

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии

наименование кафедры

**Оценка параметров реакционной способности и электронной структуры
некоторых метоксизамещенных 2-(3-бензилиден-2-
оксоциклопентилиден) ацетатов лантаноидов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Рахматуллина Лидия Маратовна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.В.Пожаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю.Горячева

инициалы, фамилия

Введение

В настоящее время лантаноиды и его соединения находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, а именно в радио- и электротехнике, оптике, медицине, светотехнике, лазерах, телевидении и т.д.[1]

Область применения лантаноидов продолжает расширяться, так как они обладают набором уникальных свойств, в частности, f-оболочкой, экранированной от внешних воздействий. Благодаря этому лантаноиды и обладают специфическими фото- и электрофизическими свойствами. В то же время, из-за экранирования f-электронов, эти свойства раскрывают в полной мере только, если ион лантаноида соединяется с молекулой лиганда, насыщенной электронами.

Получение и изучение физико-химических свойств комплексов лантаноидов осложнено высокой стоимостью исходных веществ. Решением данной проблемы является применение квантово-химических методов расчета для прогнозирования возможных свойств соединений лантаноидов на основании данных расчета их геометрии и электронной структуры, что и служит целью данной работы.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, практической части, заключения и списка используемых источников. Работа изложена на 49 страницах, содержит 3 таблицы и 30 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В п.1.1 рассмотрено применение пиразолов и их производных. Пиразолы представляют собой перспективный класс лигандов и их применяют для синтеза комплексов переходных металлов, так как они являются легкодоступными и характеризуются высокой термической и химической стабильностью. [2]

Как пиразолы, так и их комплексы с 3d-металлами проявляют биологическую активность. В частности, производные пиразола широко применяются в медицине в качестве антиаритмических, антигипертензивных и противомикробных препаратов [3-4]. Комплексы 3d-металлов с замещенными пиразолами обладают антиоксидантной, фунгицидной и гербицидной активностью [5-14], а также при низких концентрациях они являются стимуляторами роста растений [15]. Соединения меди(I) с пиразолами, незамещенными в азоте, используют в качестве катализаторов при стереоселективном превращении олефинов в циклопропаны [16].

В п.1.2 приводится синтезы комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди (II) с 5- метоксикарбонил-3-метилпиразолом и их свойства.

Результаты эксперимента

I комплекс $C_{12}H_{20}CoN_6O_{12}$

II комплекс $C_{12}H_{20}NiN_6O_{12}$

III комплекс $C_{10}H_{18}CuN_4O_8$

Стехиометрические молярные соотношения металл:лиганд для синтеза комплексов составляют 1:2 . Элементный анализ полученных фаз

показал, что фазы имеют одинаковый состав. Комплексы I–III растворимы в воде, плохо растворимы в этаноле и ацетоне и нерастворимы в хлороформе и бензоле. Все они стабильны при хранении на воздухе в течение длительного времени (более 3 лет) при температуре окружающей среды.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура комплекса I является мооядерной.

П.1.3 посвящен квантово-химическим расчетам N-арилпиразолов.

Говорится о том, что учеными были проведены исследования N-арилпиразолов и проведены расчеты DFT кислотности СН и депротонирующего металлизации с использованием комбинации амидов лития и цинка.

Результаты расчета пиразолов показывают, что предпочтительная форма ротамера определялась в значительной степени межмолекулярными взаимодействиями.

Также расчеты показывают, что исследуемый N-арил и N-гетероарил пиразолы обладают несколькими участками депротонирования. При сравнении кислотности пиразолов в газовой фазе и растворе тетрогидрофура (ТГФ) можно легко найти корреляцию, и наиболее кислотное положение остается неизменным. Эти результаты хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. [17]

В п. 1.4 говорится о структуре и колебательных спектрах незамещенного пиразола. Структура и колебательный спектр незамещенного пиразола были подробно изучены с окончания 1960-х годов [18,19] и в настоящее время они имеют определенные различия [20].

C5-замещенный пиразол может существовать в двух таутомерных формах. В первой таутомерной форме атом водорода связан с атомом азота N1, во второй-с атомом азота N2. Таутомерное равновесие C5-гидроксипиразола и его дизамещенных производных было подробно изучено в газовой фазе [21-24], в растворе [21-23] и в твердом состоянии [25], с использованием неэмпирических методов [21-25] и Монте-Карло. Для C5-

гидроксипиразола в газообразном состоянии N2–H доминирует над таутомером N1–H [21,22]. Также следует отметить, что были проведены квантово-химические и экспериментальные методы для изучения свойств N-метилзамещенных пиразолов и некоторых их производных [26-28]. Также были исследованы на ароматичность [29,30], спектры ЯМР [25,31,32] и рентгеновские структуры пиразола [25].

На основе расчетных данных полной энергии и энергии и разницы в свободной энергии Гиббса между N1 –H и N2 –H таутомерами C5-замещенных пиразолов, были сделаны следующие выводы: в зависимости от заместителя либо может стабилизироваться таутомер N1–H, либо N2–H. Эффект наиболее отражается на изменениях заполненных π и σ -орбиталей с наибольшей энергией.

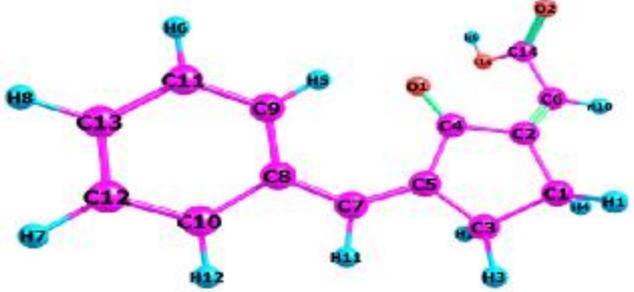
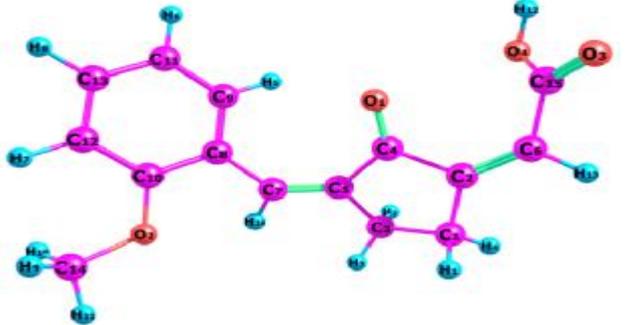
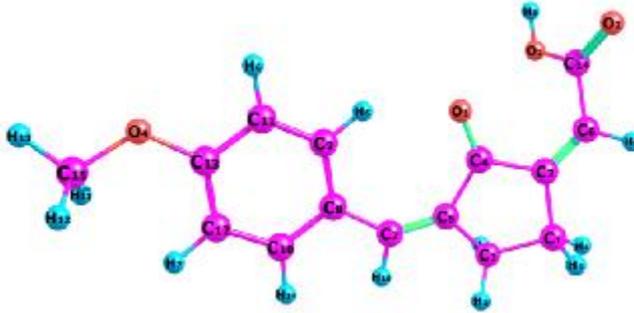
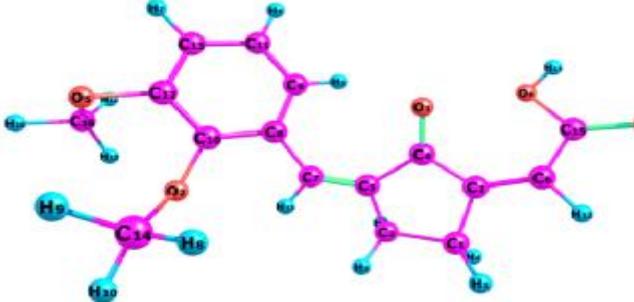
Глава 2 посвящена квантово-химическим расчетам лигандов и их соединений с лантаноидами (Eu, Tb, Sm) и влияние на физико-химические свойства.

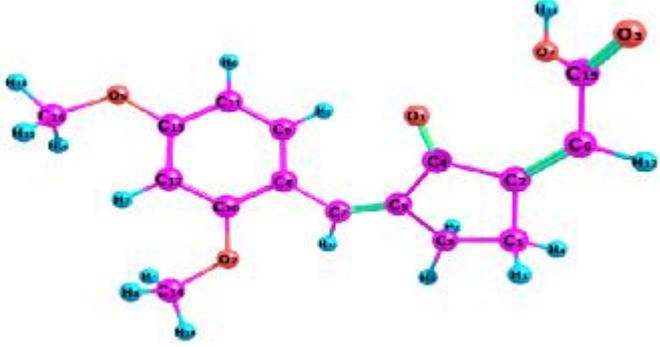
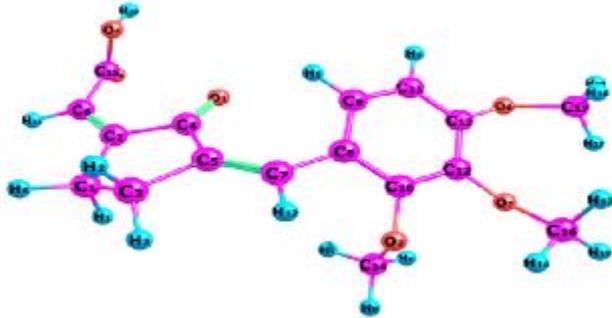
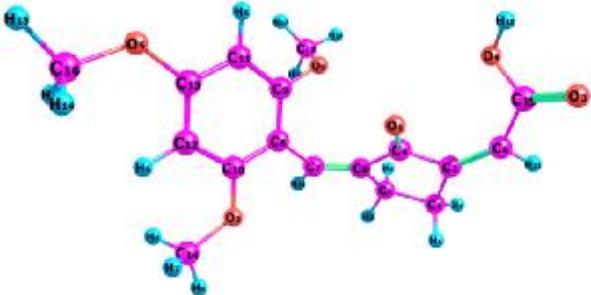
В П.2.1 приведены методы квантово-химических расчетов и структуры молекул.

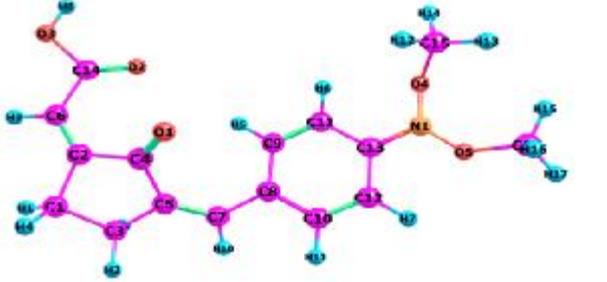
Было использовано 2 метода расчета: неэмпирический метод ограниченного Хартри-Фока в базисе 6-311G [33] с помощью программного комплекса Firefly v. 8.2.0 [34], код которого частично основан на программном коде GAMESS US [35] полуэмпирические методы расчеты - PM6/SPARKLE [36] (программный комплекс MOPAC2012 [37]) и ZINDO/S (программный комплекс Orca v.2.9.1) [38, 39]

Структуры исследуемых лигандов приведены в Таблице 1.

Таблица 1- Геометрические структуры исследуемых лигандов

Название соединения	Геометрия соединения
<p>2-(3-бензилиден-2-оксоциклопентилиден) уксусная кислота (1)</p>	
<p>2-(3-(2-метоксибензилиден)-2-оксоциклопенти-лиден) уксусная кислота (2)</p>	
<p>2-(3-(4-метоксибензилиден)-2-оксоциклопенти-лиден) уксусная кислота (3)</p>	
<p>2-(3-(2,3-диметоксибензилиден)-2-оксоциклопенти-лиден) уксусная кислота (4)</p>	

<p>2-(3-(2,4- диметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (5)</p>	
<p>2-(3-(3,4- диметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (6)</p>	
<p>2-(3-(2,3,4- триметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (7)</p>	
<p>2-(3-(2,4,5- триметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (8)</p>	
<p>2-(3-(2,4,6- триметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (9)</p>	

<p>2-(3-(3,4,5- триметоксибензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (10)</p>	
<p>2-(3-(4- диметоксиаминобензилиден)-2- оксоциклопентилен) уксусная кислота (11)</p>	

В П.2.2 приведены индексы реакционной способности исследуемых лигандов.

Рассчитано стандартное отклонение индексов электрофильности и нуклеофильности (рис.1 и рис.2). С увеличением значения стандартного отклонения ИФ склонность к принятию и отрыву электрона увеличивается.

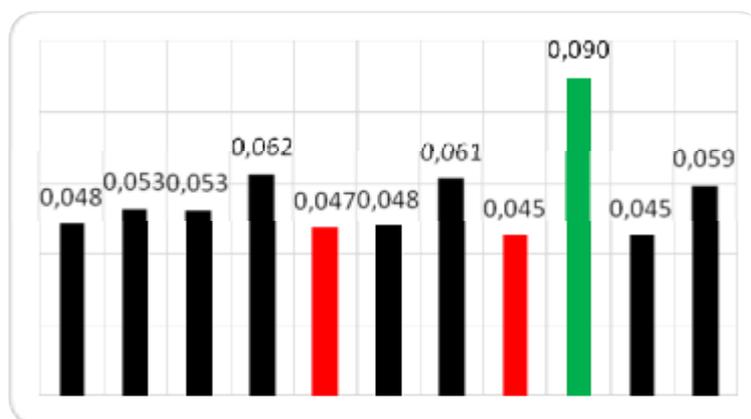


Рис.1 – Изменение стандартного отклонения F+

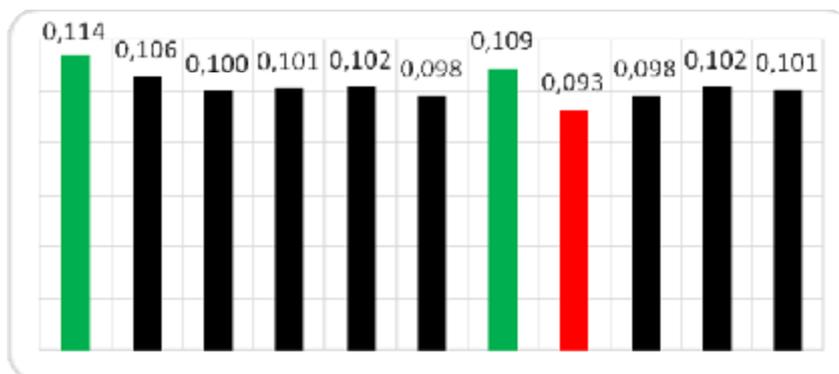


Рис.2 - Изменение стандартного отклонения F-

Исходя из рис.1 молекула 9 (с 2,4,6-тризамещенной группой) наиболее склонна отдавать избыточные электроны, поскольку метокси группы положениях 2 и 6, близко расположены к циклопентановому фрагменту, тем самым оказывают на него большее влияние, и таким образом наиболее сильно стягивают на себя электронную плотность.

С наименьшей вероятностью к молекулам 5 и 8 возможно присоединить отрицательно заряженные частицы. (с 2,4 и 2,4,5-триметоксигруппой)

Исходя из рис.2 наиболее склонна принимать положительно заряженные частицы молекулы 1 и 7 (исходная молекула и с 2,3,4-триметоксигруппой)

Также рассчитаны потенциал ионизации (ПИ), сродство к электрону (СЭ), химический потенциал (ХП), химическая жесткость (ХЖ) и химическая мягкость (ХМ). Результаты расчета приведены в Таблице 2.

Таблица 2- Индексы реакционной способности лигандов

	Диаграмма																								
Потенциал ионизации (ПИ)	<table border="1"> <tr><th>Лиганд</th><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr> <tr><th>ПИ</th><td>0,267</td><td>0,307</td><td>0,248</td><td>0,245</td><td>0,238</td><td>0,24</td><td>0,243</td><td>0,226</td><td>0,239</td><td>0,236</td><td>0,255</td></tr> </table>	Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ПИ	0,267	0,307	0,248	0,245	0,238	0,24	0,243	0,226	0,239	0,236	0,255
Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
ПИ	0,267	0,307	0,248	0,245	0,238	0,24	0,243	0,226	0,239	0,236	0,255														
Сродство к электрону (СЭ)	<table border="1"> <tr><th>Лиганд</th><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr> <tr><th>СЭ</th><td>0,002</td><td>0,054</td><td>0,001</td><td>0,002</td><td>0,004</td><td>0,002</td><td>0,004</td><td>-0,803</td><td>-0,013</td><td>0,011</td><td>0</td></tr> </table>	Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	СЭ	0,002	0,054	0,001	0,002	0,004	0,002	0,004	-0,803	-0,013	0,011	0
Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
СЭ	0,002	0,054	0,001	0,002	0,004	0,002	0,004	-0,803	-0,013	0,011	0														
Химический потенциал (ХП)	<table border="1"> <tr><th>Лиганд</th><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr> <tr><th>ХП</th><td>-0,135</td><td>-0,180</td><td>-0,125</td><td>-0,124</td><td>-0,121</td><td>-0,121</td><td>-0,124</td><td>-0,111</td><td>-0,113</td><td>-0,124</td><td>-0,127</td></tr> </table>	Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ХП	-0,135	-0,180	-0,125	-0,124	-0,121	-0,121	-0,124	-0,111	-0,113	-0,124	-0,127
Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
ХП	-0,135	-0,180	-0,125	-0,124	-0,121	-0,121	-0,124	-0,111	-0,113	-0,124	-0,127														
Химическая жесткость (ХЖ)	<table border="1"> <tr><th>Лиганд</th><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr> <tr><th>ХЖ</th><td>0,133</td><td>0,127</td><td>0,124</td><td>0,122</td><td>0,118</td><td>0,119</td><td>0,120</td><td>0,115</td><td>0,126</td><td>0,113</td><td>0,128</td></tr> </table>	Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ХЖ	0,133	0,127	0,124	0,122	0,118	0,119	0,120	0,115	0,126	0,113	0,128
Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
ХЖ	0,133	0,127	0,124	0,122	0,118	0,119	0,120	0,115	0,126	0,113	0,128														
Химическая мягкость (ХМ)	<table border="1"> <tr><th>Лиганд</th><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr> <tr><th>ХМ</th><td>7,547</td><td>7,905</td><td>8,097</td><td>8,230</td><td>8,547</td><td>8,403</td><td>8,368</td><td>8,734</td><td>7,937</td><td>8,889</td><td>7,843</td></tr> </table>	Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ХМ	7,547	7,905	8,097	8,230	8,547	8,403	8,368	8,734	7,937	8,889	7,843
Лиганд	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11														
ХМ	7,547	7,905	8,097	8,230	8,547	8,403	8,368	8,734	7,937	8,889	7,843														

По результатам данных расчетов можно сделать следующие выводы.

- Исходное соединение 1 наименее активно вступает в химические реакции;
- У ортометоксизамещенного вещества 2 наиболее выражены электроакцепторные свойства. Также у данного вещества наиболее высокая вероятность электрофильной атаки и он является наиболее химически устойчивым;
- У 2,4,5-триметоксизамещенного вещества 8 наиболее выражены электродонорные свойства;
- У 2,4,5 и 2,4,6-триметоксизамещенных веществ 8 и 9 наименее выражены электроакцепторные свойства, а сами вещества наименее активно вступают в химические реакции;
- У 3,4,5-триметоксизамещенного вещества 10 самая высокая реакционная способность.

П. 2.4 посвящен результатам расчетам соединений Eu^{3+} , Tb^{3+} и Sm^{3+} с исследуемыми лигандами

Для определения энергетической устойчивости исследуемых соединений были рассчитаны энтальпия образования реакции по формуле Гесса $E(\text{реакции}) = E(\text{соединения с Ln}) - (E(\text{Ln}^{3+}) - E(\text{L}))$. Исходя из данных расчетов, соединение 1 является наименее энергетически выгодным, за счет неравномерного распределения электронной плотности. С присоединением метоксигрупп OCH_3 в бензилиденовый фрагмент происходит делокализация электронной плотности, и энергетическая устойчивость увеличивается, при этом наиболее существенный вклад оказал ион лантаноида Sm^{3+} , а наименее - Eu^{3+} и наиболее энергетически выгодно образование вещества 10.

Далее приведены спектры поглощения исследуемых лигандов. По спектра поглощения можно сделать следующие выводы, что 3,4,5-триметоксизамещенное соединение (10) (рис.3) образует более прочные связи с ионом лантаноида, но несмотря на это, наибольшая эффективность

переноса энергия возбуждения должна наблюдаться для 2,4-диметоксизамещенной кислоты (5) (рис. 4), поскольку интенсивность $n-\pi$ и $\pi-\pi^*$ выше.

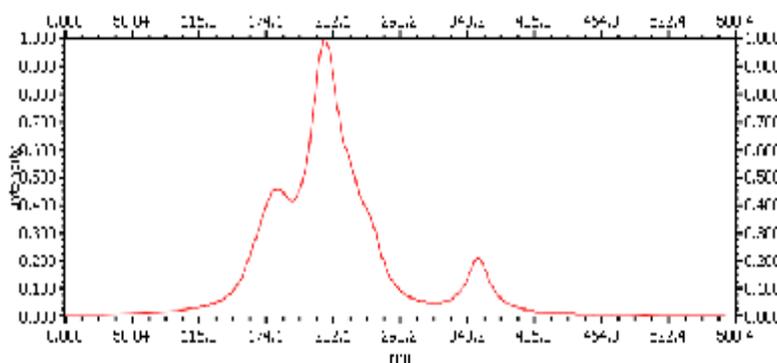


Рис.3-спектр поглощения 3,4,5-триметоксизамещенной кислоты (10)

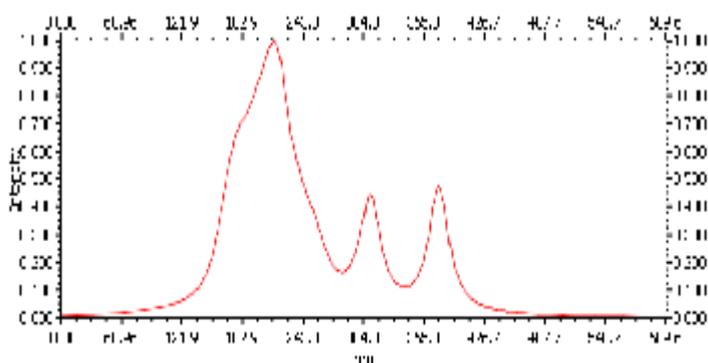
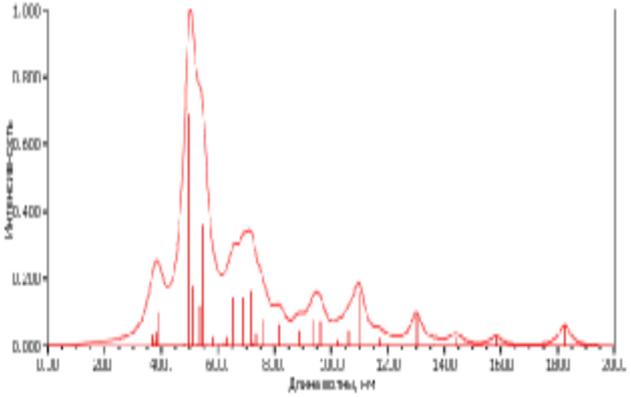
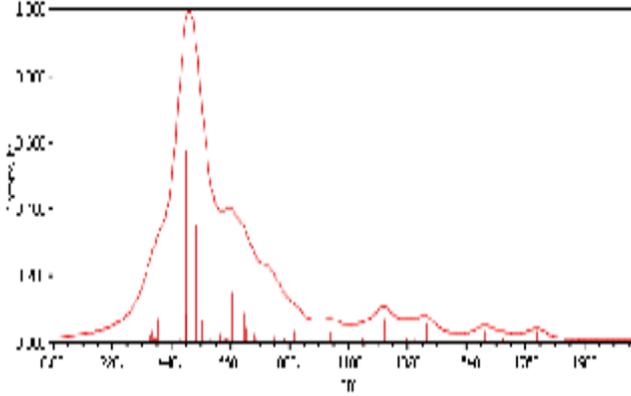
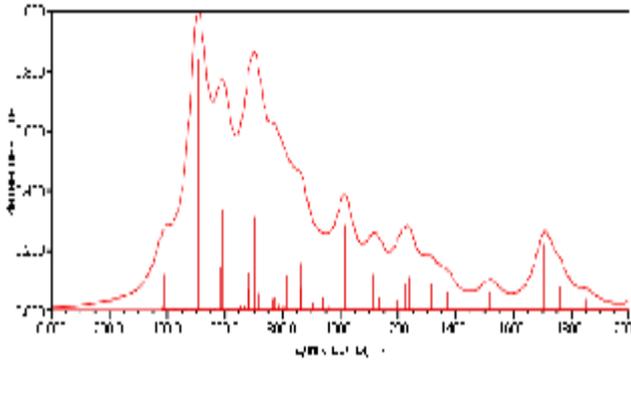


Рис.4-спектр поглощения 2,4-диметоксизамещенной кислоты (5)

При расчете спектров поглощения лигандов-кислот с ионами лантаноидов (Таблица 3) наблюдается несколько полос поглощения в дальней УФ, видимой и ближней ИК области.

Таблица 3 – Рассчитанные спектры поглощения соединений Sm, Eu и Tb с 2-(3-(4-метоксибензилиден)-2-оксициклопентил)уксусной кислотой (pMet = анион кислоты)

Формула соединения	Рассчитанный спектр поглощения
Sm(pMet) ₃	
Tb(pMet) ₃	
Ln(pMet) ₃	

Заключение

1. Согласно результатам расчета наибольшую реакционную способность проявляет 3,4,5-триметоксизамещенная кислота, наименее – кислота, не содержащая метоксигрупп.

2. Наибольшие электродонорные свойства проявляет 2,4,5-триметоксизамещенная кислота, наибольшие электроакцепторные - 2-метоксизамещенная кислота

3. С наибольшей вероятностью нуклеофилы будут присоединяться к 2,4,6-триметоксизамещенной кислоте, электрофилы - к незамещенной кислоте.

4. Также показано, что термодинамически наиболее выгодно образование 3,4,5-триметоксизамещенной кислоты, наименее – незамещенной кислоты, что подтверждает результаты ХЖ и ХМ.

5. Рассчитанные значения энтальпий образования показывают, что наиболее термодинамически вероятно образования соединения 10, а наименее – соединение 1

6. По рассчитанным спектрам поглощения исследуемых лигандов и их соединений с ионами лантаноидов можно сделать вывод, что наибольшая эффективность переноса энергии возбуждения должна наблюдаться для аниона 2,4-диметоксизамещенной кислоты, поскольку интенсивность полос, соответствующим $n-\pi$ и $\pi-\pi^*$ переходам электронов, выше, чем в остальных анионах.

7. Рассчитанные спектры соединений лантаноидов с указанными кислотами содержат широкие полосы, охватывающие весь электромагнитный спектр от УФ до ИК-области, что связано с перекрыванием полос электронных переходов между расположенными рядом анионами кислот. Данный вывод требует дальнейшего подтверждения более точными методами квантово-химических расчетов.

Список используемых источников

1. Любимов И. М. Редкие элементы/ И.М. Любимов// М.: Просвещение, 1977г.
2. Syntheses, Structures, and Properties of the Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes with 5-Carboxy and 5-Methoxycarbonylpyrazoles15/ S.F. Vasilevsky[et.al]// Russian Journal of Coordination Chemistry. 2012. V. 38. P.552-559.
3. . Heterocycl. Chem/ A.R. Farghaly [et.al]// 2011, vol. 48, no. 3, p. 678.
4. Bayon, J.C., Esteban, P., Net, G., et al., Inorg. Chem., 1991, vol. 30, no. 11, p. 2572
5. Angaroni, M., Ardizzoia, G.A., La Monika, G., et. al., Dalton Trans., 1992, no. 18, p. 2715.
6. Zhang, H., Fu, D., Ji, F., et al., Dalton Trans., 1996, no. 16, p. 3799.
7. Pan, L., Frydel, T., Sander, M.B., et al., Inorg. Chem., 2001, vol. 40, no. 6, p. 1271.
8. Driessen, W.L., Chang, L., Finazzo, C., et al., Inorg. Chim. Acta, 2003, vol. 350, p. 25.
9. King, P., Clerac, R., Anson, C.E., et al., Inorg. Chem., 2003, vol. 42, no. 11, p. 3492.
10. King, P., Clerac, R., Anson, C.F., and Powell, A.K., Dalton Trans., 2004, no. 6, p. 852
11. Penkova, L., Demeshko, S., Haukka, M., et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, vol. 634, nos. 12–13, p. 2428
12. Lavrenova, L.G., Peresypkina, E.V., Zhilin, A.S., et al., Zh. Strukt. Khim., 2008, vol. 49, no. 6, p. 1143
13. Synth. React. Inorg. Met.Org. / Y.H. Xing [et.al.]// NanoMet. Chem.2008, V. 38. P. 514.
14. Mel'nikov, H.H. Khimiya gerbitsi dov i regulyatorov rosta rastenii/ H.H. Mel'nikov, Yu.F Baskakov //The Chemistry of Her bicides and Plant Growth Regulators.1962.

15. Maspero, A., Brenna, S., Galli, S., and Penoni, A., *J. Organomet. Chem.*, 2003, vol. 672, nos. 1–2, p. 123.
16. Reedijk, J., *Rec. Trav. Chim.*, 1969, vol. 88, no. 12, p. 1451.
17. A. Domenicano and P. Murray-Rust, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2283, and references cited therein.
18. F. Billes, H. Endre' di, G. Jalsovszky, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 465 (1999) 157
19. M. Cao, B.J. Teppen, D.M. Miller, J. Pranata, L. Scha'fer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11353
20. F.J. Luque, J.M. Lopez-Bes, J. Cemeli, M. Aroztegui, M. Orozco, *Theor. Chem. Acc.* 96 (1997) 105
21. A. Gu'ven, N. Kaniskan, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 488 (1999) 125
22. V. Enchev, G.D. Neykov, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 258 (1992) 217.
23. L. Infantes, C. Foces-Foces, R.M. Claramunt, C. Lo'pez, J. Elguero, *J. Mol. Struct.* 447 (1998) 71
24. O. Mo', M. Ya'n'ez, A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *Tetrahedron* 51 (1995) 7045
25. J.-L.M. Abboud, P. Cabildo, T. Can'ada, J. Catala'n, R.M. Claramunt, J.L.G. de Paz, J. Elguero, H. Homan, R. Notario, C. Toiron, G.I. Yranzo, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 3938.
26. A. el Hammadi, M. el Mouthadi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 497 (2000) 241.
27. T.M. Krygowski, R. Anulewicz, M.K. Cyran'ski, A. Puchala, D. Rasala, *Tetrahedron* 54 (1998) 12295.
28. S.I. Kotelevskii, O.V. Prezdho, *Tetrahedron* 57 (2001) 5715
29. M. Begtrup, T. Balle, R.M. Claramunt, D. Sanz, J.A. Jime'nez, O. Mo', M. Ya'n'ez, J. Elguero, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 453 (1998) 255.
30.] R.M. Claramunt, D. Sanz, M.D. Santa Mari'a, J.A. Jime'nez, M.L. Jimeno, J. Elguero, *Heterocycles* 47 (1998) 301.
31. Gaussian 98 (Revision A.1). / M.J. Frisch [et al.] // Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

32. M.A. Palfox, *Int. J. Quant. Chem.* 77 (2000) 661.
33. General atomic and molecular electronic structure system / M.W.Schmidt [et al] // *J.Comput.Chem.* 1993. Issue 14. P. 1347-1363.
34. Sparkle/PM6 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials / L. José Diogo. [et al.] // *J Chem Theory Comput.* 2013 Aug 13; 9(8): 3333–3334.
35. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations / J.D.C. Maia [et al.] // *Journal of Chemical Theory and Computation.* 2012. V. 8. P. 3072-3081.
36. Dolg, M. Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds / M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *Theor. Chim. Acta.* 1993. V.85, P. 411 – 450.