

Méthode de Hückel étendue aux électrons de valence s , p , d

Étude de la molécule de ferrocène et de ses dérivés mono et dichlorés

Alain Botrel, Pascal Dibout et Roland Lissillour

Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Rennes

Reçu le 14 janvier 1974/8 mai 1974

Extended Hückel Calculations Including s , p , d Orbitals

Study of Ferrocene Molecule and Its Mono and Dichloro Derivatives

A new E.H.T. program, with an s , p and d orbital basis, is used for the study of ferrocene molecule and its mono and dichloro derivatives. For ferrocene, this method gives results with a precision comparable with more sophisticated calculations. The study of the variation of total energy, including an interatomic Madelung correction, as a function of rotational angle of the cyclopentadienyl rings, shows the existence of several stable conformations. Dipole moments calculated according to an expression previously calibrated are in good agreement with the experimental results.

Key words: Ferrocene – Monochloroferrocene – Dichloro-1,1'-ferrocene

1. Introduction

Depuis la découverte des dérivés bicyclopentadiényles des métaux de transition – et plus particulièrement du Ferrocène – de nombreux travaux expérimentaux et théoriques se sont attachés à en déterminer les propriétés électroniques et les structures. Les premières études théoriques [1–3] utilisent une description des orbitales moléculaires pour les électrons π des cycles pentadiényles et les électrons 3d du métal. Certains travaux suivent une voie semi-empirique auto-cohérente [4–7] ou une technique de champ cristallin [8–9]. D'autres calculs adoptent la paramétrisation de Wolfsberg-Helmholtz [10] ou appliquent le développement des orbitales moléculaires à tous les électrons de valence selon la méthode d'Hoffmann dans son processus itératif (I.E.H.T.) [11–12]. Enfin, la molécule de Ferrocène a été récemment étudiée à partir d'un calcul *Ab-initio* SCF LCAO MO sur différentes bases gaussiennes [13].

La méthode E.H.T. (Extended Hückel Theory) de Hoffmann [14] est reconnue comme étant la méthode d'interaction π – σ la plus cohérente [15] compte tenu de sa simplicité de mise en oeuvre. Mais la plupart des travaux qui en résultent ne s'appliquent qu'à des molécules où les atomes ne possèdent que des électrons de valence s et p . Les problèmes des autres sous-couches – 3d en particulier – ne sont abordés, dans le cadre de cette méthode, qu'aux moyens d'évaluations

annexes et d'approximation des intégrales [10] avec emploi de bases fonctionnelles plus ou moins adaptées [11], enlevant tout intérêt général d'application aux programmes de calcul utilisés par les auteurs. Ainsi la dernière édition du catalogue COPIC [16] ne fait mention que de quatre programmes E.H.T. uniquement sur base *s* et *p*.

Notre premier objectif a donc été d'écrire un programme E.H.T. (et I.E.H.T.) d'intérêt général sur base fonctionnelle *s, p, d* permettant une étude systématique – entre autres – des composés de la série des bicyclopentadiényles des métaux de transition et de leurs dérivés. Nous présentons les premiers résultats obtenus, au cours d'une étude du Ferrocène, que nous comparons à ceux des calculs précédemment cités. D'autre part, une application du programme aux dérivés mono et dichloré du Ferrocène nous a permis de vérifier, une fois de plus, une relation de proportionnalité [17] entre les moments dipolaires calculés par la méthode E.H.T. et les valeurs expérimentales et de préciser les géométries de ces composés.

2. Méthode – Paramétrisation – Géométries

Tous les calculs ont été effectués en respectant la formulation originale de Hoffmann [14].

Le programme utilisé se différencie principalement du programme E.H.T. de base¹ par l'introduction des intégrales de recouvrement calculées de façon systématique [18] selon la méthode décrite par Ruedenberg [19]; il permet alors l'utilisation d'orbitales de valence *ns* et *np* jusqu'à *n* = 5 et *nd* jusqu'à *n* = 4, et peut être utilisé sous forme classique (E.H.T.) ou itérative (I.E.H.T.).

Les paramètres des atomes H, C, et Cl sont ceux utilisés habituellement dans le cadre de la méthode. Pour le fer, les valeurs adoptées sont celles proposées par Ballhausen et Gray.

Ces différentes valeurs, ainsi que celles des paramètres orbitaux, sont réunies dans le Tableau 1.

Nous avons pu montrer, d'autre part [17] que la méthode E.H.T. permet de rendre compte avec une bonne approximation des moments dipolaires expérimentaux en introduisant la relation suivante:

$$\mu_{\text{calc. (corr.)}} = 0,43 \mu_{\text{calc. (E.H.T.)}} \quad (1)$$

Tableau 1. Paramètres du calcul E.H.T.

Atome	$H_{ii}(ns)$	$H_{ii}(np)$	$H_{ii}(nd)$	Paramètres orbitaux	Réf.
H	-13,61 eV	—	—	1,000	
C	-21,40 eV	-11,40 eV	—	1,625	[20]
Cl	-30,00 eV	-15,00 eV	—	2,033	[21]
Fe	—	—	-8,70 eV	2,083	[22]
	-7,10 eV	-3,70 eV	—	1,014	

¹ Programme Q.C.P.E. n° 30. Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University.

Nous appliquerons donc cette correction aux moments calculés dans le cadre de ce travail.

Enfin, si la méthode E.H.T. conduit à des résultats énergétiques cohérents pour des molécules correspondant à une distribution électronique sensiblement uniforme, il est reconnu [23, 24] qu'elle est moins bien adaptée à l'étude de composés assez fortement polaires. Ainsi, Schuster [25] propose une correction de «type Madelung» selon:

$$E' = \sum_I \sum_{J>I} \frac{Q_I Q_J}{R_{IJ}} \quad (2)$$

terme correspondant à l'interaction électrostatique à grande distance que l'on retrouve dans l'expression de l'énergie de la méthode C.N.D.O. [26], Q_I et Q_J représentant les charges nettes et R_{IJ} la distance interatomique.

Nous avons adopté cette correction en appliquant sur les charges nettes le facteur 0,43 déterminé sur les valeurs des moments dipolaires selon la relation (1).

Pour les différents ferrocènes étudiés, les paramètres géométriques sont les suivants [27]:

Deux noyaux cyclopentadiényls, de structures planes et régulières caractérisées par les distances interatomiques: $d_{C-C} = 1,40 \text{ \AA}$ et $d_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$.

Distance Fe-C: 2,04 \AA .

Distance C-Cl: 1,70 \AA .

3. Etude du Ferrocène

La molécule de Ferrocène se présente sous deux conformations quant aux positions relatives des deux cycles:

Position étoilée à l'état cristallin [28, 29] correspondant à la représentation A de la Figure 1, selon une symétrie D_{5d} .

Position éclipsée à l'état gazeux [30, 31] correspondant à une symétrie D_{5h} représentée par la forme B².

L'étude systématique de l'énergie électronique et de l'énergie totale corrigée selon la formule (2) en fonction de l'angle α de rotation des cycles l'un par rapport à l'autre est illustrée par les deux courbes de la Figure 2.

Les énergies décroissent de façon continue lorsque l'on passe de la forme étoilée à la forme éclipsée. On obtient successivement:

Pour la conformation éclipsée (D_{5h} , $\alpha = 0^\circ$)

$$E_{\text{éi.}} = -22504,316 \text{ kcal/mole} \quad E_T = -22946,955 \text{ kcal/mole.}$$

Pour la conformation étoilée (D_{5d} , $\alpha = 36^\circ$)

$$E_{\text{éi.}} = -22503,010 \text{ kcal/mole} \quad E_T = -22941,466 \text{ kcal/mole.}$$

Ainsi, la méthode E.H.T. retrouve comme forme la plus stable du Ferrocène la conformation éclipsée en accord avec les mesures en phase gazeuse.

Le Tableau 2 résume les résultats obtenus relativement aux énergies des orbitales moléculaires π ainsi que leurs caractéristiques principales dans le cas de

² Il faut remarquer que quelque soit le groupe de symétrie adopté dans l'étude du Ferrocène, il est d'usage d'employer la notation du groupe ponctuel D_{5d} [13].

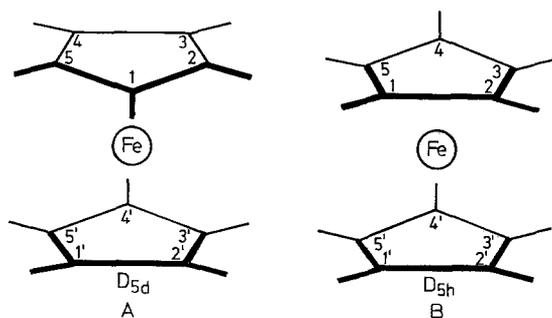


Fig. 1. Groupes de symétrie du ferrocène

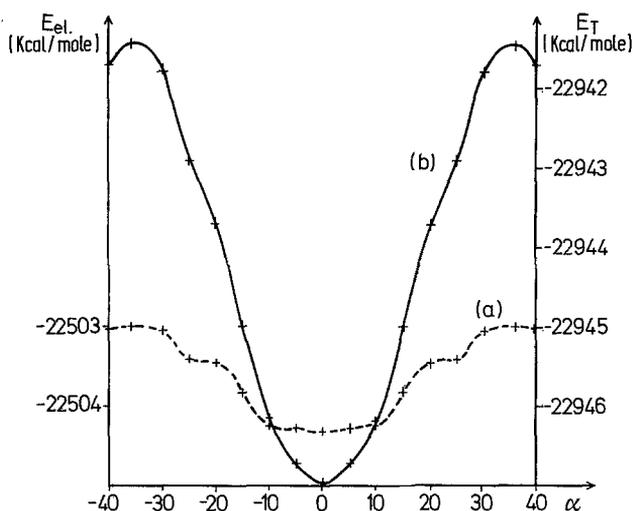


Fig. 2a et b. Ferrocène. Courbes énergétiques en fonction de l'angle de rotation des deux cycles (a) énergie électronique, (b) énergie totale

la forme la plus stable de la molécule. Il est d'usage de noter « π » les orbitales moléculaires qui font surtout appel aux orbitales atomiques de symétrie $2p_z$ des atomes de Carbone des deux cycles. Les notations entre parenthèses telles que ($4p_z$) indiquent un léger caractère $4p_z$. La ligne pointillée correspond à la présence de quatre niveaux doublement dégénérés de caractère essentiellement σ .

Le Tableau 3 rassemble, à titre de comparaison, quelques configurations électroniques fondamentales obtenues par différents auteurs ainsi que celle prévue par l'expérience.

L'examen de ce tableau amène les remarques suivantes:

La méthode *Ab initio* semble conduire à une mauvaise analyse des symétries.

À quelques inversions près, surtout pour les niveaux de plus haute énergie (a_{1g} , e_{2g}) les autres méthodes conservent les symétries. Mais il n'y a vraiment que

Tableau 2. Caractéristiques des principales orbitales moléculaires π du Ferrocène

Symétrie	Forme éclipsée D_{5h}	
	Energie (eV)	Caractéristiques
e_{1g}^*	$\left\{ \begin{array}{l} -4,948 \\ -4,951 \end{array} \right.$	π $3d_{xz}$ $3d_{yz}$
e_{1u}^*		π ($3d_{xz}$ $3d_{yz}$)
a_{1g}	-9,131	(π) $3d_{z^2}$
e_{2g}	-9,485	π $3d_{xy}$ $3d_{x^2-y^2}$
e_{1u}	$\left\{ \begin{array}{l} -12,218 \\ -12,224 \end{array} \right.$	π ($4p_x, 4p_y$)
e_{1g}		$\left\{ \begin{array}{l} -12,294 \\ -12,299 \end{array} \right.$
a_{2u}	-14,277	
a_{1g}	-14,763	π ($3d_{z^2}$)

Tableau 3. Configuration électronique fondamentale du Ferrocène (orbitales moléculaires π)

Méthodes	Configurations
S.C.F. semi-empirique (\sim Parr-Pariser)	
Réf. [5]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1u}^4 e_{1g}^4 a_{1g}^2 e_{2g}^4 a_{1g}^* e_{1g}^*$
Réf. [6]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1g}^4 a_{1g}^2 e_{1u}^4 e_{2g}^4 e_{2u}^* e_{2g}^*$
S.C.F. semi-empirique (méthode d'Orgel-Moffitt)	
Réf. [4]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1u}^4 a_{1g}^2 e_{2g}^4 e_{1g}^4 a_{1g}^* e_{1g}^*$
Paramétrisation de Wolfsberg-Helmholtz	
Réf. [10]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{1u}^4 e_{2g}^4 a_{1g}^2 a_{2u}^* e_{1g}^*$
Méthode I.E.H.T.	
Réf. [11]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1u}^4 e_{1g}^4 e_{2g}^4 a_{1g}^2 e_{1g}^* e_{2u}^*$
Méthode <i>Ab initio</i> sur base gaussienne	
Réf. [13]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{2g}^4 e_{1g}^4 e_{1u}^4$
Résultats expérimentaux	
Réfs. [31, 32]	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{1u}^4 e_{2g}^4 \sim a_{1g}^2 e_{1g}^*$
Ce calcul-méthode E.H.T.	$a_{1g}^2 a_{2u}^2 e_{1g}^4 e_{1u}^4 e_{2g}^4 a_{1g}^2 e_{1g}^* e_{1g}^*$

le calcul de Fisher [10], la méthode I.E.H.T. (à une inversion $e_{1u} - e_{1g}$ près) et notre calcul qui conduisent à des symétries en accord avec l'ordre expérimental.

Sur le plan quantitatif, le Tableau 4 compare les valeurs des quatre premiers potentiels d'ionisation du Ferrocène obtenus par notre calcul à ceux de la méthode S.C.F. *Ab initio* la plus récente [13] et aux résultats expérimentaux [32, 33]. La mauvaise répartition des symétries des orbitales moléculaires obtenue par la méthode SCF oblige ses auteurs à admettre un réarrangement électronique entre molécule et ions et à calculer les potentiels d'ionisation par différence

Tableau 4. Potentiels d'ionisation du Ferrocène

Etat spectroscopique	Résultats en eV		
	Ce calcul Méthode EHT	Méthode SCF	Expérience
${}^2E_{2g}$	9,48	8,3	6,85
${}^2A_{1g}$	9,13	10,1	7,2
${}^2E_{1u}$	12,2	11,1	8,8
${}^2E_{1g}$	12,3	11,2	9,3

d'énergie entre les deux systèmes. Dans le cas de notre méthode nous les déterminons dans l'approximation du théorème de Koopmans.

La différence expérimentale de 0,35 eV qui place le niveau e_{2g} légèrement au-dessus du niveau a_{1g} ne peut, d'après Prins [32], être interprétée par des méthodes ne tenant pas compte de la corrélation électronique et c'est pour cela qu'il indique seulement ces niveaux d'énergies comme étant très voisins. Notre calcul E.H.T. trouve une différence du même ordre entre ces énergies d'orbitales moléculaires mais en sens contraire. A ce niveau d'approximation, on peut donc admettre que la réalité expérimentale est respectée en notant comme Prins $a_{1g} \sim e_{2g}$. Pour les deux autres potentiels d'ionisation, si la comparaison avec l'expérience n'est pas excellente, on voit qu'un simple calcul E.H.T. reste en compétition avec le calcul S.C.F.³ qui nécessite la détermination de l'énergie de la molécule et des ions dans les différents états spectroscopiques correspondants.

4. Etude des dérivés monochloré et dichloré

Dans le cas des dérivés monochloré et dichloré du ferrocène, nous avons étudié, comme précédemment, pour le dérivé non substitué, les variations en fonction de l'angle α de l'énergie électronique E_{el} , d'une part, de l'énergie totale E_T d'autre part.

4.1. Monochloroferrocène

Les calculs ont été effectués pour des valeurs de l'angle α comprises entre 0° (configuration éclipsée) et 36° (configuration étoilée).

Comme le montre la Figure 3 la variation, en fonction de l'angle α , de la seule énergie électronique laisse prévoir une rotation pratiquement libre pour la molécule de monochloroferrocène, l'écart énergétique entre les deux conformations extrêmes étant alors voisin de 1,1 kcal/mole.

La variation de l'énergie totale, par contre, met en évidence comme conformation privilégiée la forme éclipsée, la barrière énergétique étant, cette fois, de l'ordre de 4,8 kcal/mole.

³ Les auteurs remercient le rapporteur de leur avoir signalé un article récent [Rosch, N., Johnson, K. H.: Chem. Phys. Letters 24, 179 (1974)] utilisant la méthode SCFX α SW pour le ferrocène. La précision obtenue sur la valeur des potentiels d'ionisation est du même ordre de grandeur que pour la méthode SCF *Ab initio*.

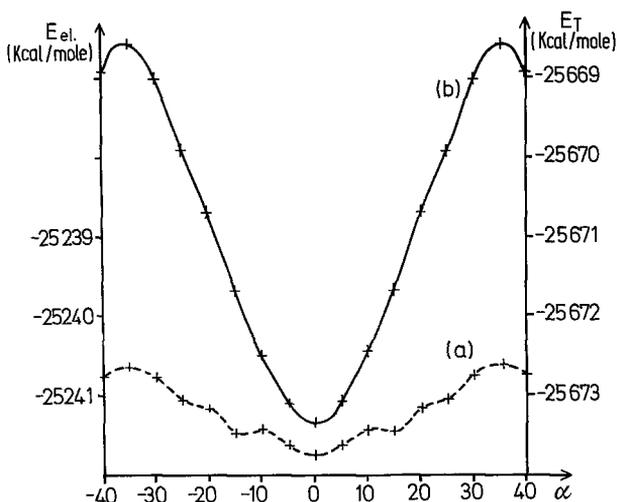


Fig. 3 a et b. Monochloroferrocène. Courbes énergétiques en fonction de l'angle de rotation des deux cycles (a) énergie électronique, (b) énergie totale

Le moment dipolaire, dans le cas de la libre rotation, est calculé en statistique de Boltzmann selon l'expression :

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{2\pi} \mu(\alpha) e^{-\frac{E_{\text{el.}}(\alpha)}{kT}} d\alpha}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{E_{\text{el.}}(\alpha)}{kT}} d\alpha} \quad (3)$$

La valeur obtenue ($\overline{\mu_{\text{calc. corr.}}} = 1,66 \text{ D}$) est identique à celle de la conformation privilégiée ($\mu(0^\circ) = 1,66 \text{ D}$). Bien qu'en bon accord avec la valeur expérimentale (1,53 D à 25° C en solution benzénique [34]), ces résultats ne permettent pas la détermination de la conformation moléculaire.

Il faut noter, à ce sujet, que la littérature n'apporte aucune information significative dans le cas des dérivés monosubstitués du ferrocène.

4.2. Dichloro-1,1' ferrocène

L'essentiel des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau 5.

Nous avons, d'autre part, représenté sur la Figure 4, les variations $E_{\text{el.}} = f(\alpha)$ et $E_T = f(\alpha)$. L'examen de ces variations amène les remarques suivantes :

Quand on tient compte de la seule énergie électronique, la barrière de potentiel est voisine de 1,5 kcal/mole. Il semble donc logique, dans ce cas, d'admettre une rotation pratiquement libre. L'analyse en statistique de Boltzmann, suivant la formule (3), des différentes valeurs du moment dipolaire (Tableau 5) conduit à :

$$\overline{\mu_{\text{calc.}} (\text{corr.})} = 1,78 \text{ Debyes}$$

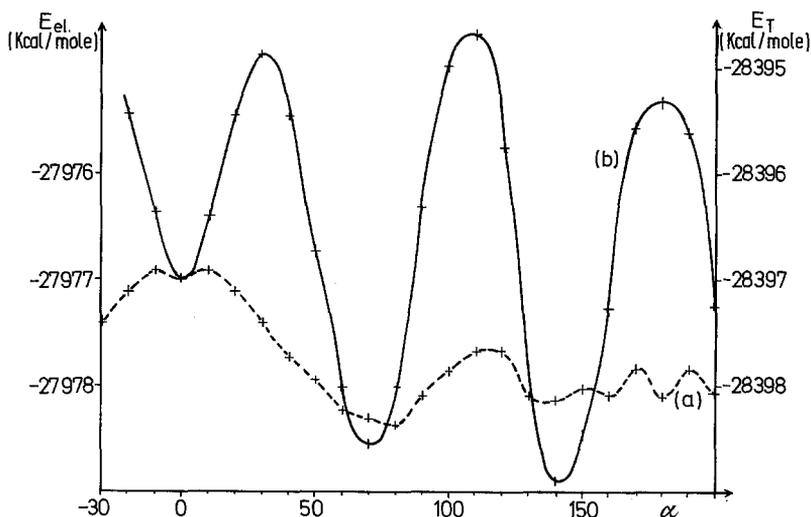


Fig. 4 a et b. Dichloro-1,1' ferrocène. Courbes énergétiques en fonction de l'angle de rotation des deux cycles (a) énergie électronique, (b) énergie totale

Tableau 5. Energies électroniques, énergies totales et moments dipolaires calculés pour différentes conformations du dichloro-1,1' ferrocène

	E_{ei} (kcal/mole)	E_T (kcal/mole)	$\mu_{corr. (D)}$
0°	-27976,986	-28397,082	3,29
10°	-27976,907	-28396,377	3,26
20°	-27977,110	-28395,427	3,19
30°	-27977,403	-28394,869	3,09
40°	-27977,730	-28395,470	2,99
50°	-27977,955	-28396,736	2,89
60°	-27978,225	-28398,007	2,79
70°	-27978,304	-28398,550	2,67
80°	-27978,377	-28397,988	2,51
90°	-27978,068	-28396,330	2,31
100°	-27977,865	-28394,985	2,07
110°	-27977,673	-28394,677	1,82
120°	-27977,684	-28395,761	1,58
130°	-27978,101	-28397,885	1,34
140°	-27978,146	-28398,906	1,19
150°	-27978,034	-28398,469	0,86
160°	-27978,090	-28397,274	0,60
170°	-27977,842	-28395,566	0,31
180°	-27978,124	-28395,292	0

pour une valeur expérimentale, mesurée à 25° C en solution benzénique, de 2,07 Debyes [34].

L'examen de la courbe de variation de l'énergie totale conduit à admettre qu'il n'est plus possible d'envisager une libre rotation de la molécule. Il apparaît, en fait, trois minima pour les angles 0°, 70° et 140°, correspondant à des conformations

entre lesquelles les différences énergétiques sont les suivantes :

$$E_{70^\circ} - E_{140^\circ} \sim 0,36 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{0^\circ} - E_{140^\circ} \sim 1,82 \text{ kcal/mole}$$

et de poids statistiques relatifs :

$$1,5\% \text{ pour } \alpha = 0^\circ, \quad 35\% \text{ pour } \alpha = 70^\circ \text{ et } 63,5\% \text{ pour } \alpha = 149^\circ.$$

Compte tenu, d'une part, de la très faible probabilité de la conformation correspondant à $\alpha = 0^\circ$, d'autre part de la faible différence énergétique (0,35 kcal/mole) entre les formes correspondant à $\alpha = 70^\circ$ et $\alpha = 140^\circ$, on peut admettre que le dichloroferrocène se présente sous deux conformations stables. Le moment dipolaire moyen (Tableau 5) est alors de 1,93 D, valeur en bon accord avec la valeur expérimentale.

Il nous faut, enfin, signaler que les résultats obtenus en étudiant les variations de l'énergie totale confirment les hypothèses de Sorriso et Coll. [35] qui admettent que les interactions tant stériques qu'électrostatiques entre les atomes de chlore empêchent la libre rotation de la molécule de dichloroferrocène.

5. Conclusion

L'utilisation de notre programme général, calculant selon la méthode de Hückel étendue aux électrons de valence *s*, *p* et *d*, a permis, en comparant les résultats obtenus à ceux fournis par des méthodes beaucoup plus élaborées comme les méthodes *Ab initio*, de montrer l'efficacité d'un tel développement.

Ainsi, on retrouve les symétries des orbitales moléculaires, tout en obtenant avec une bonne approximation les valeurs des potentiels d'ionisation de la molécule de ferrocène.

D'autre part, l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction de l'angle α de rotation permet de prévoir des conformations privilégiées :

Éclipse pour le ferrocène et le dérivé monochloré.

Deux conformations correspondant à $\alpha = 70^\circ$ et $\alpha = 140^\circ$ pour le composé dichloré.

Alors que la seule énergie électronique conduit à envisager une libre rotation.

Enfin, les moments dipolaires calculés sont dans l'ensemble en bon accord avec les valeurs expérimentales.

La mise au point du programme et des calculs concernant ce travail ont été effectués au Centre Inter-Régional de Calcul Électronique (C. I. R. C. E.) d'Orsay dans le cadre d'un crédit C.N.R.S.

Références

1. Jaffé, H.H.: J. Chem. Phys. **21**, 156 (1953)
2. Moffitt, W.E.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 3386 (1954)
3. Dunitz, J.D., Orgel, L.E.: J. Chem. Phys. **23**, 954 (1955)
4. Yamazaki, M.: J. Chem. Phys. **24**, 1260 (1956)
5. Schustorovich, E.M., Dyatkina, M.E.: J. Struct. Chem. (USSR) **1**, 98 (1960)
6. Dahl, J.P., Ballhausen, C.J.: Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat.-fys. Medd **33**, 5 (1961)

7. Armstrong, A. T., Carroll, D. G., McGlynn, S. P.: *J. Chem. Phys.* **47**, 1104 (1967)
8. Liehr, A. D., Ballhausen, C. J.: *Acta Chem. Scand.* **11**, 207 (1957)
9. Matsen, F. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2023 (1959)
10. Fisher, R. D.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1**, 418 (1963)
11. Schachtschneider, J. H., Prins, R., Ros, P.: *Inorg. Chim. Acta* **1**, 462 (1967)
12. Rettig, M. F., Drago, R. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3432 (1969)
13. Coutière, M. M., Demuynck, J., Veillard, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **27**, 281 (1972)
14. Hoffmann, R.: *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
15. Klopman, G., O'Leary, B.: *Topics Current Chem.* **15**, 449 (1970)
16. Computer Program Information Centre, Ispra (Italy), April 1973
17. Botrel, A.: *C.R. Acad. Sci.* **276 C**, 339 (1973)
18. Nicolas, L.: Thèse de Doctorat 3e cycle, Université de Rennes (1970)
19. Ruedenberg, K., Ohata, K. O.: *J. Math. Phys.* **7**, 539 (1966)
20. Yan, J. F., Momany, F. A., Hoffmann, R., Scheraga, H. A.: *J. Phys. Chem.* **74**, 420 (1970)
21. Hoffmann, R., Zeiss, G. D., van Dine, G. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1485 (1968)
22. Ballhausen, C. J., Gray, H. B.: *Molecular orbital theory*. New York: Benjamin 1965
23. Jorgensen, C. K., Horner, S. M., Hatfield, W. E., Tyree, S. Y.: *Int. J. Quantum Chem.* **1**, 191 (1967)
24. Jorgensen, C. K.: *J. Chim. Phys.* **64**, 245 (1967)
25. Schuster, P.: *Monatsh. Chem.* **100**, 1033 (1969)
26. Pople, J. A., Beveridge, D. L.: *Approximate molecular orbital theory*, p.68. New York: McGraw-Hill 1970
27. Interatomic distances, Spec. Publ. 18, Chemical Society. London: L. E. Sutton (1965)
28. Dunitz, J. D., Orgel, L. E., Rich, A.: *Acta Cryst.* **9**, 373 (1956)
29. Willis, B. T. M.: A. E. R. E. R. 3708, Harwell (1961)
30. Lumbroso, H., Pigenet, C., Lentzner, H. L., Watts, W. E.: *Tetrahedron* **28**, 111 (1972)
31. Bohn, R. K., Haaland, A.: *J. Organometal. Chem.* **5**, 470 (1966)
32. Prins, R.: *Mol. Phys.* **19**, 603 (1970)
33. Rabalais, J. W., Werme, L. O., Bergmark, T., Karlsson, L., Hussain, M., Siegbahn, K.: *J. Chem. Phys.* **57**, 1185 (1972)
34. Sorriso, S., Lumbroso, H.: *Tetrahedron* **26**, 2695 (1970)
35. Sorriso, S., Cardaci, G., Murgia, S. M.: *J. Organometal. Chem.* **44**, 181 (1972)

Drs. A. Botrel et R. Lissillour
Laboratoire de Chimie Théorique
Université de Rennes
148, Avenue du General Leclerc,
Rennes, France