

Empirische Kraftfeldberechnungen an Cyclosilanen: Perhalogenycyclosilane

Helmut Hönig^{a,*} und Karl Hassler^b

Institut für Organische Chemie^a und Institut für Anorganische Chemie^b,
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 23. Mai 1981. Angenommen 15. August 1981)

Empirical Force Field Calculations on Perhalocyclosilanes

Empirical force field calculations are used to interpret relative energies and structures of various conformations of perhalocyclo-tetra-, -penta- and -hexasilanes. The results are in good agreement with experimental data as far as they are known. Comparison is made with some carbon analogs.

(Keywords: Empirical force field calculations; Perhalocyclosilanes)

Einleitung

Die im Vergleich zu Kohlenstoffverbindungen verminderte thermische Stabilität und erhöhte chemische Reaktivität von Verbindungen des Siliciums u. a. gegenüber Luftsauerstoff, die das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre erfordert, haben dazu geführt, daß z. Z. nur eine sehr beschränkte Anzahl von isocyclischen Siliciumverbindungen Si_nX_{2n} überhaupt bekannt und zugänglich sind¹. Während über die physikalisch-chemischen Eigenschaften ringförmiger Kohlenstoffverbindungen wie konformative Beweglichkeit (z. B. Pseudorotation), Torsionsbarrieren, energetische Lagen der verschiedenen Ringkonformationen u. ä. m. bereits umfangreiches Datenmaterial in der Literatur vorliegt, stehen derartige Untersuchungen für cyclische Silane noch weitgehend am Anfang. Erst an einigen wenigen Vertretern wurden genaue Strukturparameter bestimmt, jene der Perhalogenycyclosilane sind unbekannt. (Ähnliches gilt auch für kettenförmige Silane $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$.) Lediglich auf Grund von Raman- und IR-Spektren konnte auf die nicht-planare Struktur der Chlor-, Brom- und Jodcyclosilane

geschlossen werden²⁻⁴. Aussagen über die tatsächlich vorliegende Konformation waren naturgemäß nicht möglich, weil die Auswahl- und Abzählregeln nur eine höhere Symmetrie auszuschließen gestatten, nach unten zu niedrigen Symmetrien hin aber alle Möglichkeiten offenlassen. Auch die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie erwies sich als von geringem diagnostischen Wert⁵.

Es war daher von Interesse, abzuschätzen, ob sich die perhalogenierten Cyclosilane analog den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen verhalten oder ob Umordnungen in der energetischen Hierarchie der einzelnen Ringkonformationen durch die größeren Si—Si- und Si—Halogen-Abstände auftreten. Für die Cyclosilane Si₅H₁₀ und Si₆H₁₂ konnte gezeigt werden, daß die energetische Abfolge der einzelnen Konformerer (C₂, C_s und D_{5h} für Si₅H₁₀, D₂, C_{2v}, C₂ und D_{3d} für Si₆H₁₂) jener der entsprechenden Cycloalkane entspricht; lediglich die Energiedifferenzen verkleinern sich⁶.

Verfahren

Ab initio quantenmechanische Verfahren zur Berechnung von Molekülen dieser Größe sind auf Grund des enormen Zeit- und Kernspeicherbedarfs unanwendbar⁷. Semiempirische Methoden wie etwa MINDO/3 — obwohl viel schneller — benötigen für total optimierte Geometrien noch immer einen sehr großen Rechenaufwand und sind außerdem für Verbindungen dieser Art nicht genügend parametrisiert⁸. Als Verfahren der Wahl bieten sich empirische Kraftfeldberechnungen an, welche neben hervorragenden Resultaten an Kohlenwasserstoffen⁹ auch bereits an verwandten Verbindungen erfolgreich getestet wurden¹⁰. Dem verwendeten empirischen Kraftfeldverfahren liegt das Programm von *Allinger* (MMI)¹¹ zugrunde. Da in dieser Version weder die notwendigen Parameter für einfache Polysilane noch für halogenierte Derivate inkorporiert sind, wurden zunächst die entsprechenden Größen für einfache und methylierte Polysilane in Anlehnung an die mit einem älteren Programm durchgeführten Arbeiten von *Mislow*⁶ anhand der experimentellen Daten optimiert. Da seit der Arbeit von *Mislow* einige neue experimentelle Details veröffentlicht wurden bzw. einige Konformationen und Verbindungen von Interesse nicht in den Rechnungen enthalten sind, sollen ausgewählte Beispiele hier angeführt werden. Der Vergleich unserer Resultate mit den Ergebnissen von *Mislow* zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Kraftfelder untereinander und mit den experimentellen Daten (Tab. 1).

Bei einigen Strukturparametern konnte allerdings mit unserer Version eine bessere Annäherung an die experimentellen Daten erreicht

Tabelle 1. Vergleich der berechneten relativen Energien einiger Konformationen verschiedener Polysilane mit den experimentellen Befunden

Verbindung	Konformation*	E (kJ/mol)		experimentell
		Mislow ⁶	diese Arbeit	
Trisilan	staggered	0,0	0,0	IR ²⁴
	eclipsed	5,0	5,0	5,1
Hexamethylsilan	staggered	0,0	0,0	
	eclipsed	4,4	5,0	
Tetrasilan	anti	0,4	1,3	ESCA ²⁵
	gauche	0,0	0,0	ca. gleichpopuliert
Dekamethylsilan	anti	0,0	0,0	NMR, IR ¹³ :
	gauche	0,5	2,3	2,3
Cyclopentasilan	C ₂ (twist)	0,0	0,0	²⁶⁻²⁸
	C _s (envelope)	0,2	0,0	Pseudoration
	D _{5h} (planar)	7,6	9,9	
Dekamethylcyclopentasilan	C ₂	0,0	0,0	
	C _s	0,0	0,0	
	D _{5h}	7,9	9,8	
Cyclohexasilan	D _{3d} (chair)	0,0	0,0	
	D ₂ (twboat)	8,2	9,3	IR, R _a ³⁵ : D _{3d}
	C _{2v} (boat)	9,7	10,4	
	C ₂ (twist)	17,3	15,0	
	C _s (envelope)	—	15,9	
Dodekamethylcyclohexasilan	D _{3d}	0,0	0,0	Röntgenstrukturanalyse ¹²
	D ₂	9,8	10,4	D _{3d}
	C _{2v}	16,0	17,3	
	C ₂	17,2	17,7	
	C _s	—	18,9	
Hexadecamethylbicyclo[3.3.1]nonasilan	chair-chair	6,7	8,3	Röntgenstrukturanalyse ²⁹
	hchair-chair	0,0	0,0	hchair-chair
	hchair-hchair	—	21,6	
	boat-boat	—	11,5	
Cyclotetrasilan	puckered	—	0,0	
	planar	—	1,1	

* Falls sich gewisse Konformationen nicht als lokale Minima erwiesen, wurden mittels eingeschränkter Beweglichkeit in Ebenen oder durch Symmetrieeoperationen diese Konformationen fixiert.

werden, wie im folgenden an einigen Beispielen dargestellt werden soll (Tab. 2).

Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden sogar die Si—C-Abstände im Dodecamethylcyclohexasilan¹² je nach axialer bzw. equatorialer Stellung im gegenständlichen Verfahren sowohl im absoluten Wert als auch im Trend (wenn auch nur durch minimale Unterschiede) besser wiedergegeben. Es sei auch noch auf die excellente Übereinstimmung der Ergebnisse unserer Version mit der experimentellen Energiedifferenz zwischen den *gauche* und *anti*-Konformeren des Decamethyltetrasilanes¹³ — ein Wert der *Mislow* noch nicht zur Verfügung stand — hingewiesen.

Tabelle 2. Vergleich der berechneten Strukturparameter einiger ausgewählter Beispiele mit den experimentellen Daten

Verbindung	Parameter*	<i>Mislow</i> ⁶	diese Arbeit	experimentell
Hexamethyldisilan	C—Si	186,8	187,5	187,7 ³⁰
	H—C—Si	107,4	108,6	108,7 ³⁰
	H—C—H	111,4	110,3	110,3 ³⁰
Tetrakis-(trimethylsilyl)silan	Si—Si	234,6	235,8	236,1 ³¹
	C—Si	186,9	187,7	188,9 ³¹
Dodecamethylcyclohexasilan	Si—C _{eq}	186,8	187,8	189,7 ¹²
	Si—C _{ax}	186,9	187,6	188,1 ¹²

* Einheiten: Grad für Bindungswinkel, pm für Bindungslängen.

Ergebnisse

Für die Berechnung der Parameter, welche zur Behandlung perhalogenierter Cyclosilane notwendig waren, standen folgende experimentelle Daten zur Verfügung: Struktur und Rotationsbarriere von Hexachlordisilan¹⁴⁻¹⁶, 1,2-Dichlortetramethyldisilan¹⁷ und Dipolmomentuntersuchungen an 1,2-Dihalogenotetramethyldisilanen¹⁸. Für das die relativen Energien der einzelnen Ringkonformationen sehr wesentlich mitbestimmende X—Si—Si—X Torsionspotential ergibt sich ein — wenn auch geringer — negativer V_1 -Term in der gewählten Repräsentation für solche Funktionen:

$$E_{\text{tors}(\alpha)} = V_1/2(1 + \cos \alpha) + V_2/2(1 - \cos 2\alpha) + V_3/2(1 + \cos 3\alpha)$$

Das deutet auf eine schwache attraktive Wechselwirkung der Halogenatome in „eclipsed“-Stellung hin. Solche Effekte sind nun

keineswegs als rein mathematische Artefakte zu betrachten, sondern können ohne weiteres durch d-Orbitalwechselwirkungen erklärt werden.

Für die Annahme einer Beteiligung von d-Orbitalen des Siliciums an der SiCl-Bindung in Form einer $(p-d)\pi$ Wechselwirkung gibt es bislang zwar keine zwingenden Gründe, aber doch Anhaltspunkte wie verkürzte Bindungsabstände, aufgeweitete Bindungswinkel oder anormale Dipolmomente^{19,20}. Aus Kernquadrupolkopplungskonstanten wurde ein Doppelbindungsanteil am SiCl₄ zu 30%, am SiBr₄ zu 26% berechnet²¹, aber auch hier lassen sich die gemessenen Kopplungskonstanten verschieden interpretieren, etwa nur mit Hilfe des s-Charakters der Si-Halogen-Bindung. Da der Doppelbindungsanteil die Polarität der Si-Halogen-Bindung vermindert, könnte man darin durchaus die Erklärung dafür suchen, daß zu stark angesetzte Dipolwechselwirkungen zu unvernünftigen Geometrien führen (s. weiter unten).

Die bei unkritischer Anwendung der so erhaltenen Parameter errechneten relativen Energien und Strukturen der Perhalocyclopoly-silane weisen neben überraschenden relativen Stabilitäten ($C_2 > C_s > D_{3d} > D_2 > C_{2v}$) auch sehr ungewöhnliche Strukturen auf. Bei näherer Betrachtung zeigte es sich, daß — offensichtlich, um die starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu reduzieren — anormale Bindungslängen und -winkel auftraten, was allen bisherigen experimentellen Befunden widersprochen hätte. Die Dipolwechselwirkungsenergien waren bei diesen Verbindungen bereits auf die Größenordnung der gesamten sterischen Energie angewachsen, was das „Ausweichen“ auf die Bindungs- und Winkeldeformationen erklärlich machte. Bei Anwendung von zusätzlichen Einschränkungen der Beweglichkeiten der einzelnen Halogenatome durch Symmetrieoperationen ergaben sich die in Tab. 3 zusammengefaßten relativen Energien.

Noch immer lagen die Dipolwechselwirkungsenergien in Relation zu Streck-, Bindungs- und Torsionsenergien überdurchschnittlich hoch und die Ergebnisse vor allem an den Perhalocyclo-tetrasilanen und -pentasilanen stimmten nicht mit den experimentellen Befunden aus *Raman* und IR²⁻⁴ (Strukturen) überein. Über ähnliche Mißerfolge bei der Anwendung von empirischen Kraftfeldverfahren auf halogenierte Cyclen wurde in der Literatur berichtet²². Die von diesen Autoren aufgezeigte Möglichkeit der Verwendung von Monopolwechselwirkungen anstelle der Dipolterme ergab in modifizierter Form auch an Sauerstoffverbindungen ausgezeichnete Ergebnisse²³.

Bei Anwendung dieser Methode und Ersatz der Dipolwechselwirkungen durch Interaktionen von Punktladungen, welche aus CNDO/2

Tabelle 3. *Relative Energien der Ringkonformationen von Perhalocyclosilanen bei Einschluß der Dipolwechselwirkungsenergien*

Verbindung	Konformation *	ΔE (kJ/mol)		
		X = Cl	X = Br	X = I
(SiX ₂) ₆	D _{3d} (chair)	9,0	7,6	0,0
	D ₂ (twboat)	0,0	0,0	0,4
	C _{2v} (boat)	17,3	18,8	18,3
	C ₂ (twist)	11,4	13,5	15,6
	C _s (envelope)	21,2	27,9	23,4
(SiX ₂) ₅	C _s (envelope)	4,5	3,2	1,7
	C ₂ (twist)	0,0	0,0	0,0
	D _{5h} (planar)	24,9	27,5	28,3
(SiX ₂) ₄	D _{2d} (puckered)	0,0	6,0	1,2
	D _{4h} (planar)	1,6	0,0	0,0

* Siehe Anmerkung bei Tabelle 1.

Tabelle 4. *Relative Energien der Ringkonformationen von Perhalocyclosilanen bei Vernachlässigung der Dipolwechselwirkungen und Einschluß von Punktladungsinteraktionen*

Verbindung	Konformation *	ΔE (kJ/mol)		
		X = Cl	X = Br	X = I
(SiX ₂) ₆	D _{3d} (chair)	0,0	0,0	0,0
	D ₂ (twboat)	6,6	8,8	11,1
	C _{2v} (boat)	9,8	14,5	20,4
	C ₂ (twist)	14,4	19,2	21,2
	C _s (envelope)	15,5	23,6	23,5
(SiX ₂) ₅	C _s (envelope)	0,0	0,1	0,0
	C ₂ (twist)	0,0	0,0	0,2
	D _{5h} (planar)	8,7	14,8	20,5
(SiX ₂) ₄	D _{2h} (puckered)	0,0	0,0	0,0
	D _{4h} (planar)	4,9	2,3	4,6

* Siehe Anmerkung bei Tabelle 1.

Berechnungen erhalten wurden, ergibt sich die in Tabelle 4 gezeigte Verteilung der relativen Energien der einzelnen Ringkonformationen.

Die hier dargestellten Ergebnisse stimmen nun mit den Resultaten der Analyse von Raman- und IR-Spektren der Verbindungen überein²⁻⁴. Die Auswertung der Spektren, unterstützt durch eine Normal-

Tabelle 5. Vergleich der berechneten Strukturparameter von Hexachlordisilan und 1,2-Dichlortetramethyldisilan mit den experimentellen Daten

<i>Hexachlordisilan</i>				
Parameter *	experimentell:			diese Arbeit, berechnet
	(1955) ¹⁴	(1958) ¹⁵	(1975) ¹⁶	
Si—Si	224,0	229,4	232,4	235,1
Si—Cl	201,0	201,4	200,9	201,9
Si—Si—Cl	109,5	109,5	109,3**	109,3
Cl—Si—Cl	109,5**	109,5	109,7	109,7
Rotationsbarriere	4,2	4,2	—	4,3
<i>1,2-Dichlortetramethyldisilan</i>				
Parameter *	exp. (1979) ¹⁷		diese Arbeit, berechnet	
Si—Si	233,8		234,5	
Si—Cl	207,7		201,8	
Si—C	186,0		187,6	
Si—Si—Cl	107,7		109,5	
Si—Si—C	109,8		108,6	
E _{gauche} — E _{anti}	—2,5		—2,3	

* Einheiten: Grad für Bindungswinkel, pm für Bindungslängen, kJ/mol für Rotationsbarriere bzw. Energiedifferenzen.

** Nach $\cos \beta = -\cos^2 \alpha$ von den Autoren berechnet.

koordinatenanalyse erwies für die viergliedrigen Ringe Si_4X_8 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) eindeutig das Vorliegen eines nicht-ebenen Ringes und somit D_{2d} -Symmetrie. Diese Ergebnisse stehen mit Untersuchungen an perhalogenierten Cycloalkanen im Einklang: Die Spektren sowohl des C_4F_8 als auch des C_4Cl_8 gehorchen den Auswahlregeln der Punktgruppe D_{2d}^{32} , von C_4Cl_8 liegt außerdem eine Röntgenuntersuchung³³ vor, die die gewinkelte Struktur beweist.

Für die fünf- und sechsgliedrigen Ringe liegen keine Vergleichsdaten aus der Kohlenstoffchemie vor, die Übereinstimmung der Rechenresultate mit den aus IR- und Raman-Spektren erschlossenen Symmetrien scheint uns aber ein deutliches Indiz für die Verlässlichkeit unserer Rechnungen zu sein.

Ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Strukturparametern von Hexachlordisilan und 1,2-Dichlortetramethyldisilan ist in Tab. 5 dargestellt.

Es ist dabei zu berücksichtigen, daß der verhältnismäßig kleine Basisdatensatz experimenteller Strukturdetails der halogenierten Disilane Kompromisse zwischen den aus Hexachlordisilan und 1,2-Dichlortetramethylsilan abgeleiteten Größen einerseits verlangt, andererseits die Abstimmung mit dem bereits an einem viel größeren Satz an experimentellen Daten von Polysilanen geprüften Parametern nicht vergessen werden darf.

So ist die gegenüber den experimentellen Werten etwas größer berechnete Si—Si-Bindungslänge im Hexachlordisilan auf Grund der Ergebnisse aus den unsubstituierten Polysilanen und auch dem 1,2-Dichlortetramethyldisilan entstanden. Wobei noch angemerkt werden muß, daß der Trend der experimentell gefundenen Abstände in Abhängigkeit vom Publikationsjahr auch deutlich zu größeren Si—Si-Längen tendiert, was ebenfalls aus der Tabelle ersichtlich ist.

Bei den Si—Cl-Abständen wurde wiederum etwas mehr Gewicht auf die drei übereinstimmenden Untersuchungen des Hexachlordisilans gegenüber der einzelnen Publikation von 1,2-Dichlortetramethyldisilan gelegt. Ebenso bei den Si—Si—Cl und Si—Si—C-Bindungswinkeln. Hauptsächliches Augenmerk wurde auf die möglichst exakte Reproduktion der Energieunterschiede der einzelnen Konformeren gelegt, da diese Voraussagen bei den perhalogenierten Cyclopolysilanen am meisten interessierten. Eine Tabelle aller in der ursprünglichen Programmversion nicht enthaltenen Parameter kann von den Autoren auf Anfrage hin zur Verfügung gestellt werden.

Diskussion

Die in Tab. 4 zusammengefaßten relativen Energien der Ringkonformationen der sechsgliedrigen Ringsysteme zeigen dieselbe Abfolge, wie sie auch für C_6H_{12} , Si_6H_{12} und Si_6Me_{12} gefunden wird (s. Tab. 1). Die Vergrößerung der Substituenten führt lediglich zu einem vergrößerten energetischen Abstand der einzelnen Konformationen (über die Ergebnisse an den perphenylierten Cyclosilanen $(SiPh_2)_n$, $n = 4, 5, 6$ wird noch berichtet³⁴).

Etwas andere Verhältnisse findet man bei den Cyclopentasilanen. Der energetische Unterschied zwischen C_2 und C_s -Form bleibt nahezu konstant, je nach Substituent ist die envelope (C_s)-Form gegenüber der twist (C_2)-Form schwach bevorzugt (Si_5I_{10}) bzw. umgekehrt (Si_5Br_{10}). Für die restlichen Fünfringsysteme lassen sich keine energetischen Abstufungen zwischen C_2 und C_2 -Konformationen feststellen (Si_5H_{10} , Si_5Me_{10} und Si_5Cl_{10}).

Cyclotetrasilane wurden unseres Wissens bisher mit empirischen force-field-Methoden nicht behandelt. Unsere Ergebnisse lassen ein-

deutig einen gefalteten Ring als energetisch günstigste Konformation erkennen.

Vollständige Tabellen der mit unserem force-field berechneten Strukturparameter können jederzeit von den Autoren angefordert werden. Da aber über Brom- und Iodoligosilane bislang keine Strukturbefunde in der Literatur vorliegen, konnten wir dafür nur das an Si_2Cl_6 und $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Me}_4$ ermittelte Kraftfeld entsprechend modifizieren. Dieses ist aber auf die Wiedergabe der Torsionsbarrieren optimiert worden, so daß die berechneten Geometrien mit größeren Unsicherheiten behaftet sind.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß sich empirische Kraftfeldberechnungen sehr gut zur Reproduktion von Struktur und Energie bekannter Polysilane und damit auch zur Abschätzung von Konformationen noch nicht detailliert untersuchter verwandter Verbindungen eignen. Andererseits konnte deutlich gemacht werden, daß vor einer unkritischen Anwendung dieser Verfahren, insbesondere bei polaren Verbindungen gewarnt werden muß.

Dank

Die Autoren danken dem Grazer Rechenzentrum für die Überlassung der Rechenzeit auf der Univac 1100/81 Anlage. Herrn Prof. N. L. Allinger sei für die Überlassung einer Programmkopie und viele anregende Diskussionen gedankt.

Literatur

- ¹ Vgl. z. B. *Kipping F. S., Sands J. E.*, J. Chem. Soc. **119**, 830 (1921); *Carberry E., West R.*, J. Organomet. Chem. **6**, 582 (1966); *Brough L. F., Matsumura K., West R.*, Angew. Chem. **91**, 1022 (1979); *Hengge E., Schuster H. G., Peter W.*, J. Organomet. Chem. **186**, C 45 (1980); *Hengge E., Kovar D.*, Z. anorg. allg. Chem. **458**, 163 (1979); *Hengge E., Bauer G.*, Angew. Chem. **85**, 304 (1973); *Hengge E., Kovar D.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 403 (1977).
- ² *Hassler K., Kovar D., Hengge E.*, Spectrochim. Acta **34 A**, 1119 (1978).
- ³ *Hassler K., Hengge E., Kovar D.*, J. Mol. Struct. **66**, 25 (1980).
- ⁴ *Hassler K., Hengge E., Kovar D., Söllradl H.*, in Vorbereitung.
- ⁵ *Kovar D., Utvary K., Hengge E.*, Monatsh. Chem. **110**, 1295 (1979).
- ⁶ *Hummel J. P., Stackhouse J., Mislow K.*, Tetrahedron **33**, 1925 (1977).
- ⁷ *Stinson S.*, Chem. and Eng. News **1980**, 34.
- ⁸ Eine Zusammenfassung und kritische Gegenüberstellung von theoretischen Verfahren findet man in: *Janoschek R.*, Nachr. Chem. Techn. **26**, 558, 653, 720 (1978).
- ⁹ *Allinger N. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- ¹⁰ Siehe z. B. *Tribble M. T., Allinger N. L.*, Tetrahedron **28**, 2147 (1972); *Iroff L. D., Mislow K.*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 2121 (1978).

- ¹¹ QCPE Programm Nr. 318.
- ¹² Carrell H. L., Donohue J., Acta. Cryst **B28**, 1566 (1972).
- ¹³ Ernst C. A., Allred A. L., Ratner M. A., J. Organomet. Chem. **178**, 119 (1979).
- ¹⁴ Swick D. A., Karle I. L., J. Chem. Phys. **23**, 1499 (1955).
- ¹⁵ Morino Y., Hirota E., J. Chem. Phys. **28**, 185 (1958).
- ¹⁶ Haase J., Z. Naturforsch. **28a**, 542 (1973).
- ¹⁷ Kveseth K., Acta Chem. Scand. **A33**, 453 (1979).
- ¹⁸ Nagy J., Ferenczi-Gresz S., Hengge E., Waldhör S., J. Organomet. Chem. **96**, 199 (1975).
- ¹⁹ Ebsworth E. V. A., Volatile Silicon Compounds. (International Series of Monographs on Inorganic Chemistry.) Oxford: Pergamon Press. 1963.
- ²⁰ Bürger H., Fortschr. der Chem. Forsch. **9**, 1 (1967).
- ²¹ Gordy W., Discuss. Faraday Soc. **19**, 14 (1955).
- ²² Allinger N. L., Wuesthoff M. T., Tetrahedron **33**, 3 (1977).
- ²³ Burkert U., J. Comput. Chem. **1**, 192 (1980).
- ²⁴ Pfeiffer M., Spangenberg H. J., Z. Phys. Chem. (Leipzig) **232**, 47 (1966).
- ²⁵ Ensslin W., Bergmann H., Elbel S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**, 913 (1975).
- ²⁶ Smith Z., Seipp H. M., Hengge E., Bauer G., Acta Chem. Scand. **A30**, 697 (1967).
- ²⁷ Höfler F., Bauer G., Hengge E., Spectrochim. Acta **32A**, 1435 (1976).
- ²⁸ Adams W. J., Geise H. J., Bartell L. S., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5013 (1970).
- ²⁹ Stalling W., Donohue J., Inorg. Chem. **15**, 524 (1976).
- ³⁰ Beagley B., Monaghan J. J., Hewitt T. G., J. Mol. Struct. **8**, 401 (1971).
- ³¹ Bartell L. S., Clippard F. B. jr., Boates T. L., Inorg. Chem. **9**, 2436 (1970).
- ³² Miller F. A., Capwell R. J., Spectrochim. Acta **27A**, 1113 (1971).
- ³³ Margulis T. N., Acta Cryst. **19**, 857 (1965).
- ³⁴ Hönig H., Hassler K., Monatsh. Chem. **113**, 129 (1982).
- ³⁵ Hassler K., Hengge E., Kovar D., Spectrochim. Acta **34A**, 1193 (1978).