구조들의 기하 파라메터들을 *Table* 1~6에 요약하였다.

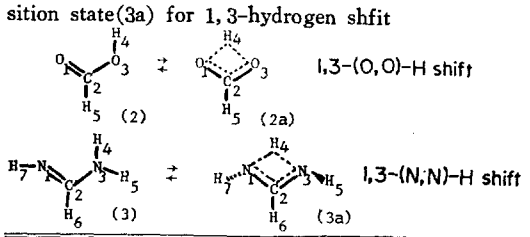
Table 1. Optimized geometric parameters for propene (1) and transition states (1*a*, *b*) for 1, 3-hydrogen shift[a]



Parameter	1	1*a*	1*b*
C_1–C_2	1.327	1.403	1.406
C_2–C_3	1.472	1.403	1.406
C_2–C_4	—	—	1.185
C_3–H_4	1.111	1.373	···
C_3–H_5	1.112	1.108	1.094
C_3–H_6	1.112	1.113	1.094
C_2–H_7	1.113	1.095	1.115
C_1–H_8	1.099	1.113	1.094
C_1–H_9	1.100	1.108	1.094
$<C_1C_2C_3$	132.1	97.9	130.8
$<C_2C_3H_4$	114.6	80.7	—
$<C_2C_3H_5$	112.4	123.1	123.9
$<C_2C_3H_6$	112.4	125.0	122.5
$<C_1C_2H_7$	116.2	131.1	—
$<C_2C_1H_8$	124.6	125.0	122.5
$<C_2C_1H_9$	125.3	123.1	123.9
$<X^bC_2H_4$	—	—	113.5
$<XC_2H_7$	—	—	2.0
$<C_1C_2C_3H_5$	239.4	75.1	—
$<C_1C_2C_3H_6$	120.6	224.6	—
$<C_1XC_2H_4H_7$	—	—	−90.0

a Throughout this paper, bond lengths are in angstroms and bond angles are in degrees; *b* *X* is a dummy atom in the $H_4C_2H_7$ and $C_1C_2C_3$ planes.

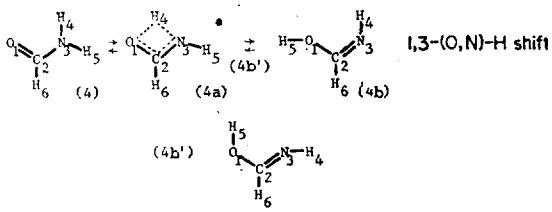
Table 2. Optimized geometric parameters for formic acid(2)-transition state(2a) and formamidine(3)-transition state(3a) for 1, 3-hydrogen shfit



Parameter	X=O		X=N	
	2	2a	3	3a
X_1-C_2	1.203	1.273	1.270	1.318
C_2-X_3	1.319	1.273	1.340	1.318
X_3-H_4	0.953	1.288	1.014	1.277
X_3-H_5	—	—	1.012	1.033
C_2-H_5	1.138	1.119	—	—
C_2-H_6	—	—	1.140	1.109
X_1-H_7	—	—	1.032	1.033
$<X_1C_2X_3$	134.7	111.5	120.4	94.6
$<C_2X_3H_4$	118.3	69.5	126.5	83.4
$<C_2X_3H_5$	—	—	122.8	125.1
$<X_1C_2H_5$	123.0	124.3	—	—
$<X_1C_2H_6$	—	—	129.3	132.7
$<C_2X_1H_7$	—	—	114.0	125.1
$<X_1C_2X_3H_5$	—	—	—	219.1

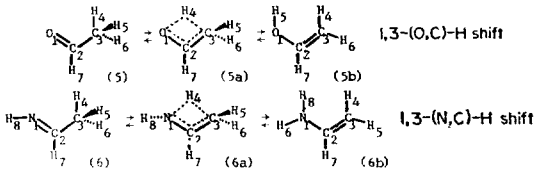
전자밀도로 부터 각 계[4,9]에 대한 반응 형태와 반응성을 예측할 수 있고 에너지 면에서 이를

Table 3. Optimized geometric parameters for formamide(4), transition state(4a), and formimidic acid (4b) for 1, 3-hydrogen shift



Parameter	4	4a	4b	4b′
O_1-C_2	1.207	1.283	1.323	1.317
C_2-N_3	1.334	1.293	1.255	1.262
N_3-H_4	1.017	1.268	1.029	1.029
N_3-H_5	1.015	1.021	—	—
O_1-H_5	—	—	0.950	0.953
C_2-H_6	1.140	1.113	1.130	1.138
$<O_1C_2N_3$	126.6	100.6	127.6	114.7
$<C_2N_3H_4$	125.5	77.6	120.5	115.1
$<C_2N_3H_5$	124.1	134.5	—	—
$<O_1C_2H_6$	123.4	125.6	115.5	104.7
$<C_2O_1H_5$	—	—	116.8	116.1

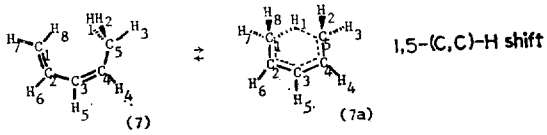
Table 4. Optimized geometric parameters for Acetaldehyde(5)-transition state(5a)-vinyl alcohol(5b) and acetaldimine(6)-transition state(6a)-vinyl amine(6b) for 1, 3-Hydrogen shift



Parameter	X=O			X=N		
	5	5a	5b	6	6a	6b
X_1-C_2	1.194	1.256	1.321	1.255	1.285	1.346
C_2-C_3	1.476	1.435	1.328	1.476	1.446	1.336
C_3-H_4	1.109	1.499	1.096	1.111	1.561	1.097
C_3-H_5	1.110	1.108	—	1.112	1.106	1.096
C_3-H_6	1.110	1.108	1.097	1.112	1.106	—
X_1-H_6	—	—	—	—	—	1.009
C_2-H_7	1.138	1.115	1.117	1.133	1.108	1.118
X_1-H_5	—	—	0.952	—	—	—
X_1-H_8	—	—	—	1.031	1.038	1.011

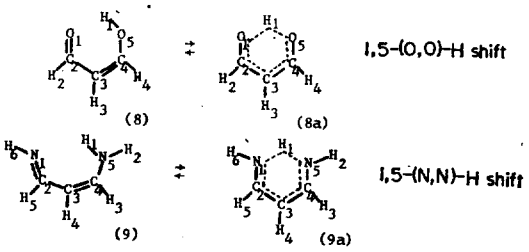
$<X_1C_2C_3$	129.4	102.7	131.1	124.2	97.9	129.2
$<C_2C_3H_4$	115.9	66.9	126.5	116.2	76.5	126.4
$<C_2C_3H_5$	111.3	113.1	—	111.7	114.2	121.8
$<C_2C_3H_6$	111.3	113.1	121.6	111.7	114.2	—
$<C_2X_1H_6$	—	—	—	—	—	123.7
$<X_1C_2H_7$	120.8	119.1	107.1	125.6	124.6	112.2
$<C_2X_1H_5$	—	—	113.0	—	—	—
$<C_2X_1H_8$	—	—	—	118.0	134.0	124.0
$<X_1C_2C_3H_5$	238.7	239.9	—	238.8	117.9	—
$<X_1C_2C_3H_6$	121.3	120.0	—	121.2	242.5	—
$<C_3C_2X_1H_8$	—	—	—	—	180.2	—

Table 5. Optimized geometric parameters for 1, 3-pentadiene(7) and transition state(7a) for 1, 5-hydrogen shift



Parameter	7	7a
C_1–C_2	1.330	1.415
C_2–C_3	1.463	1.399
C_4–C_5	1.472	1.415
C_5–H_1	1.113	1.363
C_5–H_2	1.113	1.109
C_5–H_3	1.110	1.111
C_4–H_4	1.113	1.106
C_3–H_5	1.114	1.106
C_2–H_6	1.113	1.106
C_1–H_7	1.100	1.111
C_1–H_8	1.100	1.109
C_3–C_4	1.345	1.399
$<C_1C_2C_3$	134.4	121.2
$<C_2C_3C_4$	135.9	120.6
$<C_3C_4C_5$	134.5	121.2
$<C_4C_5H_1$	113.3	101.4
$<C_4C_5H_2$	113.3	121.9
$<C_4C_5H_3$	113.3	118.2
$<C_3C_4H_4$	114.5	120.2
$<C_2C_3H_5$	110.1	119.7
$<C_3C_2H_6$	111.0	120.2
$<C_2C_1H_7$	123.7	118.2
$<C_2C_1H_8$	126.2	121.9
$<C_3C_4C_5H_1$	60.0	···
$<C_3C_4C_5H_2$	−60.0	283.4
$<C_3C_4C_5H_3$	···	149.2
$<C_2H_5C_3H_1$	···	90.0

Table 6. Optimized geometric parameters for β-hydroxyacrolein(8)-transition state(8a) and 3-amino-2-propenimine(9)-transition state(9a) for 1, 5-hydrogen shift



Parameter	X=O		X=N	
	8	8a	9	9a
X_1–C_2	1.200	1.257	1.261	1.303
C_2–C_3	1.453	1.405	1.455	1.412
C_3–C_4	1.351	1.405	1.357	1.412
C_4–X_5	1.302	1.257	1.336	1.303
X_5–H_1	0.952	1.212	1.010	1.216
C_2–H_2	1.137	1.123	1.134	1.120
C_3–H_3	1.109	1.098	1.109	1.099
C_4–H_4	1.121	1.123	1.120	1.120
X_5–H_5	···	···	1.012	1.024
X_1–H_6	···	···	1.032	1.024
$<X_1C_2C_3$	129.2	121.0	124.8	117.5
$<C_2C_3C_4$	134.6	116.7	135.3	118.7
$<C_3C_4X_5$	133.4	121.0	131.2	117.5
$<C_4X_5H_1$	116.0	103.1	126.1	113.4
$<C_3C_2H_2$	110.3	121.3	110.3	120.2
$<C_2C_3H_3$	113.4	121.6	112.3	120.7
$<C_3C_4H_4$	120.3	121.3	117.7	120.2
$<C_4X_5H_5$	—	—	122.6	122.8
$<C_2X_1H_6$	—	—	117.4	122.8

Table 7. The charges for the ground states calculated A. $X_1=C_2-Y_3-H_4$; B. $X_1=C_2-C=C-Y_3-H_4$

	X	Y	Charge[a] 1	2	3	4
A	C	C	−0.0339	0.0168	0.0957	−0.0287
	O	O	−0.5412	0.8568	−0.4995	0.2699
	N	N	−0.3063	0.3470	−0.1737	0.0885
	C	O	−0.2665	0.3852	−0.4306	0.2483
	O	C	−0.4631	0.6172	−0.0679	0.0209
	C	N	−0.2313	0.2032	−0.1693	0.0822
	N	C	−0.1830	0.2101	0.0559	−0.0139
	N	O[b]	−0.2881	0.5163	−0.4879	0.0827
	O	N	−0.5356	0.6670	−0.2180	0.1062
B	C	C	−0.0342	0.0364	0.0963	−0.0267
	O	O	−0.5219	0.6701	−0.4212	0.2765
	N	N	−0.2490	0.2826	−0.1445	0.0944

[a] In electronic charge unit; [b] These are the values for the ground state 4b. ($O_3-C_2=N_1-H_4$).

확인하기 위하여 총 에너지를 에너지 성분[10]으로 나누어 볼 수 있다. 또한 구조적인 차이 등으로부터 오는 몇 가지 영향들에 의해 반응성에 차이를 보인다. *Table* 8~16에 전자밀도에 대한 자료를 정리하여 놓았다. *Table* 17에는 다른 *ab initio* 결과와 비교하여 에너지를 나타냈다.

1,3-(C,C)-H shift : 전자밀도로 부터 이 과정이 antarafacial로써 π-형 반응이라는 것을 보여준다. 즉 바닥상태와 전이상태에서 반응 중심인 C_1의 전자밀도를 보면 반응하는 동안 p_z의 밀도가 감소하였음을 보여준다. 그러나 전자 이동의 면에서, p_z의 전자밀도가 줄어든 것에 대하여 다른 p_x나 p_y에서의 증가를 보이지 않으므로 반응 중심에 전하의 편재화 현상을 보인다. 한편 수소 원자에 대하여 양성자 성격을 상당히 가질 것으로 예측하였으나 H_4에서의 전자밀도 변화를 보면 0.0014 정도의 감소만 보였을 뿐이다.

1,3-(O,O)-H와 1,3-(N,N)-H 그리고 1,3-(O,N)-H shift : 이들의 경우는 모두 유사한 형태의 반응으로써 1,3-(C,C)-H shift와는 상당히 다르다. 반응 중심인 X_1(X_1≡O 혹은 N)의 전자밀도 감소는 반응하는 동안 p_y에서 크게

Table 8. Electron density parameters for 1,3-(C,C)-H shift and 1,2-(C,C))-H shift

1,3- and 1,2-H shifts		Electron density s	p_x	p_y	p_z
C_1=C_2–C_3–H_4	1	1.2632	0.8792	0.8820	1.0094
	2	1.2271	0.8765	0.8833	0.9964
	3	1.2358	0.8873	0.8883	0.8929
	4	1.0287	—	—	—
C_1–C_2–C_3–H_4	1	1.2754	0.8072	0.8902	0.9080
	2	1.2352	0.9133	0.8474	1.1188
	3	1.2754	0.8072	0.8902	0.9080
	4	1.0273	—	—	—
C_1–C_2–H_4–C_3	1	1.2734	0.8489	0.9075	1.2877
	2	1.2018	0.9103	0.8612	0.7642
	3	1.2734	0.8489	0.9075	0.2877
	4	0.7687	—	—	—

Table 9. Electron density parameters for 1,3-(O,O)-H shift

1,3-(O,O)-H shift		Electron density s	p_x	p_y	p_z
O_1=C_2–O_4–H_4	1	1.8555	1.3874	1.7161	1.5822
	2	1.2211	0.6461	0.7304	0.5456
	3	1.7902	1.4385	1.3986	1.8723
	4	0.7301	—	—	—
O_1–C_2–O_3–H_4	1	1.8715	1.4504	1.5316	1.7421
	2	1.2203	0.7128	0.7113	0.5158
	3	1.8715	1.4504	1.5316	1.7421
	4	0.5958	—	—	—

나타나므로 σ-형 반응이다. 또한 전자 이동의 면에서, 이 감소에 대하여 p_z의 밀도가 증가함으로써 전하 비편재에 의해 상대적으로 유리하다. 한편 H_4에서의 변화를 보면 0.02~0.17 정도로 많이 감소하였음을 보이는데 1,3-(C,C)-H shift와 비교했을 때 양성자 성격이 훨씬 증가

Table 10. Electron density parameters for 1, 3-(N, N)-H shift

1, 3-(N, N)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
N_1	1	1.6417	0.9694	1.3234	1.3718
C_2	2	1.2741	0.7766	0.8013	0.8010
N_3	3	1.3220	1.0103	1.0142	1.8272
H_4	4	0.9115	—	—	—
	1	1.5968	1.0136	1.2087	1.4189
N_1, C_2, H_4, N_3	2	1.2779	0.8591	0.7978	0.8012
	3	1.5968	1.0136	1.2087	1.4189
	4	0.8600	—	—	—

Table 11. Electron density parameters for 1, 3-(O, N)-H shift

1, 3-(O, N)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
O_1	1	1.8571	1.3925	1.6835	1.6025
C_2	2	1.2321	0.7165	0.7634	0.6209
N_3	3	1.3604	1.0397	1.0413	1.7766
H_4	4	0.8938	—	—	—
	1	1.8736	1.4020	1.4729	1.8047
O_1, C_2, H_4, N_3	2	1.2509	0.7719	0.7536	0.6616
	3	1.5340	1.0117	1.2426	1.5338
	4	0.7269	—	—	—
H_4[a]	1	1.7839	1.4016	1.3569	1.9000
O_1	2	1.2599	0.6891	0.7708	0.7520
C_2	3	1.6289	0.9865	1.3695	1.3480
N_3	4	0.7445	—	—	—

[a] These are electron density parameters for the ground state 4b′.

하였다.

이상의 4가지 shift에 대한 것을 에너지적으로 고려할 수 있는데, 총 에너지를 1-전자($2\sum^{occ}\varepsilon_i$)와 입체($V_{nn}-V_{ee}$) 항의 두 부분으로 나누면 알 수 있다. (*Table* 18).

Table 1에서 보면 대칭론과 입체효과에서

Table 12. Electron density parameters for 1, 3-(O, C)-H shift

1, 3-(O, C)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
O_1	1	1.8466	1.4472	1.7211	1.4481
C_2	2	1.2439	0.7694	0.7849	0.5846
C_3	3	1.2631	0.9367	0.9361	0.9320
H_4	4	0.9791	—	—	—
	1	1.8430	1.5284	1.4609	1.6279
O_1, C_2, H_4, C_3	2	1.2985	0.8084	0.7833	0.4468
	3	1.4220	1.0038	1.1616	0.9320
	4	0.7133	—	—	—
H_4	1	1.7874	1.4045	1.3253	1.9133
O_1	2	1.2193	0.7066	0.8134	0.8745
C_2	3	1.2622	0.8885	0.9035	1.2122
C_3	4	0.7517	—	—	—

Table 13. Electron density parameters for 1, 3-(N, C)-H shift

1, 3-(N, C)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
N_1	1	1.6186	0.9849	1.4137	1.1659
C_2	2	1.2664	0.8432	0.8323	0.8480
C_3	3	1.2432	0.8942	0.9014	0.9053
H_4	4	1.0139	—	—	—
	1	1.5372	0.9738	1.1754	1.3589
N_1, C_2, H_4, C_3	2	1.2962	0.8989	0.8283	0.6776
	3	1.3804	0.9539	1.1718	0.9082
	4	0.8708	—	—	—
H_4	1	1.3094	1.0015	1.0048	1.8536
N_1	2	1.2277	0.8003	0.8445	0.9241
C_2	3	1.2529	0.8661	0.8900	1.2223
C_3	4	0.9178	—	—	—

기대하는 경향과 일치함을 보인다. 즉, 1, 3-(C, C)-H shift에 있어서 궤도 상호작용의 결과로부터 예측되는 1-전자 에너지는 다른 forbidden

Table 14. Electron density parameters for 1, 5-(C, C)-H shift

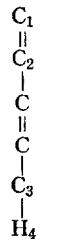
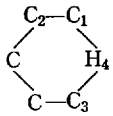
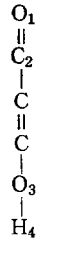
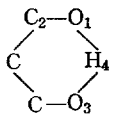
1, 5-(C, C)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
	1	1.2660	0.8869	0.8775	1.0038
	2	1.2227	0.8698	0.8752	0.9959
	3	1.2362	0.8913	0.8836	0.8927
	4	1.0267	—	—	—
	1	1.2803	0.8562	0.8848	0.9052
	2	1.2341	0.8776	0.8785	1.0584
	3	1.2803	0.8562	0.8848	0.9052
	4	1.0075	—	—	—

Table 15. Electron density parameters for 1, 5-(O, O)-H shift

1, 5-(O, O)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
	1	1.8493	1.8541	1.3170	1.5014
	2	1.2257	0.7740	0.7450	0.5851
	3	1.7741	1.5245	1.2514	1.8712
	4	0.7235	—	—	—
	1	1.8348	1.6836	1.3070	1.7095
	2	1.2390	0.8068	0.7340	1.5905
	3	1.8348	1.6836	1.3070	1.7095
	4	0.6307	—	—	—

shift 보다 유리하며 궤도 비틀림과 관계 있는 입체 에너지에서는 다른 σ-형 shift 보다 불리하다. 이들의 반응성에 영향을 크게 미치는 항은 이들의 전이 상태가 작은 고리이기 때문에 궤도 상호작용에 의한 것보다 궤도 비틀림에 의한 에너지이다.

그런데 1, 3-(O, O)-H shift는 1, 3-(N, N)-H shift와 아주 유사한 반응 형임에도 불구하고

Table 16. Electron density parameters for 1, 5-(N, N)-H shift

1, 5-(N, N)-H shift		Electron density			
		s	p_x	p_y	p_z
	1	1.6239	1.1831	1.2085	1.2334
	2	1.2542	0.8335	0.8070	0.8227
	3	1.3128	1.0148	1.0087	1.8082
	4	0.9056	—	—	—
	1	1.4967	1.1657	1.0483	1.5365
	2	1.2591	0.8487	0.8129	0.7667
	3	1.4967	1.1657	1.0483	1.5365
	4	0.8262	—	—	—

Table 17. Calculated barriers (in *kcal/mole*) for some sigmatropic rearrangement

	Hydrogen shift	MINDO/3	4-31G[a]	4-31G[a] +3×3CI	CEPA/[b] DZP
1, 3-	antarafacial (C, C)	77.0	111.7	114.9	92.9
	suprafacial (C, C)	91.3	123.9	93.1	95.6
	(O, C); O—H→C	65.6	84.6	94.1	67.2
	(O, O)	62.5	61.1	63.0	44.3
	(N, N)	45.0	59.1[c]	—	—
1, 5-	(C, C)	52.3	64.7	62.0	—
	(O, O)	28.1	10.3	9.8	—

[a] Reference 4(b); [b] Reference 9(j); [c] Reference 4(a).

1, 3-(C, C)-H shift와 비교했을 때 상대적으로 에너지 장벽에서 큰 차이를 보이는데, 이에 대한 전이상태의 구조에서 4-31G 방법으로 계산된 *ab initio* 결과[4b]와 잘 비교된다. 즉 1, 3-(O, O)-H shift를 제외한 나머지 shift에서는 모두 유사한 전이상태 구조를 가지고 있는 반면, 1, 3-(O, O)-H shift는 각 일그러짐에 의한 불리한 구조를 가진다. 이 영향은 이들이 4π-계 및 궤도 상호작용의 면에서 불리하기 때문에 1-전자항에 기여하는 정도는 무시되며 작은 고리에서

Table 18. Changes in energy components in 1, 3-(C, C)-H, 1, 3-(O, O)-H, 1, 3-(N, N)-H, and 1, 3-(O, N)-H shifts

Energy component	H shift				
	1, 3-(C, C)-	1, 3-(O, O)-	1, 3-(N, N)-	1, 3-(O, N)-(4a−4)	1, 3-(O, N)-(4a−4b′)
$\Delta H^{\ddagger}$(kcal/mole)	77.04	62.54	44.99	54.84	46.70[c]
$\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^{\ddagger}_{rel}$[a] (eV)	0.000[b]	1.362	1.426	4.033	0.293
$\Delta(V_{nn}-V_{ee})^{\ddagger}_{rel}$[a] (eV)	0.000[b]	−1.991	−2.816	−4.996	−1.741

[a] Throughout this paper, energy component values are relative to those for the 1, 3-(C, C)-H shift; [b] Calculated values are : $\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^{\ddagger}=4.040$ and $\Delta(V_{nn}-V_{ee})^{\ddagger}=-0.699$; [c] 4a-4b

Table 19. Changes in energy components in 1, 3-(O, C)-H and 1, 3-(N, C)-H shift

Energy component	H shift			
	1, 3-(O, C)-(5a−5)	1, 3-(O, C)-(5a−5b)	1, 3-(N, C)-(6a−6)	1, 3-(N, C)-(6b−6a)
$\Delta H^{\ddagger}$(kcal/mole)	73.59	65.57	65.46	59.45
$\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^{\ddagger}_{rel}$ (eV)	2.067	−1.872	−1.075	−1.313
$\Delta(V_{nn}-V_{ee})^{\ddagger}_{rel.}$ (eV)	−2.217	1.375	0.582	0.549

중요한 입체 항에 중요하게 영향을 미치게 될 것이다.

1, 3-(O, C)-H 와 1, 3-(N, C)-H shift : 이 경우는 수소 원자가 탄소를 공격하는 경우와 헤테로 원자를 공격하는 경우의 두 가지로 나눌 수 있다. 즉 전자의 경우는 반응을 하는 동안 P_z의 전자밀도가 감소하는 π-형 반응이며 후자의 경우는 P_y에서의 감소가 나타나는 σ-형 반응이다. 그런데 전자 이동을 생각할 때 σ-형의 경우는 앞에서와 같은 경향이지만 π-형의 경우 1, 3-(C, C)-H shift 와는 달리 P_z에서의 감소에 대해 P_x와 P_y의 전자밀도가 증가함으로써 상대적으로 유리함을 보인다. 이 때 또한 이동하는 수소 원자는 양성자 성격을 많이 띠고 있다.

이들에 대한 에너지 성분을 *Table* 19에 나타내었다.

여기서도 마찬가지로 1, 3-(N, C)-H shift 중 σ-형을 제외하고는 예측하던 바와 일치함을 볼 수 있다.

비록 이들의 반응에서는 대칭성이 없기는 하지만 수소가 탄소를 공격하는 경우는 antarafacial allowed-계와 유사한 π-형 반응과 유사한 경향을 보이며 헤테로 원자를 공격하는 경우는 forbidden 과정인 σ-형과 유사하다. 그런데 π-형 반응의 경우 1, 3-(C, C)-H shift 에서보다 훨씬 낮은 에너지 장벽을 나타내는데, 이를 π-전자에 대한 일종의 치환기 효과[11]로서 설명할 수 있다. -O-H 와 $-NH_2$는 비결합 π-전자(고립 전자쌍)을 가지고 있으므로 이들이 π-전자 주게 기로 작용하기 때문에 C=C의 π-전자밀도가 증가하여 친핵성이 커지게 되겠다. 또는 최고 점유와 최저비점유 궤도간의 상호작용으로 부터 얻어지는 안정화 에너지(S. E.)로써 반응성을 예측할 수 있는데, 이 경우 -OH 또는 $-NH_2$ 기에 의해 C=C의 π 최고점유 분자궤도(HOMO)의 준위가 올라가므로 최저비점유 분자궤도(LUMO)간의 에너지 간격이 작아져서 상대적으로 그만큼 S. E. 가 커진다. 이 S. E. 가 커질수록 반응성은 좋아진다. $\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^{\ddagger}_{rel}$에도 이 효과가 나타난다.

앞에서의 여러 계에 대한 에너지 장벽을 보면 *Table* 17), *ab initio* 결과들과 비교했을 때 그 값에 있어서는 차이가 나지만 경향성에 있어서는 좋은 일치를 보인다. 특히 가장 신빙성이 있으리라 믿어지는 편극 및 전자상관성 항을 고려

Table 20. Changes in energy components in 1,5-(C,C)-H, 1,5-(O,O)-H, and 1,5-(N,N)-H shifts

Energy component	H shift		
	1,5-(C,C)-	1,5-(O,O)-	1,5-(N,N)-
ΔH^*(kcal/mole)	52.26	28.10	18.06
$\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^*_{rel}$(eV)	−0.017	−0.299	−1.866
$\Delta(V_{nn}-V_{ee})^*_{rel}$ (eV)	−1.057	−1.823	−0.696

Table 21. Changes in energy Components in 1,2-(C,C)-H shift

Energy component	1,2-(C,C)-H shift
ΔH^* (kcal/mole)	91.26
$\Delta(2\sum^{occ}\varepsilon_i)^*_{rel}$ (eV)	2.278
$\Delta(V_{nn}-V_{ee})^*_{rel}$ (eV)	−1.662

한 계산[9j]과도 좋은 일치를 보이고 있다.

이들의 전이상태를 보면 대칭인 경우는 물론 그 위치가 중앙에 놓이겠지만, 비대칭인 경우는 대체로 Hammond의 가설[12]과 일치한다. 그 위치는 반응경로에 해당하는 이동하는 수소의 위치로써 정할 수 있는데 1,3-(O,N)-H shift의 경우 거의 중앙이지만 약간 4b′쪽에, 그리고 1,3-(O,C)-H와 1,3-(N,C)-H shift의 경우는 각기 5b와 6b 쪽에 상당히 가까이 위치하여 있으므로 전이상태가 더 불안정한 분자 쪽에 위치한다는 Hammond의 가설과 일치한다.

1,5-(C,C)-H shift : 이 shift는 1,3-(C,C)-H shift와 유사하다. 반응하는 동안 p_z의 전자밀도가 감소하는 π-형 반응이며 전자 이동이 좋지 않으며 그리고 수소 원자는 약간만의 양성자 성격을 가진다.

1,5-(O,O)-H와 1,5-(N,N)-H shift : 이들 반응 역시 1,3-H shift에서의 σ-형 반응과 유사하다. 1,5-(O,O)-H shift에서는 p_x의 전자밀도가 감소하고 p_z에서의 값이 증가하며, 1,5-(N,N)-H shift에서는 p_y에서 감소하고 p_z에서 증가한다. 또 수소 원자는 기대하던 바와 같이 양성자 성격을 많이 띠고 있다.

다음에 에너지 성분을 나타내었다(*Table* 20). 1,5-(C,C)-H shift는 suprafacial 과정으로써 궤도 비틀림이 없으며, 반응하면서 고리형 전이상태를 만들 때에도 6각 고리 구조를 이루므로 4각 고리를 만드는 1,3-(C,C)-H shift보다 입체효과에서 유리하다. 나머지 두 shift도 마찬가지이다. 또한 이들 shift에서는 6-π 방향성이 기여하겠는 데 평면 구조일수록 그 안정화 기여가 크다. 즉 1,3-(C,C)-H shift와 비교했을 때 모든 계에서 안정화 기여를 볼 수 있는데 C_{2v} 대칭 구조를 갖는 1,5-(O,O)-H와 1,5-(N,N)-H shift에서 더 큰 기여를 하고 있다. 이들 중 1,5-(O,O)-H shift의 경우 $C_2O_1H_1$의 각도가 103.1°로써 $C_2N_1H_1$의 각도가 113.4°인 1,5-(N,N)-H shift에 비해 상대적으로 sp^2성격이 상당히 작으므로 산소의 고립 전자쌍들의 π-성격이 줄어들므로 안정화 기여가 줄어들겠다. 이 영향에 의한 각 일그러짐의 기여는 무시된다.

1,2-(C,C)-H shift : 1,3-H shift의 경우 입체효과가 중요하기 때문에, 비록 forbidden 과정이기는 하지만 입체장애가 적은 suprafacial과정인 1,2-H shift를 거칠 수 있다. 1,5-H shift에 있어서도 1,3-H shift 또는 1,2-H shift에 의해 같은 생성물을 얻을 수 있지만 이 경우 입체장애가 적으며, 궤도 상호작용의 면에서도 불리하지 않으며, 더우기 방향성 등에서도 유리하므로 1,3- 또는 1,2-H shift에 의한 것은 당연히 불리할 것으로 기대된다. 앞에서의 여러 1,3-H shift 중에서 1,2-H shift가 가능한 것은 프로펜 계의 경우 뿐이라고 생각된다. 1,2-H shift는 *Table* 11의 C_2-전자밀도를 보았을 때 반응하는 동안 P_z의 값이 감소하므로 π-형 반응이다. 전자 이동은 1,3-(C,C)-H shift와 같은 경향이지만 수소는 상당한 양성자 성격을 띤다. 중앙 탄소 원자는 고립 전자쌍이 없으므로, σ-형 반응이 어렵다. 때문에 1,2-H shift는 C_2의 π-전자밀도에 의하여 좌우된다. 각 계의 말단 원자가 헤테로 원자로 바뀐 경우, 앞에서도 언급된 바와 같이 C_2의 π-전자밀도를 크게 감소시킨다. 이것을 앞의 전자밀도에 대한 *Table*에서도 볼 수 있다. 때문에 1,3-(O,O)-H shift에 대하여 suprafacial 과정으로 계산하려고 하였

지만 수렴의 문제로 인하여 계산이 어려웠다. 그러므로 이 1,2-H shift가 가능한 계는 전자가 비교적 고르게 분포되어 있는 프로펜에서의 1,2-(C,C)-H shift 뿐이다. 프로펜에서의 antarafacial과 suprafacial 과정에 대한 에너지 성분을 *Table* 21에 나타내었다.

예상하던대로 1-전자 항에서는 불리하고 입체항에서는 유리하지만 중앙 탄소(C_2)의 반응성이 좋지 않은 이유로 궤도 상호작용에 기인되는 영향이 더 크므로 1,3-(C,C)-H shift보다 불리하다. 이 결과는 비교적 가장 좋은 방법인 double-ξ polarization+전자 상관성을 고려한 4-31G *ab initio* 계산[9j]과도 일치하였다.

이상의 1,3-와 1,5-H shift를 몇 가지 종류로 나눌 수 있다.

1. 1,3-(C,C)-H shift
2. 1,3-(O,C)-H와 1,3-(N,C)-H shift
3. 1,3-(O,O)-H shift
   1,5-(C,C)-H와 1,3-(O,N)-H
   그리고 1,3-(N,N)-H shift
4. 1,5-(O,O)-H와 1,5-(N,N)-H shift

종류 1은 궤도 비틀림에 의해 불안정화 요인이 증가한 종류이며, 2는 헤테로 원자에 의해 반응성이 증가한 반응이다. 종류 3은 입체장애가 상당히 줄어든 경우인데, 1,3-(O,O)-H shift의 경우 다른 3가지 경우보다 에너지 장벽이 상당히 높기는 하지만 그것은 계산 방법에 의한 차이로써 유사한 반응 특징을 나타내므로 한 종류로 포함시킬 수 있다. 4에서는 이러한 입체효과에서 유리함에 방향성 안정화가 부가된 반응으로써 가장 반응성이 뛰어난 종류이다. 또한 각 종류 내에서 산소를 포함한 경우 에너지 장벽이 약간씩 높다.

5. 감사의 말씀

본 연구는 문교부와 한국 이론 물리 및 화학 연구회의 지원으로 이루어진 것이며 이에 대하여 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. T. J. Zeilinski, R. A. Poirier, M. R. Peterson and I. G. Csizmadia, *J. Comput. Chem.*, **4**, 419 (1983).
2. (a) R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry," Verlag Chemie, Berlin, 1971; (b) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8, 781(1969); (c) M. J. S. Dewar, *ibid.*, 10, 761 (1971); (d) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection," Springer-Verlag, Berlin, 1975; (e)I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions," John Wiley and Sons, New York, 1976; (f) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57 (1971).
3. (a) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. M. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975); (b) M. L. Olson and J. F. Chiang, MINDO/3, QCPE Vol. 10, 309 (1976), Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Indiana.
4. (a) K. Yamashita, H. Kaminoyama, T. Yamabe and K. Fukui, *Theor. Chim. Acta*, **60**, 303 (1981); (b) W. J. Bouma, M. A. Vincent and L. Radom, *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, 767 (1978).
5. R. G. Pearson, "Symmetry Rules for Chemical Reactions," John Wiley and Sons, New York, 1976.
6. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1**, 4 (1980).
7. J. W. McIver, Jr., and A. Komornicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
8. (a) L. R. Larson, N. D. Epiotis, and F. Bernardi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5713 (1978); (b) L. Radom, W. J. Hehre and J. A. Pople, *ibid.*, **94**, 2371(1972); (c) L. Radom, W. J. Hehre and J. A. Pople, *ibid.*, **93**, 289 (1971).
9. (a) R. C. Bingham and M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 9107 (1972); (b) I. Lee, J. K. Cho and B-S. Lee, *J. Comput. Chem.*, in press; (c) S. Kato, H. Kato and K. Fukui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 684(1977); (d) W. J. Bouma, D. Poppinger and L. Radom, *ibid.*, **99**, 6443(1977); (e) W. J. Bouma and L. Radom, *ibid.*, **101**, 3487 (1979); (f) L. Carlsen and F. Duus, *ibid.*, **100**, 281 (1978); (g)A. D. Isaacson

and K. Morokuma, *ibid.*, **97**, 4453 (1975); (h) J. E. Del Bene and W. L. Kochenour, *ibid.*, **98**, 2041 (1976); (i) P. D. Adeney, W. J. Bouma, L. Radom and W. R. Rodwell, *ibid.*, **102**, 4069 (1980); (j) W. R. Rodwell, W. J. Bouma and L. Radom, *Int. J. Quantum Chem.*, **18**, 107 (1980); (k) B. A. Hess, Jr. and L. J. Schaad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 7185 (1983).

10. M. J. S. Dewar, "The MO Theory of Organic Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1969.
11. J. K. Cho, I. Lee, H. K. Oh and I. H. Cho, submitted for publication in *J. Korean Chem. Soc.*
12. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).