

LA DESHYDROHALOGENATION DES DERIVES HALOGENES DE L'ETHYLENE.

I. ETUDE THEORIQUE PRELIMINAIRE PAR LA METHODE CNDO.

Geneviève LELOUP et Georges LEROY,
Laboratoire de Chimie Quantique,
Celestijnenlaan, 200G,
3030 Heverlee (Belgique).

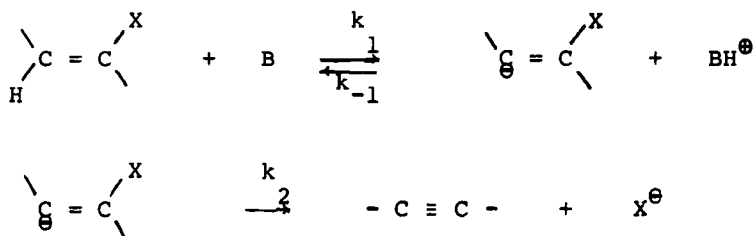
Received 20.03.72 - Accepted 09.05.72

On étudie théoriquement les réactions de déshydrohalogénéation des dérivés fluorés et chlorés de l'éthylène par la méthode CNDO/2 de POPLÉ. Dans cette optique, on calcule les acidités thermodynamiques de ces composés ainsi que les chemins de réaction des éliminations cis et trans. L'analyse des résultats obtenus, grandeurs de structure et propriétés énergétiques, conduit à attribuer la préférence trans à l'énergie d'activation de l'élimination de l'halogène.

I. ASPECT EXPERIMENTAL.

On admet généralement^(7,11) que la déshydrohalogénéation des dérivés halogénés de l'éthylène s'effectue selon un mécanisme d'élimination du type E_{1cB} (élimination d'ordre 1 catalysée par les bases).

Ce mécanisme peut être schématisé comme suit :



Dans la première étape, la base arrache le proton fixé sur le carbone β du dérivé éthylénique, formant ainsi un ion négatif intermédiaire et, dans la deuxième étape, déterminante de vitesse, l'halogène quitte le carbone α . Les réactions du type E_{1cB} sont généralement des trans-éliminations; les facteurs responsables de cette préférence trans ne sont pas encore

clairement établis^(6,1,18,10,4,5,15). Selon l'une des dernières hypothèses avancées⁽²⁾, ce serait la plus grande acidité des isomères cis par rapport aux dérivés trans correspondants qui constituerait le facteur le plus important.

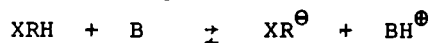
II. ASPECT THEORIQUE.

Dans une étude préliminaire des réactions de déshydrohalogénéation, nous avons utilisé le procédé semi-empirique CNDO/2 de POPLE^(12,13,14,16,3,17).

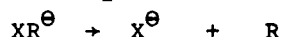
Les résultats ainsi obtenus serviront de point de départ à une étude plus rigoureuse par une méthode *ab initio*⁽⁹⁾.

Comme le suggère l'expérience⁽⁷⁾ nous avons distingué deux étapes dans le chemin de réaction :

- 1) L'arrachement du proton par la base, caractérisé par l'effet thermique ΔE_0 et décrit par l'équation:



- 2) Le départ de l'halogénure correspondant à l'énergie d'activation E_2^{\ddagger} :



Ce chemin de réaction est schématisé dans la figure 1.

Nous avons été amenés à calculer l'effet thermique ΔE_0 lié à l'acidité thermodynamique du dérivé éthylénique, E_1^{\ddagger} caractérisant l'acidité cinétique correspondante et E_2^{\ddagger} , la barrière d'activation à l'élimination de l'halogénure.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons les résultats obtenus dans l'étude des réactions de déshydrohalogénéation des dérivés fluorés et chlorés de l'éthylène, catalysées par la base CH_3O^{\ominus} .

III. DESCRIPTION DES RESULTATS ET DISCUSSION.

III.1. L'acidité thermodynamique : ΔE_0 .

Les valeurs de ΔE_0 correspondant à l'arrachement des différents protons des dérivés halogénés de l'éthylène sont réunies dans le tableau I. Nous les avons classées par ordre croissant. Nous relevons que ces éliminations sont soit endothermiques ($\Delta E_0 > 0$) soit exothermiques ($\Delta E_0 < 0$).

Figure 1. Schéma énergétique proposé par l'expérience.

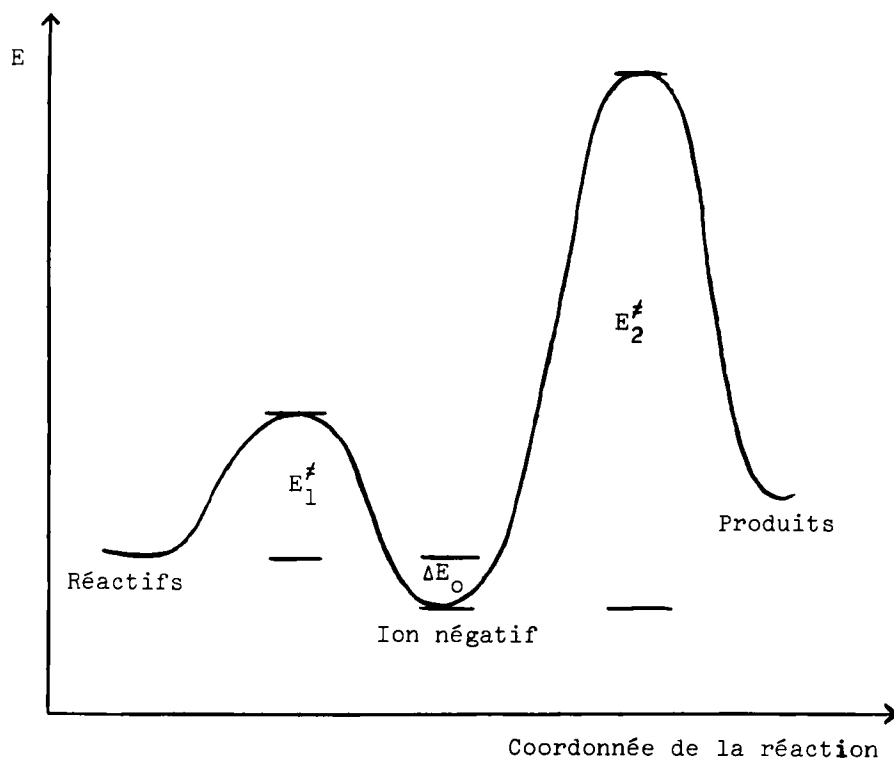
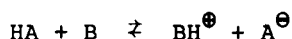


Tableau I Effets thermiques ΔE_0 (kcal/mole).

| Dérivés monohalogénés | ΔE_0 | Dérivés dihalogénés | ΔE_0 | Dérivés trihalogénés | ΔE_0 |
|---|--------------|---|--------------|--|--------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 16,62 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | - 9,78 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | -22,89 |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 21,08 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | - 8,59 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | -20,13 |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 26,41 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | - 1,88 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ | -19,07 |
| $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 35,76 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | 1,63 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | -17,31 |
| $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 40,97 | $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 2,82 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ | -11,54 |
| $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 42,22 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | 3,51 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ | - 9,60 |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | 8,34 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | - 7,02 |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 10,98 | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$ | 3,64 |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ | 15,56 | | |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 19,89 | | |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | 20,08 | | |
| | | $\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | 30,93 | | |
| N.B.: Pour le chloroforme, $\Delta E_0 = -27,89$. | | | | | |

Les acidités des dérivés étudiés dans ce travail peuvent être évaluées en considérant les équilibres:



caractérisés par les constantes:

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Celles-ci s'écrivent encore:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_O}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_O}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_O}{R}\right)$$

Si l'on admet que le terme entropique est approximativement constant dans toutes les réactions considérées, on estimera qualitativement les acidités grâce aux effets thermiques ΔE_O . En effet, dans ce cas:

$$K = C \exp\left(-\frac{\Delta E_O}{RT}\right)$$

Dans cette optique, le dérivé le plus acide est le trichloroéthylène.

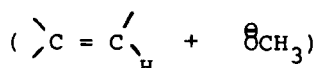
L'analyse du tableau I permet de faire les observations suivantes:

- L'atome d'hydrogène fixé sur le carbone α est plus acide que ceux fixés sur le carbone β . De ces derniers, c'est l'hydrogène situé en position trans par rapport à l'halogène qui est le plus acide, dans le dérivé monochloré.
- L'acidité croît avec le nombre d'atome d'halogène fixés sur l'éthylène.
- Les dérivés chlorés sont plus acides que les dérivés fluorés correspondants.

A une exception près, les acidités thermodynamiques calculées par la méthode CNDO évoluent parallèlement aux acidités cinétiques obtenues expérimentalement⁽²⁾. Le composé qui fait exception est le cis dichlorofluoroéthylène dont l'acidité cinétique est plus grande que celle du trichloroéthylène, alors que les acidités thermodynamiques correspondantes se classent dans l'ordre inverse.

III.2. L'acidité cinétique: E_1^\ddagger .

Pour étudier la première étape du chemin de réaction et déterminer E_1^\ddagger , nous avons calculé l'énergie totale de chacun des systèmes considérés:



en fonction des paramètres géométriques (angles de valence et distances interatomiques).

En général, l'énergie s'abaisse régulièrement, passe par un minimum correspondant à une sorte de complexe par liaison hydrogène pour remonter ensuite de façon plus ou moins régulière vers l'énergie de l'ion négatif intermédiaire.

La structure du complexe est obtenue en recherchant, pour plusieurs distances carbone-oxygène, la position de l'atome d'hydrogène qui correspond au minimum d'énergie. Dans les complexes obtenus à partir des dichloroéthylènes cis et trans, les distances C...H et H...O valent respectivement 1,28 et 1,22 Å alors que, dans la molécule neutre, elles sont égales à 1,08 et 0,96 Å. Cette structure correspond aux prévisions qualitatives des expérimentateurs qui placent l'atome d'hydrogène plus près de la base que de l'ion négatif intermédiaire. Par contre, le chemin de réaction ne concorde pas avec celui qui est généralement admis.

Avant d'avoir effectué les calculs ab initio correspondants, nous ne pouvons tirer aucune conclusion des résultats ci-dessus et nous ne pouvons comparer les acidités cinétiques expérimentales à nos valeurs théoriques.

III.3. L'élimination de l'halogène (E_2^\ddagger).

L'étude théorique de l'élimination de l'halogène, étape déterminante de vitesse, fournit les énergies d'activation E_2^\ddagger reprises dans le tableau II.

Le mécanisme proposé par MILLER⁽¹¹⁾ permet d'écrire l'énergie d'activation expérimentale sous la forme:

$$E_a = \Delta E_0 + E_2^\ddagger$$

Tableau II. Energies d'activation E_2^\ddagger et E_a (kcal/mole).

| Composés | Type d' élimination | E_2^\ddagger | $E_a = \Delta E_O + E_2^\ddagger$ |
|-----------------------------|------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Monofluoro | cis | 223,83 | 264,80 |
| | trans | 202,63 | 244,85 |
| Difluoro trans | cis | 257,33 | 277,22 |
| | cis | 225,71 | 245,79 |
| Trifluoro | cis | 286,44 | 290,08 |
| | trans | 245,85 | 249,49 |
| Monochloro | cis | 126,59 | 147,67 |
| | trans | 106,02 | 132,43 |
| Dichloro trans | cis | 148,99 | 140,40 |
| | cis | 133,74 | 123,96 |
| Trichloro | cis | 171,88 | 148,99 |
| | trans | 157,02 | 134,13 |
| 1 Chloro 2,2' difluoro | cis | 277,09 | 267,49 |
| | trans | 258,08 | 248,48 |
| 1 Fluoro 2,2' dichloro | cis | 178,41 | 158,28 |
| | trans | 151,12 | 130,99 |
| 2 Fluoro 1,2 dichloro cis | cis | 272,95 | 253,88 |
| | trans | 145,91 | 126,84 |
| 2 Fluoro 1,2 dichloro trans | cis | 164,47 | 147,16 |
| | trans | 256,45 | 239,14 |

Les valeurs théoriques de cette somme sont également données dans le tableau II pour toutes les réactions étudiées. On peut constater que les effets thermiques ΔE_0 sont beaucoup plus petits que les énergies d'activation E_2^\ddagger . De plus, la barrière d'activation pour la trans-élimination est toujours inférieure à celle de la cis-élimination correspondante lorsque le produit éliminé est le même.

A titre d'exemple, nous schématisons dans la figure 2 les chemins de réaction calculés pour la déshydrochloration des dérivés cis et trans du dichloroéthylène. Les géométries des espèces intervenant dans ces réactions sont données dans le tableau III.

D'après nos résultats, la préférence trans semble donc imputable à l'énergie d'activation E_2^\ddagger . Il faut noter que l'expérience fournit un résultat contraire à notre conclusion dans les réactions d'élimination des isomères cis et trans du dichloroéthylène⁽¹¹⁾. En effet, l'énergie d'activation de la trans-élimination est trouvée supérieure à celle de la cis-élimination correspondante. Dans ce cas, les facteurs entropiques et les effets d'environnement dont nous ne tenons pas compte dans nos calculs semblent jouer un rôle très important dans la réaction⁽⁸⁾.

III.4. Les grandeurs de structure et les propriétés énergétiques.

Dans ce paragraphe, nous analysons à titre exemplatif différentes propriétés des isomères cis et trans du dichloroéthylène, à différents stades de leur évolution, en vue de dégager les facteurs responsables de leur différence de comportement.

III.4.1. Les grandeurs de structure.

a) Les charges atomiques.

Les charges atomiques des molécules neutres, des complexes avec la base, des carbanions et des complexes activés sont réunies dans le tableau IV.

L'examen de ce tableau permet de relever les points suivants:

Dans les molécules neutres les liaisons sont moins polarisées dans le dérivé cis que dans le dérivé trans. Dans les complexes avec la base et dans les carbanions,

Figure 2 . Courbe énergétique de la déshydrochloration des cis et trans dichloroéthylènes.

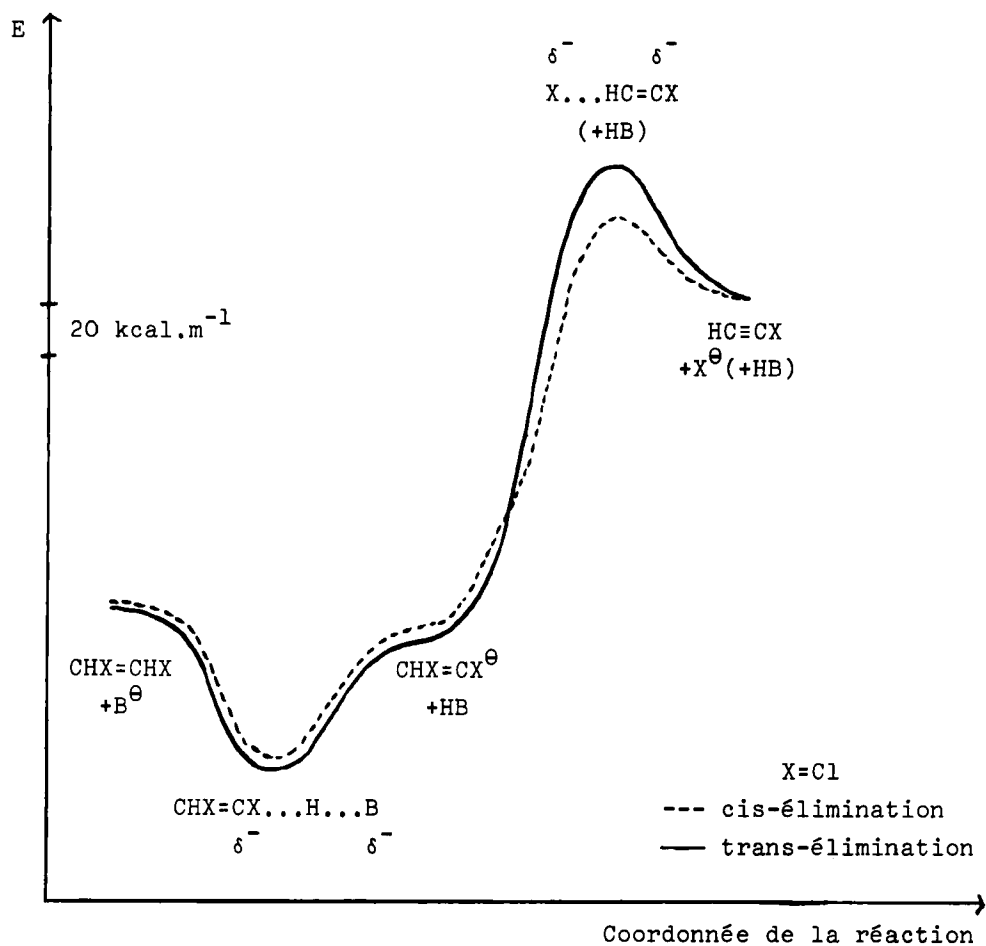


Tableau III. Géométries des espèces intervenant dans la déshydrochloration des dérivés cis et trans de l'éthylène (distance: Ångström; angle: degré).

| Isomère cis; élimination trans | Isomère trans; élimination cis |
|--------------------------------|--------------------------------|
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

Tableau IV. Charges atomiques des isomères cis et trans du dichloroéthylène et du chloroacéthylène.

| Isomère cis;élimination trans | Isomère trans;élimination cis |
|---|---|
| $ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,108 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \quad -0,057 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad -0,051 \end{array} $ <p>$\mu = 2,45 \text{ D}$</p> | $ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{H} \quad -0,057 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \quad -0,060 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,117 \end{array} $ <p>$\mu = 0,00 \text{ D}$</p> |
| $ \begin{array}{c} -0,247 \text{ Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,293 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,129 \text{ C} = \text{C} \quad -0,045 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 0,246 \text{ H} \quad \quad \text{H} \quad -0,004 \\ -0,499 \text{ O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ 0,133 \text{ C} - \text{H} \quad -0,084 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -0,082 \text{ H} \quad \quad \text{H} \quad -0,084 \end{array} $ <p>$\mu = 6,62 \text{ D}$</p> | $ \begin{array}{c} -0,273 \text{ Cl} \quad \quad \text{H} \quad -0,020 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,128 \text{ C} = \text{C} \quad -0,040 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 0,249 \text{ H} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,254 \\ -0,503 \text{ O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ 0,134 \text{ C} - \text{H} \quad -0,080 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -0,086 \text{ H} \quad \quad \text{H} \quad -0,080 \end{array} $ <p>$\mu = 8,68 \text{ D}$</p> |
| $ \begin{array}{c} -0,344 \text{ Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,384 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,242 \text{ C} = \text{C} \quad -0,016 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad -0,046 \end{array} $ <p>$\mu = 4,04 \text{ D}$</p> | $ \begin{array}{c} -0,369 \text{ Cl} \quad \quad \text{H} \quad -0,054 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,238 \text{ C} = \text{C} \quad -0,015 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{Cl} \quad -0,353 \end{array} $ <p>$\mu = 2,39 \text{ D}$</p> |
| $ \begin{array}{c} -0,088 \text{ Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad -0,974 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,045 \text{ C} = \text{C} \quad -0,035 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad -0,072 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} -0,106 \text{ Cl} \quad \quad \text{H} \quad -0,085 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -0,040 \text{ C} = \text{C} \quad -0,027 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{Cl} \quad -0,966 \end{array} $ |
| $ \begin{array}{ccc} & 0,025 & 0,076 \\ \text{Cl} - & \text{C} \equiv & \text{C} - \text{H} \\ -0,058 & & -0,043 \end{array} $ | |

l'atome de chlore le plus négatif est celui qui subit l'élimination trans.

Enfin, dans le complexe activé, les charges sont très semblables à celles que l'on observe dans les produits et c'est l'atome de chlore qui s'élimine en trans qui possède la charge la plus proche de l'unité.

b) L'hybridation.

Comme l'indique le tableau V, l'atome de carbone qui est le siège de l'élimination subit un net changement d'hybridation lors du passage de la molécule neutre au carbanion. On ne relève cependant aucune différence significative entre les dérivés cis et trans.

Tableau V. Changement d'hybridation lié à l'élimination.

| Dérivé: | Cis | Trans |
|--------------------------|--------------------|--------------------|
| Hybridation: | | |
| Dans la molécule neutre: | sp ^{2,73} | sp ^{2,72} |
| Dans le carbanion: | sp ^{2,06} | sp ^{2,06} |

III.4.2. Les propriétés énergétiques.

a) La chaleur de réaction.

La trans-élimination est trouvée moins endothermique que la cis-élimination. On calcule en effet, pour la réaction globale:



$\Delta E_C = 194,21 \text{ kcal m}^{-1}$, dans la cis-élimination

et

$\Delta E_T = 191,26 \text{ kcal m}^{-1}$, dans la trans-élimination.

Cette différence doit vraisemblablement être imputée à la différence des énergies de liaison carbone-chlore dans les deux isomères. En effet, les chaleurs d'atomi-
sation des dérivés cis et trans valent respectivement:
 $\Delta E_a^C = -1379 \text{ kcal/mole}$ et $\Delta E_a^T = -1382 \text{ kcal/mole}$. Dès lors,
on peut admettre que l'énergie de la liaison carbone-
chlore est plus faible dans l'isomère cis que dans l'iso-
mère trans.

b) L'énergie d'activation de l'étape déterminante de vitesse.

Comme nous l'avons vu précédemment, la barrière d'activation pour la trans-élimination est toujours inférieure à celle de la cis-élimination.

IV. CONCLUSIONS.

Les résultats obtenus par la méthode CNDO/2 de POPLE concordent qualitativement avec les faits expérimentaux. En effet les acidités thermodynamiques calculées suivent l'évolution des acidités cinétiques expérimentales. De plus, on trouve bien théoriquement que le départ de l'halogène est l'étape déterminante de vitesse. Enfin, on prévoit que l'élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique est plus facile que celle d'une molécule d'acide fluorhydrique.

Cependant, on ne peut encore préciser avec certitude quels sont les facteurs responsables de la préférence trans. L'acidité ne semble pas jouer un rôle essentiel. En effet, dans certains cas ce facteur s'oppose à la trans-élimination et dans d'autres, il n'y a qu'un seul carbanion pour les deux types d'élimination. Le rôle de l'énergie d'activation E_2^\ddagger semble plus évident. Elle est en effet systématiquement plus faible dans la trans-élimination que dans la cis-élimination correspondante.

Il faut cependant rappeler que nos résultats concernent des réactions en phase gazeuse où n'existent pas les effets d'entourage. De plus, il ne faudrait pas négliger le facteur entropique souvent lié à l'influence de l'environnement.

On sait que la méthode de HARTREE-FOCK n'est pas adaptée au calcul des courbes d'énergie potentielle pour les grandes distorsions moléculaires. Nous effectuons cependant des calculs ab initio sur les mêmes composés en vue de tester la validité de la méthode CNDO et de vérifier les résultats concernant les acidités thermodynamiques. Nous espérons également obtenir un classement qualitativement correct des énergies d'activation de la seconde étape de la réaction.

Nous remercions vivement l'OTAN pour l'aide financière qu'il nous a accordée dans le cadre de notre programme d'étude de la réactivité chimique.

Nos remerciements vont également au Dr. MOSER, Directeur du Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire (CECAM) pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

Nous tenons aussi à exprimer nos vifs remerciements à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA) pour la bourse de spécialisation octroyée à l'un de nous (G.LELOUP).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) S.J.CRISTOL, N.L.HAUSE and J.S.MEEK, J. Am. Chem. Soc., 73, 674 (1951).
- (2) D.DALOZE, H.G.VIEHE and G. CHIURDOGLU, Tetrahedron Letters, 44, 3925 (1969).
- (3) P.A.DOBOSH, CNINDO: CNDO and INDO Molecular Orbital Program (Fortran IV), QCPE 141.
- (4) J.HINE, J. Org. Chem., 31, 1236 (1966).
- (5) J.HINE, J. Am. Chem. Soc., 88, 5525 (1966).
- (6) W. HÜCKEL, W.TAPPE and G. LĒGUTKE, Ann., 543, 191 (1940).
- (7) G. KÖBRICH and P. BUCK, "Chemistry of Acetylenes", Edited by H.G.VIEHE, p.123 (1969) - Marcel DEKKER, New York.
- (8) G. KÖBRICH and P.BUCK, "Chemistry of Acetylenes", Edited by H.G. VIEHE, p.128 (1969) - Marcel DEKKER, New York.
- (9) G. LELOUP and G. LEROY, à paraître.
- (10) S.I. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 78, 6091 (1956).
- (11) S.I. MILLER and W.G.LEE, J. Am. Chem. Soc., 81, 6313 (1959).
- (12) J.A.POPLE, D.P. SANTRY and G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 43, S129 (1965).
- (13) J.A.POPLE and G.A.SEGAL, J. Chem. Phys., 43, S139 (1965).
- (14) J.A.POPLE and G.A.SEGAL, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
- (15) Z.RAPPOPORT, Tetrahedron Letters, 32, 3601 (1968).
- (16) D.P. SANTRY and G.A.SEGAL, J. Chem. Phys., 47, 158 (1967).
- (17) G.A. SEGAL, CNDO/2: Molecular Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap, QCPE 91.
- (18) W.E.TRUCE, M.M.BOUDAKIAN, R.F.HEINE and R.J.Mc MANIMIE, J. Am. Chem. Soc., 78, 2743 (1956).