

Calculs «a priori» de constantes physiques moléculaires à partir de méthodes SCF sémi-empiriques. I. Influence des orbitales *d* dans la série des chloréthylènes

Michel Rajzmann et Guy Pouzard*

Laboratoire de Chimie Industrielle et Laboratoire de Chimie Organique Structurale (associé au CNRS n° 109), Université de Provence, Marseille, France

Reçu le 16 février 1973 / 14 mai 1973

“A priori” Calculations of Molecular Constants Based on Semi-Empirical SCF Methods.

I. The Influence of d-Orbitals in the Chloroethylene Series

CNDO/S method has been employed to evaluate different physical observables in chloroethylenic compounds: dipolar moments, transition energies in u.v. region and C-13 N.M.R. chemical shifts.

Introduction of *d* orbitals in the basis improve the computed values, and the CNDO/S method appears to be better than CNDO/2 to evaluate these physical constants.

Key words: Chloroethylenes – CNDO/S method

Dans la mesure où ils peuvent représenter un outil d'appoint intéressant pour l'expérimentateur, les calculs *a priori* des constantes physiques moléculaires se justifient très aisément. En particulier, l'étude de séries homogènes de composés est le cas le plus favorable pour l'application des méthodes de calcul sémi-empiriques. Dans le cadre général d'études structurales de composés organiques d'importance biologique, nous reportons dans ce travail les résultats relatifs à la série des dérivés chlorés de l'éthylène, qui présente de nombreux intérêts, aussi bien du point de vue pratique que théorique. En particulier il est intéressant d'avoir un système insaturé en interaction avec un ou plusieurs hétéroatomes.

1. Méthode de Calcul

La méthode CNDO/S [1, 2] apporte une amélioration très nette des résultats pour le calcul des spectres électroniques et des déplacements chimiques par rapport à la méthode CNDO/2 [3–5]. La méthode est étendue à la couche 3 [6, 7] et les éléments de la matrice de Hartree-Fock s'écrivent:

$$F_{\mu\mu} = \frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1) \gamma_{AA} + \sum_B (P_B - Z_B) \gamma_{AB}$$

et

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

* Adresse actuelle: Case Western Reserve University, Department of Chemistry, MSC 128-Cleveland, Ohio, USA.

où I_μ et A_μ représentent respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'orbitale μ , P_B est la charge totale de l'atome B , Z_B sa charge effective et,

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)(S_{\mu\nu}^\sigma + \kappa S_{\mu\nu}^\pi),$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad \text{avec} \quad P_B = \sum_\mu P_{\mu\mu} \quad \text{et} \quad \beta_{\text{Cl}}^0 = -19 \text{ eV}.$$

La valeur du coefficient κ est celle déterminée par Del Bene et Jaffé [1]. Les paramètres relatifs à l'atome de chlore ont été discuté dans la Réf. [7]. Les orbitales atomiques utilisées dans la base de description sont les orbitales de Slater.

2. Résultats et Discussion

2.1. Distribution des charges

La distribution des charges dans les orbitales est très voisine d'une molécule à l'autre. A titre d'exemple nous avons reporté dans le Tableau 1 la charge des orbitales dans le cas de la molécule de monochloroéthylène. Le Tableau 2 résume les charges globales des atomes de carbone, ainsi que les contributions $3s + 3p$ d'une part et $3d$ d'autre part, à la charge globale des atomes de chlore. Dans tous les cas, la charge portée par les atomes d'hydrogène varie entre 0,95 et 0,96, aussi n'est-elle pas reportée dans le tableau.

Tableau 1. Population orbitale du monochloroéthylène

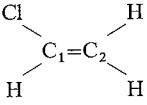
	Orbitales	Calcul CNDO/S sans les orbitales d	Calcul CNDO/S avec les orbitales d
C ₁	s	1,08	1,08
	p_x	0,96	0,96
	p_y	0,87	0,90
	p_z	1,00	1,01
C ₂	s	1,06	1,06
	p_x	0,99	1,00
	p_y	1,00	1,00
	p_z	1,00	0,98
Cl	s	1,91	1,92
	p_x	1,77	1,73
	p_y	1,48	1,38
	p_z	1,98	1,98
	d_{z^2}		0,02
	d_{xz}		0,03
	d_{yz}		0,05
	$d_{x^2-y^2}$		0,02
	d_{xy}		0,01

Tableau 2. Charges atomiques des atomes de carbone et de chlore

Molécule	Atome	Méthode CNDO/S sans les orbitales <i>d</i>	Méthode CNDO/S avec les orbitales <i>d</i>
	C ₁	3,91	3,95
	C ₂	4,07	4,03
	Cl _{<i>d</i>^{s+p}}	7,14	7,01
	C ₁	3,76	3,85
	C ₂	4,08	4,02
	Cl _{<i>d</i>^{s+p}}	7,12	6,98
	C	3,92	3,94
	Cl _{<i>d</i>^{s+p}}	7,12	7,0
			0,12
	C	3,92	3,94
	Cl _{<i>d</i>^{s+p}}	7,12	7,0
			0,12
	C ₁	3,79	3,84
	C ₂	3,94	3,93
	Cl _{1^{s+p}<i>d</i>}	7,11	6,96
	Cl _{2^{s+p}<i>d</i>}	7,11	0,13
	Cl _{3^{s+p}<i>d</i>}	7,11	6,97
			0,13
	C	3,81	3,84
	Cl _{<i>d</i>^{s+p}}	7,09	6,94
			0,12

Les Tableaux 1 et 2, montrent que l'introduction des orbitales *d* dans la base de description n'apporte qu'une faible modification à la repartition des charges. La charge totale des orbitales *d* des atomes de chlore n'excède jamais 0,13 électron. Cependant leur utilisation diminue la différence entre les charges portées par les deux atomes de carbone d'une même molécule, donc la polarité de la liaison C=C.

2.2. Moments Dipolaires

Le moment dipolaire est exprimé comme la somme de deux contributions [11]:

a) Contribution des densités de charges nettes (μ^{CN} en debye)

$$\mu^{CN} = -2,5413 \sum_A (P_A - Z_A) \cdot R_A.$$

b) Contribution de la polarisation atomique locale (μ^{PL} en debye)

– pour les atomes de carbone:

$$\mu_z^{PL} = -2,5413 \sum_A \frac{5}{\sqrt{3}} P_{s,z}^A \cdot \frac{1}{\alpha_A} \quad \text{avec des expressions analogues pour les composantes } \mu_x^{PL} \text{ et } \mu_y^{PL}$$

– pour les atomes de chlore:

$$\mu_x^{PL} = -2,5413 \sum_A \left\{ \frac{7}{\sqrt{3}} P_{s,x}^A + \frac{7}{\sqrt{5}} [P_{xz,z}^A + P_{xy,y}^A + P_{x^2-y^2,x}^A] - \frac{7}{\sqrt{15}} P_{z^2,x}^A \cdot \frac{1}{\alpha_A} \right\},$$

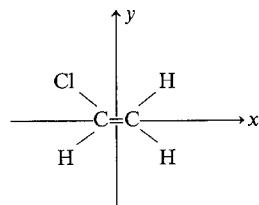
$$\mu_y^{PL} = -2,5413 \sum_A \left\{ \frac{7}{\sqrt{3}} P_{s,y}^A + \frac{7}{\sqrt{5}} [P_{yz,z}^A + P_{xy,x}^A - P_{x^2-y^2,y}^A] - \frac{7}{\sqrt{15}} P_{z^2,y}^A \cdot \frac{1}{\alpha_A} \right\},$$

$$\mu_z^{PL} = -2,5413 \sum_A \left\{ \frac{7}{\sqrt{3}} P_{s,z}^A + \frac{7}{\sqrt{5}} [P_{zx,x}^A + P_{zy,y}^A] + \frac{14}{\sqrt{15}} P_{z^2,z}^A \cdot \frac{1}{\alpha_A} \right\}.$$

α_A est l'exposant de Slater de l'orbitale portée par l'atome A , $P_{s,x}^A$ est l'indice de liaison entre les orbitales s et p_x de l'atome A . Le Tableau 3 donne les différentes

Tableau 3. Contributions au moment dipolaire calculé pour le monochloroéthylène

Composante	Méthode CNDO/S sans orbitales d		Méthode CNDO/S avec orbitales d	
	x	y	x	y
Charges nettes	-0,806	-1,106	-1,001	-1,111
Polarisations $s-p$	-0,493	-0,897	-0,596	-1,001
Polarisation $p-d$			+0,528	+0,842
Total	-1,230	-2,003	-1,077	-1,269
Moment dipolaire en debye ^a	2,387		1,665	



^a La valeur expérimentale est de 1,42 D [13]. Les valeurs calculées à partir de la méthode CNDO/2 sont respectivement: 2,03 et 1,76 D.

Tableau 4. Moment dipolaire des chloréthylène [13] (en debye)

Molécule	Calcul CNDO/S sans les orbitales d	Calcul CNDO/S avec les orbitales d	Expérience
Monochloréthylène	2,39	1,67	1,42 [13]
Dichloro-1-1 éthylène	2,40	1,94	1,25 [14]
Cis dichloro-1-2 éthylène	3,90	2,36	1,89 [15]
Trichloréthylène	2,23	1,38	0,85 [14]

(Pour ces composés nous avons utilisé les géométries données dans la Réf. [12].)

contributions au moment dipolaire calculé, dans le cas de la molécule de monochloroéthylène, la molécule étant considérée comme étant plane, la contribution au moment dipolaire suivant l'axe $z'z$ perpendiculaire au plan de la molécule est donc nulle.

L'influence des orbitales d se manifeste principalement au niveau de la polarisation atomique locale entre les orbitales d et p . Cette contribution est positive et elle entraîne une diminution de la valeur absolue du moment dipolaire qui est largement surestimé dans les calculs n'incluant pas les orbitales d . Les résultats sont alors en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. La méthode CNDO/2 donne des résultats très voisins.

2.3. Spectres électroniques

Pour des molécules ne contenant que des atomes de la première ligne, Del Bene et Jaffé [1] ont montré que le CNDO/S apportait une amélioration très sensible dans le calcul des spectres ultraviolets. Dans le cas des dérivés chlorés de l'éthylène, le Tableau 5 montre que la méthode CNDO/S améliore les résultats par rapport à la méthode CNDO/2.

L'utilisation des orbitales d dans la base de description ne semble pas apporter d'amélioration pour la méthode CNDO/S; au contraire il y a une diminution systématique d'environ 0,20 eV de l'énergie de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il s'ensuit une différence de l'ordre de 0,5 eV entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour ces transitions quand on utilise les orbitales d . Cependant la différence entre les énergies de ces transitions pour les deux composés extrêmes (0,67 eV) est du même ordre de grandeur que la différence entre les valeurs expérimentales correspondantes (0,84 eV). Il est à noter que l'interaction de configuration limitée aux trente premiers états excités ne modifie pratiquement pas la valeur des énergies des premières transitions calculées.

2.4. Déplacements chimiques des atomes de carbone en R.M.N.

Les déplacements chimiques des atomes de carbone en R.M.N. peuvent être calculés en utilisant la théorie des perturbations [20]. Saika et Slichter [21] ont montré que le tenseur d'écran σ^A relatif à l'atome A pouvait être décomposé en

Tableau 5. Valeur de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (en eV)

Molécule	CNDO/2	CNDO/2	CNDO/S	CNDO/S	Expérience
	A ^a	B ^b	A ^a	B ^b	
Monochloréthylène	11,45	9,48	6,35	6,23	6,73 [16]
Dichloro-1-1 éthylène	11,02	9,09	6,10	5,92	6,40 [17]
Cis dichloro-1-2 éthylène	10,59	8,23	5,98	5,76	6,50 [18]
Trans dichloro-1-2 éthylène	10,61	8,25	6,02	5,82	6,33 [18]
Trichloréthylène	10,35	8,17	5,84	5,58	6,30 [18]
Tétrachloréthylène	10	7,83	5,68	5,39	6,10 [19]

^a A: sans les orbitales d .

^b B: avec les orbitales d .

trois contributions:

$$\sigma^A = \sigma_d^A + \sigma_p^A + \sigma^{A'}$$

où σ_d^A et σ_p^A sont les contributions diamagnétiques et paramagnétiques de l'atome A considéré, et $\sigma^{A'}$ est la contribution due aux autres atomes. Afin de supprimer la difficulté liée au choix de l'origine des coordonnées, Pople [22] a introduit les orbitales atomiques invariants de jauge. Dans ces conditions, l'expression des différentes contributions s'écrit, en unités atomiques:

$$\sigma_d^A = \frac{1}{3c^2} \sum_{\mu}^A \{P_{\mu\mu} \cdot \langle r^{-1} \rangle_{\mu\mu}\} \quad \text{avec} \quad P_{\mu\mu} = 2 \sum_i^{\text{occ.}} C_{i\mu}^2,$$

$\langle r^{-1} \rangle_{\mu\mu}$ est la valeur moyenne de r^{-1} pour l'orbitale atomique μ centrée sur A .

$$\sigma_p^A = \frac{2}{N} \cdot \langle r^{-3} \rangle_A \cdot \chi_p^A \quad \text{avec} \quad \chi_p^A = \frac{1}{3} \{(\chi_p^A)_{xx} + (\chi_p^A)_{yy} + (\chi_p^A)_{zz}\},$$

$\langle r^{-3} \rangle_A$ est la valeur moyenne de r^{-3} pour les orbitales atomiques centrées sur le noyau A et intervenant dans les termes paramagnétiques. Parmi les termes $\sigma^{A'}$ provenant des autres atomes, seule la contribution paramagnétique a une valeur significative.

$$\sigma^{A'} = -\frac{1}{3N} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{B \neq A} (\chi_p^B)_{\alpha\beta} R_B^{-5} (R_B^2 \delta_{\alpha\beta} - 3R_{B\alpha} R_{B\beta})$$

$$(\chi_p^B)_{\alpha\beta} = \frac{N^2}{c^2} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{vide}} \sum_{\mu < \nu}^B \sum_C \sum_{\lambda < \sigma}^C \frac{1}{\Delta E_{i \rightarrow j}} F(i, j, \mu, \nu, \lambda, \sigma, \alpha, \beta)$$

avec:

$$F = (C_{i\mu} C_{j\nu} - C_{i\nu} C_{j\mu}) (C_{i\lambda} C_{j\sigma} - C_{i\sigma} C_{j\lambda}) (1_{\alpha})_{\mu\nu} (1_{\beta})_{\lambda\sigma}.$$

$\Delta E_{i \rightarrow j}$ représente la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état électronique monoexcité singulet, obtenu par passage d'un électron de l'orbitale moléculaire ψ_i doublement occupée dans l'état fondamental, sur l'orbitale moléculaire virtuelle ψ_j . Le terme $(1_{\alpha})_{\mu\nu}$ est la composante ($\alpha = x$ ou y ou z) de l'intégrale de moment angulaire relative aux orbitales atomiques μ et ν . Tokuhiro et Fraenkel [23] en traitant différemment les énergies de transition $\Delta E_{i \rightarrow j}$ dans les méthodes CNDO/2 et CNDO/S, ont obtenu des résultats pratiquement identiques pour la contribution paramagnétique de l'atome de carbone dans la molécule de benzène. D'une façon générale l'approximation de l'énergie moyenne se fait systématiquement dans ce type de calculs. L'énergie de transition est considérée comme constante et peut jouer le rôle de paramètre supplémentaire [24-28].

Dans le cas présent, les valeurs des différents termes $\Delta E_{i \rightarrow j}$ ont été calculées lors de l'étude des spectres U.V., aussi nous les avons utilisées dans le calcul des déplacements chimiques sans faire l'approximation de l'énergie moyenne. La méthode CNDO/S fournissant une meilleure estimation des énergies de transition

Tableau 6. Déplacements chimiques calculés pour les atomes de carbone, en ppm, par rapport aux atomes de carbone de l'éthylène

Molécule	Atome	Calcul CNDO/S sans orb. <i>d</i>	Calcul CNDO/S avec orb. <i>d</i>	Calcul CNDO/2 avec orb. <i>d</i>	Exp. ^a
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \end{array}$	C ₁	-20,7	-8,7	+13,7	- 2,8
	C ₂	3,9	1,3	2,9	6,1
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	C ₁	-42,4	-9,6	10,7	- 3,8
	C ₂	10,3	4,5	6,2	10,0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \end{array}$	C	-12,9	-3,2	8,0	4,4
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	C	-15,2	-2,8	9,0	2,6
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	C ₁	-33,5	-9,1	8,6	- 1,8
	C ₂	- 8,0	0,9	8,9	5,7
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{C}_1=\text{C}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	C	-32,6	-7,6	6,2	2,0

^a Réf. [30 à 33].

que la méthode CNDO/2, on doit s'attendre à trouver de meilleurs résultats dans le calcul des déplacements chimiques. Cet effet est d'autant plus net que la perturbation apportée par le substituant est plus importante, par rapport à la molécule de Réf. [29].

Comme le montre le Tableau 6, l'amélioration apportée par la méthode CNDO/S est plus grande lorsque l'on utilise les orbitales *d* dans la base de description. En effet, bien que portant une charge faible (moins de 2% de la charge nette pour chaque atome de chlore), les orbitales *d* modifient notablement les contributions paramagnétiques des atomes de carbone (de 10 à 26% suivant que l'on a un ou deux atomes de chlore liés au carbone).

Comme pour les charges atomiques, la différence de déplacement chimique entre les deux atomes de carbone d'une même molécule est diminuée par l'utilisation des orbitales *d*. Les résultats sont alors en meilleur accord avec l'expérience. La variation des déplacements chimiques est représentée schématiquement par la Fig. 1. Si l'on excepte le cas des isomères *cis* et *trans* du dichloro-1,2 éthylène, cette variation est bien reproduite par la méthode CNDO/S, qui prédit également la

position relative des deux atomes de carbone d'une même molécule d'une façon correcte. Par contre les résultats obtenus à l'aide de la méthode CNDO/2 ne présentent aucune corrélation avec l'expérience.

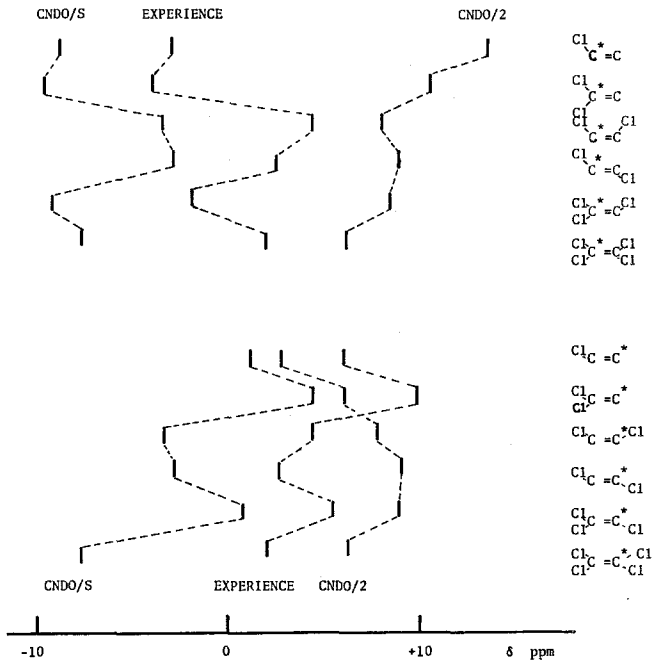


Fig. 1. Schéma des déplacements chimiques

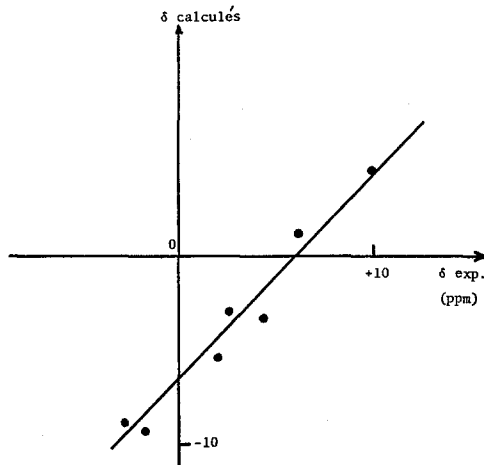


Fig. 2. Corrélation entre les déplacements chimiques calculés par la méthode CNDO/S (avec les orbitales 3d des atomes de chlore), et les résultats expérimentaux

3. Conclusion

Ce travail montre la possibilité d'obtenir une description convenable des variations de plusieurs constantes physiques, en utilisant une méthode de calcul unique, pour une série homogène de composés. Dans le cas présent, l'introduction des orbitales *d* des atomes de chlore dans la base des orbitales atomiques, apporte une nette amélioration aux résultats. Leur rôle se manifeste essentiellement par la polarisation *p* - *d* qui diminue le rôle trop important joué par la polarisation *s* - *p*.

La méthode CNDO/S et la méthode CNDO/2 fournissent des résultats comparables pour les grandeurs physiques ne faisant intervenir que l'état fondamental. Lorsque les états excités interviennent dans le calcul des propriétés, la méthode CNDO/S permet d'obtenir des résultats en bon accord avec l'expérience, du moins en ce qui concerne les variations des observables, dans une série homogène. Ce résultat doit être relié à la meilleure description des états excités par la CNDO/S.

Cette étude fait partie d'un travail réalisé en collaboration avec le département de Biologie du C.E.A. Les calculs ont été réalisés au centre d'études nucléaires de Cadarache, que nous remercions ici.

Références

1. Del Bene, J., Jaffé, H. H.: *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968); **48**, 4050 (1968); **49**, 1221 (1968)
2. Ellis, R., Kuehnlenz, G., Jaffé, H. H.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **26**, 131 (1972)
3. Pople, J. A., Santry, D. P., Segal, G. A.: *J. Chem. Phys.* **43**, S 129 (1965)
4. Pople, J. A., Segal, G. A.: *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966)
5. Santry, D. P., Segal, G. A.: *J. Chem. Phys.* **47**, 158 (1967)
6. Pfister-Guillouzo, G., Gonbeau, D., Deschamps, J.: *J. Mol. Struct.* **14**, 81 (1972)
7. Rajzmann, M., Pouzard, G., Bouscasse, L.: *Commun. Res. Acad. Sci. Paris* t **273**, 595 (1971)
8. Sichel, J. M., Whitehead, M. A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **5**, 35 (1966)
9. Levy, G. C., Nelson, G. L., Gargioli, J. D.: *J. Chem. Soc. (London)* **1971**, D 506
10. Nelson, G. L., Levy, G. C., Gargioli, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3089 (1972)
11. Santry, D. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3309 (1968)
12. Pellegatti, A., Pieribattesti, J. C., Benard, M.: *J. Chim. Phys.* **68**, 1708 (1971)
13. Kivelson, E., Wilson Jr., E. B., Lide Jr., D. R.: *J. Chem. Phys.* **32**, 205 (1960)
14. Bramley, R., Le Fevre, R. J. W., Rao, B. P.: *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 1183
15. Maryott, A. A., Mobbs, M. E., Gross, P. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 659 (1941)
16. Sood, S. P., Watanabe, K.: *J. Chem. Phys.* **45**, 2913 (1966)
17. Walsh, A. D., Warsop, P. A., Whiteside, J. A. B.: *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1432 (1968)
18. Walsh, A. D., Warsop, P. A.: *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1418 (1968)
19. Humphries, C. M., Walsh, A. D., Warsop, P. A.: *Trans. Faraday Soc.* **63**, 513 (1967)
20. Ramsey, N. F.: *Phys. Rev.* **78**, 679 (1950)
21. Saika, A., Slichter, C. P.: *J. Chem. Phys.* **22**, 26 (1954)
22. Pople, J. A.: *J. Chem. Phys.* **37**, 53 (1962)
23. Tokuhiko, T., Fraenkel, G.: *J. Chem. Phys.* **51**, 3626 (1969)
24. Adam, W., Grimison, A., Rodriguez, G.: *J. Chem. Phys.* **50**, 645 (1969)
25. Emsley, J. W.: *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1387
26. Pugmire, J. R., Grant, D. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4232 (1968)
27. Bloor, J. E., Breen, D. L.: *J. Phys. Chem.* **72**, 716 (1968)
28. Katô, H., Kato, M., Yonezawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 1921 (1970)
29. Rajzmann, M., Pouzard, G.: à publier
30. Steur, R., Van Dongen, J. P. C. M., De Bie, M. J. A., Drenth, W.: *Tetrahedron Letters* **36**, 3307, 1971

31. Miyajema, G., Takahashi, K.: *J. Phys. Chem.* **75**, 331 (1971)
32. Levy, G. C., Nelson, G. L.: *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemist*. Wiley Interscience 1972
33. Maciel, G. E., Ellis, P. D., Natterstad, J. J., Stavitski, G. B.: *J. Magn. Resonance* **1**, 589 (1969)

Dr. Michel Rajzmann
Laboratoire de Chimie Industrielle
Laboratoire de Chimie Organique
Structurale (associé au CNRS n° 109)
Université de Provence
Centre de Saint-Jérôme
Traverse de la Barasse
F-13013 Marseille
France