

HALBEMPIRISCHE BERECHNUNG DER KONFORMATIONENERGIEN VON DIHALOGENBUTAN- UND DIHALOGENHEXANVERBINDUNGEN

G. HEUBLEIN, R. KÜHMSTEDT*, H. DAWCZYNSKI† und P. KADURA
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 18 July 1969; Received in the UK for publication 18 August 1969)

Zusammenfassung—Auf der Grundlage halbempirischer Potentialfunktionsansätze werden die Energiedifferenzen möglicher Konformationen für vicinale 2,3-Dihalogenbutane und 3,4-Dihalogenhexane berechnet. Die relativen Konformationsstabilitäten werden diskutiert.

Abstract—The energy difference of possible conformations of vicinal 2,3-dihalogeno-butanes and 3,4-dihalogeno-hexanes has been determined by use of semiempirical, potential-functions. The relative stabilities of conformations are discussed.

AUF Grund der Konformationsenergieberechnungen an halogenierten Äthan-derivaten^{1, 2} wurde festgestellt, dass die mit Hilfe des Buckingham-Potentials berechneten Potentialbarrieren V_1 und V_2 und Energiedifferenzen ΔE bessere Werte liefern, als die nach dem Lennard-Jones-Potential bestimmten. Zur Berechnung der Gesamtpotentialenergie E für meso- und DL-Dichlor- und Dibrombutan und meso- und DL-Dichlor- und Dibromhexan wird daher für die nichtbindende Wechselwirkungsenergie E_w nur noch der Buckingham-Potentialfunktionsansatz verwendet.

$$E = \frac{1}{2}E_{0,i}(1 - \cos \theta) + \sum_{i \neq k} a_{ik} \exp(-b_{ik} r) - c_{ik}/r^{12} - d_{ik}/r^6$$

Die Bestimmung der Konstanten und die verwendeten Parameter sind bereits beschrieben worden.^{1, 2}

1. Berechnung der Dihalogenbutanverbindungen

Aus Betrachtungen am Molekülmodell folgt, dass bei der meso-Form nur zwei und bei der DL-Form nur drei Konformationen energetisch unterscheidbar sind.

Meso-2,3-Dihalogenbutan

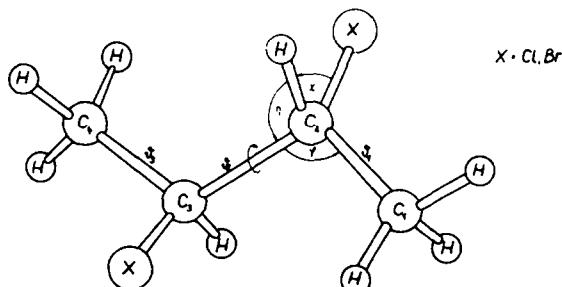


ABB. 1 Molekülmodell von meso-2,3-Dihalogenbutan.

* Sektion Physik für den wiss. Gerätebau der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

† Institut für Textiltechnologie der Chemiefasern, Rudolstadt/Thür.

DL-2,3-Dihalogenbutan

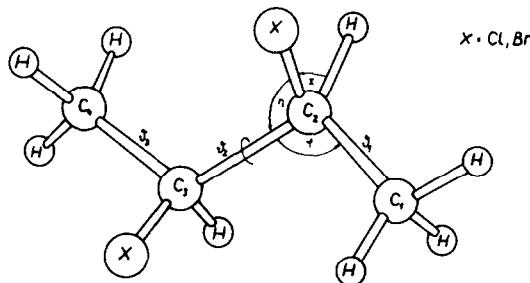


ABB. 2 Molekülmodell von DL-2,3-Dihalogenbutan.

Die zur Rechnung verwendeten Strukturparameter ergeben sich aus der Tabelle 1. Beim Aufsuchen der Energieminima wurde um die mittelständige C_2C_3 -Bindung—an der sich die Halogenatome befinden—und an den beiden benachbarten Bindungen in einer Winkelschrittfolge von 10° gedreht.

TABELLE 1. BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL FÜR MESO- UND DL-2,3-DIHALOGENBUTAN

Bindung	(Å)	Bindungswinkel bzw.	Komplementwinkel
C—C	1.54	$\varphi = 112^\circ$	$\varphi' = 68^\circ$
C—H	1.09	$\chi = 109.5^\circ$	$\chi' = 70.5^\circ$
C—Cl	1.77	$\eta = 108.64^\circ$	$\eta' = 71.36^\circ$
C—Br	1.92		

Die exakten Energieminima wurden durch eine quadratische Interpolationsformel für zwei Variable bestimmt. Die auf diese Art berechneten Winkel- und Energiewerte sind für das Molekül DL-2,3-Dichlorbutan in Tabelle 2 und für meso-2,3-Dichlorbutan in Tabelle 3 zusammengefasst. Analog wurden meso- und DL-2,3-Dibrombutan berechnet. Die Ergebnisse enthalten die Tabellen 4 und 5. Die Konformationsangaben sind nicht absolut, sondern auf die energieärmsten Konformationen bezogen.

TABELLE 2. ENERGIEMINIMA VON DL-2,3-DICHLORBUTAN

Konformation	g	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	E[kcal/Mol]
(1) G_{+1}^+	1	7.6°	128.6°	7.6°	0.0
		0°	123.6°	0°	0.2047
(2) G_{-1}^-	1	-8.0°	-128.1°	-8.0°	0.6180
		0°	-124.7°	0°	0.9077
(3) T_1	1	1.6°	0°	1.6°	0.7892
	T_2	0°	0.6°	0°	0.8812

TABELLE 3. ENERGIEMINIMA VON MESO-2,3-DICHLORBUTAN

Konformation	g	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	E[kcal/Mol]
(1) T	1	1.5°	0°	-1.5°	0.0
(2) G ⁺ ₁	2	4.7°	117.6°	4.7°	0.4247
G ⁺ ₂		-0.1°	+115.1°	0.1°	0.4678

TABELLE 4. ENERGIEMINIMA VON DL-2,3-DIBROMBUTAN

Konformation	g	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	E[kcal/Mol]
(1) G ⁺ ₁	1	7.5°	129.6°	7.5°	0.0
G ⁺ ₂		0°	125.1°	0°	0.2437
(2) G ⁻ ₁	1	-7.8°	-126.1°	-7.8°	0.2808
G ⁻ ₂		0°	-122.7°	0°	0.5230
(3) T ₁	1	3.2°	0°	3.2°	0.5917
T ₂		0°	-2.4°	0°	0.5958

TABELLE 5. ENERGIEMINIMA VON MESO-2,3-DIBROMBUTAN

Konformation	g	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	E[kcal/Mol]
(1) T	1	3.2°	0°	-3.2°	0.0
(2) G ⁺ ₁	2	4.8°	120.2°	4.8°	0.0722
G ⁺ ₂		-2.1°	117.5°	2.1°	0.1725

Es muss an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei den DL-Verbindungen die G⁺-Konformation eine *trans*-Stellung der Halogene aufweist.

Wie sich aus den Rechnungen ergibt, sind für einige Konformationen die Energiewerte aufgespalten. Ähnliche Aufspaltungen haben auch Scott und Scheraga⁴ bei Konformationsberechnungen an n-Kohlenwasserstoffen festgestellt.

Bei den Konformationsenergieminima der 2,3-Dihalogenbutane wurden durch die Rechnungen Abweichungen von den klassischen Konformationswinkeln (0°, 120°, 240°) bis zu 10° gefunden. Bei Drehung der Diederwinkel ϑ nach +120° ergeben sich G⁺-Konformationen, nach -120° Konformationen vom G⁻-Typ.

Vergleicht man die beiden meso-Verbindungen, so zeigt sich, dass die T-Konformation energetisch sehr günstig ist. Bei den G⁺-Konformationen nehmen die Halogene eine gewisse Nahstellung ein. Die G⁺₁-Konformation ist bei der meso-Chlorverbindung um 425 und die G⁺₂-Konformation um 468 cal/Mol und bei der meso-Bromverbindung ist die G⁺₁-Konformation um 72 und die G⁺₂-Konformation um 173 cal/Mol energetisch höher als die T-Konformation. Sie sind um diese Energiebeträge instabiler als die T-Konformation.

Aufgrund der grösseren Raumerfüllung der Brom- gegenüber den Chloratomen wären bei der meso-Bromverbindung für die G⁺-Konformationen grössere Energiebeträge zu erwarten als bei der meso-Chlorverbindung. Durch die berechneten Energiewerte können also offenbar die einzelnen Molekülkonformationen nur qualitativ und

nicht quantitativ energetisch charakterisiert werden. Aus der Diskussion der IR- und Ramanspektren^{2,3} der meso Verbindungen folgt, dass die Intensität der Schwingungen, die für die *trans*-Konformation des XC-CX-Fragmentes charakteristisch sind, stark überwiegen. Gauche-Konformere sind nur in geringerem Masse beteiligt.

Bei den DL-2,3-Dihalogenbutanen überwiegen die G⁺-Konformationen bei *trans*-ständigen Halogenatomen. Die G⁺₁-Konformationen, bei welchen die Wasserstoffatome der Methylgruppen um kleine Winkelwerte von den Halogenatomen weggedreht sind, sind stabiler als die G⁺₂-Konformationen. Sie unterscheiden sich bei DL-2,3-Dichlorbutan um 205 cal/Mol bzw. bei DL-2,3-Dibrombutan um 244 cal/Mol. Die G⁻₁-Konformation (*gauche*-Stellung der Halogene) ist stabiler als die T₁-Konformation (ebenfalls *gauche*-Stellung der Halogene). Bei der DL-Chlorverbindung ergibt sich zwischen der G⁻₁- und der G⁻₂-Konformation eine Energie-differenz von 290 cal/Mol und bei der DL-Bromverbindung eine solche von 242 cal/Mol.

Die Schwingungsspektren der DL-Verbindungen^{2,3} ergaben, dass zu einem hohen Prozentsatz die Konformation vorliegt, bei der die Halogene eine *trans*-Stellung einnehmen. Darüberhinaus existiert aber auch ein beträchtlicher Konformationsanteil, bei dem die Halogenatome *gauche* stehen. Die Ergebnisse der Rechnungen stehen also in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Aussagen der Schwingungsspektren.

2. Berechnungen der Dihalogenhexanverbindungen

Aus Symmetriebetrachtungen am Molekülmodell ergibt sich unter Zugrundelegung der Diederwinkel für die ideal staggered-Anordnung (0° T, 120° G⁺, -120° G⁻), dass bei der DL-Verbindung von insgesamt 27(3³) theoretisch möglichen Konformationen nur 18 eine unterschiedliche Energie haben. Bei der meso-Form sind es 15

Meso - 3,4 - Dihalogenhexan

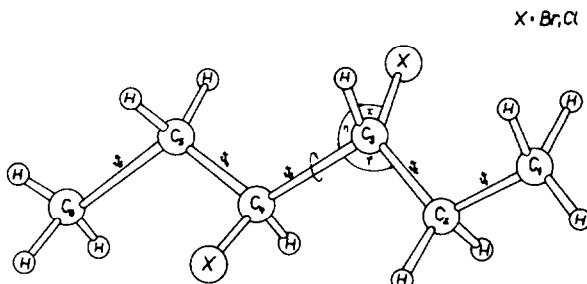
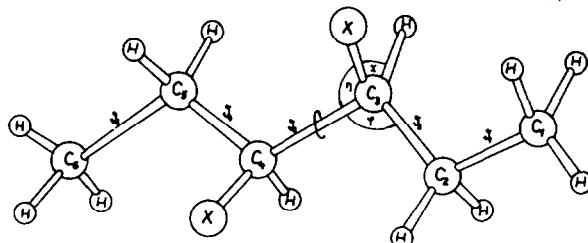


ABB. 3 Molekülmodell von meso-3,4-Dihalogenhexan

von 27. Die in das Rechenprogramm eingehenden Strukturparameter für meso- und DL-3,4-Dihalogenhexan sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Es wurde wiederum die mittelständige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, also C₃—C₄, an der die Halogenatome sitzen, und die beiden benachbarten Bindungen, also C₂—C₃ und C₄—C₅, in 10°-Schritten gedreht. Die Diederwinkel zwischen C₁—C₂ und C₅—C₆ wurden zu 0° angenommen (ideal staggered-Anordnung). Diese Annahme erscheint berechtigt, da die Methylgruppen relativ weit von den Halogenatomen entfernt sind. In manchen

DL - 3,4-Dihalogenhexan

 $X \cdot Br; Cl$ ABB. 4 Molekülmodell von *dl*-3,4-Dihalogenhexan.

Fällen wurde die C_2-C_3 -Bindung als starr festgehalten und nur um die Bindungen C_3-C_4 und C_4-C_5 , gedreht. Die Stellung der Substituenten ist aus den Abb. 3 und 4 zu ersehen.

TABELLE 6. BINDUNGSABSTÄNDE UND BINDUNGSWINKEL FÜR MESO- UND DL-3,4-DIHALOGENHEXAN

Bindung	(Å)	Bindungswinkel bzw.	Komplementwinkel
$C-C$	1.54	$\varphi = 111.9^\circ$	$\varphi' = 68.1^\circ$
$C-H$	1.09	$\alpha = 109.5^\circ$	$\alpha' = 70.5^\circ$
$C-Cl$	1.77	$\eta = 108.5^\circ$	$\eta' = 71.5^\circ$
$C-Br$	1.92		

Die exakten Energie- und Winkelwerte wurden durch eine quadratische Interpolation für zwei Variable erhalten. In den Tabellen 7 und 8 sind die Konformationsenergien und deren Winkelwerte für DL- und meso-3,4-Dichlorhexan angegeben; in Tabelle 9 und 10 für DL- und meso-3,4-Dibromhexan. Die Konformationsenergien sind auf die jeweils energieärmste Form bezogen. Molekülkonformationen, für deren Energie die Berechnungen grössere Werte als 20 kcal/Mol liefern, bleiben im folgenden ausserhalb der Betrachtung, da ihre Beteiligung am Konformationsgleichgewicht wenig wahrscheinlich ist.

TABELLE 7. ENERGIEMINIMA VON DL-3,4-DICHLORHEXAN

Konformation	g	ϑ_2	ϑ_3	ϑ_4	E[kcal/Mol]
(1) $T G^+ T$	1	8.6°	128°	8.6°	0.0
(2) $G^- G^- G^-$	1	-120°	-127.6°	-120°	0.7133
(3) $G^+ T G^+$	1	124.5°	10°	124.5°	0.8102
(4) $T G^- G^-$	2	0°	-127°	-120°	0.8653
(5) $T T T$	1	0°	0.5°	0°	0.9839
(6) $T T G^+$	2	0°	0°	118.5°	1.0501
(7) $T G^- T$	1	0°	-124.4°	0°	1.0757
(8) $T G^+ G^+$	2	0°	140°	115.9°	1.9751
(9) $T G^+ G^-$	2	0°	129.1°	-90°	2.8600
(10) $G^+ G^+ G^+$	1	116.4°	140°	116.4°	2.9189
(11) $T T G^-$	2	0°	-17.6°	-110°	3.9905
(12) $G^+ T G^-$	2	107.7°	-20°	-107.7°	4.4985
(13) $G^- T G^-$	1	-112.8°	-20°	-112.8°	4.6257
(14) $T G^- G^+$	2	0°	-90°	128.3°	8.0695
(15) $G^+ G^- G^-$	2	102.4°	-90°	-102.4°	9.2585
(16) $G^+ G^+ G^-$	2	90°	140°	-90°	11.6466

TABELLE 8. ENERGIEMINIMA VON MESO-3,4-DICHLORHEXAN

Konformation	g	ϑ_3	ϑ_4	ϑ_5	E[kcal/Mol]
(1) T T T	1	0°	0°	0°	0·0
(2) T T G ⁺	2	0°	0°	118·5°	0·0662
(3) G ⁻ T G ⁺	1	-117·9°	0°	117·9°	0·1891
(4) T G ⁺ T	2	5·6°	117·8°	5·6°	0·4498
(5) T G ⁻ G ⁻	2	0°	-120·2°	-121·6°	0·7149
(6) G ⁺ T G ⁺	2	120·8°	22·6°	120·8°	1·7096
(7) T G ⁺ G ⁺	2	0°	140°	115·9°	4·4216
(8) G ⁺ G ⁺ G ⁺	2	116·7°	140°	116·7°	4·5697
(9) T G ⁻ G ⁺	2	0°	-80°	120·3°	4·8553
(10) G ⁺ G ⁺ G ⁻	2	110°	80°	-110°	6·0639
(11) G ⁺ T G ⁺		100°	-50°	100°	9·1821
(12) T T G ⁻	2	0°	0°	-120°	13·4173
(13) G ⁺ T G ⁻	1	120°	0°	-120°	27·6948

TABELLE 9. ENERGIEMINIMA VON DL-3,4-DIBROMHEXAN

Konformation	g	ϑ_3	ϑ_4	ϑ_5	E[kcal/Mol]
(1) T G ⁺ T	1	8·6°	129·6°	8·6°	0·0
(2) G ⁻ G ⁻ G ⁻	1	-120°	-126·9°	-120°	0·3705
(3) T G ⁻ G ⁻	2	0°	-125·9°	-120°	0·5246
(4) T T T	1	0°	-2·4°	0°	0·6826
(5) T G ⁻ T	1	0°	-122·2°	0°	0·7016
(6) T T G ⁺	2	0°	0°	120·6°	0·7735
(7) G ⁺ T G ⁺	1	119·3°	0°	119·3°	0·8212
(8) T G ⁺ G ⁺	2	0°	140°	115·9°	2·6453
(9) T G ⁺ G ⁻	2	0°	129·8°	-90°	2·8426
(10) T T G ⁻	2	0°	-20°	-103·5°	3·5711
(11) G ⁻ T G ⁻	1	-121·7°	-29·6°	-121·7°	3·7819
(12) G ⁺ T G ⁻	2	107·9°	-22·3°	-107·9°	3·9988
(13) G ⁺ G ⁺ G ⁺	1	120°	140°	120°	4·9345
(14) T G ⁻ G ⁺	2	0°	-90°	128·4°	6·2983
(15) G ⁺ G ⁻ G ⁻	2	110°	-81·2°	-110°	6·9765
(16) G ⁺ G ⁺ G ⁻	2	90°	140°	-90°	11·8417

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass die T G⁺ T-Konformation bei den DL-3,4-Dihalogenhexanen diejenige Konformation ist, bei der die Halogenatome eine trans-Lage einnehmen. Es gibt auch solche Konformationen, deren Energiewerte aufgespalten sind, z.B. findet man bei meso-3,4-Dichlorhexan für die G⁺ T G⁺-Konformation zwei Energieminima mit einer Energiedifferenz von 7·47 kcal/Mol und bei meso-3,4-Dibromhexan ebenfalls bei der G⁺ T G⁺-Konformation eine Energiedifferenz von 8·16 kcal/Mol.

Betrachtet man die Konformationsenergie der meso-Verbindungen, so dominieren eindeutig die T-Konformationen, obwohl auch ein merklicher *gauche*-Anteil vorhanden ist, der durch die T G⁺ T-Konformation repräsentiert wird. Die Energiedifferenz zwischen der T T T-Konformation und der T G⁺ T-Konformation beim meso-3,4-Dichlorhexan ergibt mit 445 cal/Mol einen recht vernünftigen Wert. Bei

TABELLE 10. ENERGIEMINIMA VON MESO-3,4-DIBROMHEXAN

	Konformation	<i>g</i>	ϑ_3	ϑ_4	ϑ_5	<i>E</i> [kcal/Mol]
(1)	T T T	1	0°	0°	0°	0.0
(2)	T T G ⁺	2	0°	0°	120.6°	0.0489
(3)	T G ⁻ G ⁻	2	0°	-123°	-125.3°	0.1284
(4)	T G ⁺ T	2	5.7°	122.9°	5.7°	0.1522
(5)	G ⁻ T G ⁺	1	-120°	0°	120°	0.1629
(6)	G ⁺ T G ⁺	2	120.6°	23°	120.6°	2.5166
(7)	T G ⁺ G ⁺	2	0°	140°	115.9°	3.9798
(8)	T G ⁻ G ⁺	2	0°	-80.5°	120.8°	4.1928
(9)	G ⁺ G ⁺ G ⁺	2	120°	140°	120°	4.6403
(10)	G ⁺ G ⁺ G ⁻	2	110°	80°	-110°	6.6664
(11)	G ⁺ T G ⁺		100°	-50°	100°	10.6758
(12)	T T G ⁻	2	0°	0°	-120°	17.0181
(13)	G ⁺ T G ⁻	1	110°	0°	-110°	24.9714

der meso-3,4-Dibromhexan-Verbindung lässt sich nur eine Energiedifferenz von 152 cal/Mol zwischen diesen beiden Konformationen errechnen. Dies erscheint zu gering, wenn man bedenkt, dass die Bromatome eine grössere Raumerfüllung haben als die Chloratome.

Aus den Schwingungsspektren^{2,3} folgt ebenfalls ein grosser Anteil an T-Konformation mit einem geringen Beitrag an G-Konformation. Aus den Spektren lässt sich allerdings nur eine Konformationsaussage in Bezug auf das XC-CX-Fragment gewinnen. Durch die Berechnungen erhält man jedoch noch eine Information über die Konformation der Kohlenwasserstoff-Kette. So ergibt sich aufgrund der Rechnungen am meso-3,4-Dichlor- bzw. -Dibromhexan, dass die T T T-Konformation die energetisch günstigste Form ist. Hierbei stehen sowohl die Halogene als auch die Kohlenwasserstoffkette an den Bindungen C₂—C₃ und C₄—C₅ *trans*. Auch die G⁻ T G⁺-Konformation gehört zu den Konformationen, bei denen die Halogene *trans* stehen. Die Kohlenwasserstoffkette ist aber einmal nach rechts (C₂—C₃-Bindung) bzw. links (C₄—C₅-Bindung) abgeknickt. Beide Konformationen lassen sich in den Schwingungsspektren^{2,3} nicht unterscheiden. Ausserdem wäre noch eine dritte Konformation, bei der die Halogene auch *trans* stehen, zu diskutieren, nämlich die G⁺ T G⁺-Konformation. Sie wird aber nur zu einem geringen Anteil im Konformerengemisch vorliegen, wie die Rechnung mit 1.71 kcal/Mol bei meso-3,4-Dichlorhexan bzw. 2.52 kcal/Mol bei meso-3,4-Dibromhexan gegenüber der T T T-Konformation ausweist. Der *gauche*-Anteil wird im wesentlichen durch die T G⁺ T-Konformation bestimmt. Die Halogene stehen hier *gauche*. Die Konformation G⁺ G⁺ G⁺ ist energetisch ungünstig, nämlich bei der Chlor-Verbindung 4.57 kcal/Mol bzw. bei der Brom-Verbindung 4.64 kcal/Mol bezogen auf die T T T-Konformation.

Vergleicht man die DL-Verbindungen des chlorierten und bromierten Hexans, so ist in beiden Molekülen die T G⁺ T-Konformation sehr begünstigt (Halogene stehen *trans*). Die Energiedifferenz zwischen der *gauche*-Konformation G⁻ G⁻ G⁻ und der *trans*-Konformation T G⁺ T beträgt bei DL-3,4-Dichlorhexan 714 cal/Mol bzw. bei

DL-3,4-Dibromhexan 370 cal/Mol. In der $G^- G^- G^-$ -Konformation stehen die Halogene des XC-CX-Fragmentes gauche. Aus IR- und Ramanspektren konnte abgeleitet werden,^{2,3} dass die Konformation vorherrschend ist, bei welcher die Halogenatome eine *trans*-Lage einnehmen. Dies wird durch die Rechnungen bestätigt. Eine weitere Konformation mit einer *trans*-Stellung der Halogene wäre die $G^+ G^+ G^+$ -Anordnung. Sie liegt aber energiemässig zu hoch, wie die Rechnungen mit 2.92 kcal/Mol bei DL-3,4-Dichlorhexan und 4.93 kcal/Mol bei DL-3,4-Dibromhexan—bezogen auf die $T G^+ T$ -Konformation—ausweisen und tritt daher wahrscheinlich nicht im Konformerengemisch auf.

Der aus den Spektren folgende *gauche*-Anteil kann bei DL-3,4-Dichlorhexan durch die $G^- G^- G^-$, $G^+ T G^+$, die $T T T$ -und die $T G^- T$ -Konformation und bei DL-3,4-Dibromhexan durch die $G^- G^- G^-$, die $T T T$, die $T G^- T$ - und die $G^+ T G^+$ -Konformation repräsentiert werden, bei denen die Halogene jeweils eine *gauche*-Lage einnehmen. Die beiden energetisch günstigsten *gauche*-Konformationen, die wahrscheinlich auch in den Schwingungsspektren beobachtet werden können, sind bei der DL-Dichlorverbindung die $G^- G^- G^-$ -Konformation und die $G^+ T G^+$ -Konformation. Sie liegen um 713 bzw. 810 cal/Mol höher als die $T G^+ T$ -Bezugskonformation. Bei der DL-Bromverbindung handelt es sich um die $G^- G^- G^-$ -und die $T T T$ -Konformation, die um 370 bzw. 683 cal/Mol energetisch ungünstiger sind als die $T G^+ T$ -Konformation. Die Aussagen der Schwingungsspektren^{2,3} konnten insgesamt durch die Berechnungen der Konformationsenergien bei den meso- und DL-Verbindungen des chlorierten und bromierten Hexans bestätigt werden.

Der nach den Berechnungen zu erwartende grössere quantitative Energieunterschied zwischen Chlor- und Bromverbindung ergab sich nicht. Die in die Rechnung eingehenden Brom-Parameter zur Berechnung der nichtbindenden Wechselwirkungsenergie $E_{(r_{ik})}$ müssen entsprechend angeglichen werden.

¹ G. Heublein, R. Kühmstedt, P. Kadura und H. Dawczynski, *Tetrahedron*.

² H. Dawczynski, Dissertation Universität Jena (1968).

³ H.-H. Hörrhold, R. Kühmstedt, P. Hindersin, H. Dawczynski und G. Drefahl, *Makromolekulare Chemie* 122, 145 (1969).

⁴ R. A. Scott und H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 44, 3054 (1966); *Biopolymers* 4, 237 (1966).