

نقش حلال در شیمی آلی

نوشته

دکتر علی سیدی

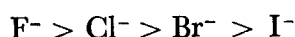
دانشیار دانشکده علوم - دانشگاه تهران

پیش گفتار - در سالهای اخیر توجه شیمی دانها بیش از پیش به نقشی که حلالهای مختلف در واکنش های شیمیائی ایفا می کنند، معطوف گشته است. البته اهمیت بررسی در این مسئله موقعی بیشتر آشکار شد که با استفاده از یک سری حلال قطبی جدید (این حلال ها در جدول شماره ۱ بایک ستاره مشخص شده اند و همانطور که ملاحظه می شود، فاقد گروه هیدروکسیل می باشند) به نتایج بسیار ارزنده ای دست یافتیم. گسترش اطلاعات بدست آمده در مورد پدیده سولواتاسیون Solvation نیز در جلوه گر ساختن اهمیت نقش حلال در واکنش های آلی سهم بسزائی داشته است.

بررسی و مطالعه نیروهائی که باعث بهم پیوستن اجزاء محلول و ملکول های حلال می شوند، بعد از کاربرد روش های اسپکتروسکوپی و بخصوص اسپکتروسکوپی ماوراء بنفش (U.V.)، مادون قرمز (I.R.) و رزونانس مغناطیسی هسته ای (R.M.N.) بسیار پیش رفته است و همچنان در حال پیشرفت است. روش های اسپکتروسکوپی معلوم می کنند که این نیروها از انواع مختلف هستند و بر روی پدیده آسوسیاسیون Association نیز بدرجات متفاوت تأثیر می گذارند.

بعلاوه برای مدتی نسبتاً طولانی چنین تصور می شد که سولواتاسیون اجزاء قطبی ویا باردار، فقط بکمک نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی از نوع دی پل - دی پل یا یون - دی پل صورت می گیرد و حال آن که بررسی های اسپکتروسکوپی نشان می دهد که بین این اجزاء و ملکولهای حلال هم بستگی نزدیکی وجود دارد. این نوع سولواتاسیون، که «سولواتاسیون مخصوص Solvation specifiqu» خوانده می شود، معمولاً بکمک نیروهائی قوی تر از نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی صورت می گیرد (۱، ۲). در حقیقت، سولواتاسیون مخصوص یا از طریق پیوندهای ئیدرژنی ویا بکمک پیوندهائی که در نتیجه انتقال بار بوجود می آیند و مسئول تشکیل کمپلکس هائی از نوع دهنده - گیرنده Donneur - Accepteur می باشند (۳)، خودنمایی می کند. بعنوان مثال می توان از کمپلکس های π یا کمپلکس های کوئوردیناتیف نام برد.

بکمک روش های اسپکتروسکوپی می توان انرژی سولواتاسیون مخصوص را که برحسب نوع حلال و نوع جسم محلول بمقدار قابل ملاحظه تغییر می کند ، تخمین زد . مثلاً اسپکتروسکوپی مادون قرمز نشان می دهد که باندهای جذبی آب و سایر حلال های هیدروکسیله ، تحت تأثیر آنیون ها شدیداً جای خود را عوض می کنند ، در صورتی که کاتیونها بدون تأثیرند . بعلاوه تغییر محل این باندهای جذبی ، در اثر آنیون های هالوژنور نشان می دهد که انرژی سولواتاسیون این یونها به ترتیب زیر تغییر می کند :



یعنی هر قدر آنیون کوچک تر باشد ، بوسیله حلال های هیدروکسیله بیشتر سولواته می شود (برای اطلاعات بیشتر در این زمینه به ۲ - صفحه ۱۷۲ مراجعه شود) .

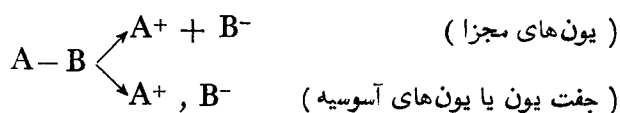
اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته ای نشان می دهد که کاتیون Na^+ با دی متیل فورما مید و همچنین با سایر آمیدها کمپلکس هائی تشکیل می دهد (۲) . طیف های ماوراء بنفش که بکمک محلول هالوژنها در هیدروکربورهای اتیلنی یا هیدروکربورهای معطر بدست آمده است ، همگی حضور کمپلکس های π را در این محلولها تأیید می کنند (۴) و اجازه می دهند که انرژی آن ها را تعیین کنیم . مطالعه این کمپلکس ها بکمک اسپکتروسکوپی مادون قرمز نیز امکان پذیر است (۵) . مثال های متعدد دیگری از کاربرد روش های اسپکتروسکوپی در مطالعه کمپلکس های دهنده - گیرنده بوسیله G. Briegleb (۳) و P. Klaboe (۶) شرح داده شده است . بکمک روش پولاروگرافی نیز می توان انرژی سولواتاسیون مخصوص را تخمین زد . این روش در مطالعه سولواتاسیون کاتیون ها با موفقیت بکار گرفته شده است (۷) (به ۲ - صفحه ۱۶۸ نیز مراجعه شود) .

توجه به این مسئله که سولواتاسیون مخصوص می تواند در مراحل مختلف از یک واکنش شیمیائی تأثیر بگذارد امکان داده است که پدیده های متعددی را بهتر درک نمائیم . این پدیده ها به تأثیر حلال بر روی سرعت واکنش ، تأثیر حلال بر روی مکانیسم واکنش و تأثیر حلال بر روی چگونگی پیشرفت فضائی واکنش مربوط می شوند . بخصوص توجه این مطلب که فعالیت نوکلئوفیلی و بازی معرف های آنیونی ، در حلال های قطبی غیرهیدروکسیله ، خیلی بیشتر از موقعی است که در حلال های هیدروکسیله حل شده باشند ، ممکن گشته است . بعلاوه توانسته ایم تأثیر حلال را بر روی فعالیت های نسبی مراکز نوکلئوفیلی مختلف در یک آنیون مزومر مشخص نمائیم و نشان دهیم که رفتار یک چنین آنیونی ، بنا بر آن که آزاد باشد و یا از طریق پیوند ئیدرژنی سولواته شده و یا در یک جفت یون شرکت داشته باشد ، تغییر می کند . در زیر نقش حلال را از جنبه های مختلف مورد بررسی قرار می دهیم .

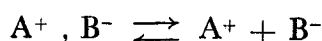
۱ - تأثیر سولواتاسیون بر سرعت واکنش

در این زمینه به پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای دست یافته‌ایم. قسمت اعظم این پیشرفت‌ها بدین جهت حاصل شده است که امروزه می‌توانیم بین سهم ثابت دی‌الکتریک یک حلال در سولواتاسیون و سهمی که از خصلت الکترون دهنده ویا الکترون گیرنده آن ناشی می‌شود، فرق بگذاریم.

در اینجا بخاطر می‌آوریم که یونیزاسیون یک پیوند کووالان می‌تواند بدستگاهی منجر شود که در آن دویون با علامت‌های مخالف جدا از یکدیگر بسر می‌برند ویا این که کاتیون و آنیون حاصل یکدیگر را از طریق نیروهای جاذبه الکترواستاتیک جذب می‌کنند و دستگاهی تشکیل می‌دهند که « جفت یون Paire d'ions » خوانده می‌شود (۱ ، ۲ ، ۸ ، ۹).



فقط حلال‌هایی که ثابت دی‌الکتریکشان باندازه کافی بالا است می‌توانند نیروهای جاذبه الکترواستاتیک، موجود بین این دو یون را خنثی کنند. در این حلال‌ها، که دیسوسییه کننده خوانده می‌شوند، یک تعادل دیسوسیاسیون برقرار می‌گردد:



معمولاً در حلال‌هایی که ثابت دی‌الکتریکشان پائین‌تر از حدود ۱۰-۱۵ است، عملاً یون آزاد وجود ندارد*. برعکس، در حلال‌هایی که ثابت دی‌الکتریکشان بالاتر از ۱۰ است، مقدار جفت یون‌ها خیلی کم است، بشرط آن که محلول مورد نظر زیاد غلیظ نباشد (۸). در حلال‌هایی که ثابت دی‌الکتریک متوسط دارند (۲ تا ۳) مقدار یون‌های آزاد و یون‌های آسوسیه بنا بر نوع الکترولیت خیلی تغییر می‌کند. مثلاً هالوژنورهای لیتیوم در استن (۱-۲-۲) مانند الکترولیت‌های بسیار ضعیف عمل می‌کنند، در صورتی که هالوژنورهای تترا متیل آمونیوم بشدت دیسوسییه می‌شوند (۱۰).

برخلاف آنچه که برای مدت زمانی نسبتاً طولانی مورد قبول بود، ثابت دی‌الکتریک حلال (نه عزم قطبی آن) مسئول تبدیل یک پیوند کووالان به یک پیوند الکترووالان نیست. بعبارت دیگر، لزومی ندارد که یک حلال دیسوسییه کننده، یونیزه کننده هم باشد و برعکس امکان دارد که یک حلال

* - محلول‌هایی که فقط شامل جفت یون باشند، جریان برق را هدایت نمی‌کنند و در نتیجه، اندازه‌گیری قابلیت هدایت یک محلول اجازه می‌دهد که مقدار یون‌های آزاد موجود در آن را تعیین کنیم. با توجه باینکه خواص نوری یون‌های آزاد و یون‌های آسوسیه تقریباً یکی است، اغلب امکان دارد که بکمک روش‌های اسپکتروسکوپی، مقدار کل یون‌های آزاد و آسوسیه موجود در یک محلول را اندازه بگیریم و بدین ترتیب، ثابت یونیزاسیون یک ترکیب معین را در یک حلال معین بدست آوریم (۹).

یونیزه کننده ، دیسوسیه کننده نباشد . درحقیقت ، خصیلت الکترون گیرنده و یا الکترون دهنده حلال است که در تبدیل یک پیوند کووالان به یک پیوند الکترووالان اثر می گذارد (۱، ۲ و ۹) .

حلال های الکترون گیرنده ، یعنی حلال های اسیدی ، می توانند پیوندهائی از نوع $R-\overset{\delta+}{X}$ را یونیزه کنند ، در صورتی که حلال های الکترون دهنده ، یعنی حلال های بازی ، فقط برای یونیزه کردن پیوندهائی از نوع $\overset{\delta-}{A}-\overset{\delta+}{H}$ (۱) یا $\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M}$ مناسب می باشند* .

هامت Hammett اولین کسی است که بطرز روشن اختلاف موجود بین این دو خصیلت از حلال ، یعنی خصیلتی که باعث یونیزاسیون یک پیوند کووالان می شود و خصیلتی که باعث دیسوسیاسیون جفت یون های حاصل می گردد ، نشان داده است (۱ صفحه ۵۲) . تقریباً چهل سال پیش هامت اظهار داشت که نقش حلال در یونیزه کردن ملکولی مانند $R-X$ بدو صورت ظاهر می شود : یا بین ملکولهای حلال و گروه یا اتم X ، که قشر الکترونی آن دارای جفت الکترون آزاد است ، یک پیوند کوئوردیناتیو تشکیل می شود و یا بین این دو یک پیوند ئیدرژنی برقرار می گردد . در هر حال تأثیر ثابت دی الکتریک حلال بر روی یک چنین یونیزاسیونی ضعیف است .

در نظر گرفتن نقش حلال در یونیزاسیون یک ترکیب باین صورت ، اصولاً براساس رفتاری قرار گرفته است که از ترکیباتی مانند کلرور تری فنیل متیل بروزی کند . همانطور که کارهای مشهور والدن Walden نشان داد ، این ترکیبات باسانی یونیزه می شوند و وقتی در حلال های مناسب حل شوند (بخصوص در انیدرید سولفورو مایع) بخوبی جریان الکتریسیته را هدایت می کنند . این یونیزاسیون که با ظهور یک رنگ شدید همراه است ، حتی در حلال های که ثابت دی الکتریک بسیار ضعیفی دارند ، نیز صورت می گیرد ، بشرط آن که این حلال ها دارای خصیلت اسیدی باشند . مثلاً در کروزول که ثابت دی الکتریک آن در حدود ۰ است ، کلرور تری فنیل متیل شدیداً یونیزه می شود ، ولی برخلاف آنچه که در انیدرید سولفورو مایع اتفاق می افتد ، یون های تشکیل شده دیسوسیه نمی شوند . در نتیجه ، این محلول اگرچه با اندازه محلول کلرور تری فنیل متیل در انیدرید سولفورو مایع رنگین است ، جریان الکتریسیته را هدایت نمی کند .

برخلاف انیدرید سولفورو و کروزول ، حلال های که ثابت دی الکتریکشان بالا است ولی فاقد خصیلت اسیدی می باشند ، مانند استونیتریل ($\epsilon = ۳۷$) یا نیتروبنزن ($\epsilon = ۳۵$) ، کلرور تری فنیل متیل را یونیزه نمی کنند بشرط آن که کاملاً خشک باشند (۹ صفحه ۶۱۲) .

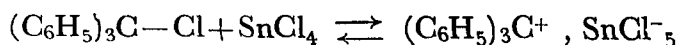
* - یونیزاسیون ترکیباتی از نوع $\overset{\delta-}{A}-\overset{\delta+}{H}$ بوسیله حلال های الکترون دهنده بخوبی شناخته شده است . بعنوان مثال یونیزاسیون اسید پیکریک را بوسیله دی متیل فورمامید و یونیزاسیون اسیدهای هالوژنه را بوسیله دی اکسان و اتر ذکر می کنیم (۱ و ۲) . یونیزاسیون پیوندهائی از نوع $\overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M}$ ، بوسیله حلال های بازی ، بخصوص در مورد ترکیبات آلی لیتیوم (۱۱) و ترکیبات آلی منیزیم (۱۲) نشان داده شده است .

جدول ۱ - ثابت‌های دی‌الکتریک چند حلال پروتونی Protique

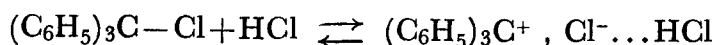
و غیر پروتونی Aprotique در ۲۰ °C * (۸).

ثابت دی‌الکتریک	حلال‌های غیر پروتونی	ثابت دی‌الکتریک	حلال‌های پروتونی
۲-۲۰۵	دی‌اوکسان	۵	پارا کرزول
۴۵	اتر	۶-۶۰۵	اسید استیک
۶۰۵-۷	منو گلیم	۹-۱۰	فنل
۷-۷۰۵	تترا هیدروفوران	۱۰-۱۱	ترسیوتانل
۲۰-۲۱	استن	۲۲	آمونیاک (در ۳۳°C -)
۳۵-۳۶	نیتروبنزن	۲۴-۲۵	اتانل
۳۶-۳۷	استونتریل	۲۷	تری‌فلوئورواتانل
۳۶-۳۷	نیترومتان	۳۲-۳۳	متانل
۳۷-۳۸	+ دی‌متیل فورمامید	۳۸	اتیلن گلی کل
۴۵-۴۹	+ دی‌متیل سولفو کسید	۵۶-۵۷	اسید فورمیک
۴۴-۴۵	+ تترامتیلن سولفون یا سولفولان	۸۰-۸۱	آب
۲۹۰۵	+ هکزامتیل فسفور تری‌آمید		

تمام این نتایج نقش ویژه‌ای را که حلال در موقع یونیزاسیون یک پیوند کووالان از نوع C-X بازی می‌کند، بروشنی آشکار می‌سازند. این نقش بهیچوجه با ثابت دی‌الکتریک حلال ارتباط ندارد بلکه، همانطور که هامت متذکر می‌شود، به نقشی که اسیدهای لوئیس Lewis و یا اسید کلر هیدریک بازی می‌کنند، شباهت دارد. بدین جهت است که ترکیباتی مانند SnCl_4 و AlCl_3 باعث یونیزاسیون کلرور تری‌فنیل‌متیل، حتی در حلال‌های غیر قطبی، می‌گردند:



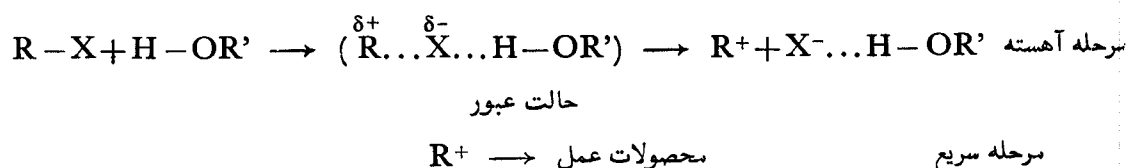
اسید کلر هیدریک گازی نیز بهمین شکل عمل می‌کند و نقش احتمالی آن را می‌توان سولواته کردن آنیون Cl^- از طریق پیوند ئیدرژنی دانست:



* - حلال‌های مختلف بر اساس رفتاری که در موقع سولواته کردن آنیون‌ها از طریق پیوند ئیدرژنی از خود بروز می‌دهند، به پروتونی و غیر پروتونی طبقه‌بندی شده‌اند (۲ و ۱۳) و همانطور که در بالا بدان اشاره کردیم، توانائی یک حلال را از این نظر می‌توان بر روش‌های اسپکتروسکوپی و پلاروگرافی تخمین زد. بنا بر طبقه‌بندی پذیرفته شده بوسیله Parker (۲)، فقط حلال‌هایی که می‌توانند با آنیون‌ها پیوند ئیدرژنی محکم تشکیل دهند، بعنوان حلال پروتونی در نظر گرفته شده‌اند. سایر حلال‌ها، حتی اگر ئیدرژن فعال داشته باشند (مانند CH_3CN ، CH_3NO_2 و غیره) [۱]، جزو حلال‌های غیر پروتونی بشمار می‌روند.

افزایش سرعت واکنش‌های SN₁ در اثر سولواتاسیون مخصوص آنیون‌ها

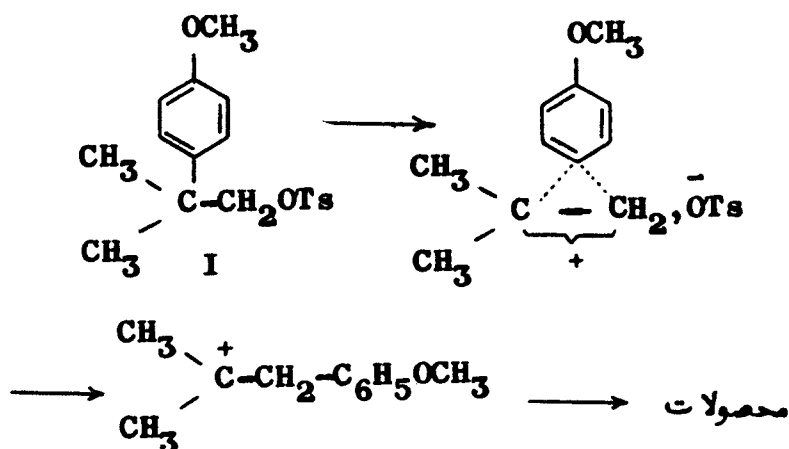
باتوجه به نتایج بالا ، چون واکنش‌های یک ملکولی معمولاً درحلال‌های هیدروکسیله مانند آب ، الکل‌ها ، فنل‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک ، یعنی حلال‌هایی که خود به‌خود باعث یونیزاسیون هالوژنورهای تری‌آریل‌متیل می‌شوند ، صورت می‌گیرند ، Hammett و Steigmann در سال ۱۹۳۷ نتیجه گرفتند که وقتی هالوژنورهای آلکیل تحت تأثیر حلال سولولیز Solvolyse می‌شوند ، « نیروی محرکه Force motrice » را سولواتاسیون مخصوص هالوژن از طریق پیوند ئیدرژنی در حالت عبور Etat de transition در اختیار می‌گذارد (۱ و ۱۴) :



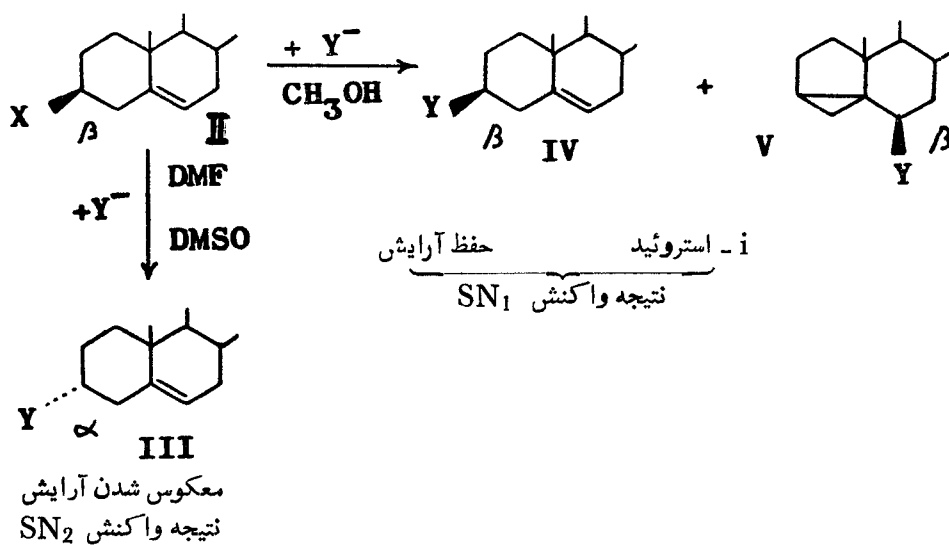
بررسی‌هایی که بعداً بر روی واکنش‌های یک ملکولی در نیتروبنزن و نیترومتان بعمل آمد ، همگی اثر کاتالیتیکی ترکیبات هیدروکسیله و بخصوص الکل‌ها و فنل‌ها را بر روی این واکنش‌ها آشکار ساختند (برای اطلاعات بیشتر به ۹ مراجعه شود) . از جمله بررسی‌های Bartlett (۱۵ و ۱۶) و Pocker (۱۷) را ذکر می‌کنیم . از این بررسی‌ها چنین نتیجه می‌شود که خصالت کاتالیزوری یک ترکیب هیدروکسیله در واکنش‌های یک ملکولی و خصالت اسیدی آن ، یعنی تمایلش در برقرار کردن یک پیوند ئیدرژنی با یک گروه الکترون‌دهنده ، در یک جهت تغییر می‌کنند .

بعلاوه نشان داده شد که مقدار آب موجود در دی‌اکسان یا استن ، بیش از ثابت دی‌الکتریک محیط بر روی سرعت یونیزاسیون تأثیر می‌گذارد (۱۸) . با وجود این نتایج ، افکار Hammett در مورد نقش بی‌چون و چرائی که سولواتاسیون مخصوص از طریق پیوند ئیدرژنی بر روی یونیزاسیون یک پیوند کووالان از نوع C-X بازی می‌کند ، مدت بیست‌سال تمام نادیده گرفته شد . مثلاً در نظریه مشهور Ingold و Hughes ، راجع به رابطه موجود بین قدرت یونیزه‌کننده حلال و سرعت واکنش‌های SN₁ و SN₂ ، به نقش سولواتاسیون مخصوص کوچکترین توجهی نشده است . به عقیده این دو دانشمند که سولواتاسیون اصولاً همان جهت‌گیری Orientation ملکولهای حلال در اطراف جسم محلول می‌دانند ، سرعت یونیزاسیون یک پیوند C-X و پلاریته حلال در یک جهت تغییر می‌کنند . از طرف دیگر ، نتایجی که بعد از استفاده از حلال‌های غیر پروتونی قطبی جمع‌آوری شده است ، همگی نشان می‌دهند که عزم قطبی حلال در یونیزاسیون پیوند C-X نقش اصلی را بعهد ندارد . این نتایج ، افکار قدیمی Hammett را بطرز شگفت‌انگیزی تأیید می‌کنند و نشان می‌دهند که حلال‌های غیر پروتونی مانند دی‌متیل فورمامید و دی‌متیل سولفو کسید ، با وجود ثابت دی‌الکتریک بزرگشان (به ترتیب برابر ۳۷ و ۴۰) و با وجود عزم قطبی بزرگشان (به ترتیب

برابر $3.82D$ و $4.2D$) ، برای یونیزه کردن هالوژنورهای آلکیل و واکنش های SN_1 مناسب نیستند. این واکنش ها در حلال های اسیدی ، حتی با ثابت دی الکتریک ضعیف ، سریع تر اجرا می شوند. مثلاً $Smith$ و $Winstein$ (۱۹) نشان داده اند که حتی یونیزاسیون ترکیب I که یک یونیزاسیون کمک شده $Assisté$ (یا $Anchimerique$) است ، در اسید استیک ۹ مرتبه سریع تر از موقعی صورت می گیرد که در دی متیل سولفو کسید حل شده باشد و حال آن که ثابت دی الکتریک اسید استیک ۵۷ مرتبه کوچک تر از ثابت دی الکتریک دی متیل سولفو کسید و عزم قطبی آن نیز خیلی کوچک تر یعنی $0.82D$ است.



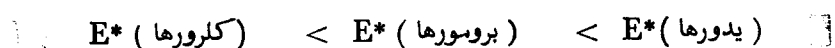
بعلاوه $Goutarel$ و همکارانش نشان داده اند که وقتی یک توسیلات 3β از سری Δ^5 - استروئید II را در دی متیل فورمامید (DMF) یا در دی متیل سولفو کسید (DMSO) تحت تأثیر یک معرف نوکلئوفیل $(Y^- = N_3^-)$ قرار می دهند ، با وجود پلاریته بسیار بزرگ این دو حلال ، فقط در یک واکنش استخلافی SN_2 شرکت می کند و محصول عمل یک ترکیب 3α (III) است (۲). و حال آن که در ترکیباتی از نوع (II) ، بعلاوه مداخله پیوند دوگانه ، یونیزاسیون پیوند $C-X$ آسان می شود و این ترکیب در حلال های هیدروکسیله همیشه در یک واکنش استخلافی SN_1 شرکت می کند و مخلوطی از دو ترکیب IV و V را نتیجه می دهد.



علاوه بر این نشان داده شده است که در دی‌متیل سولفو کسید ترکیب II می‌تواند در یک واکنش استخلافی SN_1 نیز شرکت کند بشرط آن که محیط عمل را کمی اسیدی نمایند.

تمام این نتایج بروشنی نشان می‌دهند که لزومی ندارد که قدرت یونیزه کننده و قدرت دیسوسیته کننده یک حلال هر دو در یک جهت تغییر کنند* .

* - J. J. Delpuech نشان داده است که انرژی آکتیواسیون سولولیز یک ملکولی برای هالوژنورهای آلکیل نوع اول $C_nH_{2n+1}X$ به ترتیب زیر تغییر می‌کند:



این نتیجه با افکار Hammett در مورد نقش سولواتاسیون مخصوص در واکنش‌های یک ملکولی بطور کامل موافقت دارد و همانطور که Delpuech متذکر می‌شود، وجود پدیده‌ای را نشان می‌دهد که در جهت عکس انرژی پیوندهای $C-X$ اثر می‌گذارد و این چیزی نیست جز انرژی سولواتاسیون کمپلکس فعال (حالت عبور) که بموازات انرژی سولواتاسیون یون‌های آزاد X^- تغییر می‌کند و می‌دانیم که انرژی سولواتاسیون برای یون‌های کوچک‌تر بیشتر است.

منابع مورد استفاده

- 1 - L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, p. 52, McGraw - Hill, New York , 1940.
- 2 - A. J. Parker , Quart. Rev. , 1962 , 16 , 163.
- 3 - Elektronen - Donator - Acceptor - Komplexe, Springer - Verlag, Berlin, 1961.
- 4 - in E. A. Braude et F. C. Nachod , Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York , 1955, p. 179.
- 5 - W. P. Person, R. E. Erickson et R. E. Buckless , j. amer. chem. soc. , 1960 , 82, 29.
- 6 - P. Klaboe , j. amer. chem. soc. , 1963 , 85 , 871.
- 7 - I. M. Kolthoff et J. F. Coetzee , J. amer. chem. soc. , 1957,79,870.
- 8 - C. Charlot et B. Tremillon, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier Villars, Paris, 1963.
- 9 - A. Streitwieser , Chem. Rev. , 1956, 56, 871.
- 10 - C. C. Evans et S. Sgden, j. chem. soc. 1949, p. 270.
- 11 - D. J. Curtin et W. J. Koehl , Chem. and Ind. , 1960 , p. 262.
- 12 - J. Normant, Bull. Soc. Chim. , 1963 , p. 1888.
- 13 - J. Miller et A. J. Parker, J. amer. Chem. soc. , 1961, 83, 117.
- 14 - J. steigman et L. P. Hammett, j. amer. chem. soc. , 1937, 59, 2536.
- 15 - P. D. Bartlett et I. Pockel, j. amer. chem. soc. , 1938, 60, 1585.
- 16 - P. D. Bartlett et R. W. Nebel, j. amer. chem. soc. , 1940,62,1345.
- 17 - Y. Pocker, j. chem. soc. , 1959, p. 1179.
- 18 - R. F. Hudson et B. Saville , j. chem. soc. , 1955, p. 4114.
- 19 - S. G. Smith et S. Winstein, Tetrahedron, 1958, 3, 319.
- 20 - R. Goutarel, A. Cave, L. Tan et M. Leboeuf , Bull. Soc. Chim. , 1962, p. 646.
- 21 - F. X. Jarreau, B. Tchoubar et R. Goutarel , Bull. Soc. Chim. , 1962, p. 887.
- 22 - J. J. Delpuech, C. R. Acad. Sci. , 1964 , 258, 3686.