

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET CONFORMATION DE LA MOLÉCULE S_2F_{10}

F. CRASNIER ET J.-F. LABARRE

*Laboratoire de Chimie de Coordination associé au CNRS, Université Paul Sabatier, 38 rue des
36-Ponts, 31078-Toulouse-Cédex (France)*

C. LEIBOVICI

*Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Traitement de l'Information, avenue Jules Ferry,
64000-Pau (France)*

(Reçu le 23 janvier 1973)

RÉSUMÉ

Le formalisme semi-empirique de la méthode CNDO/2 est appliqué à l'analyse de la structure électronique et de la conformation de la molécule S_2F_{10} . Sur le plan conformationnel, un excellent accord est obtenu entre théorie et expérience, le calcul permettant en outre de dégager les facteurs électroniques qui définissent la courbe de potentiel caractérisant le système lors de la mise en rotation mutuelle des deux motifs SF_5 autour de la liaison (S-S). Par ailleurs sont discutés le problème de la non équivalence électronique des atomes de fluor axiaux et équatoriaux, la signification des indices de Wiberg, la force des liaisons chimiques et la longueur « anormale » de la liaison (S-S) dans S_2F_{10} .

SUMMARY

The semi-empirical CNDO/2 method has been applied to an analysis of the electronic structure and conformation of disulfur decafluoride. The results, in good agreement with the available experimental data, enable the calculation of the electronic terms which determine the shape of the potential surface. In addition, it is possible to discuss the electronic non-equivalence of the axial and equatorial fluorine atoms, the meaning of the Wiberg bond indices, the chemical bond strengths and the anomalous S-S bond length in the S_2F_{10} molecule on the basis of these calculations.

INTRODUCTION

Nous avons récemment montré, à l'aide d'exemples empruntés aux domaines des chimies minérales moléculaire¹, organique² et de coordination³, que l'approximation CNDO/2⁴ peut être valablement considérée comme l'une des techniques les plus simples auxquelles l'on se devait de songer dès lors que se pose le problème de la conformation d'un édifice moléculaire ne comportant que des liaisons chimiques hautement localisées. En effet, l'utilisation de cette méthode semi-empirique, qui limite le traitement quantique à l'ensemble des électrons de valence, permet non seulement de retrouver — ou de prédire — les conformations les plus stables de l'édifice envisagé, mais surtout de déterminer les facteurs électroniques qui contribuent principalement à la définition de la surface de potentiel correspondante. Par ailleurs, les caractéristiques électroniques observées sur la base de tels calculs sont généralement en accord très satisfaisant avec les données expérimentales disponibles.

Dans le cadre d'un travail plus général entrepris sur les conformations et structures électroniques de molécules contenant un ou plusieurs atomes de soufre di-, tri-, tétra- ou hexa-coordonné⁵, il nous a paru intéressant d'examiner en détail le problème de la conformation de S₂F₁₀.

Tous les calculs ont été effectués dans le cadre des paramétrisations originales proposées par Pople *et al.*⁴ sur l'ordinateur IBM 370/165 du CIRCE (Orsay, France).

RÉSULTATS

Analyse conformationnelle

Expérimentalement⁶, l'analyse des spectres de diffraction électronique de S₂F₁₀ révèle une structure moléculaire dans laquelle deux groupes octaédriques SF₅ sont liés par les atomes de soufre. Les liaisons S-F sont toutes équivalentes, de longueur égale à $1,56 \pm 0,02$ Å, et la longueur de la liaison (S-S) est trouvée égale à $2,21 \pm 0,03$ Å. Ce même travail conclut en outre à l'existence d'une barrière à la rotation autour de la liaison S-S.

Par ailleurs, une analyse des spectres infrarouge et Raman de la molécule⁷ confirme l'identité des liaisons S-F et assigne la symétrie D_{4d} à l'édifice moléculaire. Enfin, un calcul des modes normaux de vibration conduit à une fréquence de torsion égale à 89 cm^{-1} , correspondant à une barrière à la rotation égale à quelque $8,0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Partant donc de la géométrie expérimentale (tous les angles FSF ayant été ici fixés à 90°), on a étudié les variations de l'énergie totale E en fonction de l'angle θ de rotation autour de la liaison (S-S) ($\theta = 0^\circ$ correspondant à la forme décalée de symétrie D_{4d} , $\theta = 45^\circ$ à la forme éclipsée de symétrie D_{4h}), et la Figure 1

rapporte les résultats ainsi obtenus (la conformation la plus stable a été prise pour origine des énergies)*.

A ce stade de notre étude, il ressort, en accord avec les données expérimentales disponibles, que la conformation stable est bien celle dans laquelle les groupements SF_5 sont en position décalée.

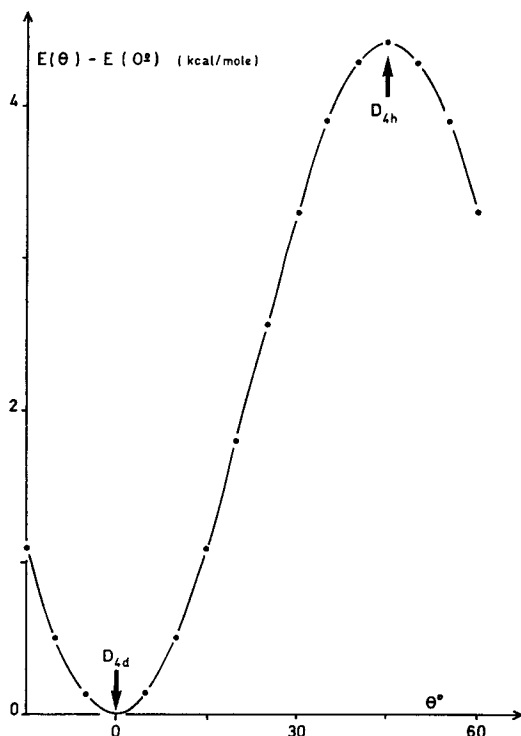


Fig. 1. Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison (S-S).

Par ailleurs, le calcul montre l'instabilité de la forme éclipsée et la barrière élevée ($4,4 \text{ kcal mol}^{-1}$) ainsi calculée peut être considérée comme étant en accord acceptable avec l'expérience, d'autant que la valeur expérimentale de $8,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ est déduite d'un calcul de modes normaux de vibration⁷ dans lequel les auteurs ont cherché le jeu de 11 constantes de force qui rendait compte au mieux des spectres infrarouge et Raman obtenus.

* Une analyse de ces données énergétiques en série de Fourier conduit à l'équation (ΔE en kcal mol^{-1}): $\Delta E = E(\theta) - E(0) = 2,211(1 - \cos \theta) - 0,013(1 - \cos 8\theta)$ révélant l'existence d'un potentiel de torsion pratiquement d'ordre 4.

Partant de ces premiers résultats, nous avons procédé, comme à l'accoutumée^{1-3,5}, à un découpage de l'énergie totale en ses composantes mono- et bi-atomiques selon l'expression:

$$E = E_b + E_{nb}$$

$$\text{avec } E_b = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad (\text{A et B chimiquement liés})$$

$$\text{et } E_{nb} = \sum_{A < B} E_{AB} \quad (\text{A et B non chimiquement liés})$$

Les variations des Termes $\Delta E_b = [E_b(\theta) - E_b(0)]$ et $\Delta E_{nb} = [E_{nb}(\theta) - E_{nb}(0)]$ (Fig. 2) montrent que c'est au Terme ΔE_{nb} — traduisant l'ensemble des interactions entre atomes non liés — que la courbe de potentiel total doit sa forme, puisqu'au cours de la rotation autour de la liaison S-S le Terme ΔE_b contribue à stabiliser l'énergie totale de la molécule.

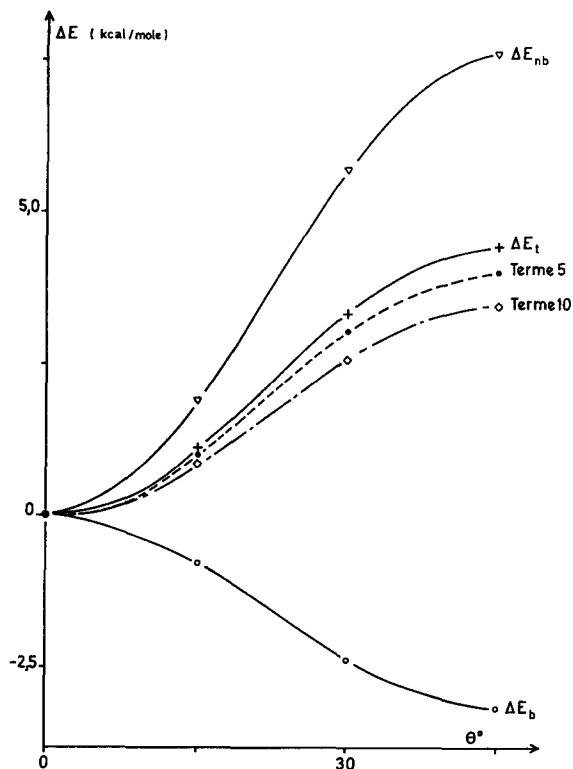


Fig. 2. Découpage bicentrique de l'énergie totale.

Ceci étant, nous avons alors étudié la variation de chacune des composantes E_A et E_{AB} au cours de la rotation. En fait, compte tenu de l'équivalence de bon nombre d'entre elles, nous les avons regroupées en 13 Termes généraux. Dans ce qui suit, les indices 1 et 2 indexeront chacun des groupes SF₅ et la notation F' sera assignée à l'atome de fluor situé sur l'axe (S-S). Les Termes suivants ont ainsi été définis (les indices i et j allant de 1 à 4):

- Terme 1: $E(S_1) + E(S_2)$
- Terme 2: $\sum_i E(S_1 - F_{1i}) + \sum_j E(S_2 - F_{2j})$
- Terme 3: $E(S_1 - F_1') + E(S_2 - F_2')$
- Terme 4: $E(S_1 - S_2)$
- Terme 5: $\sum_i E(S_1 - F_{2i}) + \sum_j E(S_2 - F_{1j})$
- Terme 6: $E(S_1 - F_2') + E(S_2 - F_1')$
- Terme 7: $\sum_i E(F_{1i}) + \sum_j E(F_{2j})$
- Terme 8: $\sum_{i,i'} E(F_{1i} - F_{1i'}) + \sum_{j,j'} E(F_{2j} - F_{2j'})$
- Terme 9: $\sum_i E(F_{1i} - F_1') + \sum_j E(F_{2j} - F_2')$
- Terme 10: $\sum_{i,j} E(F_{1i}, F_{2j})$
- Terme 11: $\sum_i E(F_{1i} - F_2') + \sum_j E(F_{2j} - F_1')$
- Terme 12: $E(F_1') + E(F_2')$
- Terme 13: $E(F_1' - F_2')$

Leurs variations lors de la rotation, reproduites dans le Tableau 1, montrent que c'est pratiquement aux seuls Termes 5 et 10 que sont dues les variations de l'énergie totale de la molécule.

Le Terme 5 traduit l'interaction spatiale de chacun des atomes de soufre avec les quatre fluors équatoriaux portés par l'autre atome de soufre. Cette situation est similaire à celle que nous avons déjà pu constater dans le cas de toutes les molécules contenant un atome de la troisième ligne de la classification périodique³; dans le cas de F₃P•BH₃ par exemple, on a une courbe de potentiel similaire à celle de la Figure 1 (avec un potentiel de torsion de Type V₃ pur) qui tire son origine de l'interaction dans l'espace entre l'atome de phosphore et les hydrogènes portés par l'atome de bore.

TABLEAU 1

DECOUPAGE DE L'ÉNERGIE TOTALE EN TERMES MONO- ET BI-CENTRIQUES (en kcal mol⁻¹)

Terme	Nature ^a	$E(15)-E(0)$	$E(30)-E(0)$	$E(45)-E(0)$
1	A	-0,52	-0,98	-2,10
2	A	-0,09	-0,21	-0,24
3	A	-0,18	-0,56	-0,76
4	A	+0,42	+1,31	+1,77
5	A	+1,02	+3,03	+4,01
6	A	+0,01	+0,03	+0,04
7	A	-0,53	-1,60	-2,15
8	R	+0,05	+0,15	+0,20
9	A	-0,02	-0,07	-0,09
10	R	+0,85	+2,57	+3,44
11	R	+0,00	-0,01	-0,01
12	A	+0,07	+0,23	+0,23
13	R	+0,00	+0,00	+0,00
	ΔE_t	+1,09	+3,30	+4,42
	ΔE_b	-0,82	-2,40	-3,17
	ΔE_{nb}	+1,90	+5,70	+7,59

^aNature (A = attractif, R = répulsif) du terme considéré dans la conformation décalée.

Le Terme 10, dont l'importance est similaire à celle du Terme précédent, traduit l'interaction entre les deux systèmes de fluors équatoriaux. C'est à un Terme de ce type que l'on doit la conformation éclipsée de l'éthane⁸.

Si l'on examine (Tableau 1) la nature des différents termes dans la conformation stable de la molécule, on se rend compte que, contrairement au Terme 5, le Terme 10 est répulsif. Il peut être intéressant de rapprocher cette constatation de la longueur anormale de la liaison (S-S) dans S₂F₁₀; en effet, cette longueur est de 2,21 Å alors qu'elle est égale à 1,89 Å dans S₂F₂⁹ et à 2,05 Å dans S₂H₂¹⁰. Un tel écart ne peut que difficilement s'interpréter en invoquant le seul changement d'état d'hybridation des atomes de soufre qui existe quand on passe de la première de ces molécules aux deux autres.

Structure électronique

Dans le Tableau 2, ont été reportées — pour chacune des formes éclipsée et décalée — les caractéristiques électroniques calculées pour l'état fondamental autocohérent de la molécule: charges nettes (ΔQ) et indices de Wiberg¹¹ associés aux trois types de liaisons effectives (S-S), (S-F) et (S-F').

Les distributions électroniques ne sont guère modifiées lors du passage de l'une à l'autre conformation mais on peut noter la non équivalence des fluors équatoriaux aux fluors situés sur l'axe (S-S): la charge nette des premiers est en effet sensiblement inférieure à celle des seconds ($\delta Q \approx 0,02e$), les populations de Wiberg associées aux liaisons (S-F) et (S-F') étant de leur côté significativement différentes.

TABLEAU 2

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE S₂F₁₀

	Géométrie expérimentale		Géométrie optimale	
	Forme E*	Forme S*	Forme E	Forme S
$\Delta Q(S)$	0,817	0,818	0,783	0,784
$\Delta Q(F)$	-0,168	-0,169	-0,163	-0,163
$\Delta Q(F')$	-0,144	-0,144	-0,133	-0,132
$W(S-S)$	0,890	0,892	0,980	0,985
$W(S-F)$	1,119	1,118	1,081	1,081
$W(S-F')$	1,148	1,147	1,114	1,112

* E = éclipsée (D_{4h}); S = décalée (D_{4d}).

Compte tenu de ce résultat, on pouvait donc, à la vue de ce premier calcul, s'attendre à ce que les liaisons (S-F') soient plus courtes que les liaisons (S-F). Or les données de diffraction électronique⁶ permettent d'évaluer à $1,56 \pm 0,02$ Å la longueur de toutes les liaisons (S-F)!

Il nous a donc paru intéressant de chercher à évaluer — sur la base des populations de Wiberg — la différence qui, théoriquement, devrait exister entre les liaisons (S-F) et (S-F'). Encore nous fallait-il disposer d'une relation $W(S-F) = f|d(S-F)|$ pour un composé dans lequel l'atome de soufre soit hexacoordonné. Nous avons choisi dans ce but la molécule la plus simple à laquelle on puisse penser en pareil cas: la molécule SF₆. Dans un premier temps, nous avons donc minimisé l'énergie totale de SF₆ en fonction des deux longueurs de liaison (S-F) et (S-F'). Sans vouloir reporter ici l'ensemble des résultats obtenus*, nous signalerons que, en parfait accord avec l'expérience, le calcul CNDO prédit six liaisons (S-F) identiques; la longueur optimale, au sens de l'énergie, est trouvée égale à 1,625 Å, la valeur expérimentale étant égale à $1,56 \pm 0,02$ Å comme dans S₂F₁₀. Il est curieux de noter que cette valeur de 1,625 Å est absolument identique à celle que l'on obtient par application de la formule de Schomaker et Stevenson^{6,12}

$$R_{AB} = R_A + R_B - 0,09[X_A - X_B]$$

qui, appliquée à la liaison (S-F), donne

$$R_{S-F} = 0,72 + 1,04 - 0,09[2,5 - 4,0] = 1,625 \text{ Å}$$

Partant donc du fait que, tant théoriquement qu'expérimentalement, SF₆ possède six liaisons de longueur égale, nous avons calculé pour diverses valeurs de cette longueur celles des indices de Wiberg correspondants. Les résultats, reproduits dans le Tableau 3, laisseraient ainsi supposer que dans S₂F₁₀ on aurait $d(S-F') \simeq 1,41$ Å ($W = 1,147$) et $d(S-F) \simeq 1,55$ Å ($W \simeq 1,112$).

* Nous tenons ces résultats à la disposition des personnes intéressées.

TABLEAU 3

VARIATION DE L'INDICE DE WIBERG $W(S-F)$ EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA LIAISON (S-F) (DANS SF_6)

$d(S-F)$	$W(S-F)$
1,40	1,1489
1,45	1,1409
1,50	1,1286
1,55	1,1125
1,60	1,0926
1,65	1,0692
1,70	1,0429

Compte tenu de l'incertitude expérimentale ($\pm 0,02 \text{ \AA}$), cette différence ($0,14 \text{ \AA}$) est beaucoup trop importante pour que l'on puisse accorder quelque crédit à cette approche, pourtant à première vue raisonnable.

Nous nous sommes alors posé la question de savoir si la différence observée entre $W(S-F)$ et $W(S-F')$ ne pouvait pas être un reflet de la non-identité des charges portées par les fluors correspondants. Le problème a donc été repris sur la base de la minimisation de l'énergie totale de S_2F_{10} par rapport aux trois variables indépendantes $d(S-S)$, $d(S-F)$ et $d(S-F')$.

Sans vouloir reporter ici, ne serait-ce que pour des questions de présentation, l'ensemble des résultats obtenus*, nous nous limiterons à indiquer le résultat final de ce calcul: au minimum de l'énergie, la liaison (S-S) est trouvée égale à $2,02 \text{ \AA}$ et toutes les liaisons (S-F) sont de longueur égale à $1,63 \text{ \AA}$ (valeur analogue à celle que nous avait fourni l'optimisation de la géométrie de SF_6).

Pour la géométrie optimale, les caractéristiques électroniques calculées, reportées dans le Tableau 2, ne révèlent guère de différences qualitatives avec celles obtenues sur la base de la géométrie expérimentale**.

Autrement dit, et ce sera là la conclusion essentielle de cette partie de notre travail, dans le cas de S_2F_{10} au moins, la variation de l'indice de Wiberg peut fort bien ne traduire qu'une différence de densités électroniques sans que la longueur des liaisons en soit pour autant affectée.

Ceci étant, si l'on revient maintenant sur les distributions électroniques calculées pour S_2F_{10} (avec la géométrie expérimentale), une analyse en termes de populations d'orbitales donne les répartitions suivantes: S; $3s^{1,17} 3p^{2,14} 3d^{1,87}$, F; $2s^{1,86} 2p^{5,31}$ et F'; $2s^{1,86} 2p^{5,28}$, alors que dans le cas de SF_6 , calculé avec $d(S-F) = 1,56 \text{ \AA}$, on avait: S; $3s^{1,06} 3p^{1,99} 3d^{1,90}$ et F; $2s^{1,86} 2p^{5,32}$. Partant

* Nous tenons ces résultats à la disposition des personnes intéressées.

** Les calculs effectués sur la base de la géométrie optimale [$d(S-S) = 2,02 \text{ \AA}$; $d(S-F) = 1,63 \text{ \AA}$] indiquent une barrière à la rotation égale à $11,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, la forme D_{4d} étant toujours la plus stable.

donc d'un état d'hybridation (3s) (3p)³ (3d)² du soufre, nécessaire à la formation d'un octaèdre régulier, dans SF₆ comme dans S₂F₁₀, c'est essentiellement un électron 3p du soufre qui se répartit sur les orbitales 2p des divers atomes de fluor.

Une analyse des distributions électroniques le long des liaisons confirme d'ailleurs ce résultat.

Enfin, nous avons cherché à savoir si la valeur de la barrière à la rotation calculée dépendait significativement du milieu dans lequel est effectuée la mesure, puisque le calcul quantique se réfère à une molécule isolée; pour ce faire, on a calculé l'énergie de solvation associée à chacune des formes *D*_{4h} et *D*_{4d} selon la formule proposée par Jano¹³

$$E_{\text{solv}} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \sum_i \sum_j \Delta Q(i) \cdot \Delta Q(j) \cdot \gamma_{ij}$$

dans laquelle les ΔQ désignent les charges nettes atomiques, γ_{ij} l'intégrale Coulombienne biélectronique bicentrique correspondante, et *D* la constante diélectrique du solvant. Dans le cas des deux conformations limites de S₂F₁₀, pour lesquelles les distributions de charges sont très voisines, le milieu semble n'influencer que très peu la barrière à la rotation ΔG^\ddagger ; en effet, on obtient par application de la formule de Jano (qui ne traduit que la dispersion d'une molécule dans un solvant chimiquement inerte) les valeurs de *E*_{solv} reproduites dans le Tableau 4.

TABLEAU 4
ÉNERGIES DE SOLVATION CALCULÉES SELON LA FORMULE DE JANO

	Géométrie expérimentale	Géométrie optimale
<i>E</i> _{solv} (<i>D</i> _{4h})	-85,64 kcal mol ⁻¹	-88,74 kcal mol ⁻¹
<i>E</i> _{solv} (<i>D</i> _{4d})	-85,50 kcal mol ⁻¹	-89,02 kcal mol ⁻¹

L'introduction de l'énergie de solvation ne permet donc pas de rendre compte de l'écart observé entre les valeurs calculées de ΔG^\ddagger (4,4 ou 11,5 kcal mol⁻¹) et la seule donnée expérimentale (≈ 8 kcal mol⁻¹) actuellement disponible.

Dans un autre ordre d'idée, une analyse des populations de Wiberg (Tableau 2) montre que c'est à la liaison (S-S) que correspond la population de liaison la plus faible; ceci recoupe d'ailleurs l'ordre des termes *E*_{AB} correspondants, puisque, pour la géométrie expérimentale et la conformation la plus stable, le calcul CNDO donne *E*(S-S) = -0,5681 a.u., *E*(S-F) = -0,9226 a.u. et *E*(S-F') = -0,9334 a.u. Autrement dit, le calcul prédit que, dans S₂F₁₀, la liaison la plus fragile est la liaison (S-S). C'est bien ce que l'on constate expérimentalement puisque la décomposition thermique de S₂F₁₀ conduit à deux radicaux SF₅¹⁴.

La dernière question à laquelle nous avons tenté de répondre est celle de la longueur apparemment anormale de la liaison (S-S) dans S₂F₁₀. Pour ce faire, nous avons minimisé l'énergie totale de S₂F₂ par rapport aux quatre variables indépendantes définissant sa géométrie. Une telle optimisation conduit à une

longueur de liaison (S-S) égale à 1,78 Å [la valeur expérimentale se situant à 1,89 Å⁹]. Quand on passe de S₂F₂ à S₂F₁₀, les résultats expérimentaux indiquent donc un étirement de 0,32 Å en bon accord avec la valeur de 0,24 Å prévue par le calcul CNDO.

CONCLUSIONS

En conclusion, l'utilisation du formalisme CNDO/2 de Pople permet non seulement de comprendre les origines de la conformation privilégiée adoptée par la molécule S₂F₁₀ mais aussi de discuter le problème de la non équivalence électronique des atomes de fluor axiaux et équatoriaux de cette molécule, cette discussion permettant d'éclairer d'un jour nouveau la signification profonde de l'indice de liaison tel que l'a défini Wiberg. La méthode CNDO/2 permet en outre une analyse de la force des liaisons chimiques du système et des raisons pour lesquelles la liaison (S-S) du composé S₂F₁₀ présente une longueur exceptionnellement grande au sein de la famille des composés minéraux moléculaires renfermant un enchaînement de deux atomes de soufre.

Les résultats ainsi obtenus nous paraissent particulièrement encourageants car ils contribuent à nuancer l'adage selon lequel les molécules perfluorées du soufre résistent d'une manière très générale aux tentatives semi-empiriques d'approche quantique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Chim. phys.*, 68 (1971) 726; *ibid.*, 69 (1972) 541; *Chem. Phys. Letters*, 14 (1972) 449; *J. Chim. phys.*, 69 (1972) 1571.
- M.-C. BACH, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 13 (1972) 171.
- 2 M. PELISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX, J.-F. LABARRE ET J.-F. TOCANNE, *Tetrahedron*, 27 (1971) 3271.
- M. PELISSIER, C. LEIBOVICI ET J.-F. LABARRE, *Tetrahedron Letters*, 40 (1971) 3759; *Tetrahedron*, 28 (1972) 4825.
- M. PELISSIER ET J.-F. LABARRE, *J. Chim. phys.*, 69 (1972) 1405.
- 3 J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *Internat. J. Quantum Chem.*, 6 (1972) 625; *J. Chim. phys.*, 68 (1971) 1618; *ibid.*, 69 (1972) 404.
- G. ROBINET, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *Theor. Chim. Acta*, 25 (1972) 259.
- G. ROBINET, C. LEIBOVICI ET J.-F. LABARRE, *Theor. Chim. Acta*, 26 (1972) 257.
- F. CRASNIER, J.-F. LABARRE ET C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 14 (1972) 405.
- M. GRAFFEUIL, C. LEIBOVICI, J.-F. LABARRE ET E. TAILLANDIER, *J. Mol. Structure*, 15 (1973) 367.
- 4 J. A. POPLE ET G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3289.
- 5 G. ROBINET, *Thèses*, Toulouse (1972).
- C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, sous presse.
- 6 R. B. HARVEY ET S. M. BAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2840.
- 7 J. K. WILMSHURST ET M. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.*, 35 (1957) 191.
- 8 M. S. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3122.
- 9 R. L. KUCZKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3617.
- 10 G. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER ET W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 3465.
- 11 K. WIBERG, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1083.
- 12 V. SCHOMAKER ET D. P. STEVENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37.
- 13 I. JANO, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 261 (1965) 103.
- 14 W. R. TROST ET R. L. MCINTOSH, *Canad. J. Chem.*, 29 (1951) 508.