
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PIERO PINO, GIAN PAOLO LORENZI, EMO CHIELLINI,
PIERO SALVADORI

**Polimeri vinilici otticamente attivi. - XVII.
Dispersione rotatoria di alcuni poli-vinil-eteri e dei
loro complessi con $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.3-4, p.
196-204.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_3-4_196_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Polimeri vinilici otticamente attivi.* - XVII. *Dispersione rotatoria di alcuni poli-vinil-eteri e dei loro complessi con $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$* (*). Nota di PIERO PINO, GIAN PAOLO LORENZI, EMO CHIELLINI e PIERO SALVADORI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In un recente lavoro [1] è stata descritta la polimerizzazione stereospecifica del (S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e sono state messe in evidenza le notevoli differenze esistenti, per quanto riguarda l'attività ottica, fra i polimeri cristallini ottenuti da tale vinil-etero e quelli del (S)-[2-metilbutil]-vinil-etero precedentemente descritti [2].

TABELLA I.

Proprietà fisiche di frazioni stereoregolari dei polimeri del (S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e del (S)-[2-metilbutil]-vinil-etero e loro attività ottica dopo complessamento con $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$.

PROPRIETÀ	Poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero (a)	Poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (b)
Solubilità	Ins. in etere etilico, sol. in benzene	Ins. in etere etilico, sol. in benzene
P.f., °C (c)	171-177	135-140
I.R. (d)	4,6	0,71
Tipo di conformazione elicoidale della catena principale allo stato cristallino	17/5	3/1
$[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$ (e)	+ 293	+ 5,6
$\Delta[\text{M}]_{\text{D}}/\Delta\text{T}$ (e) (f)	- 1,29	+ 0,02
$[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$ complesso (e) (g)	+ 246 (h)	+ 60,0 (k)
$[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$ complesso - $[\text{M}]_{\text{D}}^{25}$	- 47	+ 54,4

(a) Purezza ottica del monomero 90,2 %; (b) Purezza ottica del monomero > 99 %; (c) Massimo valore osservato; (d) $\text{D}_{\text{B}} 911 \text{ cm}^{-1}/\text{D}_{\text{B}} 925 \text{ cm}^{-1}$ per il poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero; $\text{D}_{\text{B}} 827 \text{ cm}^{-1}/\text{D}_{\text{B}} 771 \text{ cm}^{-1}$ per il poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero; (e) In toluene; (f) Intervallo di temperatura: 20-90° C; (g) Moli di $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{g}$ atomi di ossigeno 2,0; (h) $0,794 \cdot 10^{-2}$ moli di unità monom./100 cm^3 di soluzione; (k) $2,57 \cdot 10^{-2}$ moli di unità monom./100 cm^3 di soluzione

(*) Lavoro eseguito presso la Sezione IV del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R., Istituto di Chimica Organica Industriale dell'Università di Pisa.

(**) Nella seduta del 17 giugno 1965.

Nella Tabella I sono indicate alcune proprietà di frazioni stereoregolari dei polimeri dei due monomeri e l'attività ottica dei loro complessi con $Al(i-C_4H_9)_3$ [3] [4].

Le differenze veramente notevoli nell'attività ottica di tali polimeri, il segno opposto dei coefficienti di temperatura dell'attività ottica, e la variazione in senso opposto del loro potere rotatorio per complessamento con $Al(i-C_4H_9)_3$, non apparivano a prima vista facilmente interpretabili. Pertanto abbiamo ritenuto opportuno approfondire le nostre conoscenze in tale campo e nella presente Nota le dispersioni rotatorie dei polimeri dei due monomeri e dei loro complessi con $Al(i-C_4H_9)_3$ vengono confrontate con quelle ottenute da due di noi e da L. Lardicci [5] per composti modello a basso peso molecolare.

PARTE SPERIMENTALE.

I polimeri usati sono stati ottenuti, frazionati e caratterizzati come precedentemente descritto [1] [6].

I valori del potere rotatorio molare delle frazioni di poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e di poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero impiegate per le misure di dispersione rotatoria sono confrontati nella Tabella II con i valori osservati nei composti modello.

Le misure di dispersione rotatoria sono state effettuate usando soluzioni dei polimeri in isotano (prodotto Carlo Erba R.S.) mediante uno spettropolarimetro fotoelettrico Rudolph, Mod. 200AS/80Q6/655.

Come sorgenti di luce sono state usate una lampada a Zirconio tra 650 m μ e 400 m μ ed una lampada a Xenon per le lunghezze d'onda inferiori.

Nelle misure sono stati impiegati angoli simmetrici per il polarizzatore oscillante di 3-5° ed apertura massima della fenditura del monocromatore di 1,0 mm.

I dati della fig. 1 relativi alla frazione Va di poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero sono stati ottenuti con uno spettropolarimetro Cary Mod. 60 presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Braunschweig ⁽¹⁾.

Gli spettri di assorbimento U.V. dei polimeri sono stati determinati mediante uno spettrofotometro Uvispek della Hilgher & Watts in ambiente di azoto, impiegando lamine preparate per evaporazione del solvente da soluzioni dei polimeri in isotano ⁽²⁾.

(1) Gli Autori ringraziano il prof. H. H. Inhoffen che ha concesso l'uso dell'apparecchio per tali determinazioni ed il dott. H. Wolf che ha curato l'effettuazione delle stesse.

(2) Gli Autori ringraziano la dott.ssa A. De Munno che ha effettuato la determinazione degli spettri U.V. dei polimeri.

TABELLA II.

Attività ottica a 589 m μ in assenza di agenti complessanti e in presenza di Al(*i*-C₄H₉)₃ delle frazioni di poli-(S)-[1-metil-propil]-vinil-etero e di poli-(S)-[2-metil-butil]-vinil-etero e dei composti modello a basso peso molecolare impiegati per le misure di dispersione rotatoria (fig. 1).

POLIMERO	Purezza ottica % del monomero	Solubilità della frazione	In assenza di agenti complessanti		In presenza di Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ ^(b) [M] ₅₈₉ ^(a)	COMPOSTO MODELLO	Purezza % ottica	In assenza di agenti complessanti		In presenza di Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ ^(b) [M] ₅₈₉ ^(a)
			[M] ₅₈₉ ^(a)	$\Delta[M]_{589}/\Delta T$ ^(b)				[M] ₅₈₉ ^(a)	$\Delta[M]_{589}/\Delta T$ ^(b)	
Poli-(S)-[1-metil-propil]-vinil-etero (IV)	90,2	Ins. in etere etilico	+271 (c)	-1,29	+207 (d)	(S)-[1-metilpropil]- etil-etero (I)	80,0	+29,9	-0,07	+18,2
Poli-(S)-[2-metil-butil]-vinil-etero (Va)	>99	Ins. in acetone, sol. in etere etilico	+5,0 (c)	+0,02	n.d.	(S)-[2-metilbutil]- etil-etero (II)	98,1	+0,84	+0,01 (f)	+23,5
Poli-(S)-[2-metil-butil]-vinil-etero (Vb)		Ins. in etere etilico	+5,3 (e)	+0,02	+58,6 (e) (m)	(S)-[2-metilbutil]- 2-propil-etero (III)	98,1	+1,23	+0,01 (f)	+12,8

(a) In isotano; (b) In idrocarburi aromatici se non altrimenti indicato; intervallo di temperatura 20-90°C; (c) A 25°C; (d) A 50°C; (e) A 46°C; (f) P. SALVADORI, L. LARDICCI, risultati in corso di pubblicazione; (g) Misurato allo stato omogeneo; (h) Moli di Al(*i*-C₄H₉)₃/g atomi di ossigeno = 3,3; (i) Moli Al(*i*-C₄H₉)₃/g atomi di ossigeno = 1,2; (j) 0,892·10⁻³ moli di unità monomeriche/100 cm³ di soluzione; (k) 0,922·10⁻³ moli di unità monomeriche/100 cm³ di soluzione.

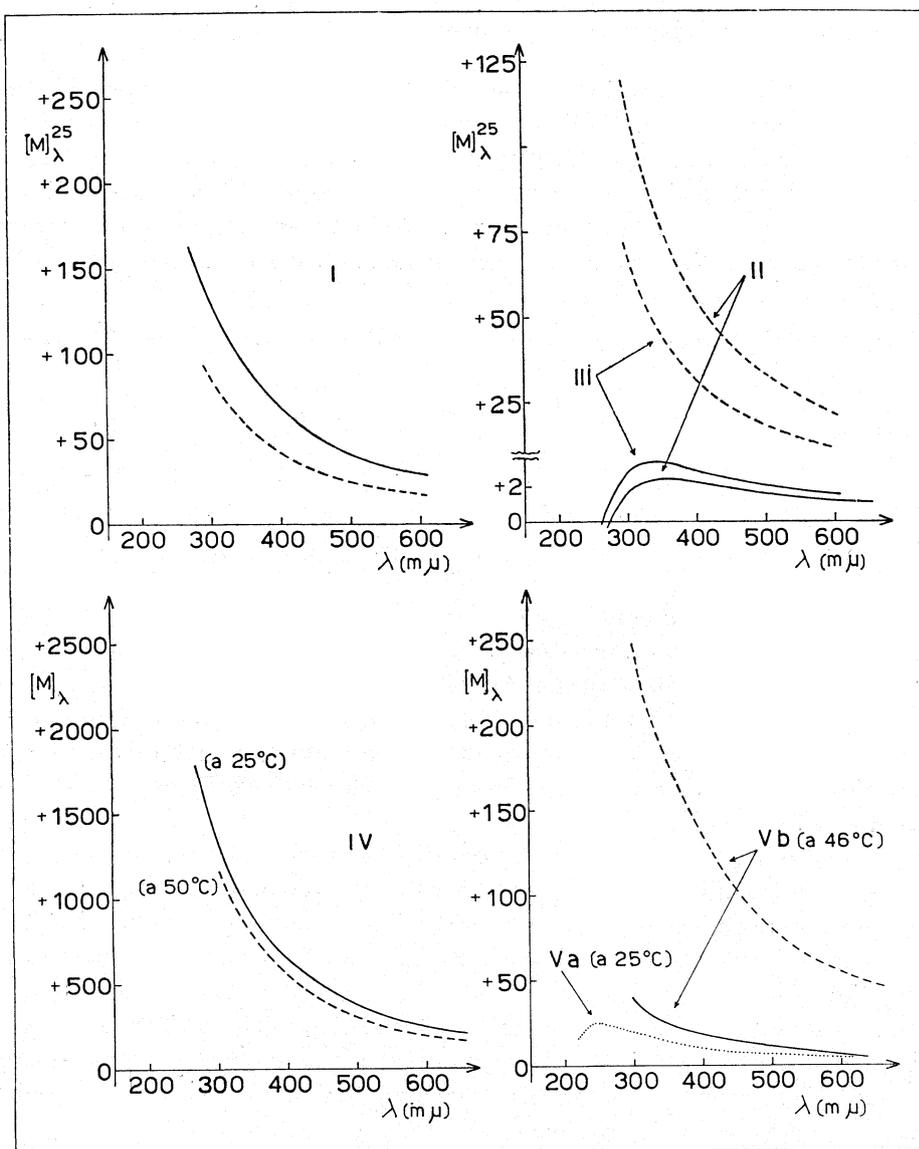
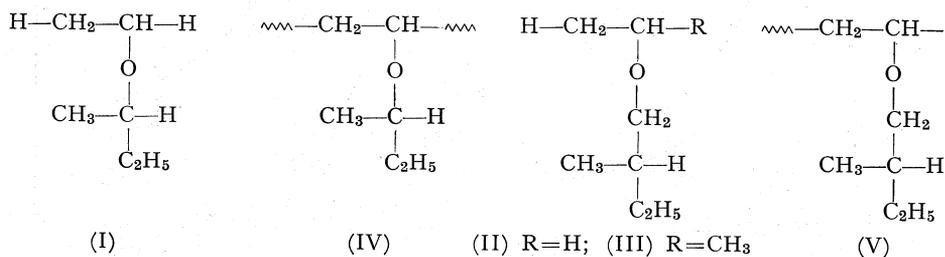


Fig. 1. - Dispersione rotatoria di poli-vinil-eteri e di composti modello (curve continue) e dei loro complessi con $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (curve tratteggiate). Tutte le misure, ad eccezione di quelle relative ai composti modello non complessati con $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, che sono state effettuate in assenza di solventi, sono state effettuate in isottano.

- I : (S)-[1-metilpropil]-etil-etero;
- II : (S)-[2-metilbutil]-etil-etero;
- III : (S)-[2-metilbutil]-isopropil-etero;
- IV : poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero (frazione ins. in etere etilico);
- V a : poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (frazione ins. in acetone, sol. in etere etilico);
- V b : poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (frazione ins. in etere etilico).

RISULTATI OTTENUTI E DISCUSSIONE.

Nella fig. 1 le curve di dispersione rotatoria del (S)-[1-metilpropil]-etil-etero (I), del (S)-[2-metilbutil]-etil-etero (II) e del (S)-[2-metilbutil]-isopropil-etero (III) in assenza di solventi sono confrontate con quelle di frazioni stereoregolari del poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero (IV) e del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (V) in isottano. Nella stessa figura sono riportate anche le curve di dispersione rotatoria in isottano dei complessi di (I), (II), (III), (IV) e (V) con $Al(i-C_4H_9)_3$.



Le curve di dispersione rotatoria fra 600 $m\mu$ e 300 $m\mu$ ottenute sono sicuramente complesse sia nel caso del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (V) che nel caso dei composti modello (II) e (III). Infatti il massimo della curva, che nel polimero si trova ad una lunghezza d'onda di circa 100 $m\mu$ inferiore a quella in cui si trova nei composti modello, non è attribuibile a effetto Cotton, come dimostrato in base a misure di dicroismo circolare effettuate sui composti modello [5].

Nel caso dei poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero (IV) e nel rispettivo modello (I) la complessità è meno evidente, ma è rivelata dal fatto che il valore di λ_0 estrapolato è più basso di quello prevedibile in base alla lunghezza d'onda a cui cade la banda ultima nello spettro U.V. degli eteri, banda che risulta essere otticamente attiva [7].

Non si hanno invece per ora elementi sicuri di giudizio sull'eventuale complessità delle curve di dispersione rotatoria dei complessi poli-vinil-etero- $Al(i-C_4H_9)_3$ che seguono abbastanza fedelmente fra 600 $m\mu$ e 300 $m\mu$ l'equazione di Drude ad un termine.

L'andamento della dispersione rotatoria nei polimeri in assenza ed in presenza di $Al(i-C_4H_9)_3$ è assai simile a quello osservato [5] nei composti modello; quindi, in analogia con quanto è stato proposto [5] [8] per gli eteri a basso peso molecolare, il potere rotatorio dei polimeri può essere considerato come la somma dei contributi di due sistemi cromoforici aventi uguale segno nel poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e segno opposto nel poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero.

Mentre i sistemi cromoforici corrispondenti ad assorbimenti a lunghezze d'onda inferiori a 180 $m\mu$ sono verosimilmente in relazione, come nel caso dei composti modello, con transizioni elettroniche che avvengono nello scheletro paraffinico, il sistema cromoforico che reca contributo di segno diverso nei

poli-vinil-eteri (IV) e rispettivamente (V), non riscontrabile nelle poli- α -olefine, è probabilmente in relazione con transizioni elettroniche delle coppie non condivise dell'atomo di ossigeno etereo a cui corrisponde la banda di assorbimento caratteristica degli eteri alifatici fra 185 $m\mu$ e 200 $m\mu$.

Le lunghezze d'onda a cui avvengono le transizioni elettroniche otticamente attive nei poli-vinil-eteri non sono ben valutabili in base alle misure di dispersione rotatoria in quanto l'equazione di Drude ad un termine non è applicabile ed i procedimenti di calcolo in base ad equazioni di Drude a due termini conducono a risultati poco accurati poiché le transizioni elettroniche responsabili della rotazione sembrano essere situate a lunghezze d'onda non molto diverse.

È tuttavia da notare che le lunghezze d'onda a cui si osservano le bande ultime dello spettro U.V. per i polimeri (189 $m\mu$ nel caso del poli-(S)-[1-metil-propil]-vinil-etere e 191 $m\mu$ nel caso del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etere) non risultano notevolmente spostate rispetto alle lunghezze d'onda a cui cadono le stesse bande nei composti modello [8] ed in altri eteri dialchilici a basso peso molecolare [9] [10].

L'esistenza nei poli-vinil-eteri di bande ultime nello spettro U.V. otticamente attive a lunghezze d'onda sensibilmente diverse da quelle dei composti modello sembra quindi poco probabile e pertanto è da ritenere che, analogamente a quanto osservato [11] nel caso delle paraffine, la sensibile differenza di attività ottica fra poli-vinil-eteri e modelli, assai più accentuata, come nel caso delle poli- α -olefine [11], quando gli atomi di carbonio asimmetrici delle catene laterali del polimero si trovano rispetto alla catena principale in posizione β anziché in posizione γ (Tabella II), sia prevalentemente dovuta a motivi conformazionali, e precisamente ad uno spostamento dell'equilibrio conformazionale verso conformazioni a più elevato potere rotatorio.

Le analogie fra poli-vinil-eteri e poli- α -olefine, che appaiono assai chiaramente [1] confrontando poli-(S)-[1-metil propil]-vinil-etere e poli-(S)-4-metil-1-esene, sussistono, sebbene in modo meno evidente, anche fra poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etere e poli-(S)-5-metil-1-eptene (Tabella III).

L'attività ottica delle diverse frazioni di questi due ultimi polimeri dipende chiaramente dalla stereoregolarità, sia pure in modo meno notevole di quanto osservato per i polimeri aventi l'atomo di carbonio asimmetrico delle catene laterali in posizione β rispetto alla catena principale.

Il fatto che in precedenti lavori [2] [3] tale dipendenza, nel caso del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etere, non sia stata messa in evidenza, è dovuto ai bassi valori assoluti (inferiori a 2,5) delle differenze di potere rotatorio molare a 589 $m\mu$ fra le frazioni di diversa stereoregolarità.

Tali bassi valori assoluti delle differenze di $[M]$, valori che peraltro rappresentano il 20-25% del potere rotatorio della frazione più stereoregolare, possono essere attribuiti ad uno o più dei seguenti fattori:

a) le differenze di stereoregolarità fra le diverse frazioni esaminate sono assai meno elevate di quelle osservate nel poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etere e nelle corrispondenti poli- α -olefine;

b) l'influenza della stereoregolarità sull'equilibrio conformazionale è meno elevata nei poli-vinil-eteri che nelle poli- α -olefine come ammesso in precedenti lavori [2] [3];

c) la variazione del potere rotatorio connessa con un determinato spostamento dell'equilibrio conformazionale è assai più piccola nel poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero che nella corrispondente poli- α -olefina in quanto nel primo caso essa deriva dalla somma algebrica delle variazioni dei contributi positivi e negativi recati dai differenti sistemi cromoforici al potere rotatorio, e pertanto può essere assai piccola, o nulla, anche se le variazioni dei contributi di segno opposto sono assai notevoli.

A nostro avviso, in base alla differenza di alcune proprietà fisiche (cristallinità, p.f., spettri I.R., ecc.) delle frazioni a diversa stereoregolarità esaminate, il fattore indicato in a) non può essere, da solo, responsabile dei bassi valori assoluti delle differenze di $[M]$ osservati per le frazioni stesse, che pertanto sono sostanzialmente attribuibili al fattore indicato in b) ovvero al fattore indicato in c), od infine ad una combinazione di questi due ultimi fattori.

Alla presenza di cromofori recanti contributi di segno opposto al potere rotatorio è anche attribuibile il valore positivo del coefficiente di temperatura del potere rotatorio del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero. Tale valore, non molto diverso da quello dei composti modello (Tabella II), può essere interpretato ammettendo che il cambiamento dell'equilibrio conformazionale connesso con l'aumento di temperatura faccia ad esempio diminuire maggiormente il contributo negativo recato dal cromoforo etero che quello positivo recato dai cromofori connessi con lo scheletro paraffinico in cui l'atomo di carbonio asimmetrico del gruppo 2-metilbutilico ha configurazione assoluta S.

Infine lo spostamento del massimo della curva di dispersione rotatoria del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero a lunghezza d'onda inferiore a quella del composto modello (fig. 1) è a nostro avviso qualitativamente interpretabile ammettendo che il contributo positivo al potere rotatorio derivante da sistemi cromoforici del tipo di quelli esistenti nelle corrispondenti paraffine, risulti assai più elevato nel polimero che nel composto modello, e che nel passare dal modello al polimero l'aumento di tale contributo sia maggiore di quello del contributo negativo recato dal cromoforo etero.

È infatti noto [11] che il potere rotatorio nelle poli-(S)- α -olefine aventi l'atomo di carbonio asimmetrico delle catene laterali in posizione α , β , o γ rispetto alla catena principale, è assai maggiore di quello dei composti modello, essendo l'equilibrio conformazionale nei polimeri fortemente spostato verso conformazioni ad elevata attività ottica. Pertanto, qualora le relazioni tra equilibrio conformazionale nei polimeri e nei modelli fossero dello stesso tipo nei poli-vinil-eteri e nelle poli- α -olefine, come suggerito dai dati sul poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero [1], è da attendersi un aumento del contributo positivo del sistema cromoforico connesso con lo scheletro paraffinico del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero rispetto a quello esistente nel composto modello, dell'ordine di grandezza dell'esaltazione del potere rotatorio del poli-(S)-5-metil-1-eptene rispetto a quello del (S)-3-metil-eptano [11].

TABELLA III.

Attività ottica e coefficiente di temperatura-dell'attività ottica in soluzione toluenica di frazioni aventi stereoregolarità diversa del poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero e delle poli- α -olefine strutturalmente analoghe.

POLIMERO	Purezza ottica del monomero %	Posizione del C* delle catene laterali rispetto alla catena principale	FRAZIONI DEL POLIMERO							
			Sol. in acetone (a)		Ins. in acetone, sol. in etere etilico		Ins. in etere etilico			
			$[M]_{D}^{25}$	$\Delta[M]_{D}/\Delta T$ ^(b)	p.f. °C	$[M]_{D}^{25}$	$\Delta[M]_{D}/\Delta T$ ^(b)	p.f. °C	$[M]_{D}^{25}$	$\Delta[M]_{D}/\Delta T$ ^(b)
Poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero	90,2	β	+200	-0,92	150-155	+272	-1,14	171-177	+312	-1,30
Poli-(S)-4-metil-1-esene (f)	93,0	β	+205	-0,64	138-143 (c)	+243 (c)	-0,66 (c)	210-215	+288	-0,68
Poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero	>99	γ	+5,0 ($[M]_{350}^{46} + 14,4$ (e))	+0,02	101-107 (d)	+6,1 ($[M]_{350}^{46} + 22,6$ (e))	+0,02	135-140 (d)	+7,1 ($[M]_{350}^{46} + 24,5$ (e))	+0,02
Poli-(S)-5-metil-1-eptene (f)	95,0	γ	+27,4	n.d.	54-55	+68,1	-0,34	—	—	—

(a) Frazione amorfa a temperatura ambiente;

(b) Intervallo di temperatura: 20-90°C;

(c) Frazione sol. in acetato di etile;

(d) Valore massimo osservato;

(e) In isotano;

(f) P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI, G. MONTAGNOLI, «Makromol. Chem.», 61, 207 (1963).

In conclusione, le pur notevoli differenze fra le proprietà del poli-(S)-[1-metilpropil]-vinil-etero e del poli-(S)-[2-metilbutil]-vinil-etero (Tabella I) sono interpretabili sulla base dei risultati dello studio dei fattori elettronici che determinano valore e segno del potere rotatorio degli eteri sia a basso che ad alto peso molecolare.

Per quanto riguarda il confronto fra poli- α -olefine e poli-vinil-eteri aventi struttura analoga, la sostituzione del gruppo $>CH_2$ in posizione α rispetto alla catena principale delle poli- α -olefine con un ossigeno etero, può portare a notevoli variazioni sia del valore del potere rotatorio e del suo coefficiente di temperatura, sia della dipendenza del potere rotatorio dalla stereoregolarità.

Tali variazioni sembrano tuttavia essere determinate assai più dal contributo recato dal cromoforo etero al potere rotatorio che da notevoli differenze negli equilibri conformazionali in soluzione delle poli- α -olefine e dei poli-vinil-eteri aventi struttura simile, come precedentemente ipotizzato [2] [3].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. PINO, G. P. LORENZI, E. CHIELLINI, « Ric. Sci. », 34 (II-A), Vol. 7, 193 (1964).
- [2] P. PINO, G. P. LORENZI, S. PREVITERA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », VIII, 29, 562 (1960).
- [3] P. PINO, G. P. LORENZI, « Makromol. Chem. », 47, 242 (1961).
- [4] G. P. LORENZI, E. CHIELLINI, P. PINO, « Chimica e Industria », 46, 314 (1964).
- [5] P. SALVADORI, L. LARDICCI, P. PINO, « Tetrahedron Letters », 1641 (1965).
- [6] G. P. LORENZI, E. BENEDETTI, E. CHIELLINI, « Chimica e Industria », 46, 1474 (1964).
- [7] P. SALVADORI, L. LARDICCI, P. PINO, « Gazz. Chim. It. », in corso di pubblicazione.
- [8] P. SALVADORI e L. LARDICCI, risultati non pubblicati.
- [9] A. J. HARRISON, D. R. W. PRICE, « J. Chem. Phys. », 30, 357 (1959).
- [10] J. R. PLATT, I. RUSOFF, H. B. KLEVEN, « J. Chem. Phys. », 535 (1943).
- [11] P. PINO, F. CIARDELLI, G. P. LORENZI, G. MONTAGNOLI, « Makromol. Chem. », 61, 207 (1963).