

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences
Marseille

Structure électronique du furanne

Méthode L. C. A. O. améliorée

Par

LOUIS PUJOL et ANDRÉ JULG

La théorie L.C.A.O. améliorée est appliquée à l'étude du furanne. La grande différence d'électronégativité entre les orbitales atomiques entrant dans les liaisons σ entre les atomes d'oxygène et de carbone nécessite l'introduction d'une déformation réciproque de ces orbitales. Pour décrire cette déformation, on utilise des charges effectives différentes pour les orbitales π et σ . Les résultats obtenus pour le moment dipolaire, l'énergie des transitions $N \rightarrow V$, l'énergie d'ionisation et la réactivité chimique, sont en excellent accord avec l'expérience.

Die verbesserte L.C.A.O.-Theorie wird auf Furan angewandt. Die große Elektronegativitätsdifferenz zwischen den an den σ -Bindungen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff beteiligten Orbitalen erfordert die Einführung einer gegenseitigen Deformation dieser Orbitale. Um diese Deformation zu beschreiben, werden ungleiche effektive Kernladungen für die π - und σ -Orbitale benützt. Die erhaltenen Ergebnisse für das Dipolmoment, die $N \rightarrow V$ -Übergänge, die Ionisationsenergie und die Reaktivität stimmen ausgezeichnet mit der Erfahrung überein.

The improved L.C.A.O. theory is applied to furan. The large difference of electronegativity between the atomic orbitals which compose the σ -bond between oxygen and carbon necessitates the introduction of the mutual deformation of these orbitals. For the description of this deformation we use different effective nuclear charges for the π and σ orbitals. The results we got for the dipole moment, for the $N \rightarrow V$ transition energies, ionisation energy and chemical reactivity are in excellent agreement with experiment.

Dans un article précédent [4] portant sur la structure électronique des éthers vinylique et divinyle, l'un de nous (A. J) et M. BONNET avaient été conduits à introduire une déformation des orbitales atomiques entrant dans les liaisons σ entre les atomes d'oxygène et de carbone, déformation due à la grande différence d'électronégativité des orbitales atomiques correspondantes. Le procédé proposé consistait à utiliser pour les orbitales atomiques des atomes d'oxygène et de carbone liés des charges effectives Z différentes de celles déduites classiquement des règles de Slater. Les résultats obtenus en ce qui concerne l'énergie de la première transition $N \rightarrow V$ étaient en bon accord avec ce que l'on peut déduire de l'expérience.

Dans un premier stade, nous avons appliqué cette même méthode au furanne qui présente de grandes analogies avec l'éther divinyle. L'énergie trouvée pour la première transition $N \rightarrow V$ (6,1 eV) est en accord acceptable avec la valeur expérimentale: 5,9 eV (*vide infra*). Cependant, les charges électroniques π , analogues à celles obtenues pour l'éther divinyle, conduisent à un moment dipolaire π manifestement trop élevé. Aussi avons nous repris le problème de la déformation des orbitales en vue de perfectionner le procédé initial.

Le problème de la déformation des orbitales σ

L'approche d'un atome A par un atome B se traduit par l'apparition d'un potentiel perturbateur. Si χ_0 désigne une orbitale de l'atome A isolé, l'existence du potentiel V créé par B entraîne une déformation de l'orbitale χ_0 qui devient: $\chi_0 + \lambda \chi'$ en désignant par χ' une orbitale de même symétrie (hybride ou non) que χ_0 construite sur les orbitales atomiques de la couche immédiatement supérieure, d'énergie $E_{\chi'}$; λ est un coefficient *a priori* petit devant l'unité. Dans ces conditions, la théorie des perturbations appliquée au premier ordre montre que:

$$\lambda = \frac{\int \chi_0 V \chi'}{E_{\chi_0} - E_{\chi'}}$$

Dans une molécule plane, B est dans le plan contenant A , perpendiculaire aux orbitales $2p_z$ du système conjugué. Donc, si χ_0 est une orbitale π , le coefficient λ est nul. En revanche, si χ_0 est une orbitale de la classe σ , le coefficient λ correspondant n'est pas nul. Il résulte que nous devons séparer les orbitales en deux familles:

1. les orbitales π non perturbées pour lesquelles on gardera la charge effective Z déduite des règles de Slater. Ceci implique d'ailleurs que l'effet d'écran de l'orbitale σ perturbée est identique à celui de l'orbitale σ initiale, ce qui est vrai au second ordre en λ , à condition que λ soit effectivement petit devant l'unité comme nous l'avons supposé;

2. les orbitales σ qui sont perturbées et deviennent: $\sigma' = \sigma_2 + \lambda \sigma_3$, les indices 2 et 3 correspondant aux couches L et M . L'orbitale σ_3 devant être orthogonale à l'orbitale σ_2 a nécessairement la même charge effective Z . Nous admettrons d'autre part, que la modification est d'autant plus grande que les électronégativités des orbitales σ des atomes A et B sont plus différentes. Cependant la difficulté d'évaluation des intégrales biélectroniques portant à la fois sur des orbitales des couches L et M nous a amené à utiliser provisoirement le fait qu'on peut approcher une orbitale déformée construite sur des fonctions correspondant à une charge effective Z par une orbitale σ_2 , c'est-à-dire non déformée, correspondant à une charge effective Z' , légèrement différente:

$$\sigma_2(Z) + \lambda \sigma_3(Z) \approx \sigma_2(Z') \quad [2]$$

Les calculs sont donc ainsi ramenés à des intégrales portant uniquement sur la couche $n = 2$ facilement calculables.

Dans ces conditions, les termes monocentriques W sont modifiés. En effet, ils s'écrivent:

$$W_p = \left(p \left| T - \frac{N}{r} + \sum_t (J - \frac{1}{2} K) tt \right| p \right)$$

p étant l'orbitale π de même Z que dans l'atome isolé et t une orbitale σ correspondant à un Z différent. La modification par rapport à l'atome isolé porte donc sur les intégrales monocentriques placées sous le signe Σ . Cette modification a été calculée pour les atomes d'oxygène et de carbone compte tenu de la réduction des intégrales biélectroniques. On obtient une variation pratiquement linéaire:

$$\Delta W_C = 3,91 (Z_\sigma - Z_\pi) \text{ eV}$$

$$\Delta W_O = 11,02 (Z_\sigma - Z_\pi) \text{ eV}$$

Faisant abstraction d'un déplacement des électrons π , nous adopterons donc pour les orbitales π les Z classiques de Slater (3,25 pour le carbone et 4,55 pour l'oxygène) et pour les Z_σ relatifs aux atomes de carbone et d'oxygène liés des valeurs qui satisferont à la relation nécessaire :

$$I_{OC} = I_{CO} \quad [5, 6]$$

Pour obtenir ces charges, nous procéderons par essais successifs tenant compte du fait que: $\Delta Z_\sigma^O + 2 \cdot \Delta Z_\sigma^C = 0$ (le facteur 2 est dû à ce que l'atome d'oxygène est lié à deux atomes de carbone).

D'autre part, comme en fin de calcul nous observons un léger déplacement π , nous avons modifié les charges effectives Z_π de départ conformément aux règles de Slater.

Finalement nous avons abouti aux valeurs suivantes :

— pour les atomes de carbone et d'oxygène liés :

$$\begin{array}{ll} Z_\pi^O = 4,599 & Z_\sigma^O = 4,421 \\ Z_\pi^C = 3,250 & Z_\sigma^C = 3,339 \end{array}$$

— pour les deux autres atomes de carbone :

$$Z_\pi = Z_\sigma = 3,233$$

— pour les termes W :

$$W_1^O = -34,49 \text{ eV}; W_2^C = W_5^C = -11,11 \text{ eV} \text{ et } W_3^C = W_4^C = -11,31 \text{ eV}$$

en désignant par 2 et 5 les atomes de carbone liés à l'oxygène et 3 et 4 les deux autres.

Caractéristiques électroniques du furanne

La géométrie adoptée est celle déterminée par BAK et coll. : [7]

— molécule plane de symétrie C_{2v}

— distances interatomiques :

$$\begin{array}{l} d_{OC_2} = 1,36 \text{ \AA}; d_{C_2C_4} = 2,23 \text{ \AA}; d_{OC_3} = 2,24 \text{ \AA} \\ d_{C_2C_3} = 1,36 \text{ \AA}; d_{C_2C_5} = 2,18 \text{ \AA}; d_{C_3C_4} = 1,43 \text{ \AA}. \end{array}$$

Nous désignerons par x l'axe de symétrie de la molécule orienté vers l'atome d'oxygène et y l'axe perpendiculaire.

Les fonctions d'onde moléculaires portant sur des orbitales orthogonalisées et les énergies associées sont :

$$\begin{array}{ll} \varphi_1 = 0,95928 \chi_1 + 0,19506 (\chi_2 + \chi_5) + 0,04290 (\chi_3 + \chi_4) & e_1 = -25,242 \text{ eV} \\ \varphi_2 = -0,19026 \chi_1 + 0,33402 (\chi_2 + \chi_5) + 0,60855 (\chi_3 + \chi_4) & e_2 = -14,128 \\ \varphi_3 = 0,59076 (\chi_2 - \chi_5) + 0,38859 (\chi_3 - \chi_4) & e_3 = -12,640 \\ \varphi_4 = 0,20874 \chi_1 - 0,59193 (\chi_2 + \chi_5) + 0,35753 (\chi_3 + \chi_4) & e_4 = -1,367 \\ \varphi_5 = -0,38859 (\chi_2 - \chi_5) + 0,59076 (\chi_3 - \chi_4) & e_5 = 1,201 \end{array}$$

Les charges électroniques π sont :

$$q_1 = 1,924; q_2 = q_5 = 0,991; q_3 = q_4 = 1,047$$

correspondant aux charges effectives: $Z_1 = 4,584$; $Z_2 = Z_5 = 3,254$ et $Z_3 = Z_4 = 3,233$. Les longueurs de liaison déduites des indices par la relation proposée par l'un de nous [7]:

$$d_{OC_2} = 1,34 \text{ \AA}, \quad d_{C_2C_3} = 1,36 \text{ \AA} \text{ et } d_{C_3C_4} = 1,44 \text{ \AA}$$

sont en accord correct avec la géométrie adoptée.

Le moment dipolaire π vaut 0,886 debye. D'autre part, la présence sur l'atome d'oxygène d'un doublet libre entraîne l'apparition d'un moment atomique pour l'atome d'oxygène. La fonction d'onde qui décrit le doublet est une hybride de type sp_2 dont la géométrie de la molécule permet d'atteindre l'expression:

$$t = 0,74674 (2s) + 0,66511 (2p_x)$$

Pour orbitale ($2p_x$) nous utiliserons la fonction hydrogénoïde de Slater correspondant à la charge effective $Z = 4,421$ et pour orbitale ($2s$) nous prendrons l'orbitale hydrogénoïde de Slater ($2s'$) correspondant à la même charge orthogonalisée à l'orbitale ($1s$) correspondant à la charge 7,69:

$$(2s') = 1,026 (2s) - 0,230 (1s)$$

La valeur du moment atomique ainsi calculée est 1,632 debye. En admettant qu'il n'y a pas de déplacement des électrons le long des liaisons σ , le moment total de la molécule est 0,75 debye.

Les premières configurations construites à partir des orbitales moléculaires obtenues sont indiquées dans le Tab. 1 dans l'ordre des énergies croissantes des singulets.

Tableau 1

Transitions	Energie par rapport à l'état fondamental	Symétrie	Moment de transition
$\Phi_{3 \rightarrow 4}$	5,80 eV	B_1	0,864 Å
$\Phi_{2 \rightarrow 4}$	7,24	A_1	0,875 Å
$\Phi_{3 \rightarrow 5}$	7,47	A_1	0,770 Å

L'examen de ce tableau montre que les deux premières transitions de symétrie A_1 correspondent à des énergies très voisines (0,23 eV). Dans ces conditions, il nous paraît correct de penser que sans admettre une dégénérescence *complète* de ces configurations, il est très probable que des niveaux vibrationnels provenant des configurations $\Phi_{2 \rightarrow 4}$ et $\Phi_{3 \rightarrow 5}$ aient même énergie et qu'il n'est alors plus possible de les considérer comme des états séparés si l'on veut retrouver le spectre expérimental du furanne. Mais il est fondamental de remarquer qu'à côté de ces transitions provenant de niveaux vibroélectroniques dégénérés nous devons trouver les transitions normales.

Dans le but de rendre compte qualitativement de ceci, nous avons calculé la matrice d'interaction configurationnelle entre $\Phi_{2 \rightarrow 4}$ et $\Phi_{3 \rightarrow 5}$. L'élément d'interaction vaut $-0,48$ eV. Les nouveaux états que nous pouvons écrire:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{24} + \Phi_{35}) \text{ et } \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{24} - \Phi_{35})$$

sont respectivement situés à 7,86 et 6,84 eV au dessus de l'état fondamental. Le tableau ci-dessous résume les résultats relatifs au spectre d'absorption :

Tableau 2

Configuration	Energie (eV)	Symétrie	Moment de transition (Å)	Force oscillatrice (e. g. s.)
Φ_{34}	5,8	B_1	0,864	0,38
Ψ_-	6,8	A_1	0,052	0,002
Φ_{24}	7,2	A_1	0,875	0,48
Φ_{35}	7,5	A_1	0,770	0,39
Ψ_+	7,9	A_1	0,823	0,47

(Les valeurs de la force oscillatrice calculées par la formule $f = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu D$ où $D = gQ^2$, ne sont données qu'à titre indicatif afin de permettre la comparaison entre les intensités des différentes bandes. On sait en effet la difficulté d'une évaluation précise de ces grandeurs [18]).

Pour calculer l'énergie d'ionisation nous avons tenu compte de la variation d'ionocité des atomes [8]. Comme l'électron est arraché à un niveau antisymétrique, la situation est analogue à celle du butadiène. En admettant donc la même correction (3,4 eV) on obtient 9,2 eV pour l'énergie de première ionisation. Un calcul plus précis tenant compte du fait que l'on arrache des quantités d'électron différentes sur les atomes, fournit la valeur 9,0 eV.

Identification avec les paramètres de la théorie L. C. A. O empirique

Les éléments de matrice L_{pq} peuvent formellement s'identifier avec les quantités α et β de la théorie empirique. En nous référant à l'éthylène nous obtenons pour la molécule de furanne les paramètres suivants :

$$\alpha_1 = \alpha + 2,6\beta; \quad \alpha_2 = \alpha + 0,11\beta; \quad \alpha_3 = \alpha + 0,007\beta; \quad \beta_{12} = 0,55\beta; \quad \beta_{23} = 0,91\beta; \\ \beta_{34} = 0,61\beta$$

Ces paramètres conduisent aux charges π suivantes :

$$q_1 = 1,92; \quad q_2 = q_5 = 0,97; \quad q_3 = q_4 = 1,07$$

Discussion des résultats

1. Charges électroniques et réactivité électrophile

Expérimentalement, les charges électroniques ne sont pas connues. Cependant, les charges que nous obtenons paraissent très plausibles. En effet la grande électronégativité de l'atome d'oxygène se traduit par un très faible écoulement de ses électrons π (0,08) vers le cycle et par conséquent nous devons nous attendre à trouver pour le système diénique des charges analogues à celles que l'on obtient pour le butadiène (0,97 pour les atomes terminaux et 1,03 pour les atomes centraux). Cette analogie ne doit pas se rencontrer dans le thiophène ni dans le pyrrole, c'est pourquoi le furanne est le seul de ces trois hétérocycles à subir la réaction de Diels-Alder. Signalons aussi le résultat obtenu par POPLE et SCHOFIELD [16] qui trouvent par un calcul de perturbation entre le *cis*-butadiène et le doublet de l'oxygène une faible délocalisation de ce dernier et une charge en 2 et 5 positive (0,008), c'est-à-dire pratiquement identique à celle que nous obtenons.

Cependant ces charges, comme dans le pyrrole [9] paraissent en contradiction avec le fait expérimental bien connu que les réactifs électrophiles attaquent le furanne en position α . Pour lever cette objection, nous avons calculé la facilité de polarisabilité des deux sites α et β . Nous avons procédé comme pour le phénol [6] et le pyrrole, admettant une variation arbitraire ΔZ de la charge effective de l'atome attaqué. La variation introduite est la même pour les orbitales σ et π parce que l'attaque par l'ion R^+ ne se fait pas dans une direction privilégiée.

En admettant une variation $\Delta Z = -0,40$, nous obtenons les résultats suivants :

Position	Energie en eV
α	1,090
β	1,090 + 0,183

Résultat qui montre que, conformément à l'expérience, le sommet α est le plus réactif vis-à-vis d'un agent électrophile. On notera aussi que la différence entre les deux sommets α et β (0,183 eV) est supérieure à celle obtenue pour le phénol (0,112) et pour le pyrrole (0,172 eV). Ceci est à rapprocher du fait que la deuxième nitration se fait sur la seconde position α [10].

2. Moment dipolaire

Le moment dipolaire total calculé est en excellent accord avec l'expérience : 0,7 debye. Le sens du moment expérimental ne semble pas connu. Nous pensons cependant qu'il est dirigé vers l'atome d'oxygène.

En effet, il semble raisonnable d'admettre que l'oxygène plus électronégatif que l'azote doit céder plus difficilement son doublet dans le furanne que ne le fait l'azote dans le pyrrole. Par conséquent, nous devons avoir l'inégalité :

$$|\mu_{\pi}(\text{Furanne})| < |\mu_{\pi}(\text{Pyrrole})| \quad (\text{a})$$

Mais le moment π du pyrrole diffère certainement de peu du moment expérimental car cette molécule ne possède pas de doublet libre et l'électronégativité de l'azote étant voisine de celle du carbone, le moment σ doit être faible. C'est d'ailleurs bien ce que plusieurs auteurs ont obtenus [3, 9]. Donc :

$$|\vec{\mu}_{\pi}(\text{Furanne})| < 1,78 \text{ debye.}$$

Négligeant le moment σ du furanne, nous avons la relation :

$$\vec{\mu}_{\text{Furanne}} = \vec{\mu}_O + \vec{\mu}_{\pi}.$$

Si nous supposons que le moment total est orienté en sens inverse de celui que nous avons trouvé, nous aboutissons à un moment π ayant pour valeur :

$$\vec{\mu}_{\pi} = -0,70 - 1,63 = -2,33 \text{ debye}$$

ce qui est en contradiction avec notre hypothèse (a). Aussi pensons-nous que le moment total du furanne est orienté vers l'oxygène.

3. Spectres électroniques

Les études expérimentales sur le spectre d'absorption de la molécule de furanne en phase vapeur [14, 17, 19] conduisent à des interprétations peu concordantes et l'accord entre les théoriciens est loin d'être parfait.

Le travail expérimental le plus récent et le plus complet semble être celui de WATANABE et col. [19]. Nous résumons dans le Tab. 3 les conclusions de ces auteurs ainsi que les résultats obtenus par L. W. PICKETT et col. sur la molécule de tétrahydrofuranne.

Tableau 3

Bandes du Furanne	Attribution de WATANABE	Bandes du tétrahydrofuranne
A- 1 ^{ère} bande (1930—2150 Å) diffuse Max. 5,88 eV f = 0,12	$\pi \rightarrow \pi'$	2000 Å — transparent
2 ^{ème} bande (1730—1930 Å) Max. 6,47 eV f = 0,09	} $\pi \rightarrow \pi'$ ou Rydberg de l'oxygène	1810—2000 Å (f = 0,012)
B- Région (1390—1730 Å) f = 0,60		$\pi \rightarrow \pi'$
Deux séries de Rydberg 7,38 et 7,55 eV	$\pi \rightarrow \pi'$	

L'examen de ce tableau nous permet :

a) de confirmer l'attribution de la première bande du furanne (1930—2150 Å) à une transition $\pi \rightarrow \pi'$. Conclusion que certains calculs théoriques semblent ignorer [13],

b) de juger de la complexité de la région comprise entre 1730 et 1930 Å où il nous paraît très possible de trouver à la fois des transitions du type $\pi \rightarrow \pi'$ et aussi les transitions de Rydberg de l'atome d'oxygène puisque celles-ci doivent se trouver dans une région voisine de celle où elles se manifestent dans la molécule de tétrahydrofuranne,

c) d'attribuer les deux séries de la bande B du furanne à des transitions $\pi \rightarrow \pi'$ convergeant vers l'énergie d'ionisation située à 8,89 eV. Nous pensons, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, que des niveaux vibroélectroniques de ces deux séries peuvent conduire à des états dégénérés se situant en particulier dans la région A, vers 6,8 eV.

A côté des bandes décrites, nous pouvons nous attendre à voir apparaître le spectre de la transition $N \rightarrow A$ provenant du passage d'un électron de l'hybride sp_2 de l'atome d'oxygène sur le premier niveau π libre. Mais cette transition est interdite, elle doit avoir un coefficient d'absorption très faible, ce qui rend sa détermination très délicate. Par ailleurs le niveau énergétique correspondant à l'orbitale de départ (sp_2) est fortement stabilisé, de plusieurs électron-volts, par rapport à une orbitale 2 p pure comme on trouve dans les molécules possédant un groupement carbonyle, si bien que cette transition doit nécessiter une énergie bien supérieure à celle des transitions $N \rightarrow A$ des cétones conjuguées ou non, énergie qui est de l'ordre de 4 eV. Expérimentalement, on observe vers 2500 Å, soit 4,9 eV un faible système de bandes ($\epsilon \sim 1$) [11] en partie noyées dans la première bande $\pi \rightarrow \pi'$. Ce système est généralement attribué à la transition $N \rightarrow A$ [15]. En fait, pour les raisons que nous avons évoquées, cette attribution nous paraît douteuse. Une étude théorique et expérimentale est en cours.

Le Tab. 2 nous montre donc l'excellent accord que nous obtenons avec l'expérience, l'ordre des transitions et leurs intensités relatives ainsi que leurs positions sont en effet très bien reproduits par nos calculs pour la première bande de la région *A* et les bandes de la région *B*. Nous avons également accord sur la seconde bande de la région *A* que nous expliquons par la superposition de deux bandes.

Note sur le calcul des intégrales de coeur

Dans les calculs s'introduisent des intégrales de coeur du type (A^+, ab) que l'on peut décomposer selon l'expression :

$$(A^+, ab) = -\left(\frac{N_A}{r_A}, ab\right) + \sum_{t=\delta, \sigma, \pi'} (t_a^2, ab)$$

La partie (t_a^2, ab) qui fait intervenir des orbitales portées par deux atomes différents peut être fonction de trois valeurs différentes de Z (deux pour le coeur A déformé, Z_σ^A et Z_π^A , et une pour l'électron π de b , Z_π^B).

Pour voir si la modification introduite par la déformation du coeur est importante, on utilise l'approximation de Mulliken, en l'absence de formule rigoureuse :

$$a_{(Z_\pi^A)} \cdot b_{(Z_\pi^B)} = \frac{1}{2} [a^2(Z_\pi^A) + b^2(Z_\pi^B)] S_{a_{(Z_\pi^A)} b_{(Z_\pi^B)}}$$

Nous avons utilisé cette approximation pour calculer le terme $\Sigma (t_a^2, ab)$ dans les deux hypothèses suivantes :

1. pas de déformation du coeur, c'est-à-dire $Z_\pi^A = Z_\sigma^A$ (Hypothèse I),
2. déformation du coeur, $Z_\pi^A \neq Z_\sigma^A$ (Hypothèse II). Nous obtenons les résultats suivants :

Intégrales	Hypothèse I	Hypothèse II
$(2^+, 12)$	6,04 eV $(Z_\pi^A = Z_\sigma^A = 3,25)$	6,10 eV $(Z_\sigma^A = 3,339, Z_\pi^A = 3,250)$
$(1^+, 12)$	9,92 eV $(Z_\pi^A = Z_\sigma^A = 4,55)$	9,76 eV $(Z_\sigma^A = 4,421, Z_\pi^A = 4,599)$

La différence est faible, de l'ordre de l'imprécision de nos calculs. Compte tenu de ceci et du fait que nous devons reprendre plusieurs fois les calculs pour obtenir la cohérence des charges π , nous avons pris pour évaluer les diverses intégrales (t_a^2, ab) intervenant dans le bloc (A^+, ab) un Z^A unique, moyenne arithmétique pondérée entre les Z_π^A et les Z_σ^A , tenant compte du nombre d'électrons π et σ :

$$Z^A = \frac{1}{4} (Z_\pi^A + 3 Z_\sigma^A) \text{ pour l'atome de carbone,}$$

$$Z^A = \frac{1}{5} (Z_\pi^A + 4 Z_\sigma^A) \text{ pour l'atome d'oxygène.}$$

Toutes les autres intégrales ont été évaluées exactement puis réduites par le facteur correspondant à la valeur du paramètre $\rho = \frac{1}{2} ZR/a_0$ intervenant dans leur calcul.

Bibliographie

- [1] BAK, B., L. HANSEN, and J. RASTRUP-ANDERSEN: Disc. Far. Soc. **30**, 19 (1955).
- [2] BONNET, M.: Thèse (Sous presse).
- [3] DAHL, J. P., u. A. HANSEN: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 199 (1963).
- [4] JULG, A., u. M. BONNET: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 1 (1962).
- [5] — Tetrahedron **12**, 146 (1961).
- [6] —, u. M. BONNET: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 6 (1962).
- [7] — Tetrahedron **19**, sup. **2**, 25 (1963).
- [8] — J. Chim. physique **57**, 19 (1960).
- [9] —, et P. CARLES: J. Chim. physique **59**, 852 (1962).
- [10] KATRITZKY, A. R.: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Tome I, 143. New York: Academic Press 1963.
- [11] MENCZEL, S.: Z. physik. Chem. **125**, 161 (1927).
- [12] ORGEL, L. E., J. L. COTTRELL, W. DICK, and L. E. SUTTON: Trans. Farad. Soc. **47**, 113 (1951)
- [13] ORLOFF, M., and D. D. FITTS: J. chem. Physics **38**, 2334 (1963).
- [14] PICKETT, L., N. J. HOEFFLICH, and TIEN CHUAN LUI: J. Am. chem. Soc. **73**, 4862 (1951).
- [15] PILAR, F. L., and J. R. MORRIS: J. chem. Physics **34**, 389 (1961).
- [16] POPLE, J. A., and P. SCHOFIELD: Proc. Roy. Soc A **233**, 241 (1955).
- [17] PRICE, W., et A. D. WALSH: Proc. Roy. Soc. A **179**, 201 (1941).
- [18] PULLMAN, A.: J. Chim. physique **51**, 4 (1954).
- [19] WATANABE, K., and T. NAKAYAMA: J. chem. Physics **29**, 48 (1958).

(Manuscrit reçu le 20 décembre 1963)