

ANÁLISIS ESTRUCTURAL RMN 1D Y 2D DEL 1 – FENIL – 3 – METIL – 2 – PIRAZOLÍN – 5 – ONA – 4 – ETOXICARBONIL. CÁLCULO DE CONSTANTE DE FUERZA Y LONGITUD DE ENLACE DEL PAR U-O EN EL COMPLEJO DE URANILO

Sergio Zamorano^{1*}, Juan Camus¹, Esteban Pizarro¹

RESUMEN

Se ha realizado el análisis estructural del 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona-4-etoxicarbonil (PirC₂) mediante dos técnicas de RMN bidimensional, la HSQC y la HMBC, las que ayudaron a dilucidar la interacción entre los átomos de carbono e hidrógeno presentes en la molécula orgánica. Se hizo interactuar este compuesto con una sal de uranilo con el fin de probar la posible formación del respectivo compuesto complejo. Utilizando el espectro vibracional se logró determinar la constante de fuerza y la longitud del enlace de los átomos de uranio y oxígeno en el UO₂²⁺ presente en el complejo, utilizando el modelo de Badger modificado por Jones.

Palabras clave: Derivados de la pirazolona, espectroscopía RMN 1D y 2D

STRUCTURAL ANALYSIS NMR 1 D AND 2D OF THE 1 -PHENYL - 3 - METHYL - 2 - PIRAZOLIN - 5 - ONA - 4 - ETOXICARBONIL. CALCULATION OF FORCE CONSTANT AND THE BOND LENGTH OF THE PAIR U-O IN THE URANYL COMPLEX

ABSTRACT

There has been structural analysis of 1-phenyl-3-methyl-2-pirazolin-5-one-4-etoxicarbonil (PirC₂) by means of two techniques of two-dimensional NMR, the HSQC and HMBC, which helped to elucidate the interaction between the atoms of carbon and hydrogen present in the organic molecule. It was interacted this compound with a salt of uranyl in order to test the possible formation of the respective complex compound. Using the vibrational spectrum was possible to determine the force constant and the bond length of the uranium and oxygen atoms at the UO₂²⁺ present in the complex, using the model of Badger modified by Jones.

Key words: Pirazoline derivatives, 1D and 2D NMR spectroscopy

INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores indicamos que la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona (pirazolona) posee tres tautómeros, CH, OH y NH que permiten obtener diferentes derivados, que hemos llamado PirC₄, PirC₆, PirC₈, y PirC₁₂. Con el derivado oxigenado PirC₄ se sintetizó y

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Carvallo N°270. Universidad de Playa Ancha. Valparaíso. Chile

* szamoran@upla.cl

caracterizó un compuesto complejo con el uranilo¹, similarmente, con el derivado sulfurado se publicó recientemente otro trabajo² y con los demás derivados (PirC₆, PirC₈, PirC₁₂) se sintetizó complejos con el Cu(II) y vanadilo³⁻⁷, por ser estos últimos paramagnéticos, se pudo caracterizar⁸ mediante la espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR).

La síntesis de todos los derivados se realizó a partir del 1-fenil-3- metil-2-pirazolín-5-ona. El derivado PirC₂ se obtuvo haciéndolo reaccionar con cloroformiato de etilo, el PirC₄ con cloroformiato de butilo, el PirC₆ con 1-bromoheptano, el PirC₈ con bromooctano y el PirC₁₂ con 1-bromodecano. La conformación espacial de cada uno de estos derivados de la pirazolona permite proponer la formación de compuestos complejos usando átomos donores de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, presentes en ellos, dando como resultado diversas configuraciones espaciales (tetragonal, pentagonal, hexagonal bipiramidal, etc.); es decir, se pueden obtener complejos con números de coordinación 4,5 y 6.

Todos los derivados de la pirazolona han sido estudiados usando diversas técnicas instrumentales, tales como la espectroscopía infrarroja, la técnicas homonucleares de espectroscopía RMN COSY y NOESY, conjuntamente con los experimentos heteronucleares de RMN HMBC, que nos permitió tener un amplio panorama de los desplazamientos químicos de los protones, en el primer caso, y la correlación a dos o tres enlaces de distancia entre núcleos distintos (H¹ y C¹³), en el segundo caso, para verificar la diferentes estructuras propuestas de los derivados de la pirazolona sintetizados.

Rodríguez y Martínez⁹ estudiaron el espectro vibracional de diferentes complejos de uranilo y propusieron un desarrollo matemático simplificado, usando como base la expresión de Bagder¹⁰, modificada por Jones¹¹, para calcular la constante de fuerza y la longitud de enlace de los átomos de uranio y oxígeno en el UO₂⁺⁺. Observaron que en los complejos del uranilo aparecen tres bandas de absorción, que denominaron $\bar{\nu}_1$ vibración de alargamiento simétrico, $\bar{\nu}_2$ vibración de flexión simétrica y $\bar{\nu}_3$ vibración de alargamiento antisimétrico, donde $\bar{\nu}_1$ puede aparecer en la región de 800-900 cm⁻¹, $\bar{\nu}_2$ y $\bar{\nu}_3$ aparecen en las regiones 250-270 cm⁻¹ y 900-1000 cm⁻¹, respectivamente. Observaron, además, que existe una relación lineal entre la fuerza de enlace y la frecuencia vibracional del ion uranilo, así como también entre la distancia de enlace U=O y la frecuencia vibracional del ion uranilo. Calculando las constantes de fuerza y las distancias de enlace, con las mayores frecuencias de vibración (entre 900 y 979 cm⁻¹), para compuestos complejos y sales simples obtuvieron valores similares a los reportados por diversos investigadores¹².

En este trabajo continuamos con la línea de investigación para complementar la serie con la formación del PirC₂ que se obtuvo haciendo reaccionar la pirazolona con el cloroformiato de etilo⁷. De manera similar a los casos anteriores, hemos utilizado este producto para obtener un compuesto de coordinación con el uranilo y para verificar su presencia en el compuesto de coordinación utilizamos datos de la espectroscopía IR con los cuales calculamos la distancia de enlace U-O y la respectiva constante de fuerza, en base a la relación de Bagder modificada por Jones.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Síntesis del PirC₂.

En 50 ml de dioxano se disolvió 10 mmoles de 1-fenil-3-metil-2-pirazolin-5-ona a los que se agregó 15 mmoles de Ca(OH)₂. Se calentó suavemente agitando continuamente durante 1 hora. Una vez enfriada la solución se agregó 11 mmoles de cloroformiato de etilo; se refluxa durante 2 horas hasta que tome color rosado. Se enfrió mezclando hielo picado con 100 ml de HCl 3N. Se agitó vigorosamente durante media hora. Se filtró el precipitado resultante, se secó y luego se recrystalizó, disolviendo en alcohol etílico absoluto. Los cristales resultantes son de color blanco. (Rend.: 39,43%).

Síntesis del complejo [UO₂(Pir-C₂)₂]

Se disolvió 50,00 mg de PirC₂ en 25 ml de alcohol etílico absoluto. A la solución resultante se agregó 43,10 mg de acetato de uranilo y 17,07 mg de bicarbonato de sodio, disueltos en 1 ml de H₂O y 3 ml de etanol. La solución resultante se sometió a reflujo durante 1 hora. Se obtuvo una solución anaranjada, que se dejó en el refrigerador a 5°C durante una semana. Se obtuvo cristales de color naranja rojizo. (Rend. 49,97%)

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los carbonos se marcan de manera correlativa con números del 1 al 13 y los hidrógenos se designan con letras minúsculas de la “a” a la “h”; por ejemplo, en el caso del PirC₂, la numeración se muestra en la figura 1.

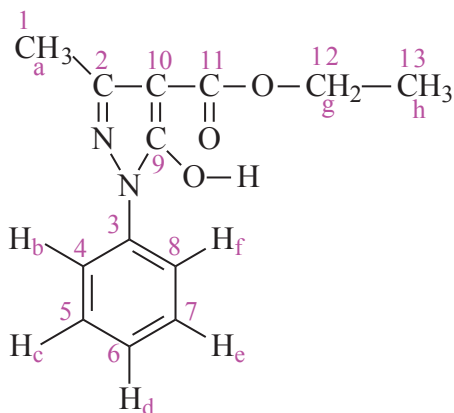


Figura 1. Estructura y numeración correlativa de carbonos e hidrógenos en la PirC₂

El análisis químico elemental se realizó utilizando un equipo Fisons EA-1108 (CHNS-O). Para la molécula PirC₂ (C₁₃H₁₄N₂O₃), se obtuvo que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno, teórico/ experimentales son: 63,41 / 63,53; 5,73/5,80; y 11,37 / 11,42, respectivamente.

En el caso del complejo UO₂²⁺ con PirC₂ (C₂₆H₂₆N₄O₆UO₂) se tiene que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno, teórico/ experimentales son: 41,06 / 41,53; 3,45/3,80; y 7,36 / 7,42, respectivamente.

Los resultados de la espectroscopía IR, registrados en un espectrofotómetro IR-Brucker FT-IR con ventanas de KBr en rango 4000-200 cm⁻¹, son los siguientes: las bandas más importantes se encuentran agrupadas en el anillo del pirazol que aparecen a los 1529,6 cm⁻¹; la parte aromática aparece a los 3056,2 y 790,0 cm⁻¹. La banda del OH aparece a los 3435,3 cm⁻¹

Utilizando los datos entregados por los espectros IR, se realizó los cálculos de la constante de fuerza y de la longitud de enlace U=O en el uranilo presente en el complejo UO₂(Pir-C₂)₂. Los valores de la frecuencia de elongación simétrica y asimétrica, nos permitió calcular la constante de fuerza del enlace uranio-oxígeno del uranilo para luego determinar la distancia del enlace mediante la relación de Badger ⁽⁹⁾, modificada por Jones.

En los complejos de uranilo se observa tres bandas de absorción: la vibración de elongación simétrica, la vibración de flexión simétrica y la vibración de elongación asimétrica.

Los valores obtenidos del espectro IR, para el número de onda de vibración de elongación simétrica y asimétrica del uranilo son respectivamente: $\bar{\nu}_1=832,7$ cm⁻¹ y $\bar{\nu}_3= 931,4$ cm⁻¹. Estos valores no solo indican el número de onda para las vibraciones, sino que también demuestran la presencia de uranilo en el complejo.

El cálculo de la frecuencia de elongación simétrica (ν_1) se realizó de acuerdo con la siguiente relación:

$$\nu_1 = c \bar{\nu}_1$$

$$c = \text{velocidad de la luz} = 2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

De aquí se tiene que

$$\nu_1 = 2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 832,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 2,4963 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Conociendo los valores de ν_1 y m_r ($2,4892 \times 10^{-23}$ gramos) del enlace químico U=O, se puede calcular la constante de fuerza k , de acuerdo con la siguiente relación:

$$2,4963 \times 10^{13} s^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{2,4892 \times 10^{-23} g}}$$

$$k = 6,1256 \times 10^5 \frac{g}{s^2}$$

Dado que $1 \text{ dina} = 1 \frac{g \times cm}{s^2}$, entonces k se puede expresar en dinas/cm

$$k = 6,1256 \times 10^5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

Utilizando la expresión matemática de Badger, modificada por Jones, se puede determinar la distancia del enlace uranio-oxígeno:

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \left(6,1256 \frac{\text{milidina}}{\text{\AA}}\right)^{-1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \frac{1}{1,8297} \left(\frac{\text{\AA}}{\text{milidina}}\right)^{1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 0,5902(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \frac{(\text{\AA})^{1/3}}{(\text{milidina})^{1/3}} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,7602 \text{\AA}$$

El cálculo de la frecuencia de elongación asimétrica $\bar{\nu}_3$ para obtener la distancia de enlace U-O, se realiza de acuerdo con los siguientes cálculos:

$$\nu_3 = 2,9979 \times 10^{10} \frac{cm}{s} \times 931,4 cm^{-1}$$

$$\nu_3 = 2,7922 \times 10^{13} s^{-1}$$

$$2,7922 \times 10^{13} se g^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{2,49 \times 10^{-23} g}}$$

$$k = 7,6639 \times 10^5 \frac{g}{s^2}$$

$$k = 7,6639 \frac{\text{milidinas}}{\text{\AA}}$$

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \left(7,6639 \frac{\text{milidina}}{\text{\AA}}\right)^{-1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,7178 \text{\AA}$$

Estos valores de distancias de enlace y constantes de fuerza, calculados con datos de la espectroscopia IR son muy cercanos a los valores conocidos del uranilo en sus sales simples.

En los espectros RMN ^1H se observa claramente la existencia de tres tipos de protones: alifáticos, aromáticos y de tipo OH (cuando corresponde), estos se ven afectados cuando el ligando se une al metal para formar el complejo.

El protón CH_3 pirazolónico o protón H_a , en el ligando posee un desplazamiento químico a 2,40 ppm, mientras que en el complejo a 2,41 ppm, este protón se presenta en forma de singlete en el espectro.

Para los protones de la parte aromática de ambos compuesto se puede decir que: el par de protones H_c y H_e tienen un desplazamiento de 7,44 ppm en el ligando y de 7,56 ppm en el complejo, esto ya que ambos son equivalentes y se presentan como duplete. Los protones H_b y H_f poseen un desplazamiento químico de 7,77 ppm en el ligando y a 8,28 ppm también son equivalentes y se presentan como duplete. El protón H_d posee un desplazamiento químico a los 7,28 ppm en el ligando y a los 7,32 ppm en el complejo y se presenta como triplete.

El protón alifático H_g del CH_2 posee un valor de desplazamiento químico (en el ligando) de 4,37 ppm y en el complejo se desplaza a campo bajo a los 4,80 ppm. El protón H_h correspondiente al grupo CH_3 alifático posee un valor de desplazamiento químico de 1,39 ppm en el ligando y en el complejo aparece a 1,49 ppm.

El grupo OH, en el ligando tiene un desplazamiento químico de 10,09 ppm, no se observa en el espectro del complejo, lo que indica la unión entre el átomo de oxígeno del ligando y el átomo de uranio del uranilo. Todos estos datos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Espectroscopia RMN ^1H del ligando PirC_2 y su complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, en ppm.

Grupo Asignado	d (ppm) PirC_2	d (ppm) $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$	Δ ppm	Protón
CH_3 (pirazolónico)	2,40	2,41	0,01	a
C – H (Aromático)	7,77 [#]	8,28 [#]	0,51	b
C – H (Aromático)	7,44 [*]	7,56 [*]	0,12	c
C – H (Aromático)	7,28	7,32	0,04	d
C – H (Aromático)	7,44 [*]	7,56 [*]	0,12	e
C – H (Aromático)	7,77 [#]	8,28 [#]	0,51	f
CH_2 (Alifático)	4,37	4,80	0,43	g
CH_3 (Alifático)	1,39	1,49	0,10	h
O – H	10,09	----	----	---

*,# Hidrógenos equivalentes

En la tabla 2 se presentan los datos de la espectroscopía RMN de ^{13}C , se observa que ambos CH_3 , del anillo pirazolónico y el alifático, absorben a 14,55 ppm en el ligando y a 15,56 ppm en el complejo. El CH_2 alifático absorbe a 60,79 ppm en el ligando y en el complejo a 62,56 ppm.

De los carbonos cuaternarios, 4 absorben entre los 167,42 y 137,69 ppm en el ligando, y en el complejo lo hacen entre los 172,19 y 139,11 ppm. Mientras que el que presenta enlace de tipo $\text{C}=\text{C}$ absorbe a 93,84 ppm en el ligando y a 94,36 ppm en el complejo.

El anillo bencénico absorbe entre 129,25 y 121,29 ppm en el ligando, mientras que en el complejo lo hace entre 129,26 y 120,77 ppm.

Tabla 2. Espectroscopía RMN ^{13}C del ligando PirC_2 y su complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, en ppm

Tipo de enlace	d (ppm) PirC_2	d (ppm) $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$	Δ ppm	Carbono
CH_3 Anillo pirazol	14,55	15,56	1,01	1
$\text{C}=\text{N}$ (c)	148,63	148,39	0,24	2
$\text{C}-\text{N}$ (c)	137,69	139,11	1,42	3
CH aromático	121,29 [#]	120,77 [#]	0,52	4
CH aromático	129,25*	129,26*	0,01	5
CH aromático	126,88	125,65	1,23	6
CH aromático	129,25*	129,26*	0,01	7
CH aromático	121,29 [#]	120,77 [#]	0,52	8
$\text{C}-\text{OH}$ (c)	157,61	167,02	9,41	9
$\text{C}=\text{C}$ (c)	93,84	94,36	0,52	10
COO (c)	167,42	172,19	4,77	11
CH_2 alifático	60,79	62,56	1,77	12
CH_3 alifático	14,55	14,69	0,14	13

#, *: Carbonos equivalente

Los espectros HSQC, de las figuras 2 y 3, muestran las señales de los carbonos que se encuentran unidos directamente a un protón.

La figura 2 muestra a campo alto la señal del C_{13} y su unión directa con el Hh, a los 14,69 ppm para el carbono y 1,49 ppm para el hidrógeno.

Luego se observa la señal perteneciente al H_a que se encuentra enlazado al C_1 , cuyos desplazamientos químicos son 2,41 ppm y 15,56 ppm, respectivamente. Otra señal que aparece es la de la unión entre el C_{12} y el H_g , que poseen desplazamientos químicos de 62,56 ppm para el carbono y 4,80 ppm para el protón.

La figura 3 presenta el espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 4, 5, 6, 7 y 8 y protones b, c, d, e, y f.

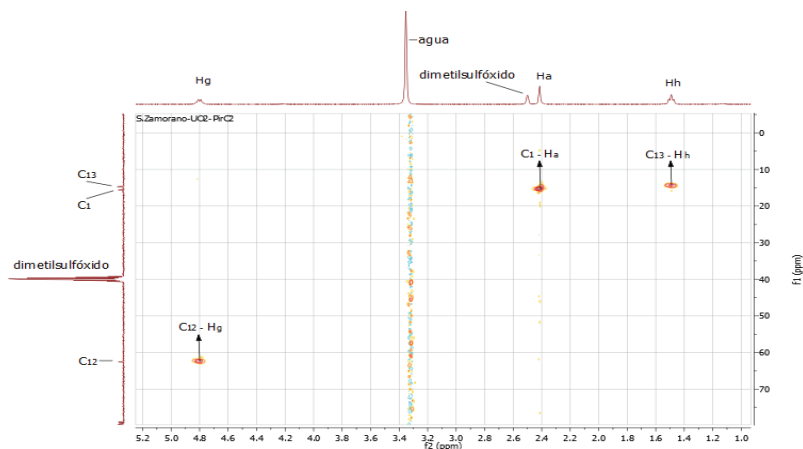


Figura 2. Espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 1, 12, 13 y protones a, g, h.

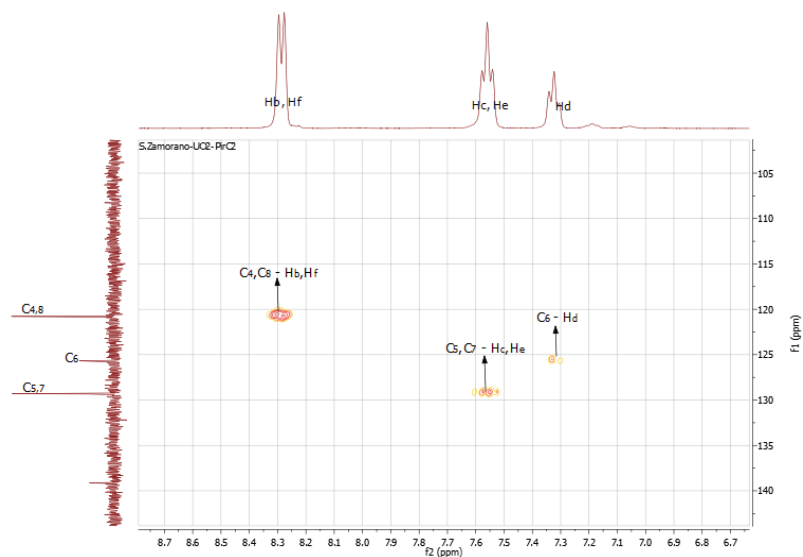


Figura 3. Espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 4, 5, 6, 7 y 8 y protones b, c, d, e, y f

En la figura 4 se presenta el espectro HMBC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para la zona alifática.

La señal para C_1 y H_a indica acoplamiento de éstos, sin embargo el H_a también interacciona con el C_{10} que se encuentra a 3 enlaces de distancia.

Para el C_{13} y el H_h la señal también indica acoplamiento, y además se observa que el mismo

protón posee una interacción con el C_{12} , el cual se encuentra a 2 enlaces de distancia.

Otro acoplamiento es el que indica la señal para el C_{12} y el H_g , y se observa también que el H_g tiene interacción con el C_{13} , el que se encuentra a 2 enlaces de distancia del protón.

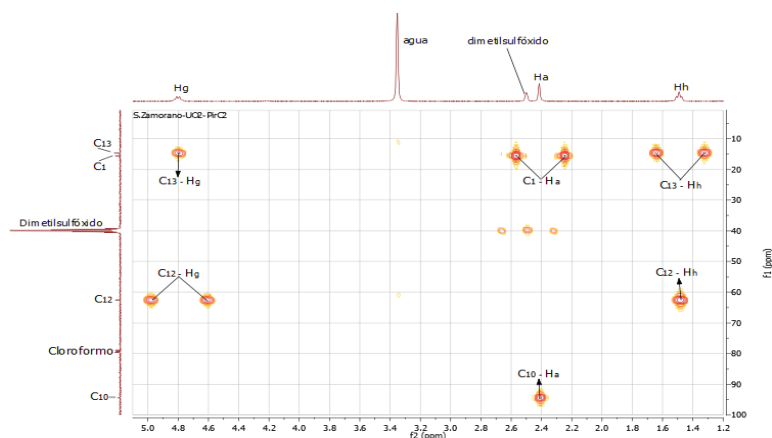


Figura 4. Espectro HMBC de $UO_2(PirC_2)_2$, para la zona alifática

Los espectros HMBC, que se muestran en las figuras 5 y 6 ponen en evidencia la relación entre carbonos y protones que se encuentren a 2 o 3 enlaces de distancia.

En la figura 5 se muestran aquellas señales que corresponden a las interacciones entre los carbonos 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 y los protones b, c, d, e y f.

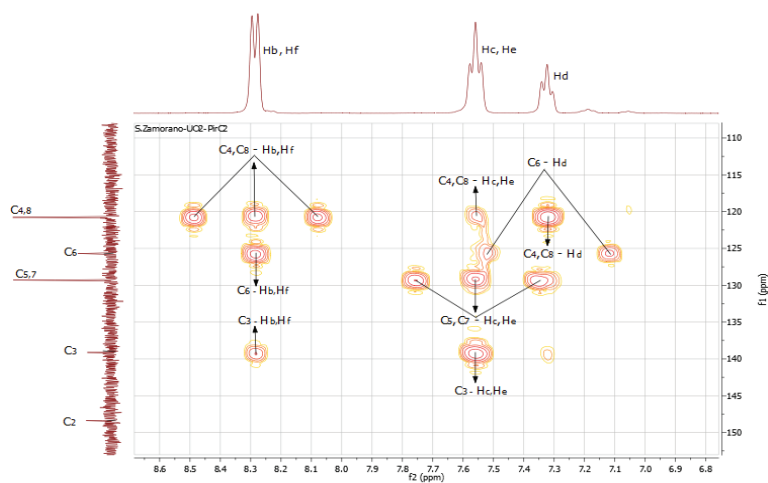


Figura 5. Espectro HMBC para el anillo benzénico del $UO_2(PirC_2)_2$

La figura 5 muestra la ampliación del espectro HMBC del complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$ para dilucidar de una mejor forma la información que entrega éste respecto al anillo bencénico.

Las señales correspondientes para el C_4 , C_8 y H_b , H_f , indican el acoplamiento entre los carbonos y los protones, además de una interacción entre los protones y los carbonos opuestos, es decir, que el H_b interacciona con el C_8 y el H_f con el C_4 . Luego se observa que el C_3 también interacciona con este par de protones.

Para los protones H_c y H_e existe una señal de acoplamiento con C_5 y C_7 , y otra que muestra la interacción de los protones con los carbonos alternos. Además, se encuentra las señales de interacción entre los protones antes nombrados con C_3 , C_4 y C_8 , los que se encuentran a 3 enlaces de distancia.

La figura 6 muestra, además, las interacciones de C_{11} y C_2 con los H_g y H_a , respectivamente. La interacción del H_g se efectúa a 3 enlaces de distancia, mientras que la del H_a , a 2 enlaces de distancia.

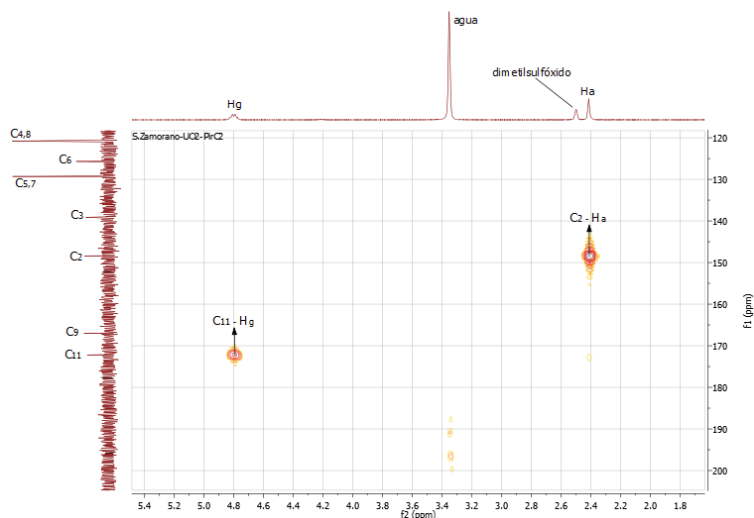


Figura 6. Espectro HMBC para los carbonos 11 y 2, y los protones a y g del $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$.

CONCLUSIONES

Se sintetizó dos compuestos: un derivado de la 1- fenil-3- metil-2-pirazolín--5-ona que contienen átomos donadores de oxígeno, y un compuesto de coordinación con uranilo, los que fueron caracterizados mediante los espectros IR y de RMN mono y bidimensionales, y además, mediante el análisis químico elemental. En el compuesto de coordinación del uranilo se procedió a calcular los valores de distancias de enlace U-O y sus constantes de fuerza, calculados con datos de la espectroscopía IR que resultaron ser muy cercanos a los valores

conocidos del uranilo en sus sales simples. Se propone una estructura tipo quelato, para el compuesto de coordinación sintetizado de tipo $[\text{UO}_2\text{-O}_4]^{10}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Zamorano, J. Camus. Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados oxigenados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2013; 79 (3): 265-271.
2. S. Zamorano, J. Camus. Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados sulfurados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 2015; 81(1): 24-32.
3. S. Zamorano, J. Camus, A. Meghea. Síntesis y caracterización por EPR de complejos de cobre y vanadilo derivados de la pirazolona. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008; 74 (3): 182-189.
4. V. Berrueta, J. Cáceres y L. Cerda. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile: Universidad de Playa Ancha; 2009.
5. P. González. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2009.
6. C. Soto. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2010.
7. E. Pizarro. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2013.
8. B. Kozlevcar, P. Segedin. Structural analysis of a Copper (II) coordination compounds and correlation with their magnetic properties. *Croatica Chemica Acta*. CCACA, 2008; 81 (2): 369-379.
9. Rodríguez, E. Martínez-Quiroz. Determinación por espectroscopía vibracional de la distancia y fuerza de enlace del par U-O en complejos de uranilo. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 1996; 40 (3): 115-121.
10. R. M. Bagder, The relation between the internuclear distances and force constants of molecules and its application to polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* 1935; 3: 710-715.
11. L.H. Jones, Systematics in the vibrational spectra of uranyl complexes. *Spectrochim. Acta*, 1958; 10: 395-403.
12. S. P. McGlynn et al, The electronic structure, spectra, and magnetic properties of oxycations. III Ligation effects on the infrared spectrum of the uranyl ion. *J. Chem. Phys.* 1961; 35: 105-116.