

DETERMINATION PHOTOGRAPHIQUE DES COORDONNEES D'UNE MOLECULE

Y. BRUNEL, C. COULOMBEAU, H. FAUCHER, C. MORAT et A. RASSAT
Laboratoire de Chimie Organique Physique, Commissariat à l'Energie Atomique—C.E.N.G., BP 85
Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex Isère (France)

(Received in France 22 July 1972; Received in the UK for publication 22 August 1972)

Resumé—On propose une détermination des coordonnées des atomes d'une molécule à l'aide d'une photographie d'un modèle moléculaire. On compare les possibilités obtenues à partir d'une ou de deux photographies.

Abstract—A determination of the coordinates of the atoms of a molecule is proposed by means of photographic method. Various possibilities are discussed.

INTRODUCTION

Pour le chimiste une molécule est représentée par sa formule développée qui donne la position relative des différents atomes. A partir de cette formule, il est possible de construire un modèle moléculaire qui matérialise la molécule dans une conformation donnée, en utilisant des valeurs types¹ de distances interatomiques (r) et d'angles de liaisons (θ). Ces modèles servent parfois pour des estimations qualitatives mais manquent de précision pour des mesures quantitatives.*

On peut aussi calculer les coordonnées (cartésiennes ou internes) des atomes de la molécule dans une conformation donnée. On utilise encore dans ce cas des valeurs types¹ pour les distances interatomiques r et les angles de liaisons θ , mais on doit déterminer les angles dièdres ϕ sur des modèles moléculaires, ou les introduire arbitrairement.

Comme ces coordonnées sont la base de la détermination des structures aux rayons X^2 et de l'analyse de conformation* il nous a semblé intéressant de déterminer à partir d'un modèle moléculaire facilement réalisable, les coordonnées cartésiennes d'une molécule dans une conformation donnée: la photographie d'un modèle moléculaire nous a paru une méthode simple par rapport aux méthodes¹ habituelles.

Méthodes utilisées pour calculer les coordonnées

(i) Les données géométriques les plus faciles à utiliser directement sont les coordonnées internes

(r, θ, ϕ) ou cartésiennes (x, y, z) des noyaux.²⁷⁻²⁹ Différents programmes permettent de passer des coordonnées internes aux coordonnées cartésiennes: COORD,³⁰ MBLD,³¹ PCILO,¹⁸ PROXY-Z,³² CARCOR,³³ ou des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes: CORCAL,³⁴ VIBROT,³⁵ MOLDSP.³⁶

Ces programmes permettent donc d'utiliser indifféremment l'un ou l'autre de ces deux systèmes de coordonnées.

(ii) Sources des coordonnées. Sauf dans le cas où la structure a été déterminée expérimentalement (rayons X , diffraction électronique), on doit construire une géométrie postulée soit à l'aide d'un modèle moléculaire, soit à partir de molécules voisines de structure connue. Ces méthodes ne conduisent pas obligatoirement à la conformation la plus stable de la molécule: Altona³⁷ a montré que même pour une molécule à squelette "rigide" la conformation stable est sensible à la nature des substituants. Il faut donc de toute façon, chercher la conformation stable en minimisant l'énergie de la molécule par rapport aux paramètres géométriques à partir de la géométrie postulée (géométrie d'ordre zéro).^{21-24, 26}

Méthode photographique

On peut trouver (voir les démonstrations en appendice) les trois coordonnées cartésiennes d'un point à l'aide des méthodes suivantes:

Cas A: A partir de deux projections orthogonales effectuées dans deux directions perpendiculaires.

Cas B: Plus généralement, à partir de deux projections obliques dans deux directions quelconques.

Cas C: A partir d'une seule projection et d'une donnée géométrique (par exemple les longueurs des liaisons, ou les angles des liaisons.)

Nous avons utilisé ces trois méthodes pour déter-

* Citons par exemple:

- détermination des configurations en solution.³
- calcul des moments dipolaires.⁴⁻⁶
- interprétation des spectres UV⁷ ou de DC.⁸⁻¹⁰
- interprétation des constantes de couplage en RMN¹¹ et en résonance paramagnétique électronique.¹²
- Calculs d'énergie par des méthodes non empiriques¹³⁻¹⁵ semi-empiriques¹⁶⁻¹⁹ ou empiriques.²⁰⁻²⁶

miner les coordonnées des atomes d'une molécule, en particulier le tétraméthyl 1,2,3,7 bicyclo[2.2.1] heptane. Les projections sont obtenues en photographiant le modèle.

RÉSULTATS

Cas A: Nous avons obtenu les deux projections orthogonales dans deux directions perpendiculaires, sous la forme de deux photographies du modèle prises à 35 mètres avec un téléobjectif ($f = 1200$ mm). Ces deux projections nous donnent, compte tenu d'un facteur d'échelle (cf appendice) deux jeux de coordonnées X_1, Z_1 et Y_2, Z_2 .

Les coordonnées Z_1 et Z_2 devraient être égales, aux erreurs expérimentales près. A la précision cherchée, on obtient un jeu unique de coordonnées qui représentent la molécule en prenant: $X = X_1, Y = Y_2$ et $Z = (Z_1 + Z_2)/2$.

La Fig 1 représente une projection de la molécule obtenue à partir de ces coordonnées.*†

Cas B: Les deux projections ont été obtenues à l'aide de deux prises de vue à une distance D finie ($D_1 \sim D_2 \sim 170$ cm) et dans deux directions approximativement perpendiculaires. Chaque photographie conduit, compte tenu du facteur d'échelle

*Les Figs 1, 2 et 3 ont été obtenues à partir des coordonnées X, Y, Z à l'aide d'un traceur Benson. Les distances et les angles portés sur le tracé ont été calculés à l'aide d'un programme annexe. (programme TEST³⁸).

†Les coordonnées X, Y, Z déterminées par cette méthode sur d'autres molécules de la série bicyclo-heptanique ont été utilisées dans des calculs d'énergie de conformation.³⁹

(cf appendice) à deux jeux de coordonnées: X_1, Z_1 et Y_2, Z_2 . Ici encore, on obtient un jeu unique de coordonnées qui représentent approximativement la molécule en prenant: $X = X_1, Y = Y_2; Z = (Z_1 + Z_2)/2$.

La Fig 2* représente une projection de la molécule à partir de ces coordonnées.

Cas C: Nous utilisons une seule projection obtenue par une photographie à distance finie (cas B). Les coordonnées des atomes de la molécule sont calculées à partir du jeu de coordonnées X_1, Y_1 déterminées sur l'épreuve (cf appendice). La donnée géométrique supplémentaire choisie est la distance interatomique: ($r_{C-C} = 1.540$ Å; $r_{C-H} = 1.094$ Å). Malheureusement pour obtenir cette troisième coordonnée Z , il faut résoudre une équation du second degré (cf. appendice) ce qui nécessite un choix entre deux solutions.¹³ Nous avons réalisé un programme FPHOT, qui choisit une solution et calcule une géométrie unique définie par les coordonnées X, Y, Z .

La Fig. 3a* représente une projection de la molécule obtenue à partir de ces coordonnées avec la condition $Z > 0$. La Fig 3b* fournit un autre jeu de coordonnées, la condition $Z > 0$ étant supprimée.

CONCLUSION

La détermination des coordonnées d'une molécule à partir d'une photographie d'un modèle, est donc satisfaisante dans le cas A et acceptable dans le cas B. Le cas C peut, du fait de l'ambiguïté des deux solutions de l'équation du second degré, donner des géométries non réalistes. Il est donc néces-

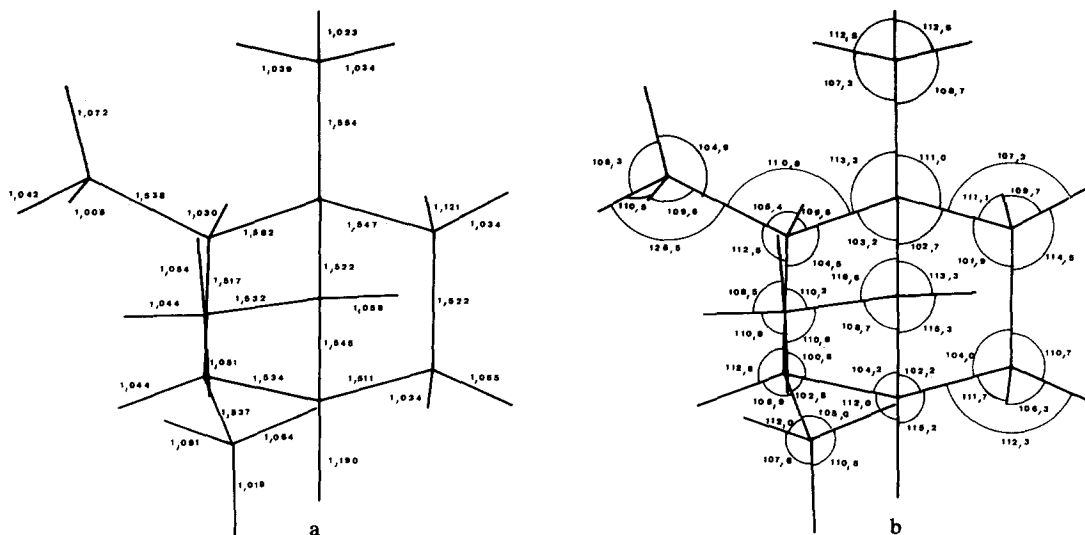


Fig 1. Projections reproduites à l'aide d'un traceur Benson de la géométrie du tétra méthyl 1,2,3,7 bicyclo [2.2.1] heptane obtenue à partir de deux prises de vue à grande distance (projections orthogonales) dans deux directions perpendiculaires.

Les distances interatomiques (Å) sont portées sur la projection a les principaux angles entre liaisons sur la projection b.

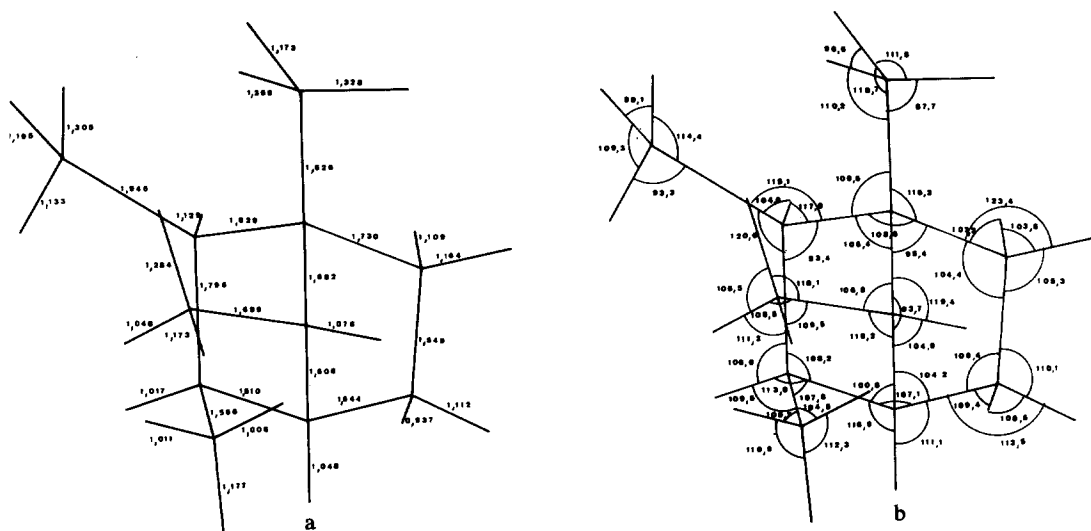


Fig 2. Projections reproduites à l'aide d'un traceur Benson de la géométrie du tétraméthyl-1,2,3,7 bicyclo [2.2.1] heptane obtenue à partir de deux prises de vue à distance finie (projections obliques) dans deux directions perpendiculaires.

Les distances interatomiques (Å) sont portées sur la projection a, les principaux angles entre liaisons sur la projection b.

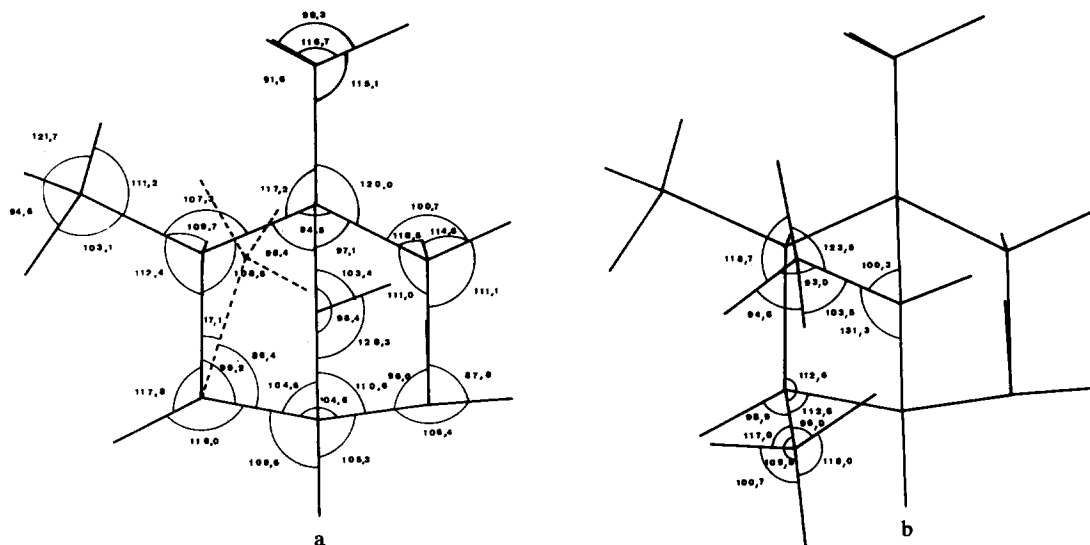


Fig 3. Projections reproduites à l'aide d'un traceur Benson des géométries du tétra méthyl-1,2,3,7 bicyclo [2.2.1] heptane obtenues à partir d'une seule photographie en imposant en outre les distances interatomiques (C—C = 1.540 Å, C—H = 1.094 Å).

Les projections a et b représentent les projections du même modèle selon différents critères de choix des solutions, introduits dans le programme FPHOT.

saire d'introduire des critères de sélection des solutions. En outre, il nécessite un calcul qui, compte tenu de cette ambiguïté, peut être assez long. Ce dernier cas ne nous paraît donc pas utilisable de façon générale.

Ainsi, pour obtenir une géométrie d'ordre zéro

d'un hydrocarbure avant minimisation de l'énergie, il suffit d'effectuer deux photographies du modèle de la molécule dans deux directions approximativement perpendiculaires. De même, pour obtenir la géométrie d'ordre zéro d'une molécule contenant des hétéroatomes, on pourra se contenter de la

géométrie d'ordre zéro d'un hydrocarbure correspondant, les hétéroatomes étant introduits au stade de la minimisation de l'énergie. Il est bien entendu que seule une minimisation ultérieure de l'énergie²⁰⁻²⁶ fournit une géométrie réaliste.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les modèles Dreiding peuvent être utilisés bien que de dimensions un peu réduites. Nous avons préféré ici, des modèles SASM "éclatés" en acier à 10 cm/Å.

Photographie

Cas A. Les photographies à grande distance (35 mètres) sont obtenues avec un téléobjectif de 1200 mm de distance focale, (nous avons utilisé un objectif de 600 mm accolé à un "doubleur de focale"), ce qui permet de couvrir toute la surface du négatif (24 mm × 36 mm) avec le modèle photographié. La profondeur de champ est de 80 cm dans les conditions de prise de vue (35 m, $f = 1200$ mm). Le modèle est éclairé par six lampes de 100 watts. Nous avons utilisé une pellicule orthochromatique Lumière "trait" exposée pour une sensibilité de 16 DIN (temps d'exposition. 2 s.). Le développement est suivi d'un tirage sur épreuves (20 cm × 20 cm).

Cas B et C. Les photographies à distance finie (170 cm environ) ont été réalisées avec un objectif de 135 mm. Dans ces conditions de prise de vue la profondeur de champ est d'environ 30 cm. Le modèle est éclairé par deux projecteurs de 500 watts. Nous avons utilisé une pellicule ILFORD HP 4 exposée pour une sensibilité de 22 DIN (temps exposition 1 s). Le développement est suivi d'un tirage sur épreuves (13 cm × 18 cm).

APPENDICE

Relations géométriques des projections

Soit une projection oblique (Fig. 4) de centre ω sur le plan de projection $\hat{X}\hat{O}\hat{Y}$, à une distance D de ω , telle que

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi; & \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi; & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi; & -\cos \theta \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi; & \sin \theta \sin \chi \\ \sin \theta \cos \phi; & \sin \theta \sin \phi; & \cos \theta \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$

la droite $O\omega$ soit perpendiculaire au plan $\hat{X}\hat{O}\hat{Y}$. On construit un trièdre (\hat{X}, \hat{Y}, Z) dont l'axe OZ est porté par $O\omega$. A partir de deux centres de projection ω_1 et ω_2 sur deux plans $\hat{X}_1\hat{O}\hat{Y}_1$ et $\hat{X}_2\hat{O}\hat{Y}_2$ (passant par un même point O) on définit deux projections du type précédent, et deux

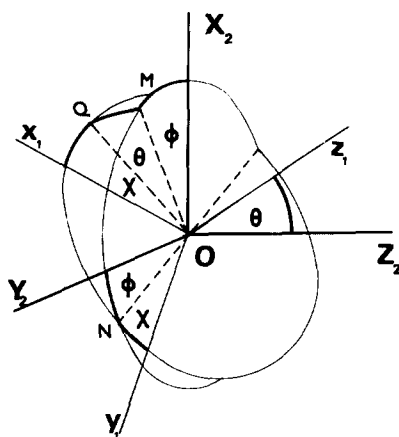


Fig 5. Passage d'un système de coordonnées $OX_2Y_2Z_2$ à un système de coordonnées $OX_1Y_1Z_1$ en fonction des angles d'Euler.

trièdres de références centrés en O , $(O\hat{X}_1\hat{Y}_1Z_1)$ et $(O\hat{X}_2\hat{Y}_2Z_2)$. On passe du premier trièdre au deuxième en effectuant trois rotations définies par les angles θ, ϕ et χ (Fig. 5).

Soit un point M de coordonnées (X, Y, Z) dans le repère $(O\hat{X}\hat{Y}Z)$. Sa projection oblique selon ωM dans le plan $\hat{X}\hat{O}\hat{Y}$ est un point \hat{M} de coordonnées (\hat{X}, \hat{Y}, O) .

Dans les deux projections selon $\omega_1 M$ et $\omega_2 M$, M possède les coordonnées X_1, Y_1, Z_1 dans le repère $(O, \hat{X}_1, \hat{Y}_1, Z_1)$ et X_2, Y_2, Z_2 dans le repère $(O, \hat{X}_2, \hat{Y}_2, Z_2)$. Il se projète respectivement en \hat{M}_1 de coordonnées $(\hat{X}_1, \hat{Y}_1, O)$ et en \hat{M}_2 $(\hat{X}_2, \hat{Y}_2, O)$. Pour passer du système de coordonnées X_2, Y_2, Z_2 au système X_1, Y_1, Z_1 repérant le même point dans les deux systèmes d'axe, on utilise les relations des angles d'Euler⁴⁰ qui s'écrivent:

Les deux projections de centre ω_1 et ω_2 peuvent être obtenues à partir de deux photographies dans deux directions différentes et à deux distances D_1 et D_2 . Pour chaque projection représentée sur la Fig 4 on peut écrire:

$$\frac{\hat{X}_1}{X_1} = \frac{\hat{Y}_1}{Y_1} = \frac{D_1}{D_1 - Z_1}; \quad (2)$$

$$\frac{\hat{X}_2}{X_2} = \frac{\hat{Y}_2}{Y_2} = \frac{D_2}{D_2 - Z_2} \quad (3)$$

Les grandeurs $\hat{X}_1, \hat{Y}_1, \hat{X}_2, \hat{Y}_2$ sont obtenues à partir des mesures effectuées sur les photographies et compte tenu du facteur d'échelle. La relation (2) permet d'écrire deux équations en X_1, Y_1, Z_1 . Les relations (1) et (3) conduisent à deux équations en X_1, Y_1, Z_1 . Ce système de quatre équations contient les trois inconnues (X_1, Y_1, Z_1) qui sont les coordonnées de M dans le repère $(O, \hat{X}_1, \hat{Y}_1, Z_1)$, ainsi que cinq paramètres géométriques: les distances D_1 et D_2 et les angles θ, ϕ, χ .

Résolution du système

Les paramètres ne sont pas connus. Lorsque les paramètres ne sont pas connus il faut disposer au moins,

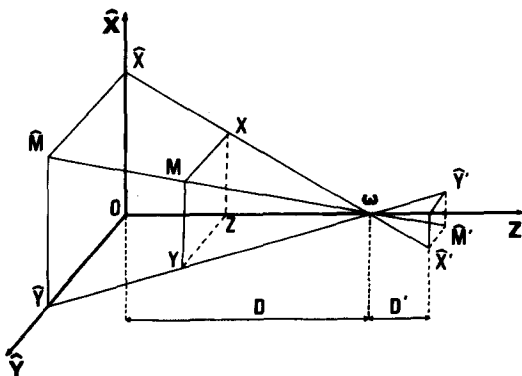


Fig 4. Projection oblique de centre ω sur un plan $\hat{X}\hat{O}\hat{Y}$.

d'autant d'équations que d'inconnues et de paramètres réunis. A partir des relations 1, 2, 3 on peut écrire, pour un point introduisant trois inconnues, quatre équations indépendantes (dont une est en excès). Avec la projection de cinq points, on obtient alors cinq équations en excès, ce qui permet de déterminer la valeur des cinq paramètres inconnus. La résolution de ce système est donc possible, mais elle s'avère longue et peut poser des problèmes de compatibilité.

Les paramètres sont mesurés. Les paramètres D_1 , D_2 , θ , ϕ et χ peuvent être mesurés. Dans ces conditions, le système se résout directement pour chaque point. Cependant, ce procédé présente des inconvénients. S'il est possible de mesurer D_1 et D_2 avec une bonne précision, la détermination des angles θ , ϕ et χ est plus délicate et nécessite la mise en oeuvre d'un matériel plus important.

Pour éviter ces inconvénients, on a utilisé des projections pour des valeurs particulières des paramètres.

Cas A. Deux projections orthogonales. Dans ce premier cas les deux photographies sont prises dans deux directions perpendiculaires (ce qui entraîne $\phi = 0$, $\theta = \pi/2$, $\chi = 0$) pour des distances D_1 et D_2 très grandes pouvant être considérées comme conduisant à des projections orthogonales. La diminution de la résolution provenant de prises de vues à grande distance est compensée par l'utilisation d'un objectif de grande focale ($f = 1200$ mm). Les relations 1, 2, 3 se simplifient et par mesure directe sur les épreuves photographiques, compte tenu de facteur d'échelle, on obtient directement les coordonnées cartésiennes des atomes.

On a déterminé par cette méthode les coordonnées du tétraméthyl bicyclo [2.2.1] heptane (Fig 1).

Cas B. Deux projections quelconques à distances finies. Ces photographies ont aussi été réalisées dans des directions perpendiculaires ($\phi = 0$, $\theta = \pi/2$, $\chi = 0$) mais à des distances D_1 et D_2 qui sont mesurées. Les coordonnées sont alors calculées à l'aide des équations 1, 2, 3; on a reporté en exemple la projection du tétraméthyl bicyclo [2.2.1] heptane obtenu par cette méthode (Fig 2).

Cas C. Une seule photographie. On a aussi utilisé une seule photographie prise à distance finie. La relation 2 permet d'écrire pour un point M quelconque deux équations, alors qu'on doit déterminer trois inconnues:

Il est donc nécessaire d'introduire une relation supplémentaire entre les coordonnées de la molécule étudiée pour obtenir une troisième équation. Pour cela, on impose la distance R_{IJ} entre deux atomes liés I et J. La détermination se fait par récurrence, un atome particulier étant pris comme origine du trièdre de référence. On peut alors écrire pour deux atomes I et J:

$$(X_J - X_I)^2 + (Y_J - Y_I)^2 + (Z_J - Z_I)^2 = R_{IJ}^2$$

où X_I , Y_I , Z_I sont les coordonnées connues (déjà déterminées) de l'atome I, X_J , Y_J , Z_J les coordonnées de J qui sont calculées. En définissant le rapport à partir de l'équation 2

$$\lambda = \frac{X}{\hat{X}} = \frac{Y}{\hat{Y}} = \frac{D-Z}{D} \quad \text{soit } \begin{aligned} X &= \lambda \hat{X} \\ Y &= \lambda \hat{Y} \\ Z &= D(1-\lambda) \end{aligned} \quad (5)$$

et en reportant les valeurs de X , Y , Z pour X_J , Y_J , Z_J dans l'équation 4, on obtient une équation du second degré en λ :

$$(\hat{X}_J^2 + \hat{Y}_J^2 + D^2)\lambda^2 - 2(X_I\hat{X}_J + Y_I\hat{Y}_J + D^2 - Z_I D)\lambda + (X_I^2 + Y_I^2 + Z_I^2 + D^2 - R_{IJ}^2 - 2DZ_I) = 0 \quad (6)$$

D la distance du centre optique au premier atome (référence) est mesurée; X_J et Y_J sont déterminés sur l'épreuve photographique, compte tenu du facteur d'échelle.

Le résolution de cette équation fournit deux racines. Il est donc nécessaire de faire un choix entre ces deux racines pour calculer les coordonnées X_J , Y_J et Z_J (relations 5). Ce choix est guidé par deux critères: le premier impose une valeur de Z positive qui correspond à un choix préalable de l'origine sur l'atome le plus éloigné du centre de projection ω . Ce critère sur le signe de Z n'est pas suffisant et nous avons ajouté un critère sur les angles de liaisons qui dans le cas des hydrocarbures ne peuvent pas s'écarter beaucoup de 109° .

Le programme FPHOT réalise ces calculs. Le problème des distances interatomiques et des angles de liaisons a été résolu grâce à un repérage des atomes utilisant la propagation dans des "rameaux" analogues à ceux utilisés dans la méthode PCILO,¹⁸ modifiée de manière à pouvoir repérer à partir d'un atome les deux atomes "antérieurs" dans le rameau. Ceci permet de choisir la bonne racine et de calculer les coordonnées X , Y , Z de la molécule étudiée.

Facteur d'échelle. Ce coefficient tient compte d'une part du grandissement D/D' de l'appareil photographique, d'autre part de l'échelle des modèles utilisés.

Pour les prises de vue à distance finie (cas B et C), nous avons utilisé deux règles graduées perpendiculaires. Le grandissement est alors obtenu par mesure directe sur l'épreuve photographique. Les prises de vue à grande distance (Cas A) utilisent comme référence un cube d'arête connue. Le modèle photographié est placé au centre du cube. Le grandissement se détermine comme précédemment. L'utilisation du cube permet aussi de déterminer les deux directions perpendiculaires de prise de vue ($\theta = \pi/2$) par simple visée dans le téléobjectif.

REFERENCES

- ¹Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special publication n° 11. The Chemical Society, Burlington House W1, London (1958).
- ²E. Gavuzzo, S. Pagliuca, V. Pavel et C. Quagliata, *Acta Cryst.* B28, 1968 (1972).
- ³C. D. Barry, J. A. Glasel, A. C. T. North, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *Biochem. Biophys. Res. Com.* 47, 166 (1972).
- ⁴C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 414 (1960).
- ⁵A. Goursot Leray, H. Bodot, *Tetrahedron* 27, 2133 (1971).
- ⁶J. M. Lehn, G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France* 1113 (1963).
- ⁷E. J. Corey, R. A. Sneen, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2505 (1955).
- ⁸W. Moffit, R. B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne, C. Djerassi, *Ibid.* 83, 4013 (1961).
- ⁹C. Coulombeau, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France* 2, 516 (1971).
- ¹⁰G. Snatzke, E. Schwinun, *Tetrahedron* 22, 761 (1966).
- ¹¹L. M. Jackmann, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2^e Ed., Pergamon Press.
- ¹²A. Rassat, *Pure and Applied Chemistry* 25, 1623 (1971).
- ¹³A. Veillard, E. Clementi, *Theor. Chim. Acta* 7, 133 (1967).
- ¹⁴R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 39, 1955 (1963).

- ¹⁵E. Clementi, D. R. Davis, *Ibid.* **45**, 2593 (1966).
¹⁶J. A. Pople, P. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *Ibid.* **47**, 2026 (1967); J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *Ibid.* **43** (S), 129 (1965).
¹⁷G. Bertheir, Ph. Millie, A. Veillard, *J. chim. Phys.* **62**, 8 (1965).
¹⁸S. Diner, J. P. Malrieu et P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 1 (1969).
¹⁹R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1937 (1963).
²⁰F. H. Westheimer, *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman, chap. 12, Wiley, New York (1956).
²¹J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961).
²²N. L. Allinger, *Ibid.* **89**, 4345 (1967).
²³R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.* **49**, 2574 (1968).
²⁴K. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1070 (1965).
²⁵N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, *Tetrahedron* **28**, 1173, 1191 (1972).
²⁶N. C. Cohen, *Ibid.* **27**, 789 (1971).
²⁷G. von Bunau, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 393 (1972).
²⁸H. B. Thompson, *J. Chem. Phys.* **47**, 3407 (1967).
²⁹R. Braidy, *Bull. Soc. Chim. Fr* **12**, 4432 (1969); *Ibid.* **11**, 4087 (1970).
³⁰M. J. S. Dewar, N. C. Bairde, *Q.C.P.E. Newsletters* **7**, 52 (1971).
³¹M. S. Gordon, J. A. Pople, *Ibid.* **7**, 51 (1971).
³²P. M. Kuznesof, *Ibid.* **8**, 37 (1972).
³³A. Crackett, *Ibid.* **8**, 65 (1972).
³⁴S. A. Houlden, I. G. Csizmadia, *Ibid.* **7**, 50 (1971).
³⁵S. B. Schneiderman, *Ibid.* **7**, 43 (1971).
³⁶L. D. Portigal, W. P. Minicozzi, *J. Chem. Educ.* **48**, 790 (1971).
³⁷C. Altona, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1995 (1970).
³⁸Y. Brunel, H. Faucher, à paraître.
³⁹C. Coulombéau, A. Rassat, *Tetrahedron* **28**, 751 (1972); **28**, 2299 (1972); **28**, 4559 (1972).
⁴⁰E. B. Wilson Jr, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations* p. 285, McGraw-Hill, New York (1955).