

Empirical Force-Field 방법에 의한 D-Sorbitol 의 구조와 에너지에 관한 연구

朴 英 子

숙명여자대학교 이과대학 화학과

(1984. 8. 18 접수)

The Structure and Energy of D-Sorbitol from an Empirical Force-Field

Young Ja Park

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140, Korea

(Received August 18, 1984)

요 약. Empirical force-field 방법을 증성자 회절 방법으로 분자구조가 밝혀진 D-Sorbitol, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 에 적용하여 비교 연구하였다. C-C 결합 길이는 계산값과 실험값이 0.009\AA 내에서 C-O 결합 길이는 0.023\AA 내에서 일치하는 좋은 결과를 얻었다. C-C-C와 C-C-O 결합 각도는 각각 2.3° 와 1.9° 이내에서 일치하였으나 crystal packing force의 영향을 많이 받고 있는 torsion angle은 상당한 차이가 있었다. C(1)-C(2)-C(3)-C(4) torsion angle을 규칙적으로 변화시키면서 steric 에너지를 연구한 결과 분자의 최저 에너지는 $\phi = +90^\circ$ 부근에서 나타나 회절법에 의한 결정 구조와는 다른 결과를 얻었다. 그러나 C-O, O-H, O-lone-pair dipole 들 간의 상호작용을 무시하면 $\phi = -60^\circ$ 부근에서 최저에너지를 나타내어 결정구조와 일치 하였다. Empirical force-field 방법의 dipole 상호작용에 관한 에너지항을 개선하면 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 예측 한다.

ABSTRACT. Empirical force-field method has been applied to D-sorbitol, the crystal structure of which has been studied by the single crystal X-ray and neutron diffraction analyses. The calculated C-C bond lengths agree with those observed within 0.009\AA . The C-O bond lengths show a larger deviation of 0.023\AA . The calculated C-C-C and C-C-O valence angles agree with those observed within 2.3° and 1.9° respectively. Because torsion angles are influenced by packing forces, they show considerably larger r. m. s. deviations. Calculations of the conformational energies of the model compound at selected C(1)-C(2)-C(3)-C(4) torsion angles made with the program MMI, produced result that the prediction of the observed preferred conformation of the carbon chain appears to be less satisfactory.

서 론

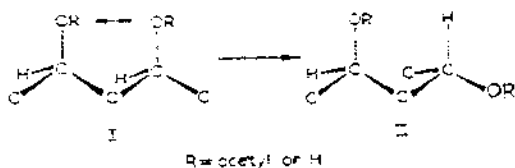
분자의 구조와 그 상대적인 에너지를 연구하는데 empirical force-field method (molecular mechanics)^{1~3}가 널리 적용되고 있다. 최근에는

이 방법을 hydrocarbons^{1~3}뿐만 아니라, crown compounds⁴, progesterones^{5,6}, protein related compounds^{7,8} 등 여러가지 종류의 화합물의 구조에도 응용하고 있으며, diffraction과 spectroscopy에 의해 밝혀진 구조들과 비교 연구하고 있다.

특히 1,6-anhydropyranoses⁹, pyranoses,¹⁰⁻¹³ furanoses^{14,15}와 methylpyranosides¹⁰ 등의 탄수화물의 구조 연구에서도 결정구조와 일치하는 좋은 결과를 얻고 있다.

본 연구에서는 이 방법을 sugar alcohol인 alditols, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$, 화합물 중 대표적인 D-sorbitol 구조에 적용하여 결정상태에서 얻은 분자구조와 비교 고찰하고자 한다.

Alditol 분자구조의 특색은 Jeffrey와 Kim¹⁶의 연구에서 밝혀진 바와 같이 acyclic 탄소 사슬의 extended, planar zigzag conformation이 그림에서 같이 alternate 탄소 원자에 붙어있는 치환기가 나란히 평행하게 배열되게 되면 $\text{C}(n)-\text{O}$ 와 $\text{C}(n+2)-\text{O}$ 간의 상호작용으로 불안정하게 된다. 이것을 줄이기 위하여 C-C 결합 주위로 120° 회전하여 탄소 사슬은 non-linear, bent conformation을 갖게 된다. 위의 예측은 DL-arabinitol¹⁷, D-mannitol,^{18,19} galactitol²⁰ 등의 extended conformation을 갖는 alditol과 ribitol,²¹ xylytol²², D-sorbitol²³, D-iditol²⁴, allitol²⁴과 meso-L-glycero-L-gulo-heptitol²⁵ 등의 bent 탄소 사슬 conformation을 갖는 alditol의 결정구조로부터 확인되었다.



D-sorbitol 분자의 경우에는 extended 탄소 사슬 conformation일 때는 $\text{C}(2)-\text{O}$ 와 $\text{C}(4)-\text{O}$ 가 평행하게 나란히 배열되어 분자가 불안정하여 $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 결합 주위로 120° 회전하여 안정한 bent-chain conformer가 된다. $\text{C}(2)$ 에서 $\text{C}(6)$ 까지 탄소원자들이 같은 평면상에 놓이게 되고 $\text{C}(1)$ 은 평면에서 벗어난 구조를 갖게 된다.

이 연구에서는 empirical force-field 방법을 적용하여 steric 에너지의 관점에서 이 현상을 설명하고자 시도하려 한다. $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 결합 주위로 규칙적으로 회전시켜서 생긴 일련의 D-sorbitol 모형 분자에 empirical force-field 계산을 적용시

켜 가장 낮은 steric 에너지를 보여주는 분자구조를 구하고 실험에서 얻은 결정구조와 비교하고자 한다.

EMPIRICAL FORCE-FIELD 계산

모든 empirical force-field 계산은 Allinger의 MMI program²⁶을 사용하여 IBM 3032 computer로 수행하였다. 에너지 parameter²⁷들은 program에 들어있는 것을 그대로 사용하였다. 산소원자의 고립전자쌍을 pseudo-atom²⁸으로 취급하였고, 평형 O-lone-pair 길이를 0.5\AA 으로, 평형 lone-pair-O-lone-pair 결합각은 140° 로 정하여 좌표를 정하였다.

Empirical force-field 방법을 극성화합물에 적용할때에는 polar bond dipole 간의 electrostatic 상호작용에 관한 에너지 때문에 복잡하게 된다. 여기에서는 C-O, O-H, O-lone-pair bond moment 값은 Allinger 값을 택하였고²⁷, 유효 dielectric constant는 1.0으로 택하였다^{28,29}.

결과 및 고찰

1. 중성자 회절 구조와 Empirical force-field 구조의 비교. D-sorbitol의 단결정구조는 X-ray와 중성자 회절 방법으로 Park, Jeffrey와 Hamilton²³이 연구하였다. 중성자 회절 방법은 수소원자의 위치를 비교적 정확히 정하여 주기 때문에 비교 연구에 적합하다. 분자는 예측하던 대로 bent 탄소사슬 conformation이며 $\text{C}(1)$ 만이 평면에서 1.06\AA 벗어나 있고 나머지 탄소 원자들은 $\pm 0.01\text{\AA}$ 이내에서 같은 평면 위에 놓여 있으며 $\text{O}(2)$ 와 $\text{O}(6)$ 원자들도 이 평면에서 크게 벗어나지 않았다(Fig. 1). 분자의 결합길이와 결합각, torsion angle을 Table 1에 표시 하였다.

Empirical force-field 계산은 중성자 회절에서 얻은 원자좌표들을 처음 좌표로 사용하여 수행하였다. Steric 에너지는 최종에너지 shift가 0.003Kcal/mole 이내 일 때까지 최소화 하였다. 최종 steric 에너지는 13.39Kcal/mole 이었다(Table 2).

Table 1에서 두가지 방법으로 얻은 결합길이, 결합각, torsion angle을 비교하였다. C-C 결합 길이는 계산치와 실험치가 0.009\AA 이내에서 잘

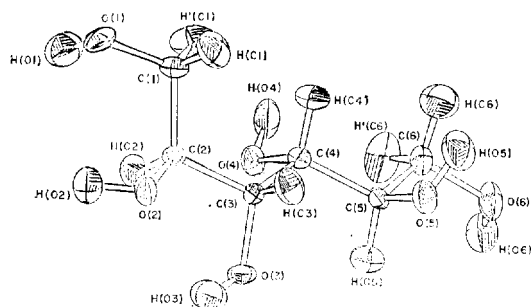


Fig. 1. Molecular conformation of D-Sorbitol. Key to the atomic numbering and thermal ellipsoids from neutron data.

Table 1. Comparison of empirical force-field and neutron crystal structures of D-sorbitol.

Bond lengths, Å

	obs.	calc.	calc.-obs.
C(1)-C(2)	1.519	1.530	+0.011
C(2)-C(3)	1.528	1.531	+0.003
C(3)-C(4)	1.521	1.533	+0.012
C(4)-C(5)	1.534	1.531	-0.003
C(5)-C(6)	1.521	1.530	+0.009
Δ mean			0.006
Δ r. m. s.			0.009
C(1)-O(1)	1.412	1.406	-0.006
C(2)-O(2)	1.441	1.403	-0.038
C(3)-O(3)	1.428	1.402	-0.026
C(4)-O(4)	1.423	1.398	-0.025
C(5)-O(5)	1.419	1.401	-0.018
C(6)-O(6)	1.410	1.406	-0.004
Δ mean			-0.020
Δ r. m. s.			0.023

Bond angles($^{\circ}$)

	obs.	calc.	calc.-obs.
C(1)-C(2)-C(3)	115.8	115.8	0
C(2)-C(3)-C(4)	113.7	115.3	+1.6
C(3)-C(4)-C(5)	112.7	112.3	-0.4
C(4)-C(5)-C(6)	110.3	114.7	+4.4
Δ mean			1.4
Δ r. m. s.			2.3
O(1)-C(1)-C(2)	111.0	109.5	-1.5
C(1)-C(2)-O(2)	110.1	108.8	-1.3
O(2)-C(2)-C(3)	109.7	106.7	-3.0
C(2)-C(3)-O(3)	108.4	107.7	-0.7

O(3)-C(3)-C(4)	110.4	109.1	-1.3
C(3)-C(4)-O(4)	109.2	109.5	+0.3
O(4)-C(4)-C(5)	110.0	111.1	+1.1
C(4)-C(5)-O(5)	110.6	107.7	-2.9
O(5)-C(5)-C(6)	110.9	108.4	-2.5
C(5)-C(6)-O(6)	111.7	109.6	-2.1
Δ mean			-1.4
Δ r. m. s.			1.9

Torsion angle ($^{\circ}$)

	obs.	calc.	calc.-obs.
C(1)C(2)C(3)C(4)	-51.1	-59.1	-8.0
C(2)C(3)C(4)C(5)	-178.3	-172.2	+6.1
C(3)C(4)C(5)C(6)	-179.9	-173.8	+6.1
Δ mean			+1.4
Δ r. m. s.			6.8
C(1)C(2)C(3)O(3)	-174.2	-178.8	-4.6
C(2)C(3)C(4)O(4)	-55.8	-48.3	+7.5
C(3)C(2)C(1)O(1)	-173.7	-178.3	-4.6
C(3)C(4)C(5)O(5)	-57.1	-65.4	-8.3
C(4)C(3)C(2)O(2)	-172.6	-179.7	-7.1
C(4)C(5)C(6)O(6)	-173.6	-179.9	-6.3
C(5)C(4)C(3)O(3)	-56.2	-50.9	+5.3
C(6)C(5)C(4)O(4)	+57.8	+50.8	-7.0
Δ mean			+3.1
Δ r. m. s.			6.5
O(1)C(1)C(2)O(2)	-55.2	-58.2	-3.0
O(2)C(2)C(3)O(3)	+64.3	+57.6	-6.7
O(3)C(3)C(4)O(4)	+66.3	+73.0	+6.7
O(4)C(4)C(5)O(5)	-179.2	-171.6	+7.6
O(5)C(5)C(6)O(6)	+63.6	+59.7	-3.9
Δ mean			+0.1
Δ r. m. s.			5.9

맞는 좋은 일치율을 보여 주었다. C-O 결합 길이는 force-field 값이 대체로 짧은 값을 나타냈으며, 회절값과는 0.023Å 이내에서 일치하고 있다. 또한 C-C-C, C-C-O 결합각들은 계산치와 실험치의 r. m. s. deviation이 2.3°, 1.9°로 비교적 잘 맞고 있다. 그러나 torsion angle의 r. m. s. deviation은 C-C-C-C가 6.8, C-C-C-O가 6.5°, O-C-C-O가 5.9°로 비교적 차이가 많이 나고 있다. Torsion angle이 crystal packing force와 hydrogen bonding에 가장 영향을 많이 받기 때문이라 생각된다^{12,30}.

Table 2. The total steric energy of D-sorbitol

Compression	1.44Kcal/mole
Bending	3.56
Stretch-bend	0.38
van der Waals	
1,4 energy	14.12
other	-2.00
Torsional	0.38
Torsion-bend	-0.03
Dipole	-4.46
Total energy	13.39

Compression energy:

$$E_s = 71.94k_s (r - r_0)^2 (1 - c_s(r - r_0))$$

k_s : stretching constant.

c_s : cubic stretching constant.

Bending energy:

$$E_b = 0.021914k_b (\theta - \theta_0)^2 (1 - 0.006(\theta - \theta_0))$$

k_b : bending constant.

Stretch-bend energy:

$$E_{sb} = 2.51124k_{sb} (\theta - \theta_0)_{abc} ((r_{ab} - r_{0ab}) + (r_{bc} - r_{0bc}))$$

k_{sb} : stretch-bend constant for angle type $a-b-c$.

van der Waals energy:

$$E_{vdw} = \epsilon^* (8.28 \times 10^5 e^{-13.587r} - 1.25 r^6)$$

$p = (r_{vdw1} + r_{vdw2})/r$. $\epsilon_s = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$.

ϵ : hardness of the atom.

Torsional energy:

$$E_t = v_1/2(1 + \cos\omega) + v_2/2(1 - \cos 2\omega) + v_3/2(1 + \cos 3\omega)$$

ω : torsion angle. v_1, v_2, v_3 : first, second and third order torsional constants.

Torsion-bend energy:

$$E_{tb} = k_{tb}(\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) (1 + \cos 3\omega) \text{ if } v_2 = 0$$

$$k_{tb}(\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) (1 - \cos 2\omega) \text{ if } v_2 \neq 0.$$

k_{tb} : torsion-bend constant.

Dipole interaction energy:

$$E_{\mu AB} = 14.39418 (\mu_A \mu_B) (\cos x - 3 \cos \alpha_A \cos \alpha_B)$$

$1/R^3 DE$

μ : bond moments. x : the angle between the dipoles. R : distance between midpoints of the bonds. α : angles between the dipole axes and the lines along which R is measured. DE : dielectric constant = 1.00.

결론적으로 위의 두가지 실험치와 계산치는 상당히 좋은 일치를 보여 주었다.

2. Empirical force-field 방법으로 얻은 탄소 사슬의 Conformation. C(1)-C(2)-C(3)-C(4) torsion angle ϕ 를 30°씩 변경시키면서 전체 steric 에너지를 계산하였다. 우선 분자의 기하학적 구조를 중성자 회절방법에서 얻은 분자 parameter

들을 써서 planar zigzag 탄소사슬 conformation 을 갖는 이상적인 모델 분자를 만들었다. C-C 와 C-O 결합길이는 각각 1.525Å 과 1.422Å 으로 정하고 C-C-C와 C-C-O 결합각도는 각각 113.1°와 109.7°로 정하였다. 그런 다음 C(1)-C(2)-C(3)-C(4) torsion angle 을 규칙적으로 변경시키면서 나머지 분자의 기하 parameter 들은 각 torsion angle 마다 변경시키면서 steric 에너지를 최소화 하였다.

결과를 Table 3에 요약하였다. Fig. 2에서는 D-sorbitol 모델 분자의 총 에너지를 여러가지 에너지 성분으로 나누어서 그렸다. Steric 에너지 대 C(1)-C(2)-C(3)-C(4) torsion angle ϕ 로 나타내었다. 그림에서 dipole 상호작용은 제외시켰다.

결합길이와 결합각의 deformation에서 오는 에너지 성분은 torsion angle 값에 따라서 크게 차이를 나타내지 않았으며, 또한 불규칙적으로 변하였다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 D-sorbitol의 steric 에너지의 가장 큰 기여성분은 van der Waals 상호작용에 의한 에너지이다. $\phi = 120^\circ$ 와 -120° 에서 에너지 최대값을 갖는데 이것은 $\phi = 120^\circ$ conformer에서는 C(1)과 O(3), C(4)와 O(2)간의 상호작용이 크게 작용하고, $\phi = -120^\circ$ 에서는 O(2)와 O(3)간의 상호작용으로 설명될 수 있다. Torsional 에너지 성분에서도 역시 $\phi = 120^\circ$ 와 -120° 에서 최대값을 갖는데 이것은 $\phi = 120^\circ$ 에서는 C(1)-C(2)-C(3)-O(3)와 C(4)-C(3)-C(2)-O(2)가 eclipsed conformation을 갖으며, $\phi = -120^\circ$ 에서는 O(2)-C(2)-C(3)-O(3)가 eclipsed conformation을 갖기 때문이라 생각된다.

Electrostatic 에너지 성분은 dipole-dipole 상호작용으로 표시하였으며, torsion angle ϕ 의 회전 cycle에서 에너지가 7.7Kcal/mole 이상으로 크게 변화하였다. 계산한 dipole 상호작용 에너지가 전체 steric 에너지에 상당히 큰 몫을 하기 때문에 MMI program으로는 최소 에너지 구조를 예측하기가 거의 불가능 하였다. 이 program에서는 O-H나 O-lone-pair을 포함한 dipole 상호작용도 전체 에너지에 큰 기여를 하였

Table 3. Total steric energies for optimized structures of D-sorbitol at selected values of torsion angle ϕ given in Kcal/mole

	30	60	90	120	150	180	-150	-120	-90	-60	-30°
Compression	1.50	1.54	1.45	1.57	1.45	1.39	1.33	1.62	1.48	1.51	1.41
Bending	4.34	4.52	3.66	3.68	3.60	3.53	3.84	3.79	3.62	3.61	4.54
Stretch-bend ^a	0.42	0.42	0.38	0.42	0.29	0.37	0.41	0.41	0.38	0.41	0.48
van der Waals											
1,4 energy	15.41	15.64	15.45	15.71	15.25	14.81	15.00	15.44	14.92	14.34	14.62
other	-1.78	-1.82	-2.19	-1.55	-1.89	-1.80	-1.88	-1.84	-1.63	-2.05	-2.30
Torsional	1.32	0.80	1.16	1.93	1.42	0.68	1.02	2.65	1.58	0.71	1.12
Torsion-bend	-0.19	-0.11	-0.13	-0.28	-0.07	-0.02	-0.02	-0.12	-0.03	-0.06	-0.20
Dipole	-5.27	-8.19	-9.98	-9.80	-9.73	-7.12	-6.16	-2.90	-4.54	-3.17	-2.26
Total energy	15.73	12.78	9.80	11.66	10.32	11.85	13.54	19.05	15.77	15.30	17.41
Sub total*	21.00	20.98	19.79	21.46	20.05	18.96	19.70	21.96	20.32	18.47	19.67

*Excluding dipole interaction energy.

Table 4. Dipole interaction energy between C(2)-O and C(4)-O of D-sorbitol

Torsion angle	distance between dipoles	energy
30°	3.125Å	0.025Kcal/mole
60	2.818	0.053
90	2.595	0.132
120	2.576	0.240
150	2.642	0.271
180	2.609	0.423
-150	2.758	0.337
-120	3.151	0.015
-90	3.213	0.117
-60	3.252	0.047
-30	3.341	0.058

다. Bond moment μ 값이 C-O는 0.73D, O-H는 -1.25, O-lone-pair는 0.60이었다. 또한 D-sorbitol 분자는 모두 34개의 결합중에서 24개의 polar bond가 있어서 상당히 높은 비율의 dipole 상호작용(모두 240개) 때문에 해석에 더욱 어려움을 주었다.

서론에서 밝힌 평행하게 나란히 있는 C(n)-O와 C(n+2)-O 상호작용에 대한 에너지를 포함한 항은 electrostatic 에너지 성분임에도 불구하고 나머지 dipole 상호작용들이 수적으로 우세하기 때문에 충분한 설명을 할 수가 없었다. 참고로 C(2)-O와 C(4)-O 간의 dipole 상호작용을

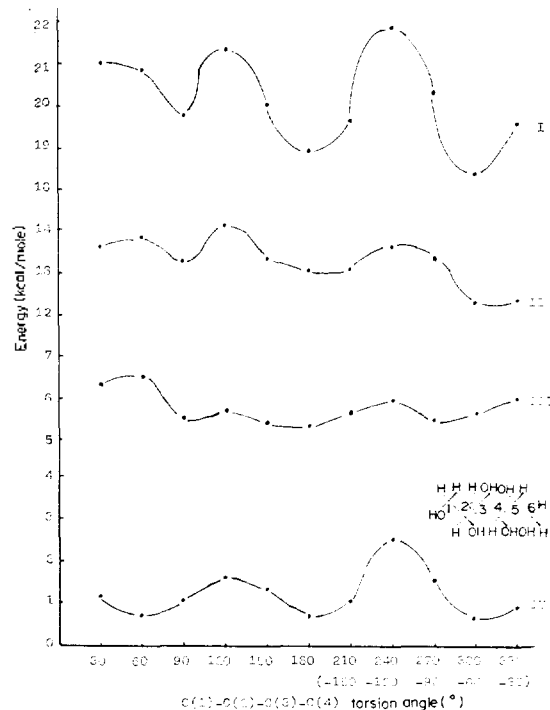


Fig. 2. Energy profiles for D-sorbitol as a function of the rotation of C(2)-C(3) bond.

I: II+III+IV, II: van der Waals interaction, III: compression+bending+stretch-bend, IV: torsional+torsion-bend.

Table 4에 표시하여 보면 평행한 C(2)-O/C(4)-O 결합을 되도록 피하고자 하는 경향은 볼 수

가 있었다. $\phi = -60^\circ$ 에서 C(2)-O와 C(4)-O 간격이 상당히 많이 벌어졌으며, 상호작용도 비교적 작은 것으로 나타났으나 에너지 차이가 크지 않아서 충분한 설명을 주지 못하였다.

여기에서 다른 empirical force-field 방법으로 탄수화물의 분자구조를 연구한 것^{13,14}을 보면, electrostatic 에너지를 고려하지 않고 van der Waals 형의 non-bonded 상호작용만을 고려하여 가장 낮은 에너지를 갖는 conformer를 예측하였고, electrostatic 에너지를 넣어도 비교적 낮은 값을 보여 전체 에너지에 영향을 주지 않는 연구 결과도 있다. 본 연구에서도 dipole 상호작용을 제외한 에너지 성분으로 최소 에너지 구조를 예측하여 보고자 한다.

Fig. 2를 다시 살펴보면 D-sorbitol은 모두 3개의 최소 에너지를 갖는 값들이 있다. 가장 낮은 에너지는 $\phi = -60^\circ$ 에서 나타나며, 두번째는 0.5Kcal/mole 정도 높게 $\phi = +180^\circ$ 에서, 세번째는 $\phi = +90^\circ$ 에서 나타난다. 각 에너지 성분들을 자세히 살펴 보아도 C(2)-O/C(4)-O 상호작용이 뚜렷이 나타나는 항들은 없으나, 그럼에도 불구하고 전체적인 에너지 그림에서 결정구조에서 얻은 결과와 일치하는 $\phi = -60^\circ$ 에서 가장 낮은 에너지를 갖고 있음을 알 수 있었다. $\phi = +180^\circ$ 와 $+90^\circ$ 에서 steric 에너지가 낮은 값을 갖는 것은 이 conformer들이 에너지 성분들에 뚜렷이 높은 에너지를 갖는 상호 작용이 있는 conformer가 아니기 때문이다.

이상에서 고찰한 바 비록 alditol의 분자구조를 예측하는데 평행 C(n)-O/C(n+2)-O 상호작용이 가장 크게 영향을 미치고 있음에도 불구하고 empirical force-field 방법을 D-sorbitol 모형 분자에 적용해 본 결과 위의 상호작용에 관한 에너지 항이 결여됨에도 가장 낮은 에너지를 갖는 분자구조는 평행 C(2)-O/C(4)-O 상호작용을 줄이는 $\phi = -60^\circ$ 임을 알 수 있었다. 이 연구로 bent 탄소사슬 conformation을 갖는 다른 alditol 분자구조에도 empirical force-field 방법을 확대 적용 할 수 있음을 확인하였다. 특히 평행 C(n)-O/C(n+2)-O 상호작용 에너지 항을 고려하거나 dipole 상호작용에 대한 보다 적절한

parameter을 적용하고 다른 에너지 parameter 등에도 좀 더 엄정한 값들을^{31,32} 사용한다면 더 좋은 결과를 얻을 수 있으리라 생각한다.

이 연구는 한국과학재단의 연구지원으로 이루어진 것이며, 이에 대하여 감사를 드린다.

인용문헌

1. U. Burkert and N.L. Allinger, "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington D.C., U.S.A. (1982).
2. N.L. Allinger, *Advances in Physical Organic Chemistry*, **13**, 1(1976).
3. J.E. Williams, P.J. Stang and P. von R. Schleyer, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 531(1970).
4. G. Wipff, P. Weiner and P. Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 3249 (1982).
5. W.L. Duax, J.F. Griffin and D.C. Rohrer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 6705 (1981).
6. S. Profeta, P.A. Kollman and M.E. Wolff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 3745 (1982).
7. S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta and P. Weiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **106**, 765 (1984).
8. J.M. Blaney, P.K. Weiner, A. Dearing, P.A. Kollman, E.C. Jorgeson, S.J. Oatley, J.M. Burrige and C.C.F. Blake, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 6424 (1982).
9. G.A. Jeffrey and Y.J. Park, *Carbohydrate Research*, **74**, 1(1979).
10. G.A. Jeffrey and R. Taylor, *J. Comput. Chem.*, **1**, 99 (1980).
11. P.R. Sundarajan and R.H. Marchessault, *Biopolymer*, **11**, 829 (1972).
12. L.M.J. Kroon-Batenberg and J.A. Kanters, *Acta Cryst.*, **B39**, 749 (1983).
13. K. Kildeby, S. Melberg and K. Rasmussen, *Acta Chemica Scandinavica*, **A31**, 1 (1977).
14. P.R. Sundararajan and V.R.S. Rao, *Tetrahedron*, **24**, 289 (1968).
15. W.K. Olson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 278 (1982).
16. G.A. Jeffrey and H.S. Kim, *Carbohydrate Research*, **14**, 207 (1970).

17. F.D. Hunter and R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B 24**, 1652 (1968).
18. H. Berman, G.A. Jeffrey and R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 442 (1968).
19. H.S. Kim, G.A. Jeffrey and R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 1449 (1968).
20. H. Berman and R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B24**, 435 (1968).
21. H.S. Kim, G.A. Jeffrey and R.D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, **B25**, 2223 (1969).
22. H.S. Kim and G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **B25**, 2607 (1969).
23. Y.J. Park, G.A. Jeffrey and W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **B27**, 2393 (1971).
24. N. Azarnia, G.A. Jeffrey and M.S. Shen, *Acta Cryst.*, **B28**, 1007 (1972).
25. K. Ningirawath, V.J. James and J.A. Mills, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 349 (1976).
26. Quantum Chemical Program Exchange No.318, Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, Indiana, U.S.A.
27. N.L. Allinger and D.Y. Chung, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6798 (1976).
28. U. Burkert, *Tetrahedron*, **33**, 2237 (1977).
29. U. Burkert, A. Gohl and R.R. Schmidt, *Carbohydrate Research*, **85**, 1(1980).
30. F. Mo, *Acta Cryst.*, **B33**, 2166 (1982).
31. N.L. Allinger, S. Chang, D.H. Glaser and H. Hönig, *Israel J. Chem.*, **20**, 51 (1980).
32. U. Burkert, *J. Comput. Chem.*, **1**, 192(1980).