

Nýr búrlaga títankomplex

Ingvar H. Árnason og Pálmar I. Guðnason

Raunvísindastofnun Háskólans

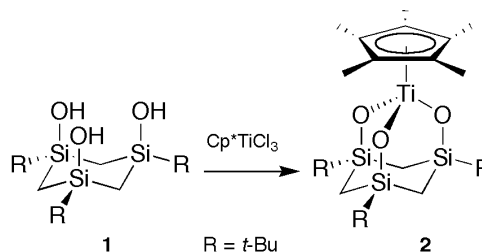
Vefútgáfa: 16. ágúst 2004

Ágrip Titilefnið 2,8,9-tríoxa-3,5,7-trísíla-1-títanaadamantan, **2** var smíðað með því að hvarfa saman $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ og *cis-cis*-(*t*-BuSi(OH)-CH₂)₃ í hexani í viðurvist Et₃N sem basa. Ljósugult myndefnið var auðkennt með NMR og MS greiningum auk þess sem kristalbygging þess var ákvörðuð. Í ósamhverfri einingarsellu þess (þríhalla kristalkerfi, rúmgrúpa $P\bar{1}$, $Z = 4$) eru tvær sameindir sem hafa óháða legu innan kristalsins. Þær hafa auk þess verulega mismunandi tengihorn methyl hópa við Cp* fimmhringinn. Í annarri sameindinni eru þessi horn á bilinu 123° til 129° en sambærileg horn í hinni sameindinni eru frá 101° til 153° auk þess sem þau eru óreglulega dreifð innan kristalsins. Skammtafræðilegir reikningar gefa til kynna að í frjálstri sameind séu þessi horn á bilinu 124° til 127°. TiO₃Si₃C₃ kjarninn í adamantanolú búi efnis **2** hefur nær því C_{3v} samhverfu. Uppröðun sameindanna í kristallnum er einkennandi fyrir hliðraða “face-to-face $\pi - \pi$ stacking” arómatísku $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ hringjanna.

1. Inngangur

Hálfsamlokur kallast komplex efni hliðarmálma þar sem málmatóm er tengt lóðrétt á plan arómatíks hringkerfis. Oftast er um cyclopentadíenýl hringkerfi að ræða, annað hvort C₅H₅⁻ eða C₅Me₅⁻, en einnig eru mörg önnur afbrigði þekkt. Cyclopentadíenýl hringurinn er í þessum efnum sagður fimmheftur (e. pentahapto bonded), táknað með η^5 til merkis um að málmatómið tengist öllum fimm C atómum hringsins að jöfnu. Hálfsamlokur títans eru í einföldustu tilfellum á forminu Cp'TiX₃, þar sem Cp' getur verið hvaða η^5 -cyclopentadíenýl tengill sem er og X er eintenntur tengihópur á borð við halíð, alkýl eða alkoxy hópur. Í samanburði við títan bera þessir hópar neikvæða hleðslu og er því formlegt oxunarstig títans +4 í slíkum komplexum. Hvörf hálfsamloka títans einkennast af því að tengi Cp' hópsins við Ti rofnar yfirleitt ekki, en X hóparnir taka hins vegar þátt í dæmigerðum skiptihvörfum. Meðal þeirra fjölmörgu hvarfa Cp'TiX₃ sem hafa verið rannsökuð ítarlega eru vatnsrofs-hvörf Cp'TiCl₃. Sýnt hefur verið fram á að vatnsrof á CpTiCl₃ (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) leiðir til myndunar á (CpTi)₂O₃ fjöllíðu en vatnsrof á Cp*TiCl₃ (Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) leiðir til myndunar á adamantanolú búi (Cp*Ti)₄O₆ [1,2]. Við Raunvísindastofnun Háskólans hefur verið sýnt fram á að vatnsrof á (C₅Me₄Ph)TiCl₃ gefur samsvarandi adamantanolú búr ((C₅Me₄Ph)Ti)₄O₆ [3]. Til skýringar skal þess getið að adamantan er rúmlæg bygging 10 atóma

þar sem fjórir sexhringir á stólformi tengjast saman. Í sameind **2** mynda 3 C atóm, 3 Si atóm, 3 O atóm og eitt Ti atóm slíka byggingu (sjá mynd 1). Á und-



Mynd 1. Skematísk lýsing á efnasmíði **2**

anförnum árum höfum við, ásamt samstarfsmönnum okkar, einnig unnið að rannsóknum á efnafræði 1,3,5-trísilacyclohexans og afleiðum þess [4–8]. Í ljósi þess að tekist hefur að hvarfa trísilanól **1** við SiCl₄ og mynda þar með 1,3,5,7-tetrasílaadamantan [9], var ákveðið að gera tilraun til að hvarfa saman **1** og Cp*TiCl₃. Hér verður greint frá smíði á 2,8,9-tríoxa-3,5,7-trísíla-1-títanaadamantan, efni **2** og greiningum á því.

2. Niðurstöður og umræða

Efnasmíði

Mynd 1 sýnir á skematískan hátt lokaskref efnasmíðinnar. Þótt myndun efnis **2** virðist liggja beint

Tafla 1. NMR mæligildi fyrir efni **2**, **1** og Cp*TiCl₃. Öll sýni voru mæld í CDCl₃ við 25°C. Hliðranir eru gefnar sem ppm miðað við TMS og kúplingsfasti í Hz

Mældur kjarni	Mæliþópur	Mæligildi		
		Efni 2	Efni 1	Cp*TiCl ₃
¹ H	C(CH ₃) ₃	0.86	0.93	
	CH ₂ (H _{eq})	-0.27	0.07	
	CH ₂ (H _{ax})	-0.51	-0.45	
	CH ₂	² J _{ax-eq} = 12.7	² J _{ax-eq} = 14.0	
	CH ₃	2.05		2.38
¹³ C (mæld C eru skáletruð)	C(CH ₃) ₃	25.69	25.54	
	C(CH ₃) ₃	18.54	19.14	
	CH ₂	-5.31	-4.71	
	C-CH ₃ innan Cp*	123.66		137.90
	C-CH ₃ á Cp*	11.05		14.45
²⁹ Si	Si	19.32		

við er óvíst um heimtur í slíku hvarfi. Eftir að eitt Cl frá Cp*TiCl₃ sameind hefur hvarfast við einn OH hóp hring **1** geta aðrar Cp*TiCl₃ sameindir tengst hinum OH hópum hringins og á sama hátt geta óhvarfaðir Ti-Cl hópar sameindar sem tengst hefur hring **1** hvarfast við aðrar hringsameindir. Afleiðing alls þessa yrði fjöllíðumyndun og miðað við fjölda möguleikanna sem í boði eru fer myndun efnis **2** að taka á sig ólíklegan blæ. Með markvissu vali á hvarfaðstæðum er þó hægt að hafa áhrif á fjöllíðumyndunina þannig að hún verði ólíklegri. Hér var valin sú leið að þynna hvarflausnina vel með því að nota hlutfallslega mikið magn leysis og að hefja hvarfið við lágan hita. Hugsunin þar á bak við er sú að reyna að sjá til þess að sameindir hvarfefna, sem þegar hafa myndað eitt Ti-O-Si tengi, fái tækifæri til að ljúka við myndun allra Ti-O-Si tengjanna sín á milli áður en aðrar sameindir í lausninni koma að og hefja myndun fjöllíðu eins og lýst var að ofan. Í grófum dráttum voru hvarfaðstæður þannig að Cp*TiCl₃ og **1** var hvarfað saman í hexani við -84°C í viðurvist Et₃N, basinn bindur HCl sem myndast við hvarfið. Hvarflausnin var látin hitna að stofuhita og síðan hrærð í sólarhring, hún síuð og hexanið eimað frá flötinu. Efni **2** var einangrað sem ljósgult fínkristallað efni í 78% heimtum, bræðslumark mældist 198°C. Efnið þolir nokkurra mínútna meðhöndlun í snertingu við andrúmsloft en í lengri tíma verður að geyma það í þurru hvarftregu gasi (N₂ eða Ar). Til viðbótar var reynt að smíða tilsvandandi Zr og Hf complexa með því hvarfa **1** við Cp*ZrCl₃ og Cp*HfCl₃ í stað Cp*TiCl₃ við sömu aðstæður, en þær tilraunir báru ekki árangur.

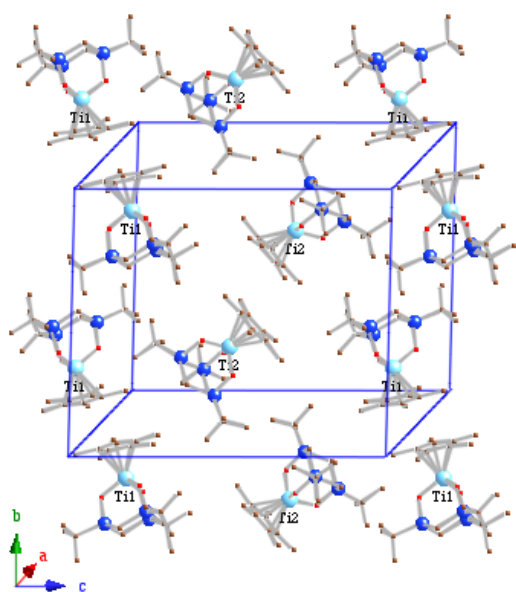
NMR og MS greiningar

Bygging efnis **2** var sannreynð með ¹H, ¹³C og ²⁹Si NMR mælingum, massagreiningu og kristalbygging þess var ákvörðuð með röntgengreiningu. Niðurstöður NMR mælinganna eru teknar saman í töflu 1. Eins og mynd 1 ber með sér er **2** orðið til við þéttingu Cp*TiCl₃ og **1**. Umhverfi þeirra atómkjarna sem NMR mælingarnar ná til breytist ekki mikið við hvarfið og má því búast við svipuðum mæligildum og fram koma í hvarfefnunum, ef efni **2** hefur myndast. Til samanburðar eru því mæligildi hvarfefnanna einnig sýnd í töflu 1. Án þess að farið sé út í nákvæma greiningu NMR rófanna, má draga þá ályktun af gögnunum að myndefnið sé samsett af sexhring efnis **1** og Cp*TiX₃ einingu í lítið breyttu umhverfi miðað við hvarfefnin. Þess vegna virðist líklegt að þétting samkvæmt mynd 1 hafi tekist. Frekari staðfesting fékkst með massagreiningu myndefnisins. Með henni tókst að mæla sameindarjón (M⁺) efnis **2** og nokkrar einkennandi niðurbrotstjónir. Helstu mæligildi voru: *m/z* = 513.3 (M⁺, 21%), 528.3 (M⁺ - CH₃, 1%), 471.2 (M⁺ - C₄H₉, 100%), 414.2 (M⁺ - 2 C₄H₉, 2%); *m/z* stendur hér fyrir hlutfall massa jónar og hleðslu hennar (*z* er hér alltaf +1) og % tölur innan sviga gefa til kynna hlutfallslega stærð toppa. Með þessum niðurstöðum má telja fullvíst að smíði á **2** hafi tekist eftir þeirri leið sem valin var.

Kristalgreining

Þar sem við höfðum áhuga á sem nákvæmstu upplýsingum um byggingu **2** var þess freistað að greina

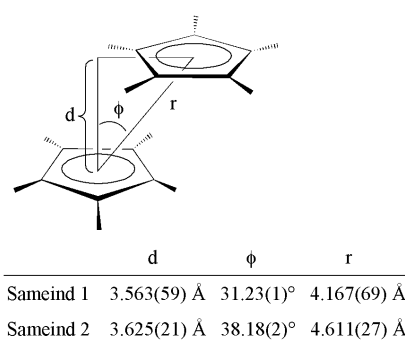
kristalbygginguna. Forsenda slíkrar greiningar er ræktun smárra einkristalla af efninu. Í þessu tilfelli var það gert með því leysa **2** í hexani og láta leysinn gufa hægt úr lausninni. Þannig fengust kristallar sem hentuðu til greiningar, en sjálf kristalgreiningin var framkvæmd af erlendum samstarfsaðila. Niðurstaða hennar var sú að **2** kristallast í þríhalla (e. triclinic) kristalkerfi í rúmgrúpunni $P\bar{1}$. Upplýsingar um stærð einingarsellu, geislagjafa og gagnasöfnun hafa verið birtar í öðrum heimildum [10, 11]. Allar upplýsingar eru einnig varðveittar og aðgengilegar í gagnabanka [12]. Í hverri einingarsellu eru fjórar sameindir af tveimur gerðum (hér eftir nefndar sameind 1 og sameind 2) sem hafa óháða legu innan kristalsins. Tvær sameindir af hvorri gerð eru tengdar með umhverfumíðju og er uppröðun þeirra sýnd á mynd 2. Fyrir utan



Mynd 2. Kristalbygging **2**. Ti1 og Ti2 eru notuð til að greina sameind 1 frá sameind 2. Til einföldunar eru vetnisatóm ekki sýnd. Hliðruð “face to face $\pi - \pi$ stacking” er einkennandi fyrir uppröðun sameinda í kristalnum

mismunandi legu í kristalnum hafa sameindir 1 og 2 verulega mismunandi tengihorn metýl hópa við Cp^*-C_5 hringinn. Í sameind 2 eru þessi horn á bilinu $123^\circ - 129^\circ$ en tilsvarende horn í sameind 1 eru frá $101^\circ - 153^\circ$ auk þess sem gildi þeirra dreifast með óreglulegum hætti innan kristalsins (e. disordered). Að öðru leyti hafa sameindirnar mjög svipaða byggingu. Valdar stærðir eru teknar saman í töflu 2. Þegar uppröðun beggja sameindapara í kristal-

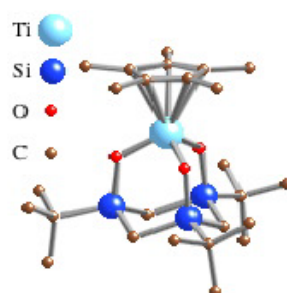
um er skoðuð nánar kemur í ljós að fletir Cp^*-C_5 hringjanna liggja samsíða hvor á móti öðrum en þó þannig að tengilína miðpunkta þeirra sýnir frávik frá lóðlínu á miðju annars hringsins (ct Cp^*) eins og nánar er sýnt á mynd 3. Þessi hliðrun tveggja



Mynd 3. Fjarlægðin d á milli Cp hringja sameinda **2** í kristalnum ásamt hliðrunarhorninu ϕ og fjarlægðinni r á milli miðja Cp hringjanna.

aromatískra hringja er nefnd á ensku “offset face-to-face $\pi - \pi$ stacking”. Hliðrunin hefur verið útskýrð með $\pi - \sigma$ aðráttarhrifum milli hringja, þ.e. að π rafeindir annars hringsins hafi jákvæða víxlverkun við σ rafeindir á enda hins hringsins og öfugt [13]. Fjarlægðir á milli Cp^*-C_5 hringjanna og hliðranir frá lóðlínu (sjá mynd 3) eru í góðu samræmi við niðurstöður ítarlegrar rannsóknar á málmkomplexum með arómatíska N-innihaldandi tengla [14].

Frekari umræða um kristalbygginguna verður hér eftir einkoröðuð við sameind 2. Bygging hennar er sýnd á mynd 4. Ef fyrst er litið til $Cp^*Ti(\mu-O)_3$ einingarinnar í **2** þá svipar henni mjög til samsvarandi einingar innan $(Cp^*Ti_4)O_6$ [2]. Þannig eru Ti-O tengjalengdir að meðaltali 1.837 Å í $(Cp^*Ti_4)O_6$ en 1.838 Å í **2**. Hornin O-Ti-O eru að meðaltali 101.9° í $(Cp^*Ti_4)O_6$ en 100.1° í **2**. Þá er hornið O-Ti-ct Cp^* 116.2° í $(Cp^*Ti_4)O_6$ en um



Mynd 4. Sameindarbygging **2** (sameind 2) í kristal. Til einföldunar eru vetnisatóm ekki sýnd

Tafla 2. Valdar tengjalengdir/Å og horn/° fyrir efni **2**

	Sameind 1	Sameind 2	DFT ^a
d(Ti - ctCp*) ^b	2.052(24)	2.031(26)	2.084
d(Ti - O)	1.834(24) - 1.841(37)	1.828(38) - 1.844(33)	1.846 - 1.851
d(Si - O)	1.654(17) - 1.656(21)	1.654(22) - 1.662(21)	1.704 - 1.705
d(Si - C) í hring	1.879(34) - 1.888(37)	1.872(36) - 1.889(37)	1.905 - 1.906
d(Si - C) úr hring	1.887(34) - 1.905(21)	1.888(32) - 1.903(39)	1.928 - 1.929
d(C - C) í hring	1.414(20) - 1.432(22)	1.349(27) - 1.434(21)	1.436 - 1.440
d(C - C) úr hring	1.524(33) - 1.558(27)	1.509(25) - 1.545(25)	1.504 - 1.505
∠(O - Ti - ctCp*)	116.37(2) - 120.51(2)	116.62(2) - 118.80(1)	116.6 - 118.8
∠(ctCp* - Ti - ctSi) ^c	177.33(2)	178.73(2)	178.9
∠(O - Ti - O)	99.53(1) - 100.66(2)	99.77(3) - 100.33(2)	99.8 - 100.3
∠(Si - C - Si)	109.38(3) - 109.95(2)	109.55(3) - 110.33(2)	110.3 - 110.4
∠(C - Si - C) í hring	107.62(2) - 107.77(3)	107.67(3) - 108.56(2)	107.3 - 107.5
∠(C - Si - C) úr hring	111.63(3) - 114.44(2)	111.62(2) - 114.37(2)	113.4 - 113.7
∠(C - C - C) í hring	105.83(3) - 110.81(3)	106.51(3) - 109.37(5)	107.7 - 109.3
∠(C - C - C) úr hring	101.08(3) - 153.08(29)	122.85(3) - 128.85(2)	124.5 - 127.2
ω(Si - C - Si - C) í hring	61.37(4) - 62.50(4)	60.54(4) - 62.33(4)	61.3 - 61.6

^a DFT reikningar með BP-86 felli og SV(P) grunni

^b ctCp* er miðja Cp*₅-hringsins

^c ctSi er miðjan milli þriggja Si atóma

118° í **2**. Hinn meginhluti sameindar **2** er 1,3,5-trísilacyclohexan hringkerfið. Hér er einkum fróðlegt að bera saman tengihornin Si-C-Si og C-Si-C ásamt Si-C-Si-C tvíflatarhorninu innan hringsins í **2** við það sem vitað er um þessi horn í hringnum þegar hann er ekki bundinn í öðru hringkerfi (eins og t.d. í **2**). Bygging (SiH₂-CH₂)₃, þ.e. ósetins 1,3,5-trísilacyclohexans, hefur verið ákvörðuð með beygju rafeindageisla í gasham (e. Gas Electron Diffraction, GED). Meginatriðum GED mæliaðferðarinnar hefur áður verið lýst á þessum vettvangi [15]. Samkvæmt GED mælingu á (SiH₂-CH₂)₃ eru hornin Si-C-Si og C-Si-C 113.0(4)° og 110.7(14)° og tvíflatarhornið Si-C-Si-C 53.7(4)°. Stærðir þessara horna eru ekki þekktar fyrir sameind **1** en fyrir hina áþekku sameind cis-cis[SiH(t-Bu)-CH₂]₃ hefur byggingin verið reiknuð og þar nema þau í sömu röð 114.8°, 108.6° og 54.2°. Þessi horn eru hins vegar 109.8°, 107.8° og 61.6° að meðaltali í **2**. Af því leiðir að stólformið er krappara í **2** en þegar hringurinn getur teygst úr sér í leit að orkulægstu stellingu. Þar sem O-Ti-O hornin eru fremur kröpp í Cp*Ti(μ-O)₃ einingunni og mjög ámóta og í (Cp*Ti₄)O₆ virðist mega af því ráða að Cp*Ti(μ-O)₃ einingin sé fremur stíf og þar með erfitt að gleikka O-Ti-O hornin út. Til þess að mynda **2**, sérstaklega þegar síðasta Si-O-Ti tengið lokast, þarf því

að herpa hringinn saman, meira en honum er eðlilegt að gera, svo atómin nái að tengjast.

Skammtafræðilegir reikningar

Með röntgengreiningu fást mjög nákvæmar upplýsingar um byggingu sameinda og uppröðun þeirra í kristalgrind. Oft er það svo að uppröðunin, þ.e. hvernig byggingareiningar (sem geta verið stórar sem smáar sameindir eða jónir) pakkast saman í kristalgrindina, hefur áhrif á byggingu þeirra og ekki er hægt að ganga að því sem vísu að byggingin sé hin sama í vökva eða gaskenndu ástandi.

Þróun skammtafræðilegra forrita hefur verið hröð undanfarna áratugi og í dag eru góðar einkatölur það öflugar að með þeim er unnt að framkvæma reikninga á byggingu sameinda á borð við **2** með góðri nákvæmni. Þeir reikningar miðast þá alla jafna við "frjálsa" sameind, þ.e. sameind í lofttæmi sem ekki verður fyrir áhrifum frá öðrum sameindum. Okkur þótti forvitnilegt að kanna með þessum hætti byggingu **2** og bera niðurstöðurnar saman við þær sem fengust með kristalgreiningunni. Reikningarnir voru framkvæmdir með TURBOMOLE forritapakkanum. Notuð var density functional theory (DFT) aðferðin, fellið var BP-86 með grunninum SV(P) [16–23]. Niðurstöður reikninganna eru felldar inn í töflu 2. Yfirleitt er gott

samræmi milli niðurstaðna sem fengnar eru fræðilega og hinna tilraunalegu. Áberandi er þó að reiknaðar Si-C tengjalengdir eru of langar miðað við mæld gildi. Þetta er reyndar í samræmi við reynslu okkar af öðrum verkefnum [8, 24]. Á sama hátt gera reikningarnir ráð fyrir of löngum Si-O tengjum. Reiknuð tengjahorn og tvíflatarhorn eru í góðu samræmi við mæld gildi innan sameindar **2**. Af þessu má draga þá ályktun að sameindir efnis **2** hafi mjög líka byggingu í gasham og í kristal. Þar með er einnig líklegt að bygging þeirra í lausnum sé samþærileg og aflagist óverulega við þökkun í kristalgrind utan þess sem lýst hefur verið fyrir sameind 1 í einingarsellunni.

Þakkarorð

Höfundar þakka Sigríði Jónsdóttur, sem annaðist NMR mælingar á Bruker AC 250 tæki Raunvísindastofnunar, Dieter Müller fyrir massamælingar með Finnigan MAT 8230 tæki, Dr. Eberhard Matern fyrir skammtafræðilega reikninga og prófessor Dieter Fenske fyrir kristalgreininguna. Þrír hinir síðasttöldu starfa við háskólann í Karlsruhe, Þýskalandi.

Summary: The title compound 2,8,9-trioxa-3,5,7-trisila-1-titanaadamantan, **2** was prepared from $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_3]$ and *cis-cis*-(*t*-BuSi(OH)-CH₂)₃ in hexane solution in the presence of Et₃N. The pale yellow complex was characterized by its NMR and MS spectra, as well as by a crystal structure determination. There are two crystallographic independent molecules in the asymmetric unit cell (triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z = 4$). They differ largely in their variation of the exocyclic C-C-C bond angles. In one of the molecules a range from 101° to 153° in a disordered way is observed, whereas in the other one the range is from 123° to 129°. A quantum chemical calculation of the free molecule predicts this range to be 124° to 127°. The TiO₃Si₃C₃ core of the adamantane-like cage of **2** is of nearly C_{3v} symmetry. The arrangement of the molecules in crystal is characteristic for an offset face-to-face $\pi - \pi$ stacking of the aromatic $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ rings.

Heimildir

- [1] L.M. Babcock, V.W. Day, and W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 858.
- [2] L.M. Babcock and W.G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2003.
- [3] M. Björgvinsson, S. Halldórsson, I. Arnason, J. Magull, and D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **544** (1997) 207.
- [4] I. Arnason and A. Kvaran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 65.
- [5] I. Arnason, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1973.
- [6] I. Arnason, G.K. Thorarinnsson, and E. Matern, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **454** (1998) 91.
- [7] I. Arnason, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 97.
- [8] I. Arnason and H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **598** (2001) 245.
- [9] G. Fritz and K. Gompper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478** (1981) 94.
- [10] P.I. Guðnason, *Kítasilinnihaldandi sexhringir*, MS ritgerð, Háskóli Íslands, Reykjavík, 2003.
- [11] I. Arnason, P.I. Guðnason, and D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 951.
- [12] Gögn kristalgreiningarinnar eru varðveitt hjá Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Rd., GB-Cambridge CB2 1EZ undir númerinu CCDC-206322. Hægt er að fá ókeypis afrit með beiðni "to the Director" (fax +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] C.A. Hunter and J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.
- [14] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885.
- [15] I. Arnason, *Tímarit um raunvísindi og stærðfræði* **1** (2003) 19.
- [16] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (1989) 165.
- [17] K. Eichkorn, O. Treutler, H. G. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240** (1995) 283.
- [18] K. Eichkorn, O. Treutler, H.G. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 652.
- [19] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **97** (1997) 119.
- [20] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5829.
- [21] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822.
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 3098.
- [23] Sjá frekari upplýsingar um TURBOMOLE grunna á vefsíðunni:
<http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem>
- [24] I. Arnason, A. Kvaran, S. Jonsdóttir, P.I. Guðnason, and H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 3827.

Um höfundana: Ingvar Helgi Arnason er prófessor í ólíf-rænni efnafræði við Háskóla Íslands.

Pálmar Ingi Guðnason er MS efnafræðingur frá Háskóla Íslands og starfar nú hjá Össuri hf.

Raunvísindastofnun Háskólans

Dunhaga 3,

IS-107 Reykjavík

ingvara@raunvis.hi.is

pgudnason@ossur.com

Móttekin: 17. mars 2004

