

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ET UV-VISIBLE DES INTÉRACTIONS SOLVANTS NÉMATIQUES-PARABENZOQUINONE

Youssef Arfaoui ^{*}, Ezzeddine Haloui

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Département de Chimie
Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 2092 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 4 Mars 2009, accepté le 12 Mars 2010)

RESUME : L'orientation en milieu nématique de la parabenzquinone a été étudiée dans les trois solvants : Phase 4, ZLI 1132, ZLI 1695 et dans le mélange magique ZLI 1132/EBBA à différentes températures. Par spectroscopie UV-visible, une formation de complexes de transfert de charges a été mise en évidence non seulement avec les solvants aromatiques (Phase 4, ZLI 1132) mais également avec le solvant ZLI 1695 dont la formule ne comporte que des cycles saturés. Les résultats RMN montrent qu'un potentiel basé uniquement sur des forces de dispersion ne rend pas compte de l'orientation de la parabenzquinone, même dans le mélange magique où les forces à longue distance entre le moment quadripolaire du soluté et le gradient de champ électrique du solvant sont annulées.

Mots clés : parabenzquinone, RMN, UV-visible, nématique, interaction.

ABSTRACT: Orientation of parabenzquinone molecule was studied in three different nematic solvents (Phase 4, ZLI 1132, ZLI 1695) and in magic mixture ZLI 1132/EBBA at different temperatures. Ultraviolet (UV)-visible spectroscopy indicated that charge transfer complexes were proved to exist even with the non aromatic solvent ZLI 1695. NMR results showed that the dispersion forces' role is minimal even in magic mixture where long range interactions between the parabenzquinone quadrupolar moment and the solvent electric field gradient are almost canceled.

Key words: parabenzquinone, NMR, UV-visible, nematic, interaction.

INTRODUCTION

La RMN en milieu anisotrope a été largement utilisée d'une part comme technique de détermination des géométries de molécules de petite et de moyenne taille [1] et, d'autre part, comme méthode importante d'étude de la nature des forces intermoléculaires impliquées dans l'orientation d'un soluté dans un solvant nématique [2-6]. Si les travaux concernant le premier sujet sont de moins en moins nombreux, en revanche, ceux concernant le second point continuent à susciter beaucoup d'attention [7].

Dans un travail antérieur visant à élucider un tant soit peu la nature du potentiel d'interaction solvant nématique-soluté [8], nous avons mis en évidence une interaction de formation de complexes de transfert de charges, étayée par une étude par spectroscopie UV-visible, entre un solvant nématique aromatique (phase 4 de Merck) qui serait donneur d'électrons et un soluté aromatique apolaire (tétrafluorobenzquinone, paradibromotétrafluorobenzène et paradiiodotétrafluorobenzène) qui jouerait le rôle d'accepteur d'électrons. Une telle interprétation nous a semblé acceptable du fait qu'un transfert de charges entre de telles structures est largement mentionné dans la littérature [9].

Etant loin d'être résolu, le problème de ces forces d'orientation est actuellement abordé par de nouvelles approches où interactions à courte distance et interactions à longue distance sont prises en considération d'une manière moins approximative [7]. Actuellement, il est admis que le potentiel d'orientation d'un soluté en milieu nématique est dominé par des forces à courte distance [6] et que les caractéristiques de taille et de forme du soluté qui influencent naturellement ces interactions, sont indépendantes de la nature du solvant [7]. Dans ce contexte, G. Célèbre et G. de Luca ont

* correspondant, e-mail : arfaoui.youssef@fst.rnu.tn

montré dans une étude de la parabenzoinone dissoute en milieu nématique que cette molécule s'oriente en adoptant une forme discale en phase ZLI 1132 pure, une forme bâtonnet en phase MBBA pure et une forme intermédiaire en mélange magique [6,10]. Pour interpréter ce comportement bizarre, les auteurs proposent que, en plus des forces à courte distance, les forces électrostatiques à longue distance entre le moment quadripolaire du soluté et le gradient de champ électrique du solvant doivent être prises en compte. Leur conclusion était basée, entre autres, sur l'hypothèse que le tenseur de gradient de champ électrique du solvant est complètement indépendant de la nature du soluté. Cette hypothèse nous semble difficilement acceptable. Nous avons toutes les raisons de soupçonner que la parabenzoinone, tout comme la tétrafluorobenzoinone et les tétrafluorobenzènes paradisubstitués cités ci-dessus, interagit fortement avec les solvants nématiques aromatiques de type MBBA ou ZLI 1132 en formant des complexes de transfert de charges. En effet, il est bien connu que la parabenzoinone forme de telles associations avec différents types de solvants tels que des hydrocarbures aromatiques [9]. Pour confirmer nos soupçons, nous avons entrepris une étude par RMN et par spectroscopie UV-visible de la parabenzoinone dans des solvants nématiques de différentes structures, en particulier ceux qui ne sont pas aromatiques de type ZLI 1695 ($\Delta\chi_m < 0$) qui sont très utilisés en RMN en milieu anisotrope pour la détermination des géométries moléculaires du fait de leur comportement relativement inerte vis-à-vis des solutés. Les résultats auxquels nous avons abouti sont quelque peu inattendus.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits utilisés sont d'origine commerciale : benzoquinone (Aldrich), solvants nématiques (Merck).

Les constantes de couplage scalaire J_{HH} et J_{CH} ont été déterminées avec précision à partir d'une solution de parabenzoinone dans l'acétone deutérée les résultats sont regroupés dans le tableau I. Pour les mesures RMN en phase anisotrope, on a préparé des échantillons à une concentration molaire de 3% uniquement pour minimiser d'éventuelles interactions soluté-soluté. Cette concentration est néanmoins suffisante pour que les satellites du carbone-13 apparaissent convenablement dans les spectres protoniques. Les échantillons sont constitués chacun d'un tube de 5 mm de diamètre au centre duquel est placé un tube capillaire contenant D_2O (lock externe).

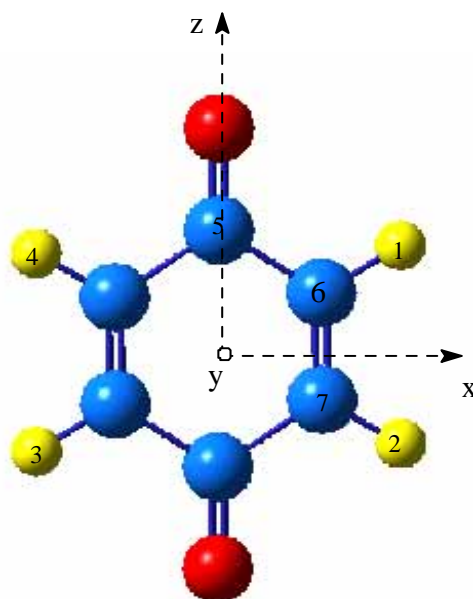


Figure 1 : numérotation des noyaux et définition du système de coordonnées utilisées pour décrire la structure et l'orientation de la molécule de la parabenzoinone

Tous les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker AC 300. En phase anisotrope, du fait que la concentration est assez faible, il a fallu accumuler 20.000 interférogrammes ($SI = 64K$, $TD = 16K$). La largeur de raie est de l'ordre de 2.0 Hz dans la région centrale du spectre. En plus des raies du spectre des quatre protons, nous avons pu observer distinctement 28 raies satellites du carbone-13, ce qui est largement suffisant pour déterminer avec précision les neuf couplages directs (pour la numérotation des noyaux, voir la figure 1). La figure 2 montre le spectre RMN du proton avec satellites C-13 de la parabenzoquinone dissoute dans la phase ZLI 1695 à 3% molaire.

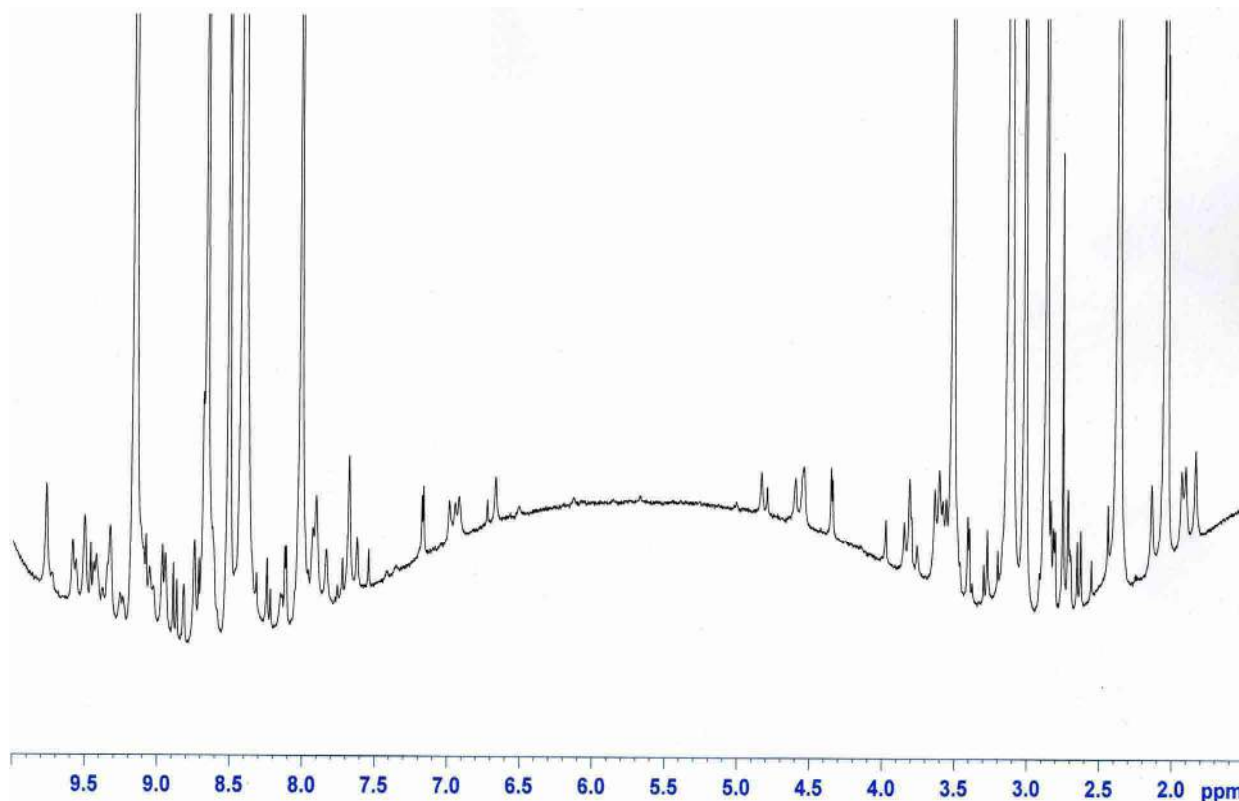


Figure 2 : spectre RMN du proton avec satellites C-13 de la parabenzoquinone dissoute dans la phase ZLI 1695 à 3% molaire

L'analyse des spectres a été réalisée avec une version modifiée du programme LAOCN3 [11]. Les écarts-types obtenus sont de l'ordre de 0,01 Hz pour les spectres sans satellites ^{13}C et de l'ordre de 0,3 Hz pour ceux incluant ces satellites. Les couplages dipôle-dipôle sont déterminables séparément. Nous avons négligé les éventuelles anisotropies des couplages indirects proton-carbone-13[1]. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Les erreurs indiquées proviennent de l'analyse spectrale et ne tiennent pas compte des très faibles imprécisions de mesure des fréquences et d'éventuels effets de solvant sur les constantes de couplage scalaire.

Les structures moléculaires déterminées par RMN en milieu orienté sont extraites des couplages directs expérimentaux qui s'expriment d'une manière tout à fait générale par:

$$D_{ij} = -K_{ij} \left\langle \frac{1}{r_{ij}^3} \right\rangle S_{ij}$$

$S_{ij} = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2} \right\rangle$ sont les coefficients d'orientation des axes du système lié à la molécule et θ_{ij} est l'angle que fait le rayon vecteur \vec{r}_{ij} avec l'axe optique.

Tableau I : constantes de couplage scalaire de la parabenzoinone dans l'acétone deutérée.

J_{ij} (Hz)	Acétone d_6
J_{12}	10.81 ± 0.01
J_{13}	2.91 ± 0.01
J_{14}	1.35 ± 0.01
J_{15}	9.78 ± 0.08
J_{16}	169.04 ± 0.05
J_{25}	1.15 ± 0.10
J_{26}	-3.84 ± 0.07
J_{36}	0.16 ± 0.06
J_{46}	1.33 ± 0.13

Tableau II : constantes de couplage dipolaire obtenues à partir des spectres du proton avec satellites C-13 pour la parabenzoinone dissoute dans les deux solvants ZLI 1132 et ZLI 1695.

D_{ij} (Hz)	ZLI 1132	ZLI 1695
D_{12}	-1249.52 ± 0.09	569.45 ± 0.04
D_{13}	-105.44 ± 0.10	51.98 ± 0.04
D_{14}	-134.37 ± 0.10	69.17 ± 0.04
D_{15}	-265.84 ± 0.59	130.11 ± 0.28
D_{16}	-2545.14 ± 0.22	1245.87 ± 0.14
D_{25}	-96.62 ± 0.58	52.12 ± 0.28
D_{26}	-466.07 ± 0.17	217.75 ± 0.13
D_{36}	-36.34 ± 0.18	25.01 ± 0.13
D_{46}	-83.01 ± 0.18	37.88 ± 0.12

Les paramètres de structure et d'orientation ont été obtenus à l'aide du programme SHAPE [12]. Du fait que nous nous intéressons uniquement à l'orientation de la molécule étudiée et non à sa structure, nous n'avons pas apporté de corrections vibrationnelles aux couplages dipolaires. Ces corrections, qui ont beaucoup d'incidence sur les paramètres géométriques, n'en ont que faiblement sur ceux d'orientation [13]. Les paramètres structuraux et orientationnels ainsi obtenus, basés sur une valeur de 1.341 \AA [14] pour la longueur de la liaison C_6-C_7 , sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III: paramètres de structure et d'orientation de la parabenzoinone dissoute dans les deux phases ZLI 1132 et ZLI 1695 (3%mol).

Paramètre	ZLI 1132	ZLI 1695
R_{67}^* (Å)	1.341	1.341
R_{16} (Å)	1.104	1.098
R_{56} (Å)	1.479	1.476
\hat{A}_{167} (deg.)	122.2	122.9
\hat{A}_{567} (deg.)	122.6	124.6
S_{xx}	0.09252	-0.04528
S_{zz}	0.16603	-0.07702

*valeur supposée [14].

Les spectres UV-visible ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Pye SP8-150. Le spectre de la parabenzoinone en phase isotrope, donné par la figure 3, est connu dans la littérature. Il comporte essentiellement une bande (double) $\pi \rightarrow \pi^*$ très intense vers 260 nm et une autre (double

également) $n \rightarrow \pi^*$ très faible vers 450 nm. En phase anisotrope, l'échantillon est constitué, comme pour les mesures RMN, d'une solution à 3% de parabenzquinone dans le solvant nématique placée dans une cuve en quartz de 2 mm d'épaisseur.

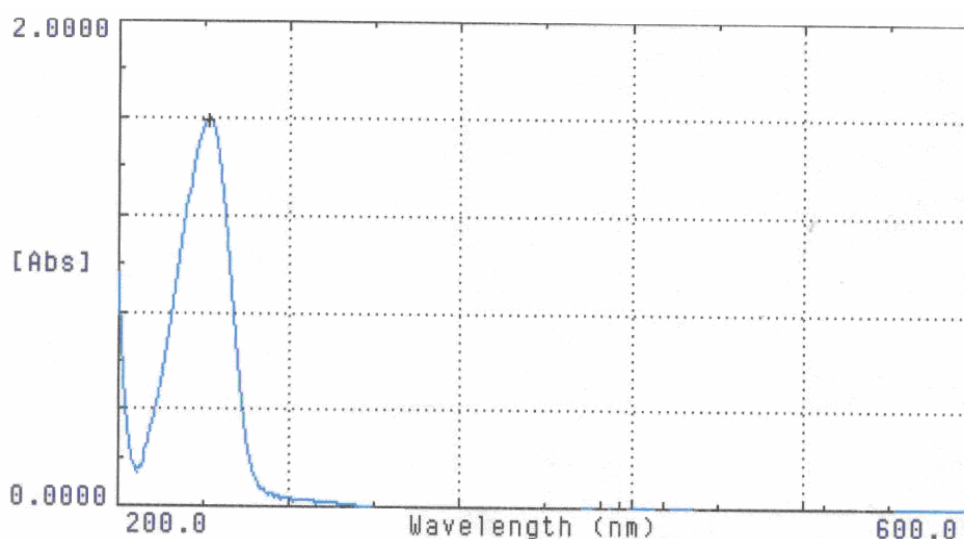


Figure 3 : spectre UV-visible de la benzoquinone dans l'éthanol

Les calculs de charges et de polarisabilités électriques ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian03 Revision-B.01 utilisant la méthode DFT (B3LYP) avec la base 6-311+G(2d,2p) [15].

RESULTATS ET INTERPRETATION

L'examen des spectres UV-visible de la parabenzquinone dans la Phase 4 (figure 4) montre l'apparition nette d'une nouvelle bande très intense et large vers 530 nm en passant de la Phase 4 pure à la solution (Phase 4 + soluté). Cette bande s'expliquerait par une interaction de transfert de charges où la parabenzquinone jouerait le rôle d'accepteur et le solvant nématique le rôle de donneur, à l'image des quinhydrone.

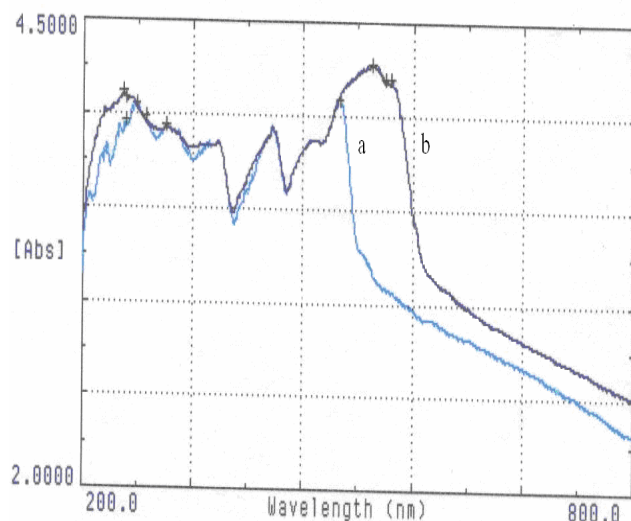


Figure 4 : spectres UV-visible de la phase 4 (a) et du mélange benzoquinone-phase4 (b) (3% molaire)

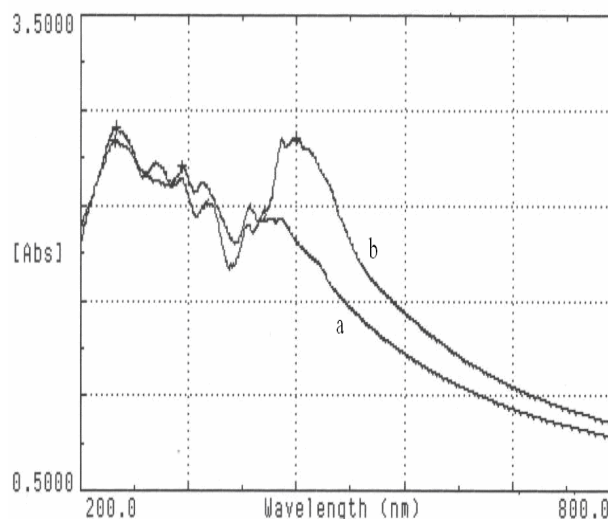


Figure 5 : spectres UV-visible de la phase ZLI 1132 et du mélange benzoquinone-ZLI 1132 (b) (3% molaire)

Avec le solvant ZLI 1132, la nouvelle bande apparaît vers 440 nm (tableau IV, figure 5). Cette valeur plus basse de λ_{\max} s'expliquerait par le fait que les molécules de ce solvant comportent moins de cycles aromatiques que celles de la Phase 4, ce qui aurait pour conséquence un transfert de charges donc un effet bathochrome moins important.

Tableau IV : spectres UV-visible de $p-C_6H_4O_2$ et $p-C_6F_4O_2$ (maximum d'absorption λ_{\max} en nm pour des solutions à 3% dans différents solvants)

solvant	Phase 4	ZLI 1132	ZLI 1695
$p-C_6H_4O_2$	530	440	450
$p-C_6F_4O_2$	530-650	430	380

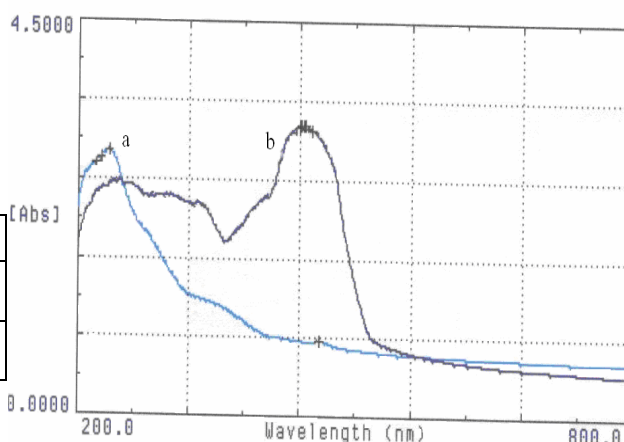


Figure 6 : spectres UV-visible de la phase ZLI 1695 pure (a) et du mélange benzoquinone-ZLI 1695 (b) (3% molaire)

La figure 6 montre qu'une bande analogue, beaucoup plus nette que dans les deux cas précédents, apparaît également lorsque la parabenzoinone est dissoute dans le solvant ZLI 1695. Un tel résultat est à priori inattendu. En effet, la structure non aromatique des molécules de ce solvant laisse présager que ce dernier n'aura pas tendance à se comporter comme donneur de charges. Toutefois, si une interaction de transfert de charges se produit avec la parabenzoinone, cette dernière demeurera en tout état de cause la partie acceptrice de charges (un calcul de charges de Mulliken donne : C1: 0.008; C2: 0.202; O: -0.413). Ce caractère donneur du solvant ZLI 1695 pourrait trouver son origine dans la nature même de ce solvant. En effet, les molécules qui le constituent comportent toutes des motifs cyclohexaniques lesquels ont la propriété, mise en évidence par spectroscopie RMN [16] depuis longtemps, de posséder un courant de cycle comparable à celui des électrons π des composés aromatiques. Une telle circulation électronique pourrait bien conférer aux molécules de solvant un caractère donneur. Une telle hypothèse nécessite évidemment une étude plus approfondie.

Les résultats ci-dessus de spectroscopie UV-visible demeurent évidemment qualitatifs et ne peuvent renseigner sur les mécanismes d'orientation de la benzoquinone en milieu nématique. Les paramètres d'orientation de la parabenzoinone en fonction du solvant et de la température, déterminés par spectroscopie RMN, sont consignés dans le tableau V. L'interprétation de ces résultats n'est pas évidente. En effet, le milieu n'étant pas un mélange magique, les forces à longue distance doivent être prises en considération au même titre que celles à courte distance, ce qui signifie que le potentiel d'interaction soluté-solvant va comprendre plusieurs termes. Or, pour un soluté de symétrie D_{2h} , on ne mesure que deux paramètres d'orientation, d'où la difficulté de considérer un potentiel comportant les deux variétés de forces.

Comme première exploitation de ces résultats, on pourrait faire appel à la théorie du champ moyen de Mayer et Saupe et examiner si les forces de dispersion qui sont des forces à longue distance sont dominantes comme il a été pendant longtemps supposé [2] ou ne le sont pas comme il est actuellement admis [7]. Dans le premier cas, le potentiel comprendrait deux paramètres et s'écrirait en fonction des angles θ_x et θ_z que fait l'axe optique du solvant avec les axes x et z du système d'axes xyz de la figure 1:

$$V = -A_o - A_{xx} \cos^2 \theta_x - A_{zz} \cos^2 \theta_z$$

A_o est un terme indépendant de l'orientation et les coefficients A_{xx} et A_{zz} sont tels que :

$$\frac{A_{xx}}{A_{zz}} = \frac{\alpha_{xx} - \alpha_{yy}}{\alpha_{zz} - \alpha_{yy}} \text{ avec } \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz} \text{ les polarisabilités principales de la parabenzoinone.}$$

Les paramètres d'orientation sont donnés par les expressions :

$$S_{xx} = \frac{3}{2Z} \int \sin^3 \theta \cos^2 \varphi e^{-V/kT} d\theta d\varphi - \frac{1}{2}$$

$$S_{zz} = \frac{3}{2Z} \int \sin \theta \cos^2 \theta e^{-V/kT} d\theta d\varphi - \frac{1}{2}$$

$$\text{avec : } Z = \int \sin \theta e^{-V/kT} d\theta d\varphi$$

La mesure expérimentale des paramètres S_{xx} et S_{zz} permet d'accéder au rapport A_{xx} / A_{zz} . Pour un modèle théorique d'interaction solvant-soluté basé uniquement sur un potentiel de dispersion, ce rapport devrait être indépendant du solvant et de la température. Le tableau V montre que ceci est loin d'être vérifié. A la lumière des résultats de l'étude par spectroscopie UV-visible, le désaccord est évidemment prévisible. Cependant, il est tellement important qu'il est légitime de penser que les forces de dispersion ne sont pas essentielles et que le potentiel d'orientation est d'une nature plus complexe. Cette conclusion est d'ailleurs valable pour d'autres benzènes paradisubstitués de même symétrie [8]. Par ailleurs, la constance du rapport A_{xx} / A_{zz} ne pourrait être une preuve de la dominance des forces de dispersion. En effet, il faudrait que la valeur soit égale au rapport $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})$. Le tableau VI rassemble les résultats d'une étude de la molécule de tétrafluorobenzoinone exactement dans les mêmes conditions que la parabenzoinone [8]. Il a été prouvé que cette molécule donne lieu à une formation de complexes de transfert de charges, ce qui devrait en principe aller à l'encontre de la constance du rapport $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})$. Pourtant, ce rapport demeure presque constant, mais manifestement différent de la valeur calculée.

Tableau V : paramètres d'orientation et rapports des coefficients de dispersion de la parabenzoinone dans les solvants Phase 4 et ZLI 1695

Solvant	T (K)	S_{xx}	S_{zz}	A_{xx} / A_{zz}
Phase 4	300	-0.03377	0.24459	0.558
	335	-0.01948	0.15470	0.503
ZLI 1695	300	0.10074	0.1359	0.947
	335	0.05786	0.09360	0.895

$$(A_{xx} / A_{zz})^{\text{calculé}} = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy}) = 0,37$$

Etant donné que la contribution des forces à longue distance au potentiel d'orientation devient minimale lorsqu'on utilise un mélange magique et que seules les forces à courte distance demeurent fortement actives, nous avons examiné ce que deviennent les résultats précédents dans un tel milieu. La figure 7 donnant le spectre UV-visible de la parabenzoinone dans le mélange magique composé, en poids, de 55% de ZLI 1132 et 45% de EBBA montre que la formation du complexe de transfert de charge persiste. Ce résultat est évidemment attendu puisque l'annulation des forces à longue distance ne devrait pas diminuer celles de complexation; bien au contraire, celles-ci tendraient à se renforcer. Par ailleurs, le tableau VII donne les valeurs du rapport $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})$ correspondant aux mesures expérimentales, dans le même mélange magique, de la référence [6].

Tableau VI : variations du rapport des coefficients A_{xx} et A_{zz} de la para-tétrafluoro-benzoquinone en fonction du solvant et de la température

Solvant	T (K)	S_{xx}	S_{zz}	A_{xx} / A_{zz}
Phase 4	300	0.1766	0.1907	0.991
	323	0.1492	0.1669	0.984
ZLI 1132	300	0.0566	0.0980	0.882
	323	0.0537	0.0781	0.913
ZLI 1965	300	-0.0252	-0.0435	0.878
	323	-0.0204	-0.0353	0.873

$$(A_{xx} / A_{zz})^{\text{calculé}} = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy}) = 0,45$$

Il est remarquable que la valeur de ce rapport mesurée en milieu magique à une température donnée est égale à la moyenne pondérée des valeurs correspondant aux deux composantes du mélange. Cette propriété d'additivité est d'autant plus surprenante que les forces à longue distance sont pratiquement nulles en milieu magique.

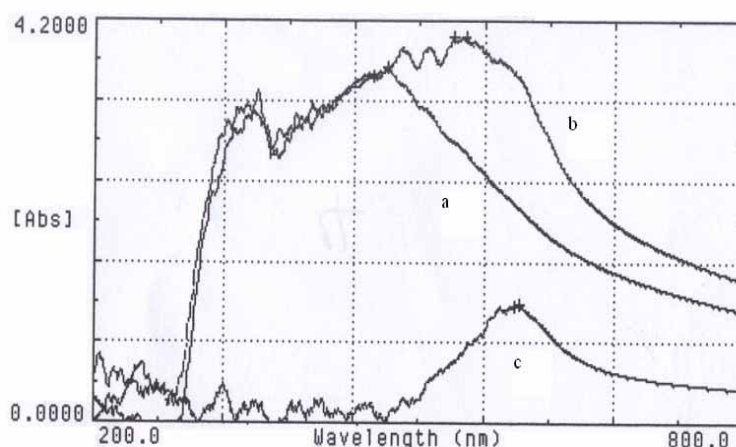


Figure 7 : spectres UV-visible de la phase magique pure (a) du mélange benzoquinone-phase magique (b) (3% molaire) et soustraction des deux spectres (c)

Tableau VII : variations du rapport des coefficients A_{xx} et A_{zz} de la para-tétrafluoro-benzoquinone en fonction du solvant et de la température [6]

Solvant	T (K)	S_{xx}	S_{zz}	A_{xx} / A_{zz}
ZLI 1132	300	0,0811	0,1566	0,89
	323	0,0612	0,1253	0,86
EBBA	302	-0,0806	0,2983	0,44
	321	-0,0592	0,2416	0,43
mélange magique	303	0,0121	0,1971	0,69
	328	0,0092	0,1437	0,65

$$(A_{xx} / A_{zz})^{\text{calculé}} = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}) / (\alpha_{zz} - \alpha_{yy}) = 0,45$$

CONCLUSION

Cette étude de la parabenoquinone dans différents solvants révèle que les forces d'orientation d'une telle molécule aromatique sont de nature complexe. A côté des forces à courte distance et celles à longue distance (entre le moment quadrupolaire du soluté et le gradient de

champ électrique du solvant) récemment considérées, il y a lieu de tenir compte des forces impliquant un transfert de charges même lorsque le solvant n'est pas lui-même aromatique. L'hypothèse que le tenseur de gradient de champ électrique du solvant est complètement indépendant de la nature du soluté apparaît alors difficilement soutenable. Par ailleurs, cette étude montre, une fois encore, que les forces de dispersion ne jouent pas un rôle majeur dans l'orientation de cette molécule, pourtant assez polarisable, en milieu nématique.

Il nous paraît intéressant d'étudier le comportement de molécules symétriques non aromatiques qui ne donneraient pas de complexes de transfert de charges avec le solvant nématique. Dans ce cas, les mesures dans différents milieux (magique, entre autres) pourraient fournir davantage de renseignements concernant la nature des forces d'orientation de telles molécules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Diehl, J. Jokisaari, *NMR in Stereochemical Analysis, chap.2, VCH Publishers* **1986**
- [2] J. Nehring, A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1969**, 8, 403
- [3] E.E. Burnell, C.A. De Lange, *J. Magn. Res.*, **1980**, 39, 461
- [4] J.W. Emsley, W.E. Palke, G.N. Shilstone, *Liq. Cryst.*, **1991**, 9, 643
- [5] J. Lounila, P. Diehl, *J. Magn. Res.*, **1984**, 56, 254
- [6] G. Celebre, G. De Luca, *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 3243
- [7] (a) G. Celebre, G. De Luca, A. Ferrarini, *Mol. Phys.*, **1997**, 92, 1039 ; (b) E.E. Burnell, C.A. de Lange, *Chem.Rev.*, **1998**, 98, 2359
- [8] (a) Y. Arfaoui, E. Haloui, *Magn.Reson.Chem.*, **2000**, 38, 636 ; (b) Y. Arfaoui, E. Haloui, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2006**, 8, 115
- [9] (a) J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Intersciences, New York*, **1970**; (b) E. J. J. Groenen, P. N. Th. Van Velzen, *Mol. Phys.*, **1977**, 33, 933
- [10] G. Celebre, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 9552
- [11] S. Castellano, A. A. Bothner-By, *J.Chem.Phys.*, **1964**, 41, 3863
- [12] P. Diehl, P.M. Hendrichs, W. Niederberger, *Mol. Phys.*, **1971**, 20, 139
- [13] P. Diehl, W. Niederberger, *J. Magn. Res.*, **1973**, 9, 495
- [14] K. Hagen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 158
- [15] M.J. Frisch et al., *Gaussian 03 Revision-B.01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA*, **2003**
- [16] J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Company, Chap.14*, **1959**