

SYNTHÈSE DE LIGANDS DE TYPE AMINO-DIPHOSPHINITES; ÉTUDE EN RMN ^{13}C ET ^{31}P . APPLICATION À LA DIMÉRISATION DU BUTADIÈNE PAR LES COMPLEXES DU NICKEL

ANDRÉE BENDAYAN, HENRIETTE MASOTTI, GILBERT PEIFFER *, CHHAN SIV.

Laboratoire des Organo-Phosphorés, Université d'Aix-Marseille III, Avenue Normandie-Niemen, BP 552, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

et ROBERT FAURE

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université d'Aix-Marseille III, 13397 Marseille Cedex 13 (France)

(Reçu le 14 novembre 1986)

Summary

The new chiral aminodiphosphinite ligands are readily prepared from chiral amino acids. These compounds were characterized by ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy and their behaviour as homogeneous catalysts was investigated in the linear dimerization of butadiene.

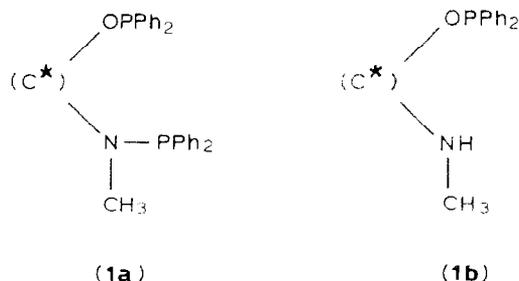
Résumé

Nous avons mis au point la synthèse de nouveaux ligands chiraux de type amino-diphosphonites à partir d'acides aminés naturels. La structure de ces composés a été déterminée par RMN du ^{13}C et ^{31}P . Leur comportement catalytique a été envisagé dans le cadre de la dimérisation linéaire du butadiène.

Nous avons montré précédemment que les acides aminés naturels peuvent subir une série de transformations stéréospécifiques permettant d'aboutir à des synthons chiraux [1] lesquels par action d'halogène ou aminophosphines conduisent à des ligands mono; bi ou tridentates [2,3,4]. Ces ligands chiraux ont été utilisés avec succès dans diverses réactions catalytiques asymétriques. Parmi les résultats les plus significatifs on peut citer l'hydrovinylation asymétrique du cyclohexadiène-1,3 en (*S*)-(+)-vinyl-3 cyclohexène avec un excès énantiomérique voisin de 100% [5]. Le système catalytique employé étant: $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{thréophos}$ (la thréophos

* A qui toute correspondance doit être adressée.

étant un ligand tridentate dérivé de la thréonine). De même, la dimérisation des diènes-1,3 subit une orientation différente selon la nature des ligands. Ainsi, dans le cas du butadiène-1,3 par utilisation de catalyseurs à base de nickel zérovalent activés par des ligands de type aminophosphine phosphinites (AMPP) **1a**, on obtient préférentiellement une réaction de cycloaddition [6]. Par contre, les structures phosphorées à groupement NH libre **1b** permettent une dimérisation linéaire [7].



Par analogie avec les travaux précédents, et dans le but d'accroître la sélectivité en dimères linéaires, nous avons entrepris la synthèse d'une nouvelle série de composés de type phosphinite et ceci toujours à partir d'acides aminés. Nous avons pour cela utilisé des amino diesters **3** obtenus selon une méthode générale décrite par Garrigues [8] par action d'esters d'acides aminés chiraux sur l'iodoacétate

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES AMINODIOLS: HOCH₂CHRHNHCH₂-CH₂OH

R	Rdt.(%)	$[\alpha]_D^{25}$ ^a	RMN ¹ H ^b
CH ₃ (4a)	80	+ 23.03	4.25 (3H, S, HO et HN); 3.80-3.15 (4H, m, CH ₂ -O); 2.90-2.50
i-Pr (4b)	59	(+ 2.17) ^d + 16	(3H, m; CH-N et CH ₂ -N); 1.00 (3H, d, J 6 Hz, CH ₃) 3.80-3.30 (7H, m, HO et HN et CH ₂ -O); 2.75 (2H, t, J 5 Hz, CH ₂ -N); (- 14.7) ^d 2.40 (1H, q, J 5 Hz, CH-N); 2.00-1.60 (1H, m, HC(CH ₃) ₂); 0.96 et 0.90 (6H, 2d, J 7 Hz, CH ₃)
i-Bu (4c)	62	+ 30.65	4.00 (3H, S, HO et HN); 3.70-3.00 (4H, m, CH ₂ -O); 2.70-2.40 (3H, m, (- 17.62) ^d CH-N et CH ₂ -N); 1.90-1.00 (5H, m, CH ₂ -CH(CH ₃) ₂); 0.85 (6H, d, J 6 Hz, CH ₃)
s-Bu (4d)	75	+ 25.09	4.00 (3H, s, HO et HN); 3.80-3.10 (4H, m, CH ₂ -O); 2.90-2.30 (3H, m, (- 10.48) ^d HC-N et CH ₂ -N); 1.70-0.70 (9H, m, s-Bu)
Ph (4e)	46	- 1.5	7.25 (5H, S, Ph); 4.25 (4H, S, HC-N et HO et HN); 3.80-3.50 (4H, m, (- 1.5) ^d CH ₂ -O); 2.70-2.40 (2H, m, CH ₂ -N)
PhCH ₂ (4f)	92	+ 2.69	7.25 (5H, S, Ph); 4.00-3.30 (7H, m, HO et HN et CH ₂ -O); (- 0.35) ^d 2.90-2.40 (5H, m, HC-N et CH ₂ -N et CH ₂ -Ph)
p-HOPhCH ₂ (4g)	30	- 0.21 ^c (+ 19.1) ^d	7.90 (1H, S, HOPh); 6.80 et 6.50 (4H, 2d, J 8 Hz, Ph); 4.00-3.00 (12H, m).

^a $[\alpha]_D^{25}$, deg (c 2.00, chloroforme). ^b δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz, solvant: CDCl₃, spectres enregistrés sur un appareil VARIAN EM-360. ^c $[\alpha]_D^{25}$, deg (c 2.00, méthanol). ^d $[\alpha]_D^{25}$, deg (c 2.00, chloroforme) des aminodiesteres CH₂OC(=O)C*HRNHCH₂C(=O)OC₂H₅.

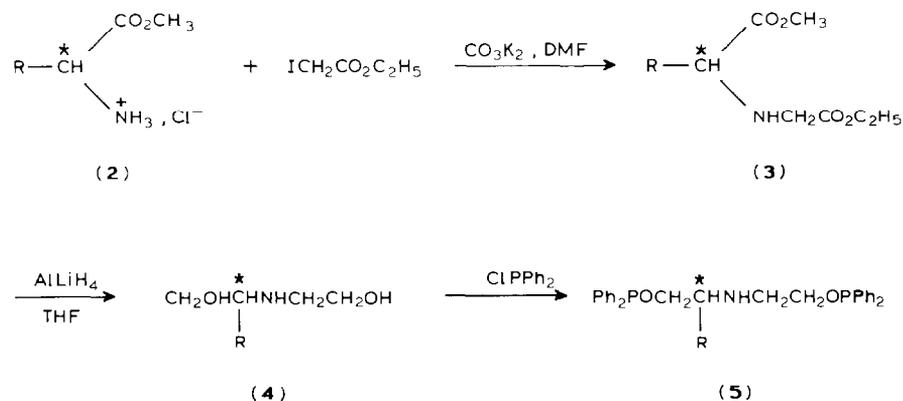
TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES AMINOPHOSPHINITES $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{-C}^*\text{HRNHCH}_2\text{CH}_2\text{OPPh}_2$

R	Rdt.(%)	$[\alpha]_D^{25}$ ^a	RMN ¹ H ^b
CH_3 (5a)	47.6	+ 2.53	7.60–7.10 (20H, m, Ph); 4.00–3.50 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.20–2.50 (1H, m, CH-N); 2.80 (2H, t, J 6 Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$); 1.30 (1H, s, H-N); 1.00 (3H, d, J 6 Hz, CH_3)
i-Pr (5b)	50	- 1.56	7.60–7.10 (20H, m, Ph); 4.00–3.50 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.80 (2H, t, J 6 Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.70–2.30 (1H, m, CH-N); 2.00–1.20 (2H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ et H-N); 0.90 (6H, d, J 7 Hz, CH_3)
i-Bu (5c)	38	+ 1.4	7.20–6.80 (20H, m, Ph); 3.90–3.40 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.70 (2H, t, J 5 Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.70–2.40 (1H, m, CH-N); 2.15 (1H, s, H-N); 1.80–1.00 (3H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.80 (6H, d, J 6 Hz, CH_3)
s-Bu (5d)	53.6	+ 0.48	7.20–6.60 (20H, m, Ph); 3.90–3.30 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.60 (2H, t, J 5 Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.70–2.30 (1H, m, CH-N); 2.15 (1H, s, H-N); 1.60–0.60 (9H, m, s-Bu)
Ph (5e)	22	- 0.75	7.50–7.00 (25H, m, Ph); 4.10–3.60 (5H, m, CH-N et $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.60 (2H, t, J 5 Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$); 2.20 (1H, s, H-N)
PhCH_2 (5f)	51.7	+ 1.53	7.60–7.10 (25H, m, Ph); 4.10–3.30 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.00–2.50 (6H, m)
<i>p</i> - $\text{Ph}_2\text{POPhCH}_2\text{O}$ (5g)		+ 0.56	7.60–7.10 (30H, m, <i>PhP</i>); 6.90 et 6.60 (4H, 2d, J 9 Hz, <i>Ph-CH}_2</i>); 4.20–3.50 (5H, m, H-N et $\text{CH}_2\text{-O}$); 2.85–2.40 (5H, m, CH-N et CH_2N et CH_2Ph)

^a $[\alpha]_D^{25}$, deg (c 2.00, benzène). ^b δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz, solvant: CDCl_3 . spectres enregistrés sur un appareil VARIAN EM 360.

d'éthyle. Ces amino diesters ont été ensuite réduits en amino diols **4** (Tableau 1) par l'intermédiaire de l'hydrure double de lithium aluminium. L'action de la *p*-chloro diphénylphosphine sur ces derniers ne conduit pas à la formation de ligands tridentates comme on pouvait l'attendre mais uniquement à des bidentates de type



SCHEMA 1

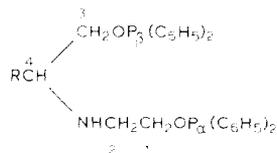
amino diphosphinite **5** (Tableau 2). La fonction amine n'est en effet pas touchée et cela malgré l'utilisation d'un excès de réactif. On obtient un résultat semblable en substituant la *P*-chloro diphenylphosphine par la diméthylamino diphenylphosphine.

Le schéma 1 décrit les différentes étapes réactionnelles.

Ont été ainsi traités les esters de la L-alanine, L-valine, L-leucine, L-isoleucine, D-phénylglycine, L-phénylalanine et L-tyrosine.

Les différents ligands ainsi obtenus ont été ensuite utilisés dans la réaction modèle de dimérisation du butadiène par les complexes du nickel.

Etude en résonance magnétique nucléaire ^{13}C et ^{31}P des amino diphosphinites:



Attribution des déplacements chimiques du ^{13}C

Les déplacements chimiques des atomes de carbone aliphatique des amino diphosphinites sont présentés dans le Tableau 3. L'attribution des différents signaux

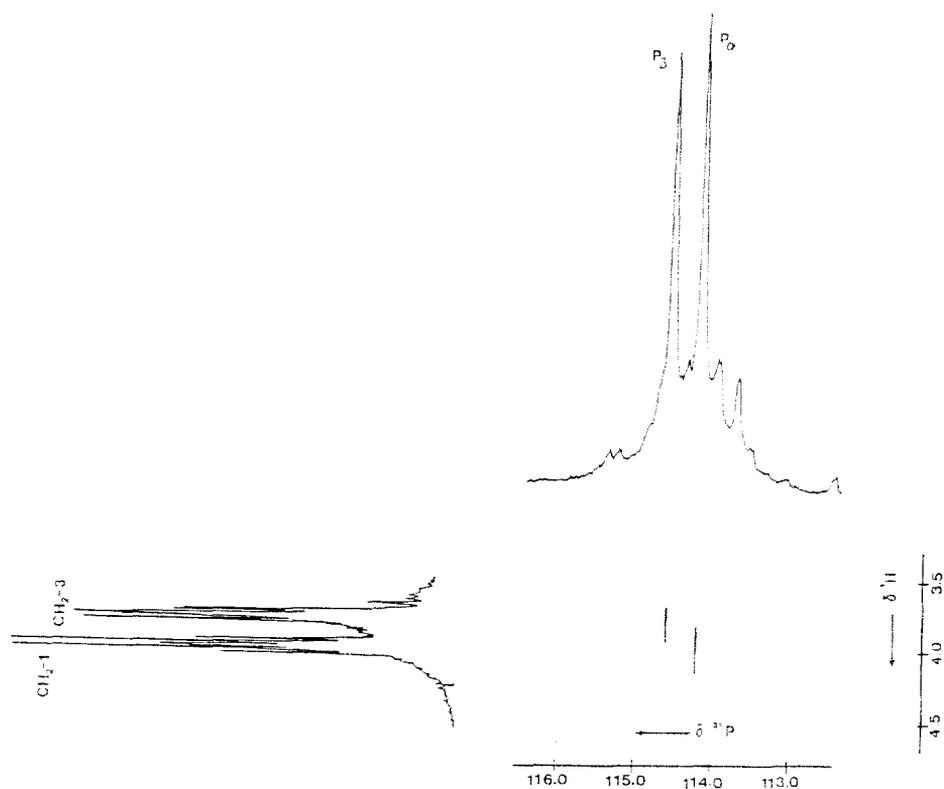


Fig. 1. Vue en courbes de niveau "Contour plot" du spectre de corrélation ^{31}P - ^1H du composé **5a**.

TABLEAU 3
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DU ^{13}C ET DU ^{31}P DES AMINODIPHOSPHINITES

R	$\delta(^{13}\text{C})^a$								$\delta(^{31}\text{P})^b$		
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	P_α	P_β	P_γ
	CH_3 (5a)	69.82 (17.6)	47.99 (7.6)	74.06 (16.9)	53.67 (7.5)	13.37				114.46	114.88
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ (5b)	70.07 (18.0)	48.96 (8.2)	70.12 (17.3)	63.77 (8.3)	29.30	18.77	18.43		114.31	114.76	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (5c)	70.12 (18.4)	48.12 (7.5)	72.47 (16.9)	56.66 (7.7)	41.58	24.98	23.05		114.30	114.96	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ (5d)	70.08 (17.6)	48.81 (7.4)	70.08 (17.6)	62.62 (7.4)	36.29	25.76	11.89	14.95	114.36	114.84	
C_6H_5 (5e)	69.61 (18.1)	48.32 (7.6)	74.64 (17.3)	63.79 (7.8)					114.40	115.62	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (5f)	69.88 (17.4)	48.45 (8.2)	71.38 (17.4)	60.03 (8.3)	38.45				114.59	115.56	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{PhCH}_2$ (5g)	69.75 (18.0)	48.32 (7.7)	71.25 (17.4)	59.92 (7.8)	37.35				114.64	115.48	117.14

^a En ppm par rapport au TMS; les valeurs entre parenthèses représentent les couplages $^nJ(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$. ^b En ppm par rapport à H_3PO_4 85%.

de résonance peut se faire simplement à partir de la mesure des constantes de couplage carbone–phosphore et de la séquence impulsionnelle DEPT [9] qui indique le nombre de protons directement fixés à chaque carbone. Bien que ces critères d'attribution ne nous permettent pas de différencier les carbones C(1) et C(3), compte tenu de la similitude de leur déplacement chimique et de leurs constantes de couplage, ce problème peut être facilement résolu par irradiation sélective des protons CH₂(1) et CH₂(3).

Attribution des déplacements chimiques du ³¹P

La différence de déplacement chimique entre les deux atomes de phosphore P_α et P_β ne permet pas d'attribuer les raies de résonance sur la seule comparaison avec les données de la littérature. De plus, compte tenu de la similitude de leur environnement protonique, une expérience de découplage sélectif n'apporterait aucune information supplémentaire. La méthode la mieux adaptée à la résolution de ce problème est la RMN-2D corrélée hétéronucléaire [10] dans laquelle le transfert d'aimantation est réalisé par l'intermédiaire des couplages longue distance entre les atomes de phosphore et les protons portés par les carbones C(1) et C(3). Les figures de couplage de ces protons représentent des systèmes A₂M₂X et ABMX d'où l'on peut extraire les valeurs des couplages ³J(³¹P-¹H).

Le spectre 2D du composé **5a** est représenté sur la Fig. 1.

L'analyse de ce spectre montre sans ambiguïté que les protons CH₂(1) et CH₂(3) sont respectivement corrélés avec les signaux situés à 114.46 et 114.88 sur le spectre ³¹P.

Dimérisation du butadiène par les complexes du nickel

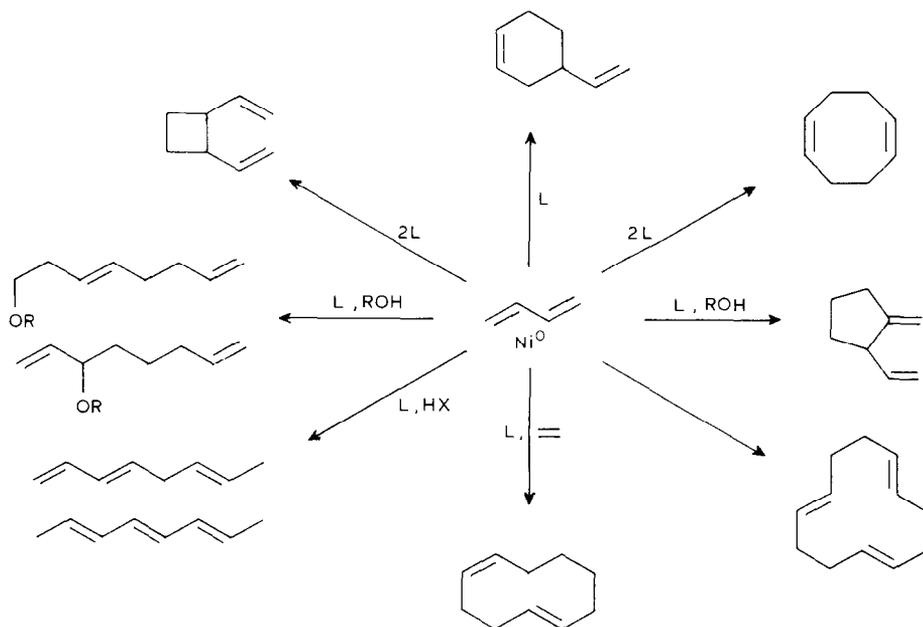
Les réactions de dimérisation du butadiène par les complexes du nickel en présence de cocatalyseurs amine ou alcool, conduisent souvent à un mélange de

TABLEAU 4

DIMÉRISATION LINÉAIRE DU BUTADIÈNE. ÉTUDE DE LA SÉLECTIVITÉ EN FONCTION DE LA NATURE DES LIGANDS

Coordinat	Taux de conversion (%)	Oct-1,3,7 ^a (%)	Oct-1,3,6 (%)	Oct-2,4,6 (%)	MVCP (%)	VCH (%)	COD (%)
L Alanine diphos (5a)	55,0	58,2	2,3	2,9	33,4	-	3,2
L Valine diphos (5b)	60,5	33,0	1,0	8,7	43,8	1,0	12,5
L Leucine diphos (5c)	73,6	58,6	1,6	12,0	12,6	-	15,3
L Isoleucine diphos (5d)	35,4	13,1	1,0	9,0	43,7	2,6	30,6
D Phénylglycine diphos (5e)	27,0	30,9	1,0	5,7	23,1	-	37,6
L Phénylalanine diphos (5f)	83,0	44,5	15,5	1,3	27,6	1,3	9,8

^a Oct-1,3,7 = octatriène-1,3,7, Oct-1,3,6 = octatriène-1,3,6, Oct-2,4,6 = octatriène-2,4,6, MVCP = méthylène-2 vinylcyclopentane, VCH = vinyl-4 cyclohexène, et COD = cyclooctadiène-1,5.



SCHEMA 2

dimères [11], de télomères et dans certaines conditions, à un cyclodimère: le méthylène-2 vinylcyclopentane [12]. Le Schéma 2 illustrant parfaitement les différentes possibilités. Ceci a été confirmé par Denis [6] qui a mis en évidence le comportement hautement actif et sélectif des coordinats **1b** dans les réactions de dimérisation linéaire des diènes-1,3. Ainsi le système "Ni⁰-ligand NH" transforme le butadiène en octatriène-1,3,6; en présence de méthanol comme cocatalyseur, la réaction s'oriente vers la formation d'octatriène-1,3,7 et de méthylène-2 vinylcyclopentane. Il a été montré par ailleurs le rôle déterminant des rapports molaires entre les différents réactifs ainsi que celui de la température et des temps de réaction. Ces travaux antérieurs nous ont conduit à utiliser les conditions opératoires suivantes pour induire la formation d'une espèce catalytique responsable de la dimérisation linéaire: système Ni(COD)₂/ligand N-H/CH₃OH/C=C-C=C dans le rapport 1/1/50/50, temps de réaction: 6 h, température de réaction: 60 °C.

Aucune recherche d'optimisation n'a été envisagée dans cette étude, ceci concerne des travaux en cours de développement.

L'ensemble des résultats obtenus se trouve rassemblé Tableau 4. On constate que mis à part le cas des composés **5b** et **5d** on obtient essentiellement de l'octatriène-1,3,7 avec une sélectivité pouvant atteindre 60%. Par contre la L valine diphos et la L isoleucine diphos favorisent la formation de méthylène-2 vinylcyclopentane.

Partie expérimentale

I. Synthèse des ligands aminodiphosphinites

Nous décrirons ci-dessous les différentes étapes de synthèse applicables à tous ces composés.

I.1. Synthèse des chlorhydrates des esters méthyliques (2). Dans un réacteur contenant 0.5 mole d'acide aminé en solution dans 350 ml de méthanol anhydre, refroidi entre 0 et 10 °C, on additionne lentement 60 ml de chlorure de thionyle. On maintient l'agitation durant 2 h à température ambiante puis on porte à reflux. Une fois la réaction terminée, le solvant est évaporé et le chlorhydrate de l'ester recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

I.2. Synthèse des amino diesters (3). A un mélange de 0.3 mole de carbonate de potassium et 0.1 mole d'iodo acétate d'éthyle dans 100 ml de DMF anhydre, on ajoute sous atmosphère inerte 0.1 mole de **2**. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80 °C pendant 12 h. Après filtration et élimination du solvant, le liquide résiduel est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant le mélange hexane/acétate d'éthyle 50/50. Les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus sont comparables à celles publiées par Garrigues [8].

I.3. Synthèse des aminodiols (4). On additionne une solution de 0.1 mole d' amino diester dans 30 ml de THF anhydre à un mélange de 0.2 mole de AlLiH_4 et 100 ml de THF. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu au reflux pendant 12 h.

Après destruction de l'excès d'hydrure par une solution saturée de sulfate de sodium et filtration, le solvant est chassé. Les aminodiols obtenus sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant le méthanol comme éluant. Les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus se trouvent rassemblées dans le Tableau 1.

I.4. Synthèse des amino diphosphinites (5). On additionne sous atmosphère inerte 0.2 mole de *p*-chlorodiphénylphosphine à une solution de 0.1 mole d'aminodiol et 0.2 mole de triéthylamine dans 60 ml de benzène refroidi dans un bain glacé. On maintient ensuite sous agitation pendant 12 h à température ambiante. Après filtration du chlorhydrate et évaporation du solvant, on obtient un liquide visqueux. Celui-ci purifié par chromatographie sur colonne de silice et sous azote avec comme éluant le mélange acétate d'éthyle/hexane/triéthylamine: 62/31/7. On obtient ainsi les amino diphosphinites dont les caractéristiques physico-chimiques se trouvent rassemblées Tableau 2. La pureté de ces composés, déterminée par RMN du ^{31}P est comprise entre 95 et 98%. Les faibles rendements observés dans le cas de la tyrosine sont dus aux difficultés de purification du mélange réactionnel

II. Etude en RMN ^{13}C et ^{31}P des amino diphosphinites

Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AM-200 (Centre Interuniversitaire de RMN de Marseille). Les composés ont été étudiés en solution dans le chloroforme deutérié à la température de $30 \pm 1^\circ\text{C}$ (50 à 100 mg d' amino diphosphinite pour 1.5 ml de CDCl_3). Les déplacements chimiques du ^{13}C sont rapportés au signal du TMS pris comme référence interne, ceux du ^{31}P au signal de H_3PO_4 à 85% pris comme référence externe.

Dans le cas de la séquence impulsionnelle DEPT, la durée de l'impulsion 90° est de 13 μs pour le carbone-13 et de 29 μs pour le proton. L'expérience est optimisée pour un couplage $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ de 135 Hz, soit une valeur de 3.7 ms pour $(2J)^{-1}$.

Le diagramme bidimensionnel corrélant les déplacements chimiques du proton et du phosphore-31 est obtenu de la séquence standard (microprogramme Bruker XHCORR). Les largeurs spectrales sont respectivement de 1780 et ± 950 Hz dans les deux dimensions F_2 et F_1 , ce qui conduit à des résolutions digitales de 3.38 Hz (F_2) et 7.42 Hz (F_1). Le spectre bidimensionnel est accumulé dans une matrice de

dimensions 1024×256 . Les autres paramètres sont les suivants: nombre d'incrémentes en t_1 : 512; nombre d'accumulations: 32; cycle de phase: 16; délai de convergence: 31.25 ms ($^3J(P-H)$ 8 Hz); délai de mélange: 62.5 ms; délai de relaxation: 2 s.

III. Dimerisation du butadiène par $Ni(COD)_2$

Dans un tube de schlenk permettant de travailler sous atmosphère inerte, on introduit: 10^{-3} mole de dicyclooctadiène-nickel, 10^{-3} mole de coordinat en solution molaire dans le toluène. On ajoute ensuite 50×10^{-3} mole de méthanol, 7×10^{-3} mole de n-heptane (étalon interne) et 50×10^{-3} mole de butadiène. Le tube est ensuite fermé et placé dans un bain thermostaté à $60^\circ C$ sous agitation pendant 6 h. Après refroidissement une étude chromatographique en phase gazeuse est effectuée sur colonne capillaire de 50 mètres garnie de carbowax 20M.

Remerciements

Nous remercions les Professeurs F. Petit et A. Mortreux pour leur contribution à l'étude de la dimérisation de butadiène.

Bibliographie

- 1 G. Buono, Ch. Triantaphilides, G. Peiffer et F. Petit, *Synthesis*, (1982) 1030.
- 2 G. Buono, Ch. Triantaphilides, G. Peiffer, A. Mortreux et F. Petit, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, No. 171, L.D. Quin et J. Verkade (Ed.), *Phosphorus Chemistry*, 1981, 499.
- 3 G. Buono, G. Peiffer, A. Mortreux et F. Petit, V. Congrès National du Phosphore. La Tour de Carol 28-31 Mai 1985.
- 4 G. Peiffer, G. Buono, A. Mortreux et F. Petit, U.S. Patent 638-268, 1984.
- 5 G. Buono, Ch. Siv, G. Peiffer, Ch. Triantaphilides, Ph. Denis, A. Mortreux et F. Petit, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 1781.
- 6 Ph. Denis, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, Juillet 1985.
- 7 A. Mortreux, F. Petit, Ph. Denis, G. Buono et G. Peiffer, *European Patent* 85400817.4, 1985.
- 8 B. Garrigues, *Tetrahedron*, 4 (1984) 1151.
- 9 D.M. Doddrell, D.T. Pegg et M.R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, 48 (1982) 323.
- 10 (a) A.A. Maudsley et R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, 50 (1977) 368.
(b) G. Bodenhausen et R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 320.
(c) R. Freeman et G.A. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978) 684.
- 11 Von J. Beger, C. Duscheik, H. Fullbier et W. Gaube, *J. Prakt. Chemie*, 316 (1974) 26.
- 12 J. Kiji, K. Masui et J. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1970) 2561; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 1956.
- 13 A.G. Ferrige et J.C. London, *J. Magn. Reson.*, 31 (1978) 337.