

## 221. $^{17}\text{O}$ -RMN. d'éthers, de cétones et d'esters cycliques. Détermination de constante de couplage quadrupolaire

par Claude Delseth et Jean-Pierre Kintzinger<sup>1)</sup>

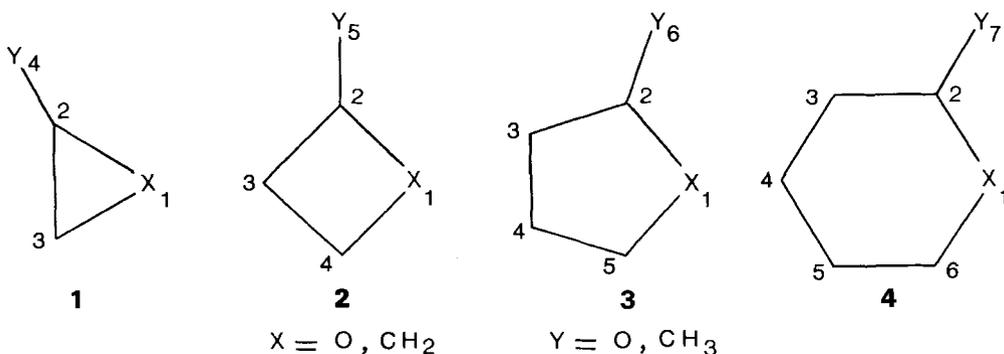
Institut de Chimie Organique, 2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne

(12.X.81)

### Summary

$^{13}\text{C}$ - and  $^{17}\text{O}$ -relaxation times measured in cyclic ethers, cyclic ketones, and lactones allowed the determination of the quadrupolar interaction at the O-site. Values obtained for six-membered rings can be used as standard values for ethers ( $\chi = 13$  MHz), ketones ( $\chi = 10.5$  MHz), and esters ( $\chi = 11.5$  MHz for dicoordinated and 9.5 MHz for monocoordinated O-atom). Even within a series, no correlation is found between the  $^{17}\text{O}$ -chemical shift and the value of quadrupolar interaction.

**Introduction.** – Les déplacements chimiques de  $^{17}\text{O}$  sont connus pour de nombreuses séries de produits homologues [1]. Des règles empiriques reliant les déplacements entre eux ou à d'autres propriétés moléculaires ont ainsi été établies [2]. En dépit de progrès récents, nous ne disposons que de peu d'information [3] concernant les constantes de couplage quadrupolaire (CCQ.), intéressantes à déterminer pour elles-mêmes, et qui, de plus, interviennent directement en RMN. de  $^{17}\text{O}$  en conditionnant la largeur des raies. Dans ce travail nous nous proposons d'une part de déterminer les CCQ. de l'atome d'oxygène pour des séries de composés cycliques présentant diverses fonctionnalités et, d'autre part, de discuter la relation entre l'interaction quadrupolaire et le déplacement chimique.



<sup>1)</sup> Auteur à qui la correspondance doit être adressée. Adresse actuelle: Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, B.P. 296 R8, F-67008 Strasbourg Cedex.

**Détermination de CCQ. de l'atome d'oxygène par RMN.** – La largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  de la raie d'absorption de  $^{17}\text{O}$  est liée à l'interaction quadrupolaire  $\chi$  et aux mouvements moléculaires décrits par la fonction de corrélation  $f(\Omega, D)$  selon [4]:

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{12\pi}{125} \chi^2 f(\Omega, D) \quad (1)$$

La relation définissant le temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  résultant de l'interaction dipôle-dipôle  $^{13}\text{C}$ -H est:

$$\frac{1}{T^D} = n h^2 \frac{\gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2}{r^6} f'(\Omega, D) \quad (2)$$

où  $n$  est le nombre d'atomes d'hydrogène directement lié – à une distance  $r$  – à l'atome de carbone considéré.

Pour une espèce moléculaire donnée, les fonctions  $f(\Omega, D)$  et  $f'(\Omega, D)$  intervenant dans les relaxations de  $^{17}\text{O}$  et de  $^{13}\text{C}$  ne sont en général pas identiques du fait de l'orientation différente des vecteurs de relaxation (composantes principales de l'interaction quadrupolaire pour  $^{17}\text{O}$  et direction des liaisons C–H pour  $^{13}\text{C}$ ). L'identité de ces fonctions n'est assurée que pour des molécules rigides soumises à des réorientations isotropes. Les molécules considérées dans cette étude ne sont pas des rotateurs isotropes mais les mesures de  $T_1$  de  $^{13}\text{C}$  des différents sites carbonés montrent (*vide infra*) que les mouvements subis par les différents atomes d'une molécule sont assez voisins et que l'identité 3 est valable

$$f(\Omega, D) = f'(\Omega, D) \quad (3)$$

La contribution dipolaire à la relaxation de  $^{13}\text{C}$  est obtenue par la mesure de l'effet *Overhauser* selon [5]:

$$T_1^D = T_1^{\text{mes}} \frac{1,98}{\text{NOE}} \quad (4)$$

où  $T_1^{\text{mes}}$  est le temps de relaxation mesuré. NOE est l'augmentation d'intensité des raies de  $^{13}\text{C}$  lorsque les transitions de l'hydrogène sont saturées.

Les spectres de l'oxygène étant mesurés sans découplage des atomes d'hydrogène, des corrections sont apportées aux largeurs mesurées pour tenir compte de l'existence de couplage H– $^{17}\text{O}$  à longue distance [6].

**Partie expérimentale.** – Les temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  sont mesurés à 22,63 MHz et 15,08 MHz à l'aide de spectromètres *Bruker HX 90* et *WP 60* sur des échantillons dégazés sous vide et scellés contenant le liquide pur additionné de 10% en poids de  $\text{C}_6\text{D}_6$  pour assurer le verrouillage champ-fréquence. La méthode d'inversion-récupération [7a] ( $5T_1 - 180^\circ - \tau - 90^\circ$ )<sub>n</sub> est utilisée. Les valeurs de l'aimantation au temps  $\tau$  (de 10 à 20 valeurs de  $\tau$ ) servent à calculer le temps de relaxation selon:

$$A(\tau) = A(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (5)$$

La relation 5 n'est que la limite de la relation générale 6:

$$A(\tau) = A_1 + A_2 e^{-\tau/T_1} \quad (6)$$

limite correspondant à des impulsions qui sont exactement de 180° et 90°. Une première indication de la validité de l'équation 5 est obtenue en comparant la valeur calculée de A à la valeur expérimentale A<sub>0</sub> de A(τ) pour τ très court (0,001 s). Pour toutes nos mesures il y a égalité – à la valeur du bruit de fond près – entre –A<sub>0</sub> et A. Pour les lactones cycliques, les données expérimentales des atomes de C en α de O et CO ont aussi été traitées à 3 paramètres en introduisant l'équation 6 dans le programme de régression *Kinfu* [7b]. Les résultats donnés dans le *Tableau 1* indiquent un bon accord entre les deux méthodes: la différence entre les valeurs des temps de relaxation est inférieure à 2 fois l'écart type obtenu par le traitement à 3 paramètres. Les valeurs de A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> obtenues par calcul sont aussi en accord avec la valeur expérimentale A<sub>0</sub>.

Les effets *Overhauser* sont mesurés par comparaison des intégrations des raies de <sup>13</sup>C avec et sans découplage des atomes d'hydrogène dans des conditions de non saturation (50–100 accumulations dans les 2 cas). Un soin particulier est apporté au contrôle de la température dans les 2 séries d'expérience. La température de la sonde sans découplage est mesurée par un thermocouple placé dans un tube non scellé de même remplissage que les échantillons réels. Après mise en route du découpleur, la sonde est refroidie par un courant d'azote dont le débit et la température sont contrôlés par l'unité de contrôle de température variable du spectromètre afin que le thermocouple indique la même température que sans découplage. La valeur apparemment anormale de l'effet *Overhauser* du groupe méthyle de l'oxyde de propylène a été contrôlée par une mesure à 50,3 MHz sur un spectromètre *Bruker WP 200 SY* en comparant les spectres découplés (échantillon non dégazé) obtenus en alternant les mesures avec et sans effet *Overhauser* afin de minimiser les effets thermiques. Compte tenu de la contribution de l'oxygène dissous, les valeurs obtenues sont en bon accord avec les mesures antérieures.

Les largeurs de raie de l'oxygène sont mesurées sur les mêmes échantillons à 12,2 MHz à l'aide du spectromètre *Bruker HX 90*.

**Résultats et discussion.** – Les valeurs expérimentales des déplacements chimiques de <sup>13</sup>C et <sup>17</sup>O, les temps de relaxation et effet *Overhauser* de <sup>13</sup>C ainsi que les largeurs de raies de <sup>17</sup>O sont rapportés dans le *Tableau 1*.

Tableau 1. Déplacements chimiques (en ppm) par rapport à l'eau et (entre parenthèses) largeurs à mi-hauteur de <sup>17</sup>O; temps de relaxation et (entre parenthèses) effet NOE de <sup>13</sup>C<sup>a)</sup>

Substrat	X	Y	1	2	3	4	5	6	7
1	O	–	–56(27)	33,7(1,8)					
1	O	CH <sub>3</sub>	–20,5(36)	37,7(1,5) <sup>b)</sup>	26,5(1,5) <sup>b)</sup>	22(2)			
				(1,4) <sup>c)</sup>	(1,4) <sup>c)</sup>	(1,7) <sup>c)</sup>			
2	O	–	–20,5(38)	25(1,45)	28,3(1,60)				
2	CH <sub>2</sub>	=O	19,1(1,8)		19,6(1,8)		545(37)		
2	O	=O	235(66)		13,1(1,95)	12,2(1,95)	339,5(36)		
					11,6[0,4] <sup>d)</sup>	11,5[0,4] <sup>d)</sup>			
3	O	–	14(47)	26(1,62)	27,6(1,80)				
3	CH <sub>2</sub>	=O	13(2,0)			12,8(2,0)		543(60)	
3	O	=O	173,5(96)		9,5(1,8)	11,2(1,8)	9,0(1,8)	333(63)	
					9,7[0,3] <sup>d)</sup>		9,5[0,3] <sup>d)</sup>		
4	O	–	5(68)	16,4(2,0)					
4	CH <sub>2</sub>	=O	8(2,0)			8(2,0)	7,3(2,0)		558(90)
4	O	=O	162,5(146)		5,5(1,9)	7,2 <sup>e)</sup> (1,9)	7,8 <sup>e)</sup> (1,9)	5,6(1,9)	360(99)
					5,4[0,2] <sup>d)</sup>			5,8[0,2] <sup>d)</sup>	

<sup>a)</sup> A 25° pour les éthers; à 32° pour les cétones et les lactones; <sup>b)</sup> Valeur moyenne pour les 2 sites; <sup>c)</sup> Effet NOE mesuré à 50,3 MHz pour un échantillon non dégazé; <sup>d)</sup> Temps de relaxation et écarts types [] obtenus par régression à 3 paramètres; <sup>e)</sup> Attributions incertaines.

Tableau 2. Temps de corrélation moléculaires et interactions quadripolaires de  $^{17}\text{O}$ 

Substrat	X	Y	$T_1^{\text{D}^{\text{a}}}$	$\tau_c^{\text{b}}$	$\Delta\nu_1^{\text{ROT}^{\text{c}}}$	$\chi$
1	O	—	56,8	0,4	19	12,6
1	O	CH <sub>3</sub>	35,1/50	0,65/0,9	32	12,8/10,9
2	O	—	34,3	0,66	35	13,3
2	CH <sub>2</sub>	=O	20,9	1,09	37	10,6
2	O	=O	12,4/13,3	1,83/1,71	66/36	10,9/8,3
3	O	—	31,9	0,71	45	14,5
3	CH <sub>2</sub>	=O	13	1,75	60	10,7
3	O	=O	10,1/10,6	2,24/2,14	96/63	11,9/9,9
4	O	—	16,4	1,38	67	12,7
4	CH <sub>2</sub>	=O	8,0	2,83	90	10,3
4	O	=O	5,9/5,8	3,85/3,91	146/99	11,2/9,2

<sup>a</sup>) Contribution dipôle-dipôle  $^{13}\text{C}-\text{H}$  à la relaxation de  $^{13}\text{C}$  des CH<sub>2</sub> ou CH en  $\alpha$  des sites oxygénés.

<sup>b</sup>) Temps de corrélation calculés avec  $R_{\text{C}-\text{H}} = 1,085 \text{ \AA}$  (en picosecondes). <sup>c</sup>) Largeur à mi-hauteur de  $^{17}\text{O}$  corrigée de l'effet de couplages  $J(\text{O}-\text{H})$  à longue distance [5].

*Temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$ .* La diminution de  $T_1$  de  $^{13}\text{C}$  est en accord global avec l'augmentation de la taille de la molécule. Echappent à cette règle, les  $T_1$  du tétrahydrofuranne et ceux de C(4) et de C(4) et C(5) des  $\gamma$  et  $\delta$ -lactones. Ces écarts peuvent être attribués soit à un fort caractère anisotrope des réorientations [8] soit à des mouvements internes de libration [9]. L'anisotropie des réorientations du 2-méthylloxiranne est évidente d'après les  $T_1$  de C(2) et C(3) car le rapport  $T_1 \text{ C}(2)/T_1 [\text{C}(3)]$  n'est pas égal au rapport du nombre d'atomes d'hydrogène directement liés (Tableau 2). Des études [8] sur des méthylcycloalkanes ont montré que l'anisotropie est importante pour des petits cycles ( $n=4$ ) mais ne dépasse pas un facteur de 4 pour  $n=5$  et 6. En comparant l'expression de  $f(\Omega, D)$  [4] pour un rotateur plan (7) (à deux constantes de diffusion rotationnelle  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$ ) à celle d'un rotateur symétrique (équ. 8), on constate que les valeurs de  $f$  ne diffèrent que de 20% selon que  $D_{\parallel} = 4D_{\perp} = 4D$  ou que  $D_{\perp} = D = 4D_{\parallel}$

$$f(\Omega, D) = \frac{0,3906}{6D_{\perp}} + \frac{0,5625}{5D_{\perp} + D_{\parallel}} + \frac{0,04687}{2D_{\perp} + 4D_{\parallel}} \quad (7)$$

$$f(\Omega, D) = \frac{1}{6D} \quad (8)$$

L'influence des mouvements de pseudo-rotation existant dans les molécules de tétrahydrofuranne et des  $\gamma$  et  $\delta$ -lactones peut s'évaluer à partir de l'expression du temps de corrélation prenant en considération les mouvements de libration [9 b]:

$$\tau = \frac{1}{6D} = 1 - 3/4 \sin^2(2\gamma') \frac{2/t_c}{6D + 2/t_c} \quad (9)$$

où  $\gamma'$  est l'amplitude de la libration de la liaison C–H par rapport au plan moyen et  $1/t_c$  la vitesse de la libration.

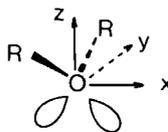
A moins d'une libration de grande amplitude ( $\gamma > 10^\circ$ ), le terme  $\sin^2(2\gamma')$  reste faible ( $< 0,1$ ) et le temps de corrélation est un peu affecté. La contribution dipolaire aux temps de relaxation de  $^{13}\text{C}$  sera donc interprétée comme résultant exclusivement de mouvements isotropes, la fonction de corrélation se réduisant alors au seul temps de corrélation  $\tau_c$ . Les valeurs de  $\tau_c$  calculées à l'aide de l'équation 2 pour les atomes de C en  $\alpha$  des atomes d'oxygène ou des groupes carbonyles sont données dans le Tableau 2.

*Calcul des interactions quadrupolaires.* Après correction des largeurs expérimentales de  $^{17}\text{O}$  tenant compte des couplages  $^{17}\text{O}$ –H, l'interaction quadrupolaire  $\chi$  est calculée par l'équation 10:

$$\chi = (A_{\nu 1/2} \frac{125}{4\pi} \frac{1}{\tau_c})^{1/2} \quad (10)$$

Puisque le calcul de  $\chi$  passe par l'extraction d'une racine carrée, l'erreur sur  $\chi$  est de l'ordre de grandeur de l'erreur sur la mesure d'un temps de relaxation ou d'une largeur de raie à condition bien entendu que la condition 3 soit vérifiée. Les valeurs de  $\chi$  calculées selon l'équation 10 sont rassemblées dans le Tableau 2.

*Orientation des composantes principales. Constante de couplage quadrupolaire.* La théorie de Townes & Dailey [10] permet d'exprimer les composantes principales de l'interaction quadrupolaire en fonction de la distribution électronique locale. Appliquée au cas de l'oxygène hybridé  $sp^3$  [1] d'une fonction éther, elle conduit à:



$$\begin{aligned} eq_{xx} &= (2-r) eq_0 \\ eq_{yy} &= (r-2) eq_0 \\ eq_{zz} &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

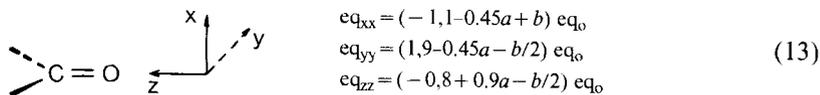
où  $r$  est le nombre d'électrons de l'atome d'O participant à la liaison O–R. La quantité  $eq_0$  représente le gradient de champ créé par un électron de l'atome d'O. Dans la suite on admettra que l'interaction quadrupolaire qui en résulte est égale à 20,9 MHz [11].

Dans ce cas les composantes principales  $eq_{xx}$  et  $eq_{yy}$  sont indiscernables (au signe près) et le paramètre d'asymétrie est défini par l'équation 12:

$$\eta = \frac{eq_{xx}}{eq_{yy} - eq_{zz}} = 1 \quad (12)$$

S'il y a écart par rapport à la géométrie tétraédrique parfaite,  $eq_{xx}$  et  $eq_{yy}$  se différencieront. Cependant même pour des valeurs extrêmes de déformation,  $\eta$  sera toujours proche de la valeur 1.

Pour l'atome d'O d'un groupe carbonyle [1] les composantes principales sont exprimées par l'équation 13, où  $a$  et  $b$  sont les populations électroniques de l'atome



d'O dans les liaisons  $\sigma_{CO}$  et  $\pi_{CO}$ . Pour des valeurs raisonnables de  $a$  et  $b$ , la composante principale sera soit  $eq_{xx}$ , soit  $eq_{yy}$ . En revanche le paramètre d'asymétrie  $\eta$  pourra varier très fortement même pour de faibles variations de  $a$  et  $b$ . Nous ne discuterons donc dans la suite que la valeur de l'interaction  $\chi$  mesurée par RMN.

*Discussion des valeurs de l'interaction quadrupolaire.* Les valeurs de l'interaction quadrupolaire obtenues pour les cétones cycliques sont remarquablement constantes quelle que soit la taille du cycle. La variabilité apparente dans la série des éthers cycliques ainsi que la différenciation des deux sites oxygénés dans la série des lactones en sont d'autant plus remarquables.

Pour les cétones, les valeurs de  $\chi$  sont voisines de celles des benzaldéhydes ( $\chi = 10,9$ ) [3a] et des benzoquinones ( $\chi = 11,9$ ) [12] et légèrement inférieures à celles du formaldéhyde en phase gazeuse ( $\chi = 13,3$ ) [13]. Les valeurs obtenues pour les éthers sont toutes supérieures à celles déterminées par des méthodes directes pour l'eau en phase gazeuse ( $\chi = 11,1$ ) [14], la glace ( $\chi = 7,6$ ) [15] et les hydroquinones ( $\chi = 10$ ) [12]. Cette augmentation de  $\chi$  en passant de OH à OR est en accord avec les variations mesurées en RQN, de  $^{14}\text{N}$  pour les amines, l'azote des amines tertiaires ayant une interaction quadrupolaire très supérieure à celle subie dans l'ammoniac ( $\chi(\text{N}(\text{CH}_3)_3) = 5,2$ ;  $\chi(\text{NH}_3) = 3,2$  [16]). La variation de  $\chi$  en fonction de la taille du cycle est *a priori* surprenante puisqu'un maximum est observé pour le tétrahydrofurane alors que les prévisions théoriques et les valeurs expérimentales provenant de la RQN, de  $^{14}\text{N}$  [17] et de la RMN, de  $^{14}\text{N}$  [18] montrent que c'est pour les cycles à trois chaînons que des valeurs exceptionnelles sont atteintes. Cette anomalie est vraisemblablement due à l'anisotropie importante des réorientations de l'oxiranne et aux mouvements de pseudo-rotation du tétrahydrofurane. La valeur la plus représentative de la constante de couplage quadrupolaire des éthers est donc celle calculable à partir de  $\chi = 13$  MHz du tétrahydropyranne avec  $\eta = 1$ , soit  $e^2qQ/h = 11$  MHz.

Dans la série des lactones, les valeurs de  $\chi$  sont réduites à la fois pour l'atome d'O dicoordiné et pour celui monocoordiné par comparaison avec les éthers et les cétones cycliques. Elles sont en accord satisfaisant avec les valeurs mesurées directement sur le phtalide ( $\chi(\text{C}=\text{O}) = 8,4$ ;  $\chi(-\text{O}-) = 9,3$  [3a]). On peut considérer que les valeurs de  $\chi$  et de  $\delta$  de  $\text{C}=\text{O}$  et de  $-\text{O}-$  sont modifiées pour les lactones par rapport aux cétones et aux éthers du fait de la mésomérie.



*Corrélation interaction quadrupolaire/déplacement chimique.* Pour les  $\gamma$ - et  $\delta$ -lactones et par comparaison avec les éthers et cétones, la réduction de  $\chi$  est d'environ 1,5 MHz pour chaque fonction alors que le déblindage de  $-\text{O}-$  est de 150 ppm et le blindage de  $\text{C}=\text{O}$  de  $-200$  ppm. Une telle réduction de  $\chi$  peut s'expliquer par

un transfert d'électron inférieur à 0,1 électron, ce qui en soi est insuffisant pour expliquer les modifications de  $\delta_{\text{O}}$  sachant que le gain d'un électron représente un blindage de  $-530$  ppm [19]. Le cas de la propiolactone est encore plus singulier: l'atome d'O de C=O est peu déplacé par rapport à celui des autres lactones, l'atome d'O dicoordiné est en revanche déblindé de plus de 60 ppm et pour les deux sites,  $\chi$  est réduit de 1 MHz supplémentaire. Les corrélations déplacements chimiques/interactions quadrupolaires observées dans le domaine de la RMN. du sodium en particulier [20] [21] ou pour certaines séries de produits azotés [22] ne peuvent donc pas être généralisées sans étude préalable.

**Conclusion.** – La détermination de CCQ. de  $^{17}\text{O}$  par RMN. n'atteint pas la précision des déterminations par des méthodes directes, mais elle est facile à mettre en œuvre pour des molécules de taille moyenne – trop grandes cependant pour l'étude par microonde – et qui ne cristallisent qu'à basse température compliquant ainsi les mesures par RQN. Les valeurs obtenues sont toutefois assez précises pour permettre la discussion de relations déplacement chimique/interaction quadrupolaire et une étude plus systématique devrait permettre une définition plus précise du concept d'énergie d'excitation locale introduit dans la discussion des déplacements chimiques [23].

## REFERENCES

- [1] *J.P. Kintzinger*, Oxygen NMR. Characteristic Parameters and Applications in NMR Basic Principles and Progress, Volume 17, Springer Verlag, Berlin 1981.
- [2] *C. Delseth, T.T.T. Nguyen & J.P. Kintzinger*, *Helv. Chim. Acta* 63, 498 (1980) et réf. incluses.
- [3] a) *C.P. Cheng & T.L. Brown*, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3227 (1979); b) *id.*, *ibid.* 102, 6418 (1980); c) *C. Delseth*, Thèse Université Lausanne 1977.
- [4] *W.T. Huntress jr.*, *Adv. Magn. Reson.* Volume 4, Academic Press, New York 1970.
- [5] *K.F. Kuhlmann, D.M. Grant & R.K. Harris*, *J. Chem. Phys.* 52, 3439 (1970).
- [6] *C. Delseth, J.P. Kintzinger, T.T.T. Nguyen & W. Niederberger*, *Org. Magn. Reson.* 15, 38 (1978).
- [7] a) *R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein & D.E. Phelps*, *J. Chem. Phys.* 48, 3831 (1968); *R. Freeman & H.D.W. Hill*, *J. Chem. Phys.* 53, 4103 (1970); b) *J.L. Dye & V.A. Nicely*, *J. Chem. Ed.* 48, 443 (1971).
- [8] *S. Berger, F.R. Kreissl, D.M. Grant & J.D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1805 (1975).
- [9] a) *R.E. London*, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2678 (1978); b) *M. Baloo, K.J. Irgolic & G.C. Pappalardo*, *Mol. Phys.* 38, 1467 (1978).
- [10] *C.H. Townes & B.P. Dailey*, *J. Chem. Phys.* 17, 782 (1949).
- [11] *R.A. Kamper, K.R. Lea & C.D. Lustig*, *Proc. Roy. Soc.* 70B, 897 (1957).
- [12] *Y. Hsieh, J.C. Hoo & E.L. Hahn*, *Chem. Phys. Lett.* 13, 363 (1972).
- [13] *W.H. Flygare & J.T. Lowe*, *J. Chem. Phys.* 43, 3641 (1965).
- [14] *J. Verhoeven, A. Dynamus & H. Bluysen*, *J. Chem. Phys.* 50, 3330 (1969).
- [15] *H.W. Spiess, B.B. Garret & R.K. Sheline*, *J. Chem. Phys.* 51, 1201 (1969).
- [16] *E.A.C. Lucken*, 'Nuclear Quadrupole Coupling Constants', Acad. Press London 1969.
- [17] *A. Colligiani, R. Ambrosetti & R. Angelone*, *J. Chem. Phys.* 52, 5022 (1970).
- [18] *J.P. Kintzinger & J.M. Lehn*, *Helv. Chim. Acta* 58, 905 (1975).
- [19] *C. Delseth, T.T.T. Nguyen & J.P. Kintzinger*, *Helv. Chim. Acta* 63, 498 (1980).
- [20] *J.P. Kintzinger & J.M. Lehn*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3313 (1974).
- [21] *A. Delville, C. Detellier, A. Gerstmans & P. Laszlo*, *J. Magn. Reson.* 42, 14 (1981).
- [22] *M. Witanowski, T. Saluvere, L. Stefaniak & H. Januszewski*, *Mol. Phys.* 23, 1071 (1972).
- [23] *N.C. Baird & K.C. Teo*, *J. Magn. Reson.* 24, 87 (1976).