

ETUDE THEORIQUE PAR LA METHODE CNDO II DE L'ADDITION DU CHLORE SUR LES SYSTEMES ETHYLENIQUES*

A. DARGELOS, D. LIOTARD et M. CHAILLET

Laboratoire de Chimie Structurale, Institut Universitaire de Recherche Scientifique,
Avenue Philippon, Pau, France

(Received in France 26 May 1972; Received in the UK for publication 13 July 1972)

Résumé—La méthode CNDO II a été utilisée dans son formalisme original pour déterminer les principaux intermédiaires chimiques de la réaction d'addition du chlore sur l'éthylène et l'acroléine. Les calculs ont été effectués en optimisant les géométries moléculaires. L'influence de l'énergie de solvation sur le chemin de réaction a été examinée.

Abstract—The CNDO II method has been used to determine the principal intermediates in chlorination of ethylene and acroleine. The calculations are accomplished by optimizing molecular geometries. The effect of solvent on the energy diagram is discussed.

LA RÉACTION d'addition des halogènes sur les systèmes éthyléniques a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux¹⁻⁷ et le mécanisme de fixation est assez bien connu. On admet la formation d'un "complexe π " qui évoluerait vers la formation de deux ions, l'halogénure et l'ion halogénium (Fig I). La *trans*-stéréospécificité généralement constatée dans ces réactions conduit à admettre pour l'ion halogénium, une structure d'ion cyclique de type Δ ; cependant, pour les cas moins fréquents où la *trans*-spécificité n'est pas respectée, on envisage pour cet ion une structure ouverte.

A la fixation de l'halogène suivie de la formation de l'ion halogénium succède la troisième étape, cinétiquement la plus rapide, qui correspond à la fixation nucléophile de l'halogénure.⁵

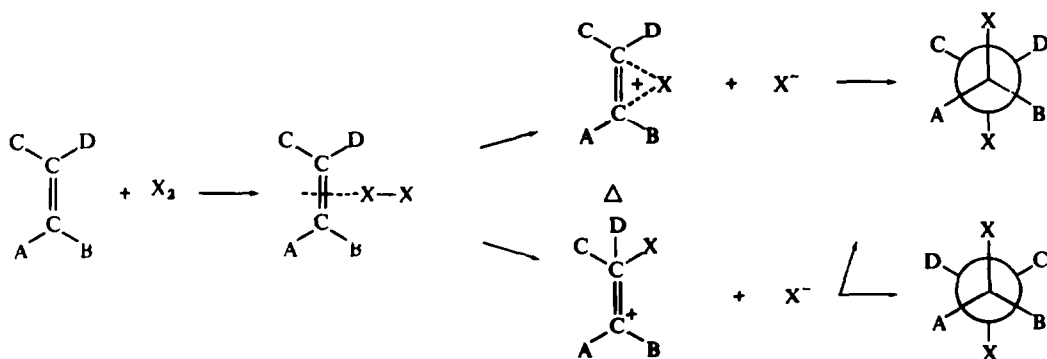
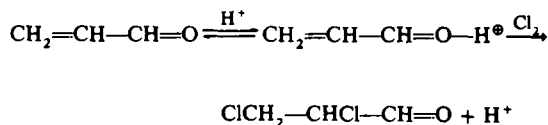


FIG 1. Schéma de l'addition d'un halogène sur un carbure éthylénique

* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès-Sciences de l'un de nous (A.D.) enregistré au C.N.R.S. sous le n° A06973.

Il existe cependant certaines réactions d'addition sur des systèmes conjugués tels que les aldéhydes β éthyléniques pour lesquels il est possible qu'intervienne une première étape qui serait une addition nucléophile de l'halogène.⁵ En effet, le chlore réagit lentement sur la crotonaldéhyde et d'acroléine en milieu neutre ou basique; la vitesse est augmentée dans de très fortes proportions en milieu acide.^{8,9}

De La Mare interprète cette catalyse acide par une réaction nucléophile de l'halogène sur l'aldéhyde éthylénique protonée.⁵



Il nous a semblé intéressant d'étudier le problème de l'addition du chlore sur l'éthylène d'un point de vue théorique. Nous avons cherché à déterminer sinon la totalité, du moins une partie du chemin de réaction.

Tous les calculs ont été effectués par la méthode CNDO II dans le formalisme original et avec les paramètres proposés par Pople.¹⁰

Pour l'atome de chlore, nous avons le choix entre les trois approximations sp, spd et spd' proposées par Santry et Segal¹¹ pour le traitement des éléments de la troisième période. On sait que l'extension de la base atomique par la prise en considération des orbitales virtuelles 3d (approximation spd et spd') améliore la distribution de charge obtenue dans la méthode CNDO II et conduit en particulier à de meilleurs moments dipolaires calculés. Par contre, dans le cas de la molécule de chlore une optimisation de la distance interatomique conduit respectivement aux longueurs d'équilibre de 1.76 Å et 1.980 Å pour les approximations spd et sp, la longueur expérimentale étant de 1.988 Å. Notre but, dans ce travail, étant principalement de chercher à définir des structures géométriques nous avons opté pour l'approximation sp qui seule conduit dans le formalisme CNDO à des longueurs de liaisons raisonnables.

Pour compléter les résultats obtenus sur l'éthylène, nous avons examiné, d'un point de vue théorique, l'influence d'une protonation sur le mécanisme d'addition du chlore sur l'acroléine.

Qu'il s'agisse de molécules isolées ou bien de "modèles d'approche moléculaires" nous avons, dans tous les cas, minimisé l'énergie totale des systèmes par rapport aux paramètres géométriques (angles et liaisons), les temps de calcul ont été maintenus dans une limite très raisonnable, par l'emploi d'un procédé de minimisation basée la méthode de plus grande pente (*cf.* appendice). Les valeurs théoriques des longueurs de liaison et des angles ainsi définis sont donnés respectivement avec une précision de ± 0.005 Å et $\pm 0.5^\circ$.

Addition du chlore sur l'éthylène

Plusieurs modèles limites d'approche de la molécule Cl_2 vers l'éthylène peuvent être imaginés.

- approche dans le plan σ de la molécule d'éthylène;
- approche parallèle au plan σ ;
- approche perpendiculaire au plan σ .

Tous les calculs effectués, dont on ne rapportera pas ici les résultats, montrent que l'approche privilégiée correspond à une attaque suivant le dernier modèle. De plus, l'approche symétrique (Fig. II) (attaque au milieu de la liaison C=C) est énergétiquement plus favorable qu'une approche dissymétrique (attaque sur un carbone). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode EHT.^{12, 21}

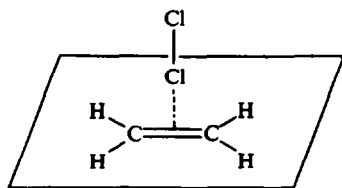


FIG II. Modèle de l'addition du chlore sur l'éthylène.

Formation d'un complexe chlore-éthylène. L'étude énergétique de super système décrit précédemment montre qu'il existe une configuration privilégiée qui, par rapport aux molécules isolées, correspond à un gain de stabilité de 2.38 kcal; il paraît donc possible de prévoir l'existence d'un complexe chlore éthylène relativement peu stable l'énergie de stabilisation étant en accord avec l'ordre de grandeur généralement admis pour ce type d'association (1 à 3 kcal/mole¹). Le Tableau I rassemble les valeurs des paramètres géométriques pour les molécules isolées (chlore éthylène) et pour le complexe.

TABLEAU I. GÉOMÉTRIES OPTIMISÉES DES DIVERS INTERMÉDIAIRES ÉTUDIÉS

Intermédiaire	a Å	b Å	c Å	d Å	α (degré)	β (degré)	E. totale (UA)	E.S.† (UA)
Ethylène et Cl ₂ isolés	1.980 (1.988)*	∞	1.314 (1.336)*	1.114 (1.086)*	111.9 (121.3)	0° (0°)*	-49.3408	-49.3412
Complexe stable	2.070	2.210	1.320	1.120	111.8	1.7	-49.3446	-49.3472
a = 2.3 Å	2.300	2.040	1.332	1.120	124.0	3.2	-49.2997	-49.3123
a = 2.6 Å	2.600	1.920	1.355	1.120	124.0	5.0	-49.2317	-49.2706
a = 3 Å	3.000	1.844	1.364	1.120	124.0	6.3	-49.1715	-49.2450
a = 4.5 Å	4.500	1.803	1.374	1.121	124.6	6.8	-49.1058	-49.2297
a = ∞	∞	1.786	1.386	1.119	113	7.5	-48.9952	-49.2474

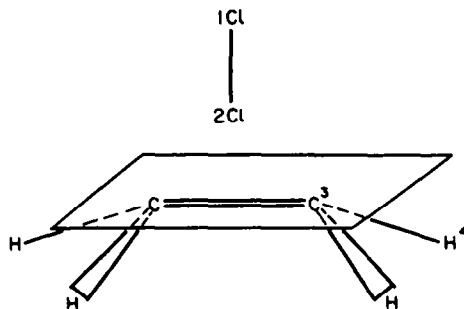
* valeurs expérimentales

† E.S. = Energie totale compte tenu de l'énergie de solvation.

Celui-ci possède une structure symétrique dans laquelle les géométries initiales sont peu modifiées.

On constate un léger allongement des liaisons Cl—Cl et C—C alors que les Hydrogènes sortent du plan de symétrie initial de la molécule d'éthylène.

TABLEAU II. CHARGES ET INDICES DE WIBERG DES DIFFÉRENTES ESPÈCES ÉTUDIÉES



	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	$W_{2,3}$
Ethylène et Cl ₂ isolés	0.0	0.0	-0.043	+0.21	0.0
Complexe Etat fondamental	-0.115	+0.053	-0.005	+0.018	0.0644
Complexe 1er état excité	-0.200	-0.231	+0.180	+0.018	0.1121
$a = 2.3 \text{ \AA}$	-0.242	+0.096	+0.014	+0.029	0.1453
$a = 2.6 \text{ \AA}$	-0.410	+0.143	+0.042	+0.046	0.2581
$a = 3.0 \text{ \AA}$	-0.569	+0.178	+0.063	+0.066	0.3876
$a = 4.5 \text{ \AA}$	-0.667	+0.179	+0.090	+0.077	0.4388
$a = \infty$	-1.000	+0.309	+0.122	+0.112	0.5927
Ion chromium					

Q_n = charge nette totale de l'atome n

W_{12} = indice de Wiberg entre les atomes de chlore et de carbone les plus proches.

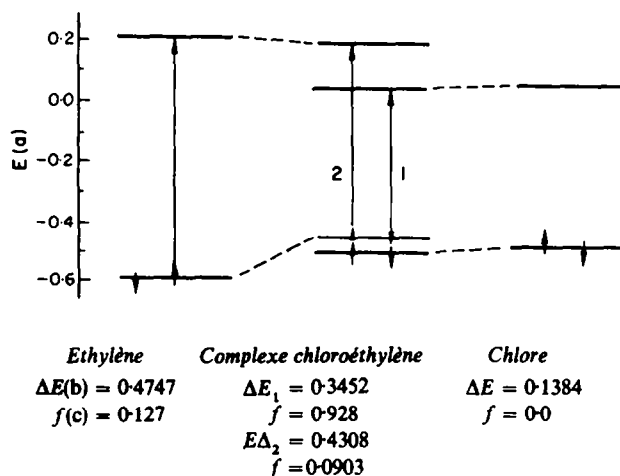
Les renseignements les plus intéressants sont donnés par le Tableau II. On remarque en effet, une polarisation du chlore qui présente une extrémité positive vers l'éthylène, confirmant bien le caractère électrophile de l'attaque. Il est à noter que le déplacement de charge d'une molécule vers l'autre est très faible (0.062 électrons de l'éthylène vers le chlore), et que l'indice de Wiberg¹³ entre l'atome de chlore le plus proche de l'éthylène et un quelconque des carbones est petit (0.0644), traduisant une très faible proportion de liaison.

Dubois *et al.*¹ ont mis en évidence spectroscopiquement un complexe de transfert de charges évolutif (CTCE) dans l'étude de l'addition du Brome sur un grand nombre d'oléfines, complexe intervenant dans la première étape de la réaction.

Notre étude théorique semble donc en accord avec ces résultats. Pour pouvoir pousser plus loin notre analyse, nous avons effectué un calcul du spectre électronique du complexe chlore-éthylène précédemment décrit.

Ce calcul a été fait par une méthode d'interaction de configurations sur les premiers états mono excités singulets construits à partir d'orbitales moléculaires SCF de l'état fondamental. On sait que les approximations proposés par Pople ne donnent pas une

représentation convenable des états excités et c'est ce qui a conduit Jaffe¹³ à proposer pour les éléments de la deuxième période une paramétrisation originale dont l'équivalent n'existe pas pour la troisième période. Notre but étant essentiellement de comparer les charges obtenues pour les états excités et fondamentaux, nous avons conservé pour ce travail la paramétrisation originale de Santry, l'énergie des transitions électroniques n'ayant qu'une valeur qualitative. Pour chacune de ces transitions, les charges dans l'état excité ont été déterminées. Il apparaît, à côté d'une première bande correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'éthylène, une nouvelle bande vers les énergies plus faibles faisant intervenir principalement la dernière orbitale moléculaire occupée de l'éthylène et la première orbitale virtuelle du chlore (Fig. III).



(a) niveau énergétique des orbitales moléculaires (en u.a.)

(b) valeur de la transition électronique après interaction de configuration (en u.a.)

(c) force d'oscillateur de la transition

FIG. III. Spectre électronique de complexe Cl_2 -éthylène.

L'examen de la distribution électronique, dans l'état excité correspondant, nous montre (Tableau II) un transfert de charge de 0.43 électrons de l'éthylène vers le chlore. Simultanément, l'indice de Wiberg¹⁴ entre l'atome de chlore 2 et un des carbones est plus fort que dans l'état fondamental, traduisant ainsi une augmentation de la liaison l'état excité entre le donneur (éthylène) et l'accepteur (chlore).

L'ensemble de notre étude théorique confirme donc que la première étape de l'addition des halogènes sur l'éthylène passe par la formation d'un complexe lâche, présentant un spectre de transfert de charge, et ce en parfait accord avec les travaux de Dubois.

Coupure de la liaison Cl-Cl. Pour tenter de préciser le chemin de réaction, nous avons supposé que le complexe obtenu évoluait vers une coupure de la liaison Cl-Cl, sans faire à priori d'hypothèses sur la nature de cette coupure.

Pour traduire ce fait, nous avons imposé à la longueur Cl-Cl des valeurs fixes (de 2.3 Å à 4.5 Å) en minimisant les autres paramètres géométriques.

Les résultats obtenus montrent que l'allongement de la molécule de chlore s'accompagne d'une déformation de la molécule d'éthylène sous l'influence de l'atome 2 d'halogène qui s'en rapproche.

La variation de charge sur l'atome 1 est beaucoup plus rapide que celle des autres atomes; en outre l'indice de Wiberg entre le chlore 2 et un atome de carbone augmente fortement au fur et à mesure de l'éloignement de l'atome 1. Il est donc raisonnable d'admettre l'évolution de la réaction vers l'ion Cl^- et le cation chloronium.

Ion chloronium. Nous avons calculé la géométrie du cation en supposant une coupure complète de la liaison Cl_2 . La minimisation de cette géométrie nous conduit à une structure symétrique résumée dans le Tableau I.

Les résultats énergétiques précédents nous permettent de tracer le chemin de réaction depuis l'éthylène et le chlore jusqu'à l'ion chloronium, en portant en ordonnée l'énergie totale du système et en abscisse la distance d'un carbone à l'halogène le plus proche (Fig. IV).

L'énergie d'activation nécessaire pour arriver à l'ion chloronium est 220.8 kcal/mole, ce qui est important. Mais en pratique, cette réaction s'effectue dans un solvant alors que notre modèle correspond à une réaction en phase vapeur, les molécules étant supposées isolées.

Effet de solvant. Nous avons approché l'énergie de solvation du super-système dans le formalisme proposé par Jano.¹⁵ Ce dernier évalue l'énergie électrostatique de la distribution de charges du système plongé dans un milieu homogène dont la constante diélectrique est celle du solvant. Ces calculs ont été effectués à partir des géométries et des charges obtenues pour le "super système" en phase gazeuse.

On constate alors que le complexe éthylène-chlore intermédiaire n'est que légèrement stabilisé par rapport aux molécules isolées, en tenant compte d'une valeur de la constante diélectrique de 6.15 (celle de l'acide acétique, solvant le plus couramment employé pour l'étude de ces réactions).

Par contre, dès que la séparation de charges devient notable, l'énergie de solvation est importante et prend une valeur maximale pour l'ion chloronium (Tableau II)*.

Le nouveau chemin de réaction, compte tenu de l'effet de solvant, (Fig. IV), fait apparaître un creux de potentiel séparant les réactifs de départ de l'ensemble ion-chloronium-ion Cl^- . Ce fait n'est pas en contradiction avec certains résultats expérimentaux; en effet, Olah¹⁷ a réussi à isoler de tels ions à basse température.

L'énergie d'activation de la réaction se trouve alors abaissée de 147 kcal/m par rapport à la valeur trouvée en phase vapeur.

Sans attacher une valeur absolue aux résultats numériques précédents, nos calculs nous permettent de préciser le profil du chemin de réaction et le rôle joué par le solvant dans la réaction de l'éthylène sur le chlore; en effet, un solvant polaire pourra abaisser considérablement l'énergie d'activation de la réaction tout en augmentant la barrière de potentiel séparant l'ion chloronium des réactifs de départ.

Etude de l'addition du chlore sur l'acroleïne

Comme nous l'avons déjà rappelé, pour certains composés comme les cétones β éthyléniques, l'addition de l'halogène fait intervenir un mécanisme d'attaque nucléophile catalysé en milieu acide. Pour expliquer ce rôle catalytique nous avons étudié

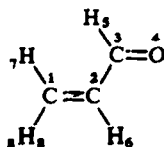
* L'énergie de solvation de l'ion Cl^- a été prise égale à sa valeur expérimentale de 74.0 kcal/mole.¹⁶

l'addition du chlore sur l'acroléine en admettant qu'en milieu acide l'halogénéation s'effectue sur une forme protonée.

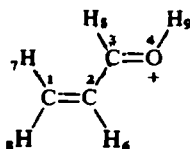
L'optimisation des énergies totales de l'acroléine et des deux formes protonées possibles (sur le système π et sur l'atome d'oxygène) en fonction des paramètres géométriques de ces molécules nous montre que la protonation s'effectue sur une des paires σ de l'atome d'oxygène. Les géométries obtenues sont résumées dans le Tableau IV.

L'analyse précédente nous a montré qu'il y avait formation préalable d'un complexe évolutif chlore-éthylène, la distance du chlore à la liaison $C=C$ étant 2.1 Å. Nous avons, en conservant cette distance, envisagé l'approche de l'halogène à la fois sur l'acroléine et sa forme protonée en supposant pour ces premiers calculs une attaque symétrique sur la double liaison.

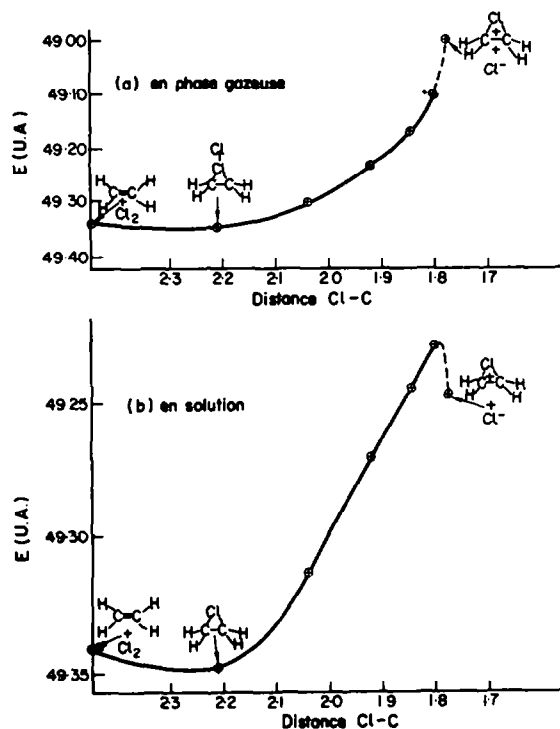
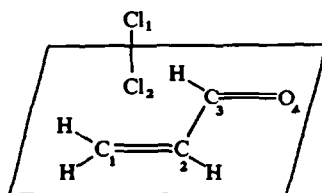
TABLEAU IV. GÉOMÉTRIE DE L'ACROLÉINE ET DE L'ACROLÉINE PROTONÉE



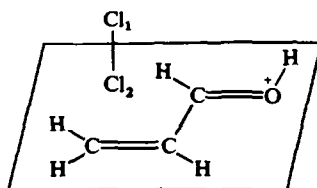
Liaison	Géométrie expérimentale	Géométrie à convergence	Angle en °	Géométrie expérimentale	Géométrie à convergence
1-2	1.36	1.323	1-2-3	122.1	123.4
2-3	1.45	1.436	2-3-4	122.1	124.1
3-4	1.22	1.261	5-3-2	120.0	119.0
5-3	1.09	1.123	1-2-6	120.0	120.1
6-2	1.09	1.117	7-1-2	120.0	123.7
7-1	1.09	1.114	8-1-2	120.0	124.2
8-1	1.09	1.115			



Liaison	Géométrie à convergence	Liaison et angles	Géométrie à convergence	Liaison	Géométrie à convergence
1-2	1.338	7-1	1.110	5-3-2	122.6
2-3	1.405	8-1	1.113	1-2-6	122.3
3-4	1.308	9-4	1.037	7-1-2	123.4
5-3	1.117	1-2-3	120.4	8-1-2	122.9
6-2	1.115	2-3-4	122.1	9-4-3	114.6

FIG IV. Chemin de la réaction $\text{Cl}_2 + \text{éthylène}$.

Charge de la molécule de chlore $\begin{cases} \text{Cl}_1 = -0.0917 \\ \text{Cl}_2 = +0.0449 \end{cases}$



Charge de la molécule de chlore $\begin{cases} \text{Cl}_1 = +0.0567 \\ \text{Cl}_2 = -0.0190 \end{cases}$

FIG V. Polarisation des atomes de chlore dans l'attaque de Cl_2 sur l'acroléine et son acide conjugué.

Des résultats obtenus, il ressort que l'halogène est polarisé différemment suivant que l'attaque a lieu sur l'acroléine ou son acide conjugué; dans ce dernier cas, l'attaque est de type nucléophile alors que nous retrouvons, pour la forme non protonée le même type de polarisation que dans la réaction sur l'éthylène (Fig. V)

L'ensemble de nos résultats confirme donc l'hypothèse formulée par de La Mare:⁵ la catalyse en milieu acide de l'addition des halogènes sur les cétones β éthyléniques serait liée à une inversion de mécanisme qui serait donc, pour les cétones β éthyléniques, électrophile en milieu neutre ou basique et deviendrait nucléophile en milieu acide.

CONCLUSION

L'utilisation de la méthode CNDO II associée à une méthode d'optimisation des géométries conduit à des résultats qui sont en accord avec les données expérimentales concernant le mécanisme d'addition du chlore sur l'éthylène et l'acroléine. Dans le premier cas, nous avons pu tracer une partie du chemin réactionnel qui prévoit l'existence d'un complexe de transfert de charge chlore-éthylène et permet de mettre en évidence le rôle important joué par le solvant dont l'augmentation du caractère polaire conduit à un abaissement de l'énergie d'activation de la réaction et à une stabilisation de l'ion chloronium cyclique qui peut en solution être considéré comme un intermédiaire réactionnel.

Pour l'acroléine, une première étude partielle permet de mettre en évidence une inversion du mécanisme d'addition lorsque l'on passe d'un milieu neutre à un milieu acide.

ANNEXE

Méthode de plus grande pente. La recherche, à l'intérieur d'un domaine donné, du minimum d'une fonction de plusieurs variables (fonctionnelle) est un problème classique d'optimisation.¹⁸

Parmi les différents procédés envisageables, les méthodes basées sur l'estimation des dérivées premières en un point courant s'avèrent extrêmement efficaces pour les fonctions bien conditionnées (afin que les traitements numériques n'engendrent pas de fausses arêtes). Ces procédés restreignent le nombre des points à calculer sur la surface dont on recherche le minimum et peuvent être très sensiblement accélérées dès que la fonction peut être approchée par une équation du second degré.

La méthode de plus grande pente¹⁸⁻²⁰ évalue les composantes du gradient en un point et progresse dans cette direction jusqu'à obtention d'un minimum dont les coordonnées déterminent le nouveau point courant.

Le procédé est nécessairement convergent puisque chaque nouveau point est 'd'altitude' inférieure au précédent.

La fonctionnelle étudiée est l'énergie totale E_r , somme de l'énergie E_n de répulsion des coeurs et de l'énergie électronique autocohérente E_{el} , dont une expression matricielle dans la base des orbitales atomiques choisies est donnée par:

$$E_{el} = \frac{1}{2} T_r (H + F)P$$

H matrice des termes de coeurs

F matrice autocohérente (ses éléments dépendent implicitement de P)

P matrice densité.

Les éléments des matrices H et F sont fonctions d'un ensemble de coordonnées internes non redondantes qui définissent la structure moléculaire.

Dans le formalisme CNDOII, les éléments de la matrice H et F s'expriment sous la forme:¹⁰

$$H_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - \sum_B Z_B \gamma_{AB}$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} (\mu \neq \nu)$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1) \gamma_{AA}$$

$$F_{\mu\nu} = F_{\nu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

Z_B : nombre d'électrons de valence de l'atome B

$S_{\mu\nu}$: intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques μ et ν

$(I_{\mu} + A_{\mu})$: somme du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de l'orbitale

γ_{AB} : intégrale de répulsion biélectronique

β_{AB} : paramètre semi-empirique.

La variation au premier ordre de l'énergie totale au cours d'une petite déformation de géométrie est donnée par:

$$\partial E_T = \partial E_R + \frac{1}{2} T_i (\partial H + \partial F) P$$

les termes ∂H et ∂F sont évalués à matrice P constante.

En effet, la variation de la matrice densité n'intervient pas dans cette expression par suite de son caractère stationnaire à autocoherence²¹ Leur évaluation se ramène donc au calcul des dérivés des recouvrements et des intégrales de répulsion électronique.

Ces calculs sont bien plus rapides qu'un traitement SCF ordinaire. La méthode de plus grand pente semble donc particulièrement adaptée à ce type de problème.

Au voisinage du minimum, une approximation du second ordre guidée par l'intuition chimique et raffinée en cours de calcul permet de ramener progressivement les courbes de niveau à des cercles, condition suffisante d'une convergence immédiate du procédé.

Remerciements—Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Structurale de Monsieur le Professeur Deschamps, que nous tenons à remercier pour son aide efficace et les échanges fructueux que nous avons eu avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. E. Dubois et F. Garnier, *Tetrahedron Letters* 3961 (1965); ² J. E. Dubois et F. Garnier, *Ibid.* 3047 (1966); ³ J. E. Dubois, F. Garnier et H. Veillard, *Ibid.* 1227 (1965)
- ⁴ R. C. Fahey et C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5172 (1965)
- ⁵ D. V. Banthorpe, *Chem. Rev.* 295 (1970)
- ⁶ I. Roberts et G. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 947 (1937)
- ⁷ P. B. D. de la Mare et R. Bolton *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, Elsvia (1968)
- ⁸ H. J. Lucas et C. W. Gault, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 711 (1941)
- ⁹ M. L. Poustama, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2161 (1965); ¹⁰ M. L. Poustama, *Ibid.* **87**, 2172 (1965); ¹¹ M. L. Poustama, *Ibid.* **87**, 4285 (1965)
- ¹² H. P. Rothbaum, I. Ting et P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.* 980 (1948)
- ¹³ I. M. Kolthoff et A. Willman *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1007 (1934)
- ¹⁴ J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 5129 (1965); ¹⁵ J. A. Pople, G. A. Segal, *Ibid.* **43**, 5136 (1965)
- ¹⁶ D. P. Santry et G. A. Segal, *Ibid.* **47**, 158 (1967)
- ¹⁷ R. D. Bach et H. F. Henneicke, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5589 (1970)
- ¹⁸ J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1967); ¹⁹ J. Del Bene et H. H. Jaffe, *Ibid.* **48**, 4050 (1968)
- ²⁰ K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
- ²¹ I. Jano, *C.R. Acad. Sci.* **261**, 103 (1965)
- ²² A. G. Bates, *Determination of pH*, Wiley, (1964)
- ²³ G. A. Olah et M. I. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 947 (1968)
- ²⁴ H. A. Spang, *Siam Review* **4**, 343 (1962)

¹⁹ H. E. Zelnik, N. D. Sondk et R. S. Davis, *Chem. Eng. Prog.* **58**, 35 (1962)

²⁰ ^a J. B. Rosen, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **8**, 181 (1960); ^b J. B. Rosen, *Ibid.* **9**, 514 (1961)

²¹ S. Bratož, *Colloques Internationaux du C.N.R.S.*, Calcul des fonctions d'ondes moléculaires, Editions du C.N.R.S. p. 287 (1958)

²² G. Heublein et P. Hallpap, *J. Für Prakt. Chem.* **312**, 245 (1970)