

1,3-Disilacyclohexan, smíði, greining og orkuyfirborð

Ingvar H. Árnason og Pálmar I. Guðnason

Raunvísindastofnun Háskólans

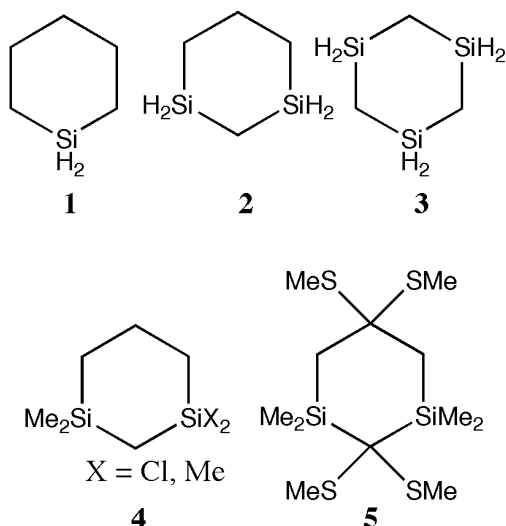
Vefútgáfa: 16. ágúst 2004

Ágrip Í þessari grein er viðfangsefnið ósetið 1,3-disilacyclohexan, efni **2**. Þetta fremur einfalda efni hafði ekki áður verið smíðað en ýmsar setnar afleiður þess voru aftur á móti þekktar. Lýst er ferli efna-smíða sem leiddu að settu marki. Lykilatriði þess að smíðin tókst var endurbætt framleiðsla á metylen di-Grignard efninu $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$. Orkuyfirborð sameindar **2** var skannað með DFT reikningum og orkulægsti ferill umhverfingar stóls í stól er rakinn. Einkennandi á þeim ferli er svæði þar sem bátsform með C atóm bæði í skut og stefni og tvö tilsvareandi skekkt bátsform (tvistform) hafa öll nánast sömu orku. Orkuhæsta stelling á umhverfingarferlinu er hins vegar bátsform með Si atómi í stefni.

1. Inngangur

Rúmeffnafræði kísilinnihaldandi sexhringja hefur á undanfórnum árum verið meðal viðfangsefna í rannsóknahópi okkar. Þannig hefur sameindarbygging 1,3,5-trisilacyclohexans **3** (sjá mynd 1) verið ákvörðuð með beygju rafeindageisla í gasham (e.

Orkuyfirborð silacyclohexans **1** hefur á sama hátt verið skannað með MM3 kraftsviðsreikningum [7] og nýlega var birt ítarleg rannsókn á stellingajafnvægi metylsilacyclohexans [8]. Þar sem líta má á 1,3-disilacyclohexan **2** sem millistig milli efna **1** og **3** þótti forvitnilegt að kanna nánar rúmeffnafræði þessa hringkerfis. Heimildaleit í Chemical Abstracts gagnagrunninum leiddi óvænt í ljós að engar heimildir um smíði á ósetnu 1,3-disilacyclohexani fundust en hins vegar nokkrar heimildir um setnar afleiður þess og eru efni **4** [9,10] og **5** [11] á mynd 1 dæmi þar um. Þess ber að geta að SiMe_2 hópur er mun meðfærilegri í efnaferlum en SiH_2 hópur og eru metyl (eða almennt alkyl) setin silön því auðfengnari en ósetin silön. Í þessari grein verður skýrt frá frumsmíði efnis **2** og orkuyfirborði þess lýst ásamt orkulægsta ferli umhverfingar eins stólforms yfir í annað samkvæmt DFT (Density Functional Theory) reikningum.



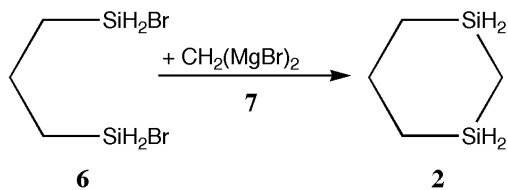
Mynd 1. Nokkur hringlaga kísilsamefni og númering þeirra.

Gas Electron Diffraction, GED) og skammtafræðilegum reikningum [1]. Orkuyfirborð sameindarinnar var skannað með MM3 kraftsviðsreikningum [2] og stellingar alkylafleiða hennar rannsakaðar með NMR mælingum og fræðilegum reikningum [3–6].

2. Niðurstöður og umræða

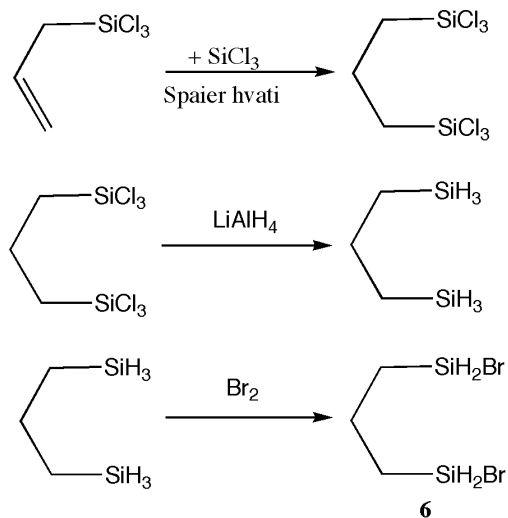
Efnasmíðar

Lokaskrefi efnasmíðanna er lýst á mynd 2. Það felst í hringlokun á 1,3-bis(brómósilyl)própani, efni **6**, með metylen di-Grignard, efni **7**. Hvarfið var framkvæmt í þynntri eterlausn við 0°C til að auka líkurnar á hringlokun og var efni **2** einangrað í 17% heimtum. Tilraunalegum þáttum er lýst nánar í áður birtu riti [12]. Efni **6** var smíðað í þremur skrefum eins og sýnt er á mynd 3. Upphafsefnin eru allyltriklórsilan og triklórsilan, sem bæði eru fáan-



Mynd 2. Lokaskref smíðar efnis 2.

leg á markaði. Speier hvati (0.1 M lausn af H_2PtCl_6 í 2-própanóli) var notaður til að tengja þessi efni saman. Við tók vetnun SiCl_3 hópanna og að lokun brómun SiH_3 yfir í SiH_2Br . Þessi skref voru framkvæmd samkvæmt þekktri leið [13]. Hvað varðar methylen di-Grignard hins vegar þá hefur það til þessa ekki verið auðfengið. Þótt α, ω -di-Grignard efni séu stöðug og auðsmíðuð fyrir alkön með fjórum eða fleiri C atómum í keðju, þá er því öfugt farið fyrir styttri keðjur. Reyndar er smíði efnis 7 fyrst getið svo snemma sem 1926 (hvarf CH_2Br_2 við Mg í Et_2O) [14]. Heimtur voru hins vegar slæm-



Mynd 3. Smíði efnis 6.

ar og breytilegar auk þess sem myndefnið var einatt mengað verulegu magni af CH_3MgBr . Þar af leiðandi var það ekki nothæft til áframhaldandi efna-smíða. Nokkrar endurbætur hafa komið fram [15], sem felast í því að hvarfa CH_2Br_2 við magnesíu-mamalgam í stað magnesíum málm [16] og notkun á díísóprópyl eter sem leysi en hann hefur þann kost umfram t.d. Et_2O að myndefnið 7 leysist ekki í honum heldur fellur út jafnóðum og það myndast. Þar af leiðandi er minni hætt á að 7 taki þátt í óæskilegum hliðarhvarfum meðan á hvarfi stendur. Að hvarfi loknu er hvarfblandan látin setjast til og leysinum síðan hellt ofan af. Þá er efni 7 dregið út með blöndu

af bensen og Et_2O (1:1). Þessi aðferð gefur betri nýtni og dregur úr myndun á CH_3MgBr . Eins og henni hefur verið lýst af Bickelhaupt og samstarfsmönnum myndast efni 7 í 80% endurtakanlegum heimtum. Hins vegar krefst aðferð þeirra þess að Mg málmurinn sé hreinsaður fyrir hvarf með endurtekinni þurrugufun og unnið sé undir lofttæmi með flókna einnota glervöru með glerlokum (e. break-seals) sem eru brotnir þegar opna þarf leið fyrir vökva og brætt fyrir með gasloga þegar fjarlægja þarf flösku með vökva [17, 18]. Þar sem þurrugað Mg er ekki fáanlegt á markaði né heldur búnaður til þurrugufunar á Mg málm og öll framkvæmd er mjög flókin og vandasöm hefur aðferð Bickelhaupts ekki náð almennri útbreiðslu.

Okkur tókst að einfalda aðferð Bickelhaupts með því að hanna margnota hvarfhylki úr gleri. Hvarfhylkið er búið tveimur stútum sem báðum er lokað með teflon skrúfutappa (sjá mynd 4). Stærri stúturinn er nægilega víður til að koma fyrir öllum föstum efnum sem nota þarf sem og segli, auk þess



Mynd 4. Hvarfhylki notað til smíði á efni 7.

sem hægt er að tengja hann við slöngu til lofttæmingar. Hliðarstúturinn er búinn stöðluðum glerslíp (NS 14.5) og er öllum vökva hellt, inn eða út, um þann stút. Það er gert á þann veg að Schlenkflaska (flaska með hliðarstút og krana til tengingar við lofttæmi eða N_2 gasflæði) er tengd við hliðarstútinn. Ef hella skal vökva úr hvarfhylkinu er Schlenkflaskan

fyrst lofttæmd, henni lokað og síðan opnað á milli, hvarfhylikið losað úr klemmunni og því hallað til að hella á milli. Ef hella skal vökva í hvarfhylikið er honum fyrst komið fyrir í Schlenkflöskunni undir N_2 hjúpi. Vökvinn er nú afgasaður með því að frysta hann og þíða á víxl með lofttæmingu á milli og að því loknu er opnað á milli og vökvanum hellt yfir í hvarfhylikið. Með þessu móti er hægt að vinna fitufrítt við hvarfið frá upphafi til enda í lofttæmi, eða undir eigin gufubrýstingi þeirra leysa sem notaðir voru.

Þegar búið var að einfalda búnaðinn kom í ljós að unnt var að ná viðunandi heimtum (25-60%, að meðaltali 40% eftir 9 keyrslur) með því að nota ferskt Mg duft til að mynda magnesíumamalgam í stað þurrugaðs Mg málms. Á móti lægri heimtum (40% í stað 80%) kom að við gátum aukið magn CH_2Br_2 í hvarfinu án þess að auka magn kvikasilfurs eða Mg og fékkst línuleg aukning á myndefni upp að fjórföldu magni. Þannig var í heild hægt að tvöfalda magn myndefnis í hverri keyrslu með óbreyttu magni Mg, Hg og leysa. Niðurstaðan er því sú að með þeirri endurbót sem við höfum gert á aðferð Bickelhaupt getur nú hver sá sem kann skil á Schlenktækni og hefur aðgang að glerblásara smíðað metylen di-Grignard, efni 7, úr hvarfefnum sem fáanleg eru á markaði.

NMR og MS greiningar

Bygging efnis 2 var sannreynnd með NMR og MS mælingum. Niðurstöður NMR mælinganna eru teknar saman í töflu 1 og 1H NMR rófið er sýnt á mynd 5. Staðsetning toppa og tegurhlutföll þeirra eru í samræmi við reynslugildi sambærilegra efna. Hins vegar eru kúplanir milli einstakra vetniskjarna flóknari en sem nemur fyrsta stigs rófi og hefur á þessu stigi enn ekki reynst unnt að herma það til fulls. $^3J_{HCH}$ og $^3J_{HCSiH}$ kúplingsfastar eru því ekki gefnir upp í töflu 1. ^{13}C og ^{29}Si rófin sýna á ótvíðræðan hátt að í sameindinni eru kolefnisatóm í þrenns konar mismunandi umhverfi en umhverfi kísilatóma sameindarinnar er hið sama. Enn frekari staðfesting á myndun efnis 2 fékkst með massamælingu. Eins og fram kemur í töflu 2 tókst að mæla sameindarjónina sem stærsta topp massarófsins og tvær einkennandi niðurbrotsjónir.

Skammtafræðilegir reikningar og orkufirborð

Orkufirborð (e. conformational energy surface) sexhrings á borð við efni 2 er lýsing á orku sameindarinnar sem fall af stellingum hennar. Mynd af orkufirborði þarf því að ná til allra grunnstellinga, sem

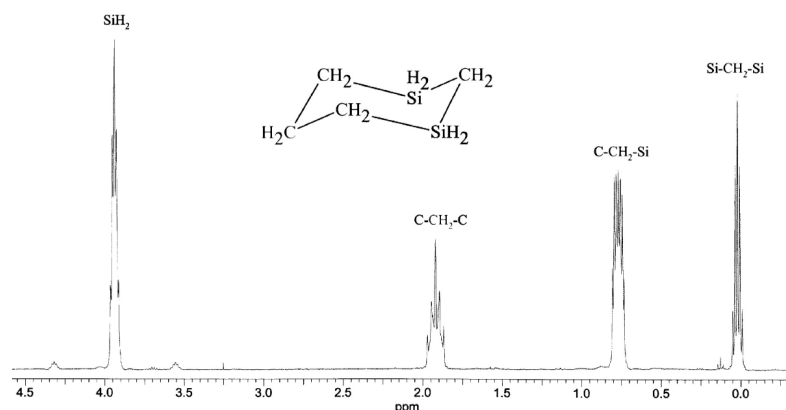
Tafla 1. NMR gildi fyrir 1,3-dísilacyclóhexan, efni 2.

	δ/ppm	$^1J/Hz$
1H		$^1J_{CH}$
SiH_2	3.94	
$C-CH_2-C$	1.92	128
$C-CH_2-Si$	0.77	121
$Si-CH_2-Si$	0.02	119
^{13}C		
$C-CH_2-C$	21.67	
$C-CH_2-Si$	10.59	
$Si-CH_2-Si$	-12.95	
^{29}Si		$^1J_{SiH}$
SiH_2	-33.90	191.5

Tafla 2. Niðurstöður massamælinga efnis 2.

m/z	Mæld jón	Hlutfall af stærsta toppi
115	M^+	100%
85	M^+-SiH_2	38%
69	$M^+-SiH_2-CH_2$	23%

ýmist eru staðbundin orkulágmörk (e. local minima) eða söðulpunktar (e. saddle points), og vísa hagkvæmustu (orkulægstu) leið fyrir umhverfingu sameindar úr einni stellingu yfir í aðra. Í okkar tilfelli er það umhverfing eins stólforms yfir í annað, sem við höfum mestan áhuga á. Til að geta gefið hverri stellingu ákveðin hnit á yfirborðsmýndinni, líkt og breiddar- og lengdargráður á venjulegu landakorti, er tveimur tvíflatarhornum hringatómanna breytt á kerfisbundinn hátt. Tvíflatarhorn innan hringins markast af fjórum samtengdum atómum, t.d. C2-Si3-C4-C5, hér eftir kallað ω_{34} . Tvíflatarhornum eru gefin formerki, + og -, fyrir tölugildi milli 0° og 180° . Tvíflatarhornið ω_{34} er 0° ef öll fjögur atómin liggja í sama plani og C2 og C5 hafa *cis*-stöðu miðað við tengið Si3-C4. Ef horft er eftir Si3-C4 tenginu og plan Si3-C4-C5 atóma hefur snúist um 60° réttsælis miðað við plan C2-Si3-C4, þá telst ω_{34} vera $+60^\circ$, en -60° ef snúningurinn er rangsælis. Nú eru tvíflatarhorn í stólformi sexhrings nálægt $\pm 60^\circ$ en í bátsformi og skekktu bátsformi (hér eftir kallað tvistform) eru tölugildi þeirra lægri. Allar stellingar sem hér skipta máli rúmast því vel innan þess ramma sem markast af tvíflatarhornum á bilinu frá $+90^\circ$ til -90° . Til þess að kortleggja orkufirborð sameindar 2 var tvíflatarhornunum C2-Si3-C4-



Mynd 5. ^1H NMR róf af efni 2.

Tafla 3. Hlutfallsleg orka stellinga 1,3-dísilacyclóhexans **3** reiknuð með nokkrum reikniaðferðum og grunnum. Stellingar orkulega lágmarkaðar með sömu aðferðum

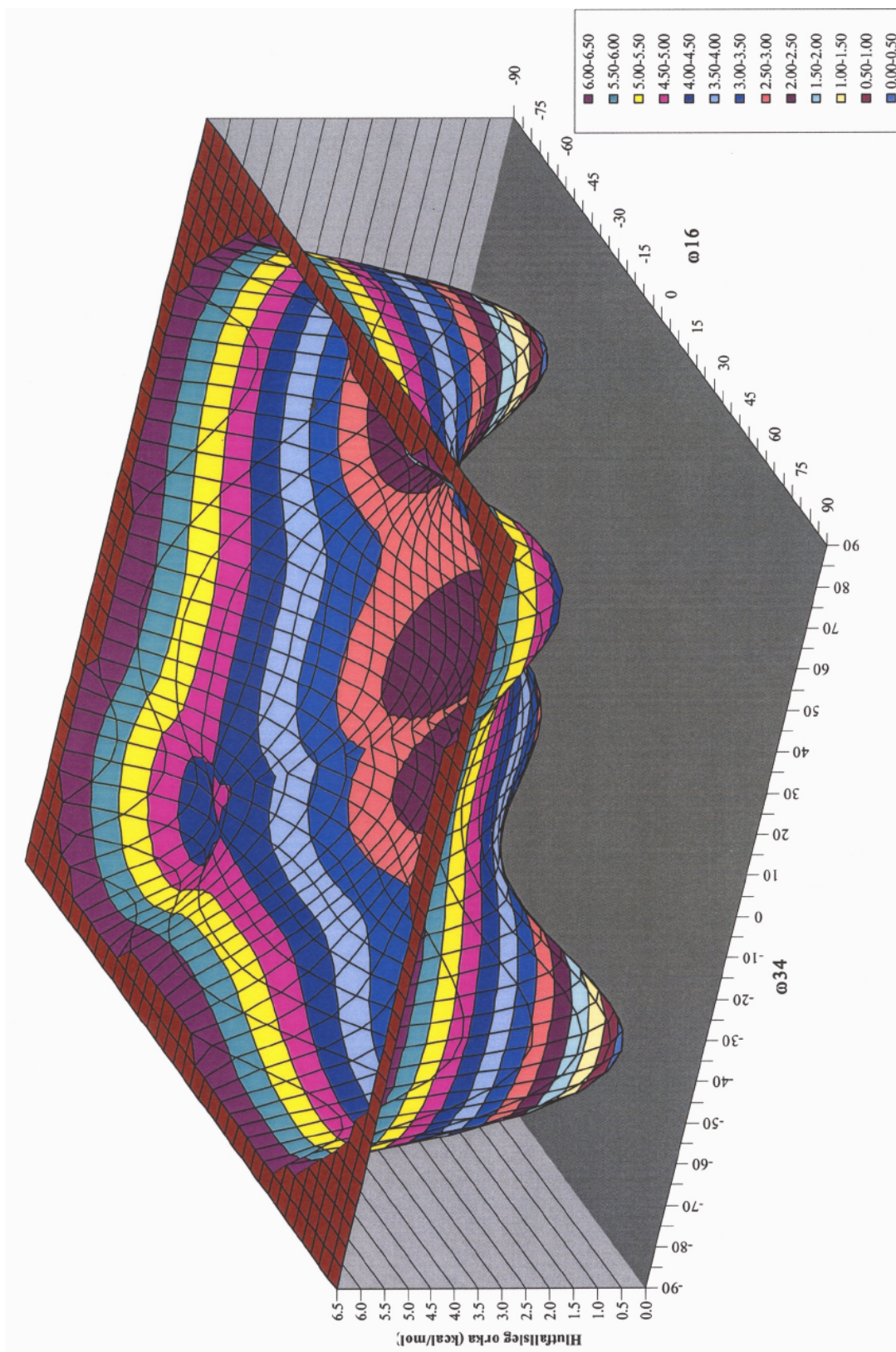
ΔE^a [kcal mol $^{-1}$]	HF	MP2	B3LYP		mPW1PW91	
	6-31G(d)	6-31G(d)	STO-3G	6-31G(d)	6-311G(d)	6-311G(2df,p)
Stóll	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sófi	3.25	3.89	2.78	3.22	2.96	3.27
Tvistur 1	2.67	2.58	-	2.59	2.53	2.54
Bátur 1	2.68	2.82	2.03	2.58	2.51	-
Bátur 2	4.95	5.02	4.30	4.58	4.46	4.32
Tvistur 2	4.47	4.21	3.92	4.20	4.09	3.93

^aLeiðrétt fyrir núllstöðuorku (ZPE)

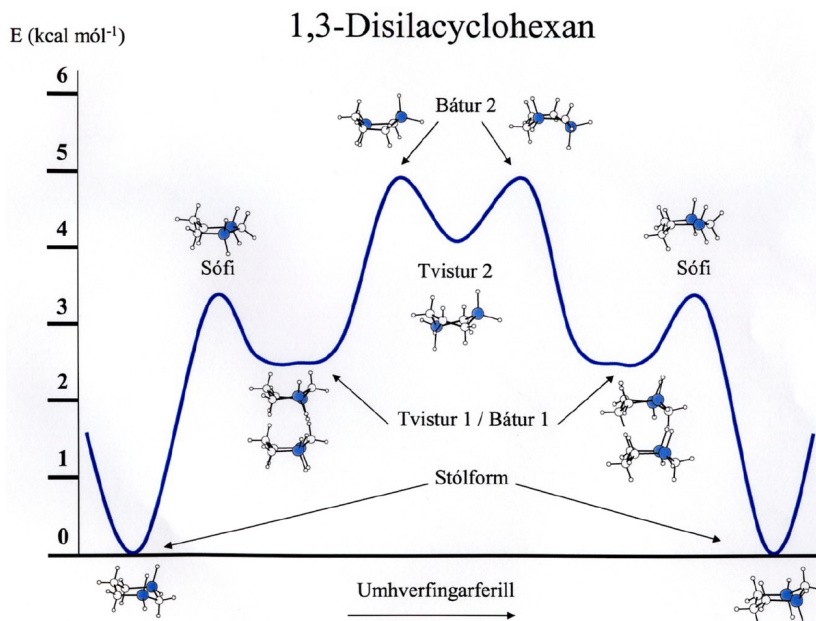
C5 (ω_{34}) og C5-C6-Si1-C2 (ω_{16}) breytt kerfisbundnið í 5° skrefum frá $+90^\circ$ til -90° . Þessir reikningar voru framkvæmdir með DFT (Density Functional Theory) aðferðinni og fellinu B3LYP, en til að halda reiknið í innan viðráðanlegra marka var notaður mjög einfaldur grunnur, STO-3G. Reikningarnir voru framkvæmdir með Gaussian 98 forritapakkanum [19]. Niðurstöður reikninganna eru sýndar með þrívíddarlíkani á mynd 6. Á myndinni er sýnd afstæða orka sameindarinnar (orka stólformanna sett = 0 kcal mol $^{-1}$) þegar (ω_{34}) og (ω_{16}) er breytt. Til þess að sýna betur þann hluta yfirborðsins sem mestu máli skiptir eru öll orkugildi sem hafa hærri afstæða orku en 6.5 kcal mol $^{-1}$ skorin af við þau mörk. Stellingar með hærri afstæða orku eru mjög spennantar og eru ekki hluti af umhverfingu eins stólforms yfir í annað. Við athugun á mynd 6 kemur í ljós að hún er samhverf um hornalínuna sem markast af hnitapunktum $(-90^\circ, +90^\circ)$ og $(+90^\circ, -90^\circ)$. Þetta er í samræmi við spegilplan sameindarinnar á stólformi gegnum C2 og C5. Við fyrstu sýn virð-

ist yfirborðið einnig hafa spegilplan um hornalínuna sem markast af $(-90^\circ, -90^\circ)$ og $(+90^\circ, +90^\circ)$, þannig að orkulægsta leið úr einu stólformi yfir í annað liggja einmitt beina leið þvert á það spegilplan. Hér er þó ekki um raunverulegt spegilplan að ræða heldur er yfirborðið í raun flóknara en sýnt er á myndinni. Ef við ímyndum okkur að við förum þá leið sem virðist liggja úr einu stólformi beint yfir í annað, þá er fyrst farið yfir fremur lágan orkupröskuld og ofan í lægð sem er sem ílangur orkupollur þvert á þá leið sem farin er. Þaðan liggur leiðin aftur upp á móti hækkandi orkugildum uns komið er að hrygg sem liggur eftir hornalínunni frá $(-90^\circ, -90^\circ)$ að $(+90^\circ, +90^\circ)$. Þaðan virðist leiðin liggja niður í annan ílangan poll og svo aftur yfir lágan orkupröskuld og ofan í hitt stólformið. Í reynd er það hins vegar svo að brekkan upp úr ílanga pollinum og upp á hrygginn heldur þar áfram og fer hækkandi þegar haldið er yfir hrygginn í átt að hinu stólforminu.

Þessi hækkandi hlið lýsir því að verið er að spenna hringinn æ meira þannig að orka sameind-



Mynd 6. Orkuyfirborð efnis 2 reiknað með B3LYP/STO-3G.



Mynd 7. Orkulægsti ferill umhverfingar stóls í stól fyrir efni 2.

arinnar eykst. Hinum megin frá kemur svo önnur hækkandi hlíð sem heldur áfram upp yfir hrygginn í gagnstæða átt. Á hryggnum sem liggur eftir hornalínunni um miðbik myndarinnar mætast tvö sett af gildum fyrir tvíflatarhornin, sem eru leidd út frá sitt hvoru stólforminu og hafa stellingarnar sem lýst er með þessum tvíflatarhornum jafna orku. Á svæðinu báðum megin við hrygginn eru svo sömu-leiðis tvær stellingar mögulegar fyrir hvern reiknaðan punkt, þ.e. hnit (ω_{34} , ω_{16}), en þær hafa misháa orku. Sú stelling sem er orkulægri, er leidd út frá því stólformi sem nær er, en sú orkuhærri er leidd út frá fjarlægara stólforminu. Á yfirborðsmyndinni eru svo til einföldunar aðeins orkulægri gildin sýnd.

Til þess að komast úr einu stólformi yfir í annað þarf því, eftir að farið hefur verið yfir orkuþröskuldinn og yfir í ílanga pollinn, að feta sig upp brattann til vinstri eða hægri (af samhverfuástæðum eru þessar leiðir jafnar) og yfir mun hærri orkuþröskuld og ofan í grunna lægð sem þar tekur við. Hér er leiðin hálfnuð og sameindin hefur um tvo jafn góða kosti að velja. Annar er að snúa við og fara sömu leið til baka að upphaflega stólforminu en hinn er sá að halda áfram yfir annan jafnháan þröskuld ofan í hinn ílanga pollinn og þaðan yfir í hitt stólformið. Á mynd 7 er orkulægsti ferill fyrir umhverfingu stóls yfir í stól sýndur og inn á ferilinn eru felldar lykilstellingar sameindar 2. Ferillinn hefst á því að C2 sem er á milli Si1 og Si3 er sveigt upp í planið sem Si atómin tvö mynda ásamt C4 og C6. Lægri orkuþröskuldurinn samsvarar stellingu sem nánast er sófalaga, þ.e. fimm atóm hringins eru nánast í

plani. Ílengi orkupollurinn er svæði þar sem bátsform (Bátur 1) er í miðjunni og tvistform (Tvistur 1) sitt hvoru megin við það. Bátur 1 er með C atóm bæði í skut og stefni. Mjög óvanalegt er að finna hér bátsform með nánast sömu orku og tvistformin sitt hvoru megin. Hærri orkuþröskuldurinn reynist svo vera bátsform (Bátur 2) þar sem annað Si atómið er í stefni, það bátsform getur slakað aðeins á spennu sinni og myndað tvistform (Tvistur 2). Héðan liggur síðan leiðin með jöfnum líkindum að hvoru stólformi sem vera skal. Afstæð orka allra lykilstellinga var reiknuð nánar með ýmsum aðferðum og grunnföllum og leiðrétt fyrir núllstöðuorku (e. Zero Point Energy, ZPE) sameindarinnar. Niðurstöðurnar eru birtar í töflu 3. Eins og vikið var að að ofan eru Bátur 1 og Tvistur 1 nánast jöfn í orku. Aðeins með fylgnireikningum, MP2/6-31G(d), var hægt að finna merkjanlegan orkumun ($0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Þakkir

Rannsóknánámssjóði Rannís, Rannsóknasjóði Háskóla Íslands og Raunvísindastofnun eru færðar þakkir fyrir fjárhagslegan stuðning við þetta verkefni.

Summary: In this report we deal with the parent 1,3-disilacyclohexane, 2. This rather simple compound had not been described previously; some substituted derivatives have been reported, however. The key step in a successful preparation of 2 was an improved synthesis of the methylene di-Grignard $\text{CH}_2(\text{MgBr})_2$. The conformational energy surface of 2 was mapped using DFT calculations and the lowest energy profile for the chair-to-chair

inversion is shown. The flexible molecule **2** has remarkable small energy difference between a symmetrical boat form and its related twist forms. A second boat form with one Si atom in the prow has the highest energy on the inversion pathway.

Heimildir

- [1] I. Arnason and H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **598** (2001) 245.
- [2] I. Arnason, G.K. Thorarinsson, and E. Matern, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **454** (1998) 91.
- [3] I. Arnason and A. Kvaran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 65.
- [4] I. Arnason, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1973.
- [5] I. Arnason, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 97.
- [6] I. Arnason and E. Matern, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **544** (2001) 61.
- [7] I. Arnason, G.K. Thorarinsson, and E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 853.
- [8] I. Arnason, A. Kvaran, S. Jonsdóttir, P.I. Guðnason, and H. Oberhammer, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 3827.
- [9] M.J.O. Anteunis and R. Dedeyne, *Org. Magn. Reson.* **9** (1977) 127.
- [10] R. Dedeyne and M.J.O. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **85** (1976) 319.
- [11] M. Shimizu, K. Mizuno, N. Inamasu, H. Masai, and T. Hiyama, *Inorg. Chim. Acta* **296** (1999) 231.
- [12] P.I. Guðnason, *Kísilinnihaldandi sexhringir*, MS ritgerð, Háskóli Íslands, Reykjavík, 2003.
- [13] N.W. Mitzel, H. Schmidbaur, D.W.H. Rankin, B.A. Smart, M. Hofmann, and P. von Rague Schleyer, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 4360.
- [14] G. Emschwiller, C.R. *Acad. Sci. Paris* **183** (1926) 665.
- [15] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **475** (1994) 1.
- [16] F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, and G. Canielli, *Tetrahedron* **26** (1970) 1281.
- [17] B.J.J. v.d. Heisteeg, G. Schat, O.S. Akkerman, and F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 1.
- [18] B.J.J. v.d. Heisteeg, G. Schat, O.S. Akkerman, and F. Bickelhaupt, ed. R.B. King and J.J. Eisch, Amsterdam, 1988.
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J. A. Pople, GAUSSIAN 98 (Revision A.6), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Um höfunda: Ingvar Helgi Árnason 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: 30. apríl 2004

