

Received: March 20, 1976

SUR LES COMPOSES FLUORES ET OXYFLUORES DU TELLURE (IV) : SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE STRUCTURALE DE L'ACIDE TRIOXOTETRAFLUORODITELLURIQUE (IV), $H_2Te_2O_3F_4$

J.C. JUMAS, M. MAURIN et E. PHILIPPOT

Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier (France)

SUMMARY

The trioxotetrafluoroditelluric (IV) acid, $H_2Te_2O_3F_4$, was synthetized in fluorhydric solution and characterized by X-ray powder diffraction. The structure was solved by means of three-dimensional Patterson synthesis (final R value = 0,026). This structure is characterized by $Te_2O_3F_4$ groups linked by hydrogen bonds to form a very distorted diamond network.

RESUME

L'acide trioxotetrafluoroditellurique (IV), $H_2Te_2O_3F_4$ a été préparé en milieu fluorhydrique et caractérisé par son spectre de diffraction de rayons X sur poudre. La structure a été déterminée à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle, la valeur finale de R est 0,026. Cette structure met en évidence des groupements $Te_2O_3F_4$ reliés entre eux par des liaisons hydrogène. L'arrangement tridimensionnel ainsi réalisé est de type diamant très déformé.

INTRODUCTION

Si les composés fluorés et oxyfluorés du tellure (VI) font l'objet de travaux de plus en plus nombreux il n'en est pas de même de ceux du tellure (IV).

C'est ainsi que peu de données structurales sont connues sur de telles phases. On peut citer toutefois l'étude des composés fluorés TeF_4 [1] et

KTeF₅ [2]. Pour les composés oxyfluorés si aucune phase de stoechiométrie certaine n'avait encore été isolée il faut cependant signaler les travaux très anciens de Berzelius, 1835 [3], Metzner, 1897 et 1898 [4, 5], Högbom, 1881 [6], Ditte, 1876 [7] et Prideaux et Millot, 1929 [8].

Nous allons présenter ici les résultats que nous avons obtenus pour une de ces phases, H₂Te₂O₃F₄, que Prideaux et Millot [8] avaient certainement dû synthétiser car ils avançaient l'existence d'une phase "de composition approximative" TeF₄, TeO₂, H₂O.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le composé H₂Te₂O₃F₄ se prépare par action du dioxyde TeO₂ sur l'acide fluorhydrique concentré.

Pour l'obtention de monocristaux de bonne qualité il est nécessaire d'opérer une recristallisation par évaporation lente d'une solution d'acide fluorhydrique diluée.

Une étude structurale préliminaire en chambres de Weissenberg et de précession de Buerger permet de déterminer les caractéristiques radiocristallographiques de la maille de H₂Te₂O₃F₄ (Tableau 1).

TABLEAU 1

Données radiocristallographiques relatives à H₂Te₂O₃F₄

Maille orthorhombe avec :	a = 20,902(8) Å b = 11,623(3) c = 4,759(2) V = 1156 Å ³ Z = 8
Masse molaire :	381,2
Masse volumique en g/cm ³ à 20°C :	ρ _{calc.} = 4,38 ρ _{exp.} = 4,32
Groupe d'espace :	Fdd2
Positions équivalentes générales :	(0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,0) (x,y,z) ; (x̄,ȳ,z) ; (1/4-x,1/4+y,1/4+z) ; (1/4+x,1/4-y,1/4+z)
Forme des cristaux :	prismes incolores
Coefficient d'absorption linéaire :	μ = 105 cm ⁻¹ (λ = 0,7107 Å, Mo Kα)

Les paramètres de la maille ont été affinés à l'aide d'un programme utilisant la méthode des moindres carrés. Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les indexations des plans observés par diffraction X sur poudre ainsi que leurs intensités relatives.

TABLEAU 2

Indexation du diagramme de rayons X sur poudre de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$

h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I	h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	I
2	2	0	5,0691	5,0790	f	2	0	2	2,3212	2,3201	tf
1	1	1	4,3079	4,3095	F	7	3	1	2,1176	2,1179	m
4	2	0	3,8835	3,8856	TF	1	5	1	2,0786	2,0783	F
3	1	1	3,7231	3,7227	F	9	1	1	2,0553	2,0543	m
5	1	1	3,0334	3,0320	m	8	4	0	1,9426	1,9428	f
1	3	1	2,9799	2,9739	m	2	6	0	1,9042	1,9047	f
0	4	0	2,9060	2,9057	F	5	5	1	1,8717	1,8684	F
2	4	0	2,8030	2,7995	m	6	2	2	1,8617	1,8614	F
3	3	1	2,7592	2,7589	m	4	6	0	1,8171	1,8163	m
8	0	0	2,6121	2,6127	tf	2	4	2	1,8124	1,8130	F
7	1	1	2,4727	2,4715	tf	10	4	0	1,6989	1,6968	f
5	3	1	2,4389	2,4397	tf						

Le cristal choisi pour la détermination structurale est un petit prisme à base parallélépipédique de dimensions d'arête : 0,08 - 0,11 - 0,24 mm et dont l'axe d'allongement est l'axe \vec{c} .

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 pour la radiation $\text{K}\alpha$ du molybdène. 465 réflexions indépendantes ont été mesurées pour une valeur de $\sin \theta / \lambda < 0,70$ (15 de ces réflexions étaient trop faibles pour être mesurées).

Les corrections d'absorption ont été appliquées aux facteurs de structure observés, calculés à partir de ces intensités. Le facteur de transmission varie de 0,40 à 0,46.

DETERMINATION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui a permis de localiser l'atome de tellure en position générale 16 b pour le groupe d'espace Fdd2 non centro-symétrique. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de l'atome

de tellure, dont les coordonnées atomiques ont été préalablement affinées, permet de localiser les autres atomes de la maille excepté l'atome d'hydrogène.

Dans un premier temps, et d'après la stoechiométrie de notre cristal, nous avons positionné un atome d'oxygène O(1) en position 8 a, un autre atome d'oxygène ainsi que deux atomes de fluor en position 16 b sans pouvoir les différencier. L'affinement des coordonnées de ces atomes ainsi que de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope converge vers une valeur du coefficient de fiabilité R de 0,040. Toutefois les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'oxygène et de fluor ne sont pas homogènes ($2,3$ et $1,8 \text{ \AA}^2$ pour les atomes de fluor, $1,2$ et $0,7 \text{ \AA}^2$ pour les atomes d'oxygène). Un calcul de distances interatomiques préliminaire indique d'autre part qu'une distance tellure-fluor [Te-F(1)] est plus courte que la distance tellure-oxygène [Te-O(2)]. Pour ces deux raisons nous avons permuted ces deux atomes, O(2) et F(1) et trois cycles d'affinement supplémentaires convergent vers une valeur de R peu différente 0,039 mais cette fois les valeurs des facteurs de température sont homogènes ($1,7$ et $1,9 \text{ \AA}^2$ pour les atomes de fluor, $1,2$ et $1,0 \text{ \AA}^2$ pour les atomes d'oxygène).

Ce n'est qu'à ce stade que nous utilisons les facteurs de structure observés corrigés des erreurs dues à l'absorption en tenant compte d'un facteur g d'extinction secondaire isotrope. Un dernier affinement tenant compte de l'agitation thermique isotrope de ces atomes conduit alors à une valeur $R = 0,035$ [avec $g = 0,18 (2) \times 10^{-4}$].

Nous avons poursuivi l'affinement de cette structure en tenant compte des vibrations thermiques anisotropes des atomes. Dans ces conditions le coefficient de fiabilité R converge vers une valeur de 0,027 après deux cycles d'affinement (R tenant compte des réflexions nulles est $R_0 = 0,028$) et $g = 0,177(6) \times 10^{-4}$. Un essai tenant compte des facteurs de structure observés pondérés en utilisant les déviations standard de nos mesures conduit aux valeurs $R = R_0 = 0,027$.

Nous avons alors essayé de localiser les 16 atomes d'hydrogène de la maille. Pour cela nous avons calculé une synthèse de différence de Fourier tridimensionnelle en utilisant seulement les facteurs de structure observés inférieurs à 200. Les pics les plus intenses, entre $1,0$ et $1,1 \text{ e/A}^3$, sont situés au voisinage des atomes de tellure et peuvent être éliminés. Par contre entre les atomes O(2) et F(2) [$O(2)-F(2) = 2,61 \text{ \AA}$] on trouve un pic de densité électronique $0,7 \text{ e/A}^3$ situé à une distance voisine de 1 \AA de l'atome d'oxygène O(2) et que nous avons retenu pour la localisation probable de l'atome d'hydrogène. Un calcul des facteurs de structure, sans affi-

nement, tenant compte de cet atome d'hydrogène en position 16 b conduit à une valeur de $R = 0,026$ et semble bien confirmer la position approchée de cet atome.

Le Tableau 3 rassemble les positions finales des atomes ainsi que leurs facteurs de température isotrope et anisotrope. Pour le calcul des facteurs de structure nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique proposés par Doyle et Turner [9] et dans les derniers stades de l'affinement nous avons tenu compte de la diffusion anomale de l'atome de tellure.

TABLEAU 3

Le facteur de température anisotrope est de la forme :

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + k^2b^*{}^2U_{22} + l^2c^*{}^2U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$$

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses

Atome	Notation de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B Å^2
Te	16 b	0,05153(4)	0,10897(6)	0,0*	1,07(2)
F(1)	16 b	-0,0380 (4)	0,3003 (7)	0,1650(17)	2,1 (2)
F(2)	16 b	0,1789 (3)	0,2193 (6)	0,4851(22)	2,2 (2)
O(1)	8 a	0,25	0,25	0,0489(26)	1,5 (3)
O(2)	16 b	0,1200 (4)	0,3178 (7)	0,0800(21)	1,5 (2)
H	16 b	0,095	0,38	-0,03	

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Te	0,0116(2)	0,0132(2)	0,0164(2)	0,0027(7)	0,0021(8)	0,0014(9)
F(1)	0,021 (4)	0,031 (4)	0,025 (5)	-0,001 (6)	0,009 (6)	-0,013 (8)
F(2)	0,027 (4)	0,031 (4)	0,024 (4)	-0,003 (6)	0,002(10)	0,020(11)
O(1)	0,018 (6)	0,025 (6)	0,011 (7)	0,018(10)	0,0	0,0
O(2)	0,011 (4)	0,021 (4)	0,035 (7)	-0,006 (7)	-0,019 (8)	0,007 (9)

* Fixé pour préciser l'origine.

Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur I.B.M. 360/65 en utilisant un ensemble de programmes adapté [10]. La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible au laboratoire de Chimie Minérale C.

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Comme le montre la figure 1, la structure est essentiellement constituée de groupements $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ individualisés admettant un axe de symétrie binaire passant par l'atome d'oxygène central O(1). La cohésion de l'ensemble de ces groupements est assurée par des liaisons hydrogène du type O—H...F pour former un réseau tridimensionnel.

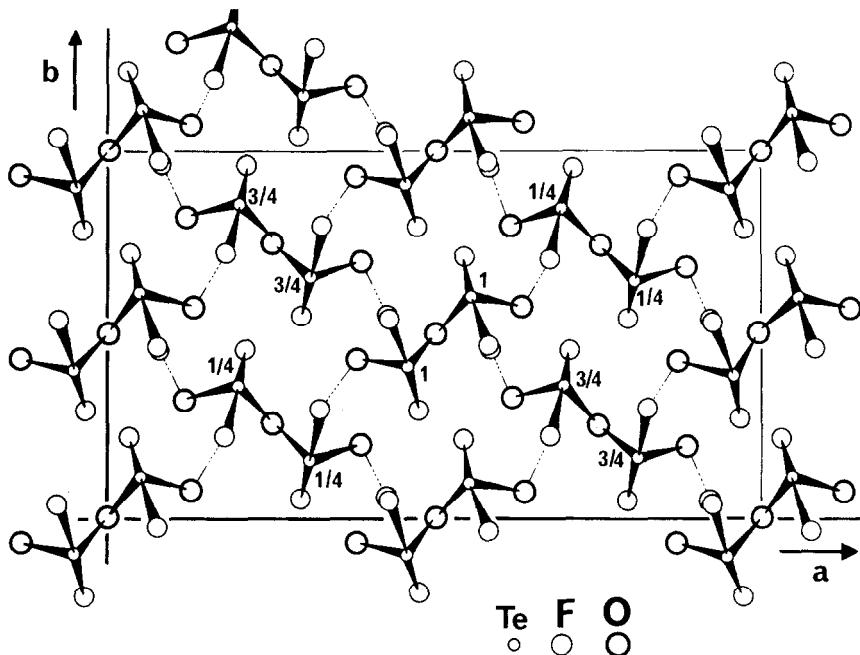


Fig. 1. Projection de la structure de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur le plan (a, b).

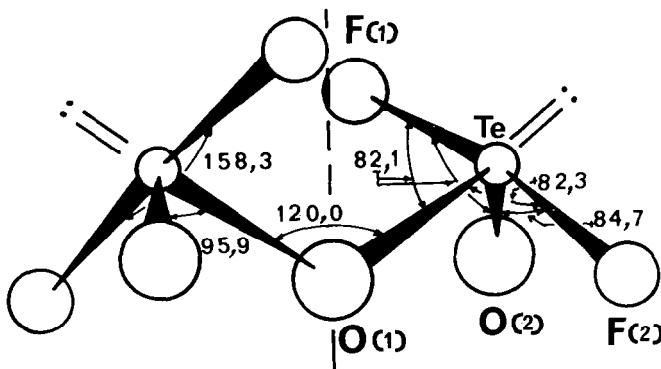
Dans le Tableau 4 nous avons rassemblé les distances et angles caractéristiques du groupement $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ainsi que les distances Te—X (avec X = O et F) inférieures à 3,35 Å.

La figure 2 met en évidence un de ces groupements isolé. On peut le considérer comme constitué de deux motifs TeO_2F_2 mettant en commun l'atome d'oxygène O(1) situé en position particulière, 8 a, sur un axe de symétrie d'ordre 2. Cette entité TeO_2F_2 peut être assimilée, en première approximation, à une bipyramide à base triangulaire de direction axiale F(1)—Te—F(2) et dont le plan de base contient les deux atomes d'oxygène O(1) et O(2) et la direction de la paire libre, E, de l'atome de tellure (IV). On peut donc représenter ce motif par la formule $\text{TeO}_2\text{F}_2\text{E}$.

TABLEAU 4

Distances (en Å) et angles (en °) au sein du groupement $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

Te - O(1)	1,919(6)	O(1) - Te - F(1)	82,3(4)
Te - O(2)	1,896(9)	O(1) - Te - F(2)	82,1(4)
Te - F(1)	1,931(8)	O(1) - Te - O(2)	95,9(3)
Te - F(2)	2,012(9)	O(2) - Te - F(1)	84,7(4)
		O(2) - Te - F(2)	82,1(4)
Te - O(2)	2,843(9)	F(1) - Te - F(2)	158,3(4)
Te - F(2)	2,944(8)		
Te - F(1)	3,011(8)		
Angle du pont		Te - O(1) - Te	120,0(7)

Fig. 2. Groupement $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

Les distances Te-F sont en bon accord avec celles rencontrées dans les composés fluorés du tellure (IV) où l'atome de tellure est toujours pentacoordiné par les atomes de fluor (Tableau 5). Les distances Te-O sont comparables aux longueurs des liaisons Te-O équatoriales des groupements $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4\text{E}$. Par contre pour les angles X-Te-X si l'angle O-Te-O, situé dans le plan équatorial ($95,9^\circ$) s'écarte peu de la valeur habituelle rencontrée

l'angle F-Te-F axial ($158,3^\circ$) est nettement plus refermé par rapport à l'angle O-Te-O axial (Tableau 5). Par rapport aux valeurs idéales des angles dans une bipyramide à base triangulaire (120 et 180°) ces déformations indiquent une activité stéréochimique importante de la paire libre encore plus marquée que dans la plupart des composés oxygénés du tellure (IV) (Tableau 5).

TABLEAU 5

Composé	Référence	Te-O équatoriale	Te-F	X-Te-X axial	X-Te-X équatorial
TeF ₄	[1]		1,862 et 1,953		
KTeF ₅	[2]		1,87 et 2,26		
α -TeO ₂	[11]	1,90		168,5	102,0
Te ₂ O ₅ [Te(IV)]	[12]	1,913 et 1,892		165,9	91,0
H ₂ Te ₂ O ₆ [Te(IV)]	[13]	1,861 et 1,937		171,8	91,0
H ₂ Te ₂ O ₃ F ₄	Ce travail	1,931 et 2,012		158,3	95,9

Pour essayer de localiser la direction de cette paire libre nous avons étudié l'environnement à moyen terme de l'atome de tellure par les atomes de fluor et d'oxygène. Alcock [14] a montré en effet que pour les éléments non métalliques, tel le tellure, il ne fallait pas négliger l'interaction des atomes situés à des distances inférieures à la somme des rayons de Van der Waals (Te-O = $3,58 \text{ \AA}$ et Te-F = $3,53 \text{ \AA}$ d'après Bondi [15]). Cette influence, dans le cas d'un atome porteur de paire libre, a été montrée récemment dans l'étude de composés tels que BaTeS₃ [16], CuTeO₃ haute [17] et basse pression [18] et aussi sur toute une famille de composés fluorés de l'antimoine (III) [19]. Ces interactions à moyenne distance ont été démontrées quantitativement dans des exemples simples par Labarre et col. à l'aide d'une méthode d'analyse conformationnelle théorique (CNDO/2) en particulier dans le cas de $[(\text{CH}_3)_2\text{NAlH}_2]_3$ [20]. La figure 3 schématisse l'environnement de l'atome de tellure (IV) par les atomes d'oxygène et de fluor situés à des distances inférieures à $3,35 \text{ \AA}$ (Tableau 4) qui mettent en évidence un trou où est dirigée la paire libre E. Dans cette hypothèse l'interaction E-F(2) est plus importante que l'interaction E-F(1) (Fig. 3). Ceci se traduit par une fermeture plus prononcée des angles F(2)-Te-O (valeur moyenne $82,1^\circ$) que F(1)-Te-O (valeur moyenne $83,5^\circ$).

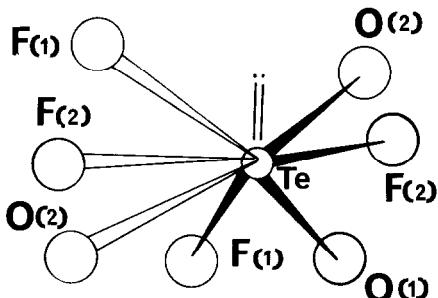
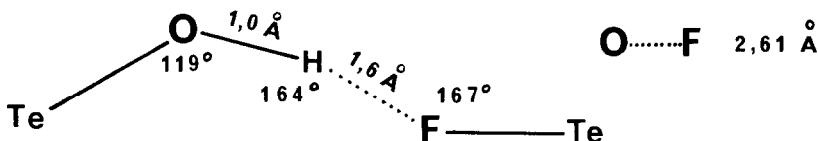


Fig. 3. Environnement de l'atome de tellure.

Ces considérations permettent alors de représenter l'environnement proche et plus lointain de l'atome de tellure par un groupement $\text{TeO}_3\text{F}_4\text{E}$ qui avec les liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H}\dots\text{F}$ assurent la cohésion tridimensionnelle de l'édifice entre les molécules $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Les principales caractéristiques du pont hydrogène sont les suivantes :



L'allongement non négligeable de la liaison $\text{Te}-\text{F}(2)$ ($2,012 \text{ \AA}$) par rapport à la liaison $\text{Te}-\text{F}(1)$ ($1,931 \text{ \AA}$) confirme la localisation de l'atome d'hydrogène entre les atomes $\text{O}(2)$ et $\text{F}(2)$.

Pour un groupement moléculaire $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ nous avons donc quatre liaisons hydrogène possibles sensiblement distribuées de manière tétraèdrique par rapport au centre de gravité du groupement. Ceci conduit à un réseau tridimensionnel de type diamant très déformé.

Dans le cas de la structure diamant (Fig. 4a) les motifs situés aux côtes 0 sont reliés à ceux situés aux côtés $\pm 1/4$. Par contre dans $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ les groupements tétraèdriques sont obtenus à partir des entités $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ situées aux côtes 0 et $\pm 3/4$ (Fig. 4b), ceci conduisant à une imbrication des liaisons hydrogène entre les divers groupements.

Cette hypothèse de liaison hydrogène est d'ailleurs confirmée par les fréquences d'absorption du spectre infra-rouge caractéristiques de ce composé dans la région des vibrations de valence $\nu(\text{O}-\text{H})$. Sur la figure 5 nous avons représenté le spectre obtenu dans une émulsion de nujol sur une fenêtre de silicium dans la région $1000-4000 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante et à celle de l'azote liquide.

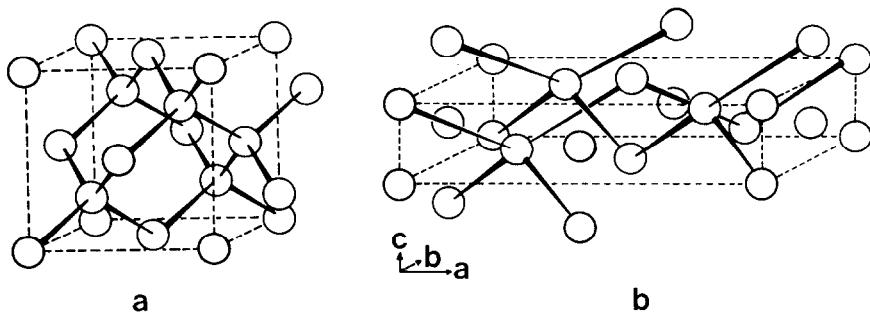


Fig. 4. Arrangements tétraédriques tridimensionnels : type diamant (a) et rencontré dans $H_2Te_2O_3F_4$ (b).

L'absence de bande vers 1600 cm^{-1} exclue l'hypothèse d'une molécule d'eau de cristallisation. Par contre, la fréquence observée pour la bande de vibration de valence à 3120 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison hydrogène. L'abaissement de fréquence de 500 cm^{-1} par rapport à la fréquence de vibration de valence O-H libre (3600 cm^{-1}) implique une liaison hydrogène assez forte [$\text{O}(2)-\text{H}...-\text{F}(2) = 2,61\text{ \AA}$].

On observe une seule bande de vibration de déformation $\delta(\text{Te}-\text{O}-\text{H})$ à 1120 cm^{-1} qui confirme qu'il n'existe qu'une seule famille d'atomes d'hydrogène. La bande à 2238 cm^{-1} est attribuée à la bande $2\delta(\text{Te}-\text{O}-\text{H})$ ($2 \times 1120 \text{ cm}^{-1}$) et on peut remarquer sa très faible anharmonicité.

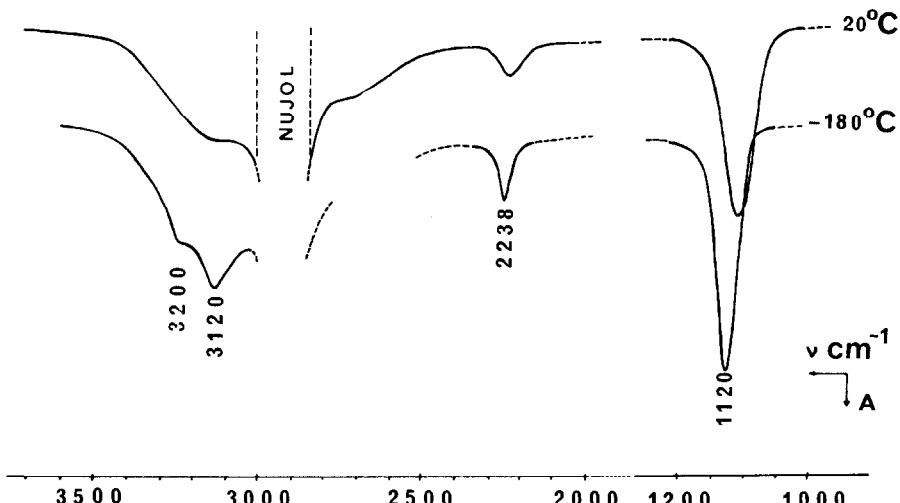


Fig. 5. Spectre infra-rouge de $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$.

La torsion $\gamma(\text{Te}-\text{O}-\text{H})$ n'est pas attribuée elle apparaît à une fréquence inférieure à 1000 cm^{-1} et se superpose aux bandes de vibrations Te-O et Te-F dont l'étude n'est pas abordée ici.

Le dédoublement observé dans la région des vibrations de valence (3200 cm^{-1}) est provoqué soit par un couplage inter-moléculaire soit ce qui est plus vraisemblable par un mouvement des vibrateurs en phase ou en opposition de phase au sein du motif.

On peut établir une comparaison avec les spectres d'autres oxoacides de chalcogénures ou de leurs sels acides tels H_2SO_4 , HSO_4^- [21, 22]. Dans ces cas les vibrations de valence sont observées dans la région 2970 cm^{-1} et les vibrations de déformation $\delta(\text{S}-\text{O}-\text{H})$ aux alentours de 1200 cm^{-1} . On peut donc s'attendre à l'obtention d'une nouvelle série de sels à partir de l'acide trioxotétrافluoroditellurique (IV) $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Il est important de signaler que ceci constitue l'un des premiers oxoacide substitués obtenus pour le tellure (IV).

Des tests d'optique non linéaire ont été effectués sur des échantillons microcristallins de ce composé en étudiant le rapport du signal obtenu à celui du quartz (1/4). Ils confirment la structure non centrosymétrique de ce composé.

- 1 A.J. Edwards et F.I. Hewaidy, J. Chem. Soc. (A), (1968) 2977.
- 2 S.H. Mastin, R.R. Ryan et L.B. Asprey, Inorg. Chem., 9 (1970) 2100.
- 3 Berzelius, Ann. Chim. Phys., 2, 58 (1835) 225.
- 4 Metzner, C.R. Acad. Sci. Paris, 125 (1897) 23.
- 5 Metzner, Ann. Chim. Phys., 15 (1898) 203.
- 6 Högbom, Bull. Soc. Chim., 35 (1881) 61.
- 7 Ditte, C.R. Acad. Sci. Paris, 83 (1876) 446.
- 8 Prideaux et Millot, J. Chem. Soc., 132 (1929) 2703,
- 9 P.A. Doyle et P.S. Turner, Acta Cryst., A24 (1968) 390.
- 10 Programmes adaptés au laboratoire, originaux : DATAPH pour corrections de L.P. et d'absorption (P. Coppens et W.C. Hamilton) ; DRF pour synthèses de Fourier tridimensionnelles (Zalkin) ; LINEX pour affinements par la méthode des moindres carrés à matrice complète tenant compte de l'extinction secondaire (P. Coppens et P. Becker) ; DISTAN pour le calcul des distances et angles interatomiques (Zalkin).
- 11 O. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 977.
- 12 O. Lindqvist et J. Moret, Acta Cryst., B29 (1973) 643.
- 13 O. Lindqvist et J. Moret, Acta Cryst., B29 (1973) 956.

- 14 N.W. Alcock, *Advances Inorg. Chem. Rad.*, 12 (1972) 15.
- 15 A. Bonding, *J. Chem. Phys.*, 68 (1964) 441.
- 16 J.C. Jumas, M. Ribes, M. Maurin et E. Philippot, *Acta Cryst.*, B32 (1976) 444.
- 17 E. Philippot et M. Maurin, *Rev. Chim. Miné.*, sous presse.
- 18 O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 2 (1972) 1423.
- 19 R. Fourcade, *Thèse d'Etat*, Montpellier, France 1975.
- 20 M. Pelissier, J.F. Labarre, L.V. Vilkov, A.V. Golubinsky et V.S. Mastryukov, *J. Chim. Phys.*, 5 (1974) 702.
- 21 G.E. Walrafen et D.M. Dodd, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 1286.
- 22 P.A. Giguère et R. Savoie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 287.