

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Міністерство освіти та науки України

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Міністерство освіти та науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Бойко Юрій Сергійович**

УДК 547.63+547.562+543.054

ДИСЕРТАЦІЯ

**Синтез та властивості каліксареновмісних сорбентів**


**для зв'язування Eu(III)**

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 (Бойко Ю.С.)

Наукові керівники

***Голуб Олександр Андрійович***

*доктор хімічних наук, професор;*

***Родік Роман Васильович***

*кандидат хімічних наук,*

*старший науковий співробітник*



**Київ – 2023**

## Анотація

Бойко Ю.С. Синтез та властивості каліксареновмісних сорбентів для зв'язування  $\text{Eu(III)}$ . - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія. – Національний університет «Києво-Могилянська академія», Міністерство освіти та науки України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню властивостей каліксареновмісних сорбентів на основі матриці силікагелю.

В даній роботі нами були синтезовані каліксарени, модифіковані по верхньому вінцю макроциклу фосфонатними та фосфіноксидними групами, здатними до ефективною координації металів, та розроблено два методи іммобілізації каліксаренів на поверхню силікагелю.

Фосфоровмісні каліксарени були синтезовані за реакцією Арбузова, яка полягає у взаємодії хлорометилкаліксарену з фосфорилуючим агентом (етил-ізопропілфосфонітом, три-ізопропілфосфінітом, діетил-ізопропілфосфінітом, дипропіл-ізопропілфосфінітом, дибутил-ізопропілфосфінітом, фенілоктил-ізопропілфосфінітом). Реакцію проводять у хлороформі за кімнатної температури протягом 8-12 годин. Вона приводить до отримання каліксаренів з високими виходами. Подібно до вихідного хлорометилкаліксарену, його фосфорильовані похідні існують у конформації *конус*. Про конусоподібну конформацію свідчать результати спектрів  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Молекулярна структура тетрагідроксикаліксарен фосфіноксиду та біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен фосфіноксиду була підтверджена рентгеноструктурним аналізом.

Перший метод іммобілізації каліксаренів на поверхню силікагелю полягає у взаємодії метоксикарбонілметоксильних груп каліксаренів з аміногрупами на поверхні силікагелю з утворенням амідних зв'язків. Реакцію проводили при кип'ятінні в толуені протягом 30 год. Для цього були

синтезовані фосфоровмісні каліксарени, які містять на нижньому вінці макроциклу метоксикарбонілметоксильні групи. Їх отримували з виходами 81-83 % регіоселективним діалкілюванням гідроксильних груп нижнього вінця фосфорильованих тетрагідроксикаліксаренів надлишком метилового естеру бромцтової кислоти в присутності карбонату калію за реакцією Вільямсона.

Синтез амінопропільованого силікагелю проводили при взаємодії силікагелю з 3-амінопропілетоксисиланом в сухому толуені при температурі 110 °С.

Другий метод іммобілізації полягає у прищепленні фосфоровмісних тетрагідроксикаліксаренів та їх тіааналогів на поверхню силікагелю. Перевагою цього методу є відсутність стадії попередньої модифікації каліксаренів по нижньому вінцю.

Іммобілізацію тетрафосфорильованих тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів на силікагель проводили у два етапи. На першому етапі силікагель обробляли тетрахлорсиланом у присутності триетиламіну для отримання реакційноздатних трихлорсилільних груп на його поверхні. На другому етапі модифікований силікагель нагрівали з надлишком фосфорильованого тетрагідрокси(тіа)каліксарену та триетиламіну в толуені протягом 24 годин.

Отримані силікагелі з *ізо*-пропоксифосфонатними та *ізо*-пропоксифосфінатними групами обробляли надлишком триметилбромсилану. Наступна обробка надлишком метанолу триметилсилілових естерів, отриманих в результаті цієї реакції, приводить до силікагелів, модифікованих дигідроксифосфоновими або гідроксифенілфосфінновими кислотами. Виявилось, що обробка триметилбромсиланом призводить до часткового зняття каліксаренів з поверхні силікагелю.

Для встановлення просторової будови фосфорильованих каліксаренів методом рентгеноструктурного аналізу була досліджена молекулярна структура тетрагідроксикаліксарен фосфіноксиду та біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен фосфіноксиду. Макроциклічний кістяк тетрагідроксикаліксарен фосфіноксиду має конформацію *сплющений конус*, в

якій дієдральні кути між протилежними бензеновими кільцями становлять  $35^\circ$  та  $85^\circ$ . Конформація *сплощений конус* стабілізована трьома внутрішньомолекулярними водневими зв'язками O-H...O на нижньому вінці макроциклу. Четверта гідроксильна група утворює міжмолекулярний водневий зв'язок O-H...O з атомом кисню однієї з фосфорильних груп сусідньої молекули. Заміщення атомів водню двох дистальних гідроксильних груп на метоксикарбонілметильні групи (тетрафосфіноксидо-бісметоксикарбонілметоксикаліксарен) порушує систему внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і сприяє ще більшому сплюсненню макроциклу. Відповідні дієдральні кути складають  $90^\circ$  і  $22^\circ$  або  $86^\circ$  та  $27^\circ$ . Протилежні гідроксильні групи утворюють з фенольними атомами кисню сусідніх метоксикарбонілметильних груп водневі зв'язки O-H...O, але ці водневі зв'язки слабші, ніж в тетрагідроксикаліксарені.

Для вивчення можливостей практичного використання отриманих сорбентів було досліджено процес сорбції європію(III) з розчинів нітратної кислоти в діапазоні рН 1-7. Ефективність екстракції європію залежить від типу каліксаренової платформи, природи фосфорних замісників, поверхневої концентрації каліксарену та кислотності розчину. Перевагою отриманих каліксареновмісних матеріалів, порівняно з вихідним силікагелем, є краща сорбція європію(III) при низьких значеннях рН.

Були побудовані ізотерми сорбції по моделям Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної регресії. Модель Ленгмюра характеризує одношарову адсорбцію без бічної взаємодії між адсорбатами, тоді як модель Фрейндліха характеризує адсорбцію на сайтах зв'язування з різною спорідненістю до адсорбату.

Характер ізотерм сорбції, а також близькі значення  $R^2$  для двох моделей вказують на енергетичну неоднорідність поверхонь сорбенту та реалізацію кількох механізмів зв'язування. Узагальнюючи, можна зробити висновок, що експериментальні дані краще відповідають рівнянню ізотерми Ленгмюра. Обраховані сорбційні ємності коливаються в межах 6.4 – 14.4 мг/г. Ємності

залежать від електронної природи замісників у атома фосфору, розміру (тіа)каліксаренової платформи та вмісту зв'язаних (тіа)каліксаренів у матеріалі.

Для розуміння природи комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з катіонами Європію були проведені квантово-хімічні розрахунки ймовірних структур в наближенні DFT (RI-BP86/def-TZVP) для основних станів комплексів каліксарен фосфонатів та  $\text{Eu(III)}$  з шістьма неспареними електронами. Аналізувалися можливі варіанти координації катіона  $\text{Eu}^{3+}$  з різними за своєю природою лігандними групами: фосфонатними групами на верхньому вінці, атомами кисню карбонільних груп замісників на нижньому вінці та ароматичними  $\pi$ -системами бензенових кілець. Найнижча сумарна енергія спостерігається при координації з  $\text{P=O}$  групами, і такі комплекси є найвигіднішими. Катіон Європію утворює майже ідентичні за довжиною координаційні зв'язки з чотирма атомами кисню  $\text{P=O}$  (2.34-2.36 Å), тоді як взаємодії з ароматичними  $\pi$ -системами не спостерігаються (найкоротша відстань до атомів карбону бензольних кілець перевищує 4,6 Å).

Методи синтезу та іммобілізації, представлені в дисертаційному дослідженні, дозволяють отримувати широкий ряд сорбентів рідкісноземельних металів для різноманітних сфер використання.

*Ключові слова:* каліксарени, комплексоутворення, сорбенти, силікагель, Європій, квантово-хімічні розрахунки, рентгеноструктурний аналіз.

## SUMMARY

Boyko Yu.S. Synthesis and properties of calixarene-containing sorbents for binding Eu(III). - Qualification scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 102 – Chemistry. National University "Kyiv-Mohyla Academy", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the synthesis and investigation of the properties of calixarene-containing sorbents based on the silica gel matrix.

In this work we synthesized calixarenes modified on the upper rim of the macrocycle with phosphonate and phosphine oxide groups capable to effective coordination of metals. At the same time, two methods of immobilization of calixarenes on the surface of silica gel were developed.

Phosphorus-containing calixarenes were synthesized by the Arbuzov reaction, which consists in the interaction of chloromethylcalixarene with a phosphorylating agent (ethyl-*iso*-propylphosphonite, tri-*iso*-propylphosphinite, diethyl-*iso*-propylphosphinite, dipropyl-*iso*-propylphosphinite, dibutyl-*iso*-propylphosphinite, phenyloctyl-*iso*-propylphosphinite). The reaction proceeds in a chloroform solution at room temperature for 8-12 hours and leads to the corresponding tetraphosphorylated calixarenes in high yields. Similar to the original chloromethylcalixarene, its phosphorylated derivatives exist in a *cone* conformation. The results of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra evidence the cone-like conformation. The molecular structure of tetrahydroxycalixarene phosphine oxide and bis-methoxycarbonylmethoxycalixarene phosphine oxide were confirmed by X-ray structural analysis.

The first method of calixarenes immobilization on the silica gel surface consists in the interaction of methoxycarbonylmethoxy groups of calixarenes with amino groups on the silica gel surface with the formation of amide bonds. The reaction was carried out by boiling in toluene for 30 hours. The phosphorus-

containing calixarenes with methoxycarbonylmethoxy groups on the lower rim were synthesized with yields of 81-83%. Regioselective dialkylation of the hydroxyl groups of phosphorylated tetrahydrocalixarenes with an excess of bromoacetic acid methyl ester in the presence of potassium carbonate is occurred according to Williamson reaction.

The synthesis of aminopropylated silica gel was carried out by reaction of silica gel with 3-aminopropylethoxysilane in dry toluene at 110°C.

The second method of immobilization consists in the direct grafting of phosphorus-containing tetrahydroxycalixarenes onto the surface of silica gel (without an alkylamide spacer). The advantage of this method is the absence of a stage of preliminary modification of calixarenes on the lower rim.

Immobilization of tetraphosphorylated tetrahydroxy(thia)calix[4]arenes on silica gel was carried out in two stages. Silica gel was treated with tetrachlorosilane in the presence of triethylamine, at the first stage, to obtain reactive trichlorosilyl groups on its surface. In the second step, the modified silica gel was heated with an excess of phosphorylated tetrahydroxy(thia)calixarene and triethylamine in toluene for 24 hours.

The resulting silica gels with *iso*-propoxyphosphonate and *iso*-propoxyphosphinate groups were treated with an excess of trimethylbromosilane. Subsequent treatment of obtained trimethylsilyl esters with methanol excess leads to silica gels modified with dihydroxyphosphonic or hydroxyphenylphosphinic acids.

It was also found that treatment with trimethylbromosilane leads to the partial removal of calixarenes from the surface of silica gel.

For a better understanding of the spatial structure of phosphorylated calixarenes, the molecular structure of tetrahydroxycalixarene phosphin oxide and bis-methoxycarbonylmethoxycalixarene phosphine oxide was investigated by X-ray analysis. The macrocyclic skeleton of tetrahydroxycalixarene of phosphine oxide has the conformation of a *flattened cone*, in which the dihedral angles between opposite benzene rings are 35° and 85°. The *flattened cone* conformation is stabilized by three intramolecular hydrogen bonds O-H···O on the lower rim of the

macrocycle. The fourth hydroxyl group forms an intermolecular hydrogen bond O-H $\cdots$ O with the oxygen atom of the phosphoryl group of the neighboring molecule. Substitution of hydrogens of two distal hydroxyl groups by methoxycarbonylmethyl groups (tetraphosphine oxide-bismethoxycarbonylmethoxycalixarene) disrupts the system of intramolecular hydrogen bonds and leads to even greater flattening of the macrocycle. The corresponding dihedral angles are 90° and 22° (molecule A) or 86° and 27° (molecule B). Opposite hydroxyl groups form O-H $\cdots$ O hydrogen bonds with phenolic oxygen atoms of neighboring methoxycarbonylmethyl groups, but these hydrogen bonds are weaker than in tetrahydroxycalixarene.

To test the possibilities of practical use of the obtained sorbents, the process of europium(III) sorption from nitric acid solutions in the pH range of 1-7 was investigated. Europium extraction depends on the type of calixarene platform (X = CH<sub>2</sub>, S), the nature of the phosphorus substituents, the surface concentration of calixarene and the acidity of the solution. The greatest effect of the grafting of phosphorus-containing calixarenes is observed in the better sorption capacity of europium(III) by modified silica gels compared to unmodified ones at pH 2-3.

Sorption isotherms with Langmuir and Freundlich models were constructed using nonlinear regression. The Langmuir model characterizes monolayer adsorption without lateral interaction between adsorbates, while the Freundlich model characterizes adsorption at binding sites with different affinities for the adsorbate.

The behavior of the sorption isotherms as well as the close values of R<sup>2</sup> for the two models indicate the energetic heterogeneity of the sorbent surfaces and the application of several binding mechanisms. In general, it can be concluded that the points of the experimental data better correspond to the equation of the Langmuir isotherm. The determined sorption capacities are in the range of 6.4 - 14.4 mg/g. The capacities depend on the electronic nature of the substituents at the phosphorus atom, the size of the (thia)calixarene platform, and the content of bound (thia)calixarenes on the silica gel surface.

To understand the nature of metal complexation by synthesized phosphorylated calixarenes, quantum chemical modeling was carried out. Calculations in the DFT approximation (RI-BP86/def-TZVP) were performed for the ground states of complexes of calixarene phosphonates and Eu(III) with six unpaired electrons. Possible variants of  $\text{Eu}^{3+}$  cation coordination by ligand groups of different nature were analyzed: phosphonate groups on the upper rim, carbonyl oxygen atoms on the lower rim and aromatic  $\pi$ -systems of benzene rings. The lowest total energy is observed with the coordination to P=O groups, and such complexes are the most favorable. The europium cation forms almost identical in length coordination bonds with four P=O oxygen atoms (2.34-2.36 Å), while interactions with aromatic  $\pi$ -systems are not observed (the shortest distance to carbon atoms of benzene rings exceeds 4, 6 Å).

The methods of synthesis and immobilization presented in the dissertation work allow to obtain the sorbents of rare earth metals for various fields of use.

*Keywords:* calixarenes, complexing agents, sorbents, silica gel, europium, quantum chemical calculation, X-ray structural analysis.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Опубліковані наукові праці:*

1. Boiko, Yu.S.; Belikov, K.N.; Bryleva, K. Yu.; Bunina, Z. Yu.; Varchenko, V.V.; Rozhenko, A. B.; Drapailo, A. B.; Rodik, R. V.; Golub, A. A.; Katz, A.; Kalchenko, V. I. Grafting of phosphorus-containing tetrahydroxy(thia)calixarenes on silica enhances europium(III) adsorption. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2023**, 198:9, 715-722. DOI: 10.1080/10426507.2023.2208705 *Особистий внесок здобувана: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.*

2. Boiko, Yu.S.; Belikov, K.N.; Bryleva, K. Yu.; Bunina, Z. Yu.; Varchenko, V.V.; Rozhenko, A. B.; Drapailo, A. B.; Rodik, R. V.; Golub, A. A.; Katz, A.; Kalchenko, V. I. Silica gels grafting with upper rim tetraphosphorylated tetrahydroxy(thia)calixarenes. Europium (III) sorption. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2022**, 197:5-6, 579-582. DOI: 10.1080/10426507.2021.2023147 *Особистий внесок здобувана: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.*

3. Esyupenko, O.A., Boiko, Y.S., Belikov, K.N. et al. Surface Modification of Aminopropylated Silica Gel with Tetraphosphorylated bis-Methoxycarbonylmethoxycalix[4]Arenes for Effective Europium(III) Sorption. *Theor. Exp. Chem.* **2020**, 56, 252–260. DOI: [10.1007/s11237-020-09656-0](https://doi.org/10.1007/s11237-020-09656-0) *Особистий внесок здобувана: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання статті.*

*Участь в міжнародних наукових конференціях:*

1. Бойко Ю.С., Голуб О.А., Вакулюк П.В., Кальченко В.І., Єсипенко О.А., Родік Р.В. Каліксареновмісні фази в хроматографії на основі силікагелю

// XX Українська конференція з неорганічної хімії, 17-20 вересня 2018 р., м. Дніпро, Україна.

2. Boiko Y.S., Yesyupenko O.A., Drapailo A.B., Bryleva K.Yu., Sishkina S.V., Belikov K.M., Vakuliuk P.V., Rodik R.V., Golub O.A., Kalchenko V.I. Modification of silica gel with tetraphosphorylated calix[4]arenes and examination of Eu(III) sorption // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», 15–17 травня 2019 р., м. Київ.

3. Бойко Ю.С., Єсипенко О.А., Драпайло А.Б., Брильова К.Ю., Шишкіна С.В., Беліков К.М., Вакулюк П.В., Родік Р.В., Голуб О.А., Кальченко В.І. Модифікація силікагелів тетрафосфорильованими калікс[4]аренами та огляд сорбції Eu(III) // XXV українська конференція з органічної та біоорганічної хімії, 16 – 20 вересня 2019 р., м. Луцьк.

4. Boiko Y.S., Belikov K.M., Varchenko V.V., Bunina Z.Yu., Bryleva E.Yu., Drapailo A.B., Rodik R.V., Golub O.A., Kalchenko V.I. Modification of silica gel surface by phosphorylated calix[4]arenes. Sorption of Europium (III) // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», 21–23 жовтня 2020 р., м. Київ. .

5. Бойко Ю.С., Єсипенко О.А., Драпайло А.Б., Брильова К.Ю., Шишкіна С.В., Беліков К.М., Вакулюк П.В., Родік Р.В., Голуб О.А., Кальченко В.І. Модифікація силікагелів тетрафосфорильованими калікс[4]аренами та огляд сорбції Eu(III) // Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція з міжнародною участю «Хімічна наука та освіта» в контексті сучасних інтеграційних процесів», 21 жовтня 2020 р., м. Київ.

6. Бойко Ю.С., Беліков К.М., Брильова К.Ю., Буніна З. Ю., Роженко О.Б., Драпайло А.Б., Родік Р.В., Голуб О.А., Катц А., Кальченко В.І. Модифікація поверхні силікагелю фосфорильованими каліксаренами поліпшує сорбцію Європію (III) // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 19 квітня 2023 р., м. Житомир.

## ЗМІСТ

	стор.
<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b>	<b>17</b>
<b>ВСТУП</b>	<b>21</b>
<b>РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КАЛІКСАРЕНОВМІСНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.</b>	<b>25</b>
1.1. Використання каліксареновмісних силікагелів для сорбції металів	<b>25</b>
1.1.1. Виявлення катіонів $\text{Cu}^{2+}$ силікагелем, модифікованим <i>n</i> -морфоліно-метилкалікс[4]ареном	<b>25</b>
1.1.2. Каліксареновмісні силікагельні композити для виявлення катіонів $\text{Cs}^+$	<b>26</b>
1.1.3. Каліксареновмісні силікагелі для виявлення катіонів $\text{Fe}^{3+}$	<b>27</b>
1.1.4. Каліксареновмісні силікагелі для вилучення та розділення $\text{Cs(I)}$ та $\text{Sr(II)}$	<b>29</b>
1.1.5. Каліксареновмісні силікагелі для видалення арсенат- і дихромат-аніонів	<b>29</b>
1.1.6. Каліксареновмісні силікагелі для сорбції катіонів $\text{Hg}^{2+}$	<b>30</b>
1.2. Інші способи використання каліксареновмісних силікагелів	<b>32</b>
1.2.1. Використання каліксареновмісних силікагелів в хроматографії	<b>32</b>
1.2.1.1. Тетра-пролін каліксаренові силікагелі в хроматографії	<b>32</b>
1.2.1.2. Силікагелі, модифіковані калікс[4]ареном з дезоксихолевою кислотою, для хіральної хроматографії	<b>33</b>

1.2.1.3. Силікагелі, модифіковані каліксареном з хітозановими групами	<b>35</b>
1.2.1.4. Каліксареновні силікагелі з $\beta$ -циклодекстрином	<b>36</b>
1.2.1.5. Силікагелі, модифіковані 25,27-біс-(пентафторбензилокси)-26,28-біс-(3-пропілокси)-калікс[4]ареном, для хроматографії	<b>36</b>
1.2.1.6. Силікагелі, модифіковані каліксаренами з поліароматичними та довголанцюговими аліфатичними замісниками	<b>37</b>
1.2.2. Використання каліксареновмісних силікагелів для очистки стічних вод	<b>39</b>
1.2.2.1. Видалення гербіцидів	<b>39</b>
1.2.2.2. Видалення пестицидів	<b>40</b>
1.2.2.3. Видалення барвників	<b>40</b>
1.2.2.4. Видалення стануморганічних сполук	<b>41</b>
1.2.3. Каліксареновні силікагелі як каталізатори	<b>42</b>
1.2.3.1. Каліксареновні каталізатори реакції Поварова	<b>42</b>
1.2.3.2. Каліксареновні каталізатори реакції Біджінеллі	<b>43</b>
1.2.3.3. Каліксареновні каталізатори реакції Манніха	<b>44</b>
1.2.3.4. Каліксареновні каталізатори реакцій естерифікації	<b>46</b>
1.2.3.5. Каліксареновні каталізатори окисно – відновних реакцій	<b>46</b>
1.2.4. Каліксареновні силікагелі як наповнювачі полімерних композитів	<b>47</b>

1.2.4.1. Каліксареновмісні силікагелі як сорбент для вилучення хімічних прискорювачів полімеризації гумових сумішей	47
1.2.4.2. Використання каліксареновмісних силікагелів в якості наповнювачів	47
1.2.5. Використання каліксареновмісних силікагелів для біологічного маркування	48
1.3. Висновки та перспективи	49
<b>РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b>	<b>50</b>
2.1. Рентгеноструктурний аналіз	50
2.2. Сорбція Eu(III)	51
2.2.1. Сорбція Eu(III) сорбентами 5,6.	52
2.2.1.1. Побудова ізотерм сорбції катіонів Eu(III)	53
2.2.2. Сорбція Eu(III) сорбентами 7, 10, 11.	53
2.2.2.1. Визначення параметрів сорбції	53
2.3. Фізико-хімічні дослідження поверхні модифікованих силікагелів	54
2.4. Гравіметричне визначення вмісту каліксаренів іммобілізованих на силікагелі	55
2.5. Молекулярне моделювання комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з Eu(III)	56
2.6. ЯМР - спектроскопія	58
<b>РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАЛІКСАРЕНІВ ТА ЇХ ІММОБІЛІЗАЦІЇ НА ПОВЕРХНЮ СИЛІКАГЕЛЮ</b>	<b>59</b>
3.1. Іммобілізація фосфорильованих біс(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]аренів на поверхню амінопропільованого силікагелю	59
3.1.1. Матеріали та інструменти	59

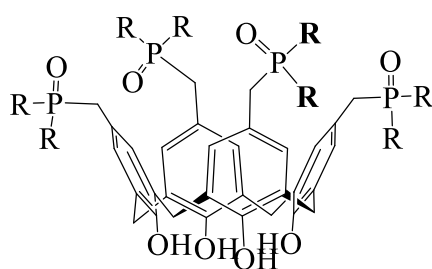
3.1.2.	Синтез	5,11,17,23-тетракіс(дифенілфосфіноїлметил)-25,27- <i>bis</i> (метоксикарбонілметокси)-калікс[4]арену	59
3.1.3.	Синтез	5,11,17,23-тетракіс(ді-ізо-пропілфосфонілметил)-25,27- <i>bis</i> -(метоксикарбонілметокси)калікс[4]арену	62
3.1.4.	Імобілізація модифікованих каліксаренів на поверхню силікагелю		65
3.2.	Імобілізація фосфорильованих тетрагідроксикаліксаренів на поверхню силікагелю		66
3.2.1.	Матеріали та інструменти		66
3.2.2.	Синтез	тетрафосфорильованих тетрагідроксикалікс[4]аренів	66
3.2.3.	Імобілізація на поверхню силікагелю тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренфосфонатів, фосфінатів та фосфіноксидів		70
3.2.4.	Синтез силікагелів з іммобілізованими (тіа)калікс[4]аренфосфоновими або фосфіновими кислотами		70
<b>РОЗДІЛ 4. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ АМІНОПРОПІЛЬОВАНОГО СИЛІКАГЕЛЮ ФОСФОСФОРИЛЬОВАНИМИ <i>bis</i>-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТОКСИ-КАЛІКС[4]АРЕНАМИ ТА СОРБЦІЯ ЄВРОПІУ(III) (ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ)</b>			
4.1.	Синтез	тетрафосфорильованих <i>bis</i> -метоксикарбонілметокси-калікс[4]аренів та їх іммобілізація на поверхню амінопропільованого силікагелю	71
4.2.	Молекулярна структура каліксаренів 1 та 3		73
4.3.	Квантово-хімічні розрахунки комплексів фосфоровмісних каліксаренів 3 та 4 з Eu(III)		75

4.4. Сорбція Eu(III)	77
<b>РОЗДІЛ 5. ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТЕТРАФОСФОРИЛЬОВАНИХ ТЕТРАГІДРОКСИ(ТІА)КАЛІКС[4]АРЕНІВ НА СИЛІКАГЕЛІ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЄВРОПІУ(III) (ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ)</b>	<b>80</b>
5.1. Синтез та іммобілізація тетрафосфорильованих тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів	80
5.2. Сорбція катіона Eu(III) отриманими силікагелями	82
5.3. Квантово-хімічне моделювання процесів комплексоутворення	84
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>88</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b>	<b>90</b>
<b>ДОДАТОК А</b>	<b>96</b>
<b>ДОДАТОК Б</b>	<b>112</b>
<b>ДОДАТОК В</b>	<b>115</b>
<b>ДОДАТОК Г</b>	<b>117</b>
<b>ДОДАТОК Д</b>	<b>122</b>
<b>ДОДАТОК Е</b>	<b>128</b>
<b>ДОДАТОК Є</b>	<b>135</b>
<b>ДОДАТОК Ж</b>	<b>139</b>
<b>ДОДАТОК З</b>	<b>149</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

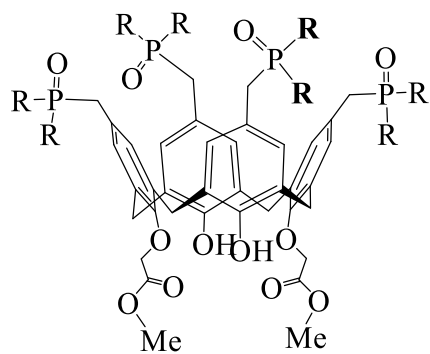
ЯМР	ядерно магнітний резонанс
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
ВЕРХ	високоєфективна рідинна хроматографія
FTIR	інфрачервона Фур'є-спектроскопія
РСА	рентгеноструктурний аналіз
SEM	сканувальна електронна мікроскопія
АПС	амінопропілований силікагель
ММ	молекулярне моделювання
м.ч.	мільйонна частка
Me	метильна група
i-Pr	<i>ізо</i> -пропільна група
Oct	<i>н</i> -октильна група
Ph	фенільна група

## Структури використаних та синтезованих речовин



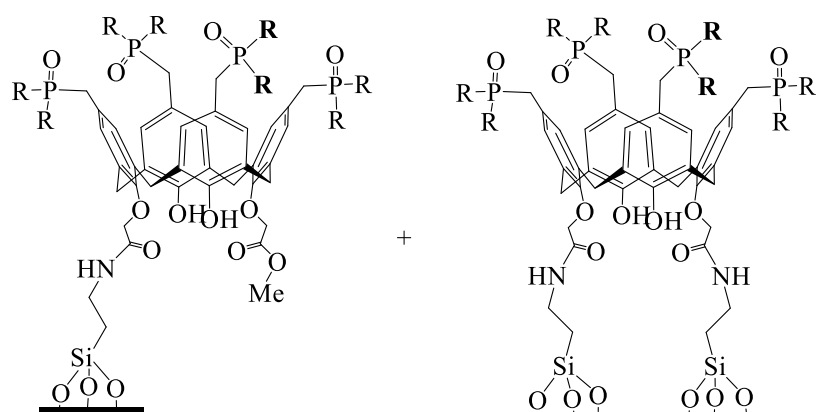
**1** R= Ph; **2** R= OPr-i.

Структура **1,2**



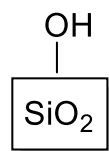
**3** R= Ph; **4** R= OPr-i.

Структура **3,4**

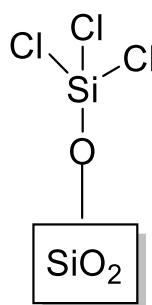


**5** R= Ph; **6** R= OPr-i.

Структура **5,6**

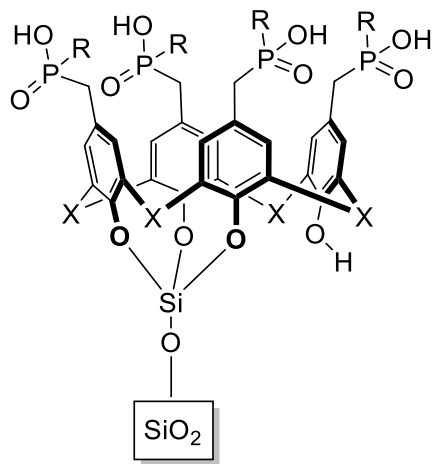


Структура **7**



Структура **8**





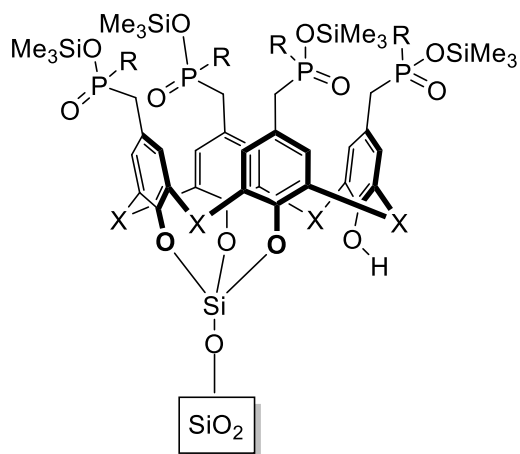
**11 a-c**

**11a:** R = OH, X = CH<sub>2</sub>

**11b:** R = Ph, X = CH<sub>2</sub>

**11c:** R = OH, X = S

**Структура 11**



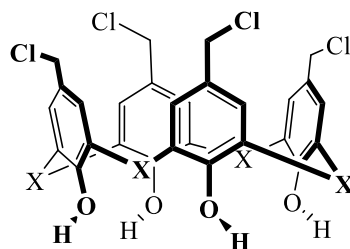
**12 a-c**

**12a:** R = Me<sub>3</sub>SiO, X = CH<sub>2</sub>

**12b:** R = Ph, X = CH<sub>2</sub>

**12c:** R = Me<sub>3</sub>SiO, X = S

**Структура 12**



**14a** X = CH<sub>2</sub>

**14b** X = S

**Структура 14**

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Каліксарени - це макроциклічні сполуки чашоподібної будови, які легко отримуються прецизійною циклоконденсацією пара-заміщених фенолів з формальдегідом у присутності каталітичних кількостей гідроксидів лужних металів [1]. Каліксарени мають практично необмежені можливості для хімічної функціоналізації верхнього вінця макроциклу (*пара*-позиції фенольних кілець) та нижнього вінця макроциклу (фенольні гідроксили) різноманітними за природою угрупованнями [2]. Функціоналізовані каліксарени можуть з високою селективністю, яка наближається до селективності природних ензимів, розпізнавати, зв'язувати в супрамолекулярні комплекси і розділяти близькі за природою катіони, аніони, гази, органічні молекули та біомолекули [3—8].

Важливу нішу в сімействі функціоналізованих каліксаренів займають фосфорорганічні похідні [9]. Вони застосовуються в дизайні екстрагентів та сорбентів для аналітичної хімії, радіохімії, для вилучення ізотопів актинідів та лантанідів з відпрацьованого ядерного палива атомних електростанцій [10—14]. Фосфорильовані каліксарени з реакційно здатними функціональними групами були використані для модифікації поверхні поруватих матриць. Наприклад, тетрагідрокситакаліксарен тетрафосфонат за реакцією Вільямсона був хімічно зв'язаний з поверхнею хлорометильованої смоли Меррифільда, яка показала ефективну сорбцію тривалентного європію з розчину нітратної кислоти [15]. Тетрагідроксикаліксарен з чотирма карбамойлфосфіноксидними групами за допомогою тетрахлориду силіцію був з'єднаний з поверхнею силікагелю [16]. Отриманий сорбент ефективно вилучає з нітратокислих розчинів і розділяє катіони америцію та європію. При цьому спостерігається зміна характерної для індивідуальних карбамойлфосфіноксидів америцій/європієвої селективності на зворотню європій/америцієву селективність.

**Мета та завдання дослідження.** Метою дослідження є синтез та дослідження сорбентів, хімічно модифікованих фосфоровмісними каліксаренами. Вивчення процесів сорбції Eu(III).

*Завдання дослідження:*

- розробка методів синтезу каліксаренів
- розробка методів прищеплення каліксаренів на силікагель
- дослідження складу та структури отриманих сорбентів

*Об'єкт дослідження:* фосфоровмісні каліксарени та їх хімічне прищеплення до поверхні силікагелю.

*Предмет дослідження:* тетрафосфорильовані по верхньому вінцю макроциклу біс-метоксикарбонілметокси- та тетрагідроксикалікс[4]арени.

*Методи дослідження:* органічний синтез, сорбція, спектроскопія ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ , рентгеноструктурні дослідження, квантово-механічні розрахунки, гравіметричний та елементний аналіз.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В даній роботі нами були синтезовані та прищеплені на силікагель каліксарени, модифіковані по верхньому вінцю макроциклу фосфіноксидними та фосфонатними групами, здатними до ефективної координації металів. Методами спектроскопії ЯМР, рентгеноструктурного аналізу та квантової хімії досліджено структуру синтезованих фосфорильованих каліксаренів та їх комплексів з катіоном європію(III). Вивчено можливість модифікованого каліксаренами силікагелю сорбувати європій із водних розчинів нітратної кислоти.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено зручні методи отримання поруватих органо-неорганічних сорбентів, поверхня яких модифікована просторово впорядкованими фосфонатними, фосфінатними та фосфіноксидними групами, здатними до кооперативного зв'язування катіонів металів.

**Апробація матеріалів дисертації.** Результати досліджень представлені на науково-практичних конференціях: Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», 15–

17 травня 2019 р., м. Київ, Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», 21–23 жовтня 2020 р., м. Київ.

**Публікації за темою дисертації.** Оpubліковано 3 статті у провідних міжнародних фахових журналах та тези 6 доповідей на наукових конференціях.

**Особистий внесок здобувача.** Безпосередньо автором здійснено: літературний пошук за темою дисертації, основний обсяг експериментальної роботи, аналіз спектральних даних та доведення будови одержаних сполук. Постановку завдання, обговорення та узагальнення результатів дослідження проведено разом з науковими керівниками, д.х.н., проф. Голубом О.А. та к.х.н., ст.н.с., Родіком Р.В. Виражаємо вдячність за консультації і постійну підтримку під час проведення дисертаційного дослідження академіку НАН України Кальченку В.І. Синтез проміжних каліксаренів був виконаний під керівництвом к.х.н Драпайла А.Б., к.х.н.Єсипенка О.А., к.х.н. Черенка С.О. та к.х.н. Вишневського С.Г. (Інститут органічної хімії НАН України, Київ). Дослідження з сорбції та обговорення результатів проводилося спільно з д.х.н. Беліковим К.М., к.х.н. Брильовою К.Ю., Буніною З. Ю., Варченко В.В. (Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, Харків). Рентгеноструктурний аналіз та опис отриманих результатів проводились за участі к.х.н. Шишкіної С.В. (Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, Харків). Квантово-хімічні розрахунки проведено у співробітництві з д.х.н., ст. н. с. Роженком О. Б. (Інститут органічної хімії НАН України, Київ). Модифікацію силікагелів тетрафосфорильованими тетрагідроксикаліксаренами проводили за консультації професора Katz A. (Відділ хімічної та біомолекулярної інженерії Каліфорнійського університету, Берклі, США).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація викладена на 161 сторінках і складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел (75 найменувань) та 9 додатків. Робота містить 39 рисунків, 4 таблиці та 2 схеми реакції.

# РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КАЛІКСАРЕНОВМІСНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

Каліксарени демонструють унікальну здатність розпізнавати, зв'язувати в супрамолекулярні комплекси типу гість-господар окремі катіони, аніони, нейтральні молекули і біомолекули відповідних розмірів і архітектури. Каліксарени широко застосовуються в розробці сорбентів, які використовуються в різних галузях науки, техніки, медицини, народного господарства.

Даний огляд ставить за мету узагальнити літературні дані та виділити найбільш яскраві, на наш погляд, приклади використання каліксареновмісних сорбентів на основі силікагелю та перспективи їх використання як селективних екстрагентів металів, каталізаторів органічних реакцій, в тому числі асиметричних, та в якості модуляторів різноманітних біохімічних процесів, що обумовлюють їх медико-біологічне застосування.

## 1.1. Використання каліксареновмісних силікагелів для сорбції металів

### 1.1.1. Виявлення катіонів $\text{Cu}^{2+}$ силікагелем, модифікованим *p*-морфоліно-метилкалікс[4]ареном

У роботі [17] досліджувалась селективність *p*-морфоліно-метилкалікс[4]арену, іммобілізованого на поверхню силікагелю (рис. 1.1), по відношенню до катіонів перехідних металів з близькими зарядом і радіусом іона. Виходячи із значень коефіцієнтів розподілу, виявили, що модифікований силікагель має вищу селективність до катіона  $\text{Cu}^{2+}$ . Визначена селективність: коефіцієнти розподілу модифікованого силікагелю становлять 24/1, 13/8, 8/6 і 4/1 для пар  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  відповідно. Максимальна адсорбційна ємність становила 1.5 ммоль/г.



вилучення іонів цезію, особливо радіоактивного, є важливими для очистки стічних та технологічних вод і біологічних систем.

У роботі [18] на основі мезопористого амоній-молібдофосфаткремнезему (AMP) були виготовлені гібридні частинки (AMP/Al-SiO<sub>2</sub>), які були функціоналізовані калікс[4]аренами.

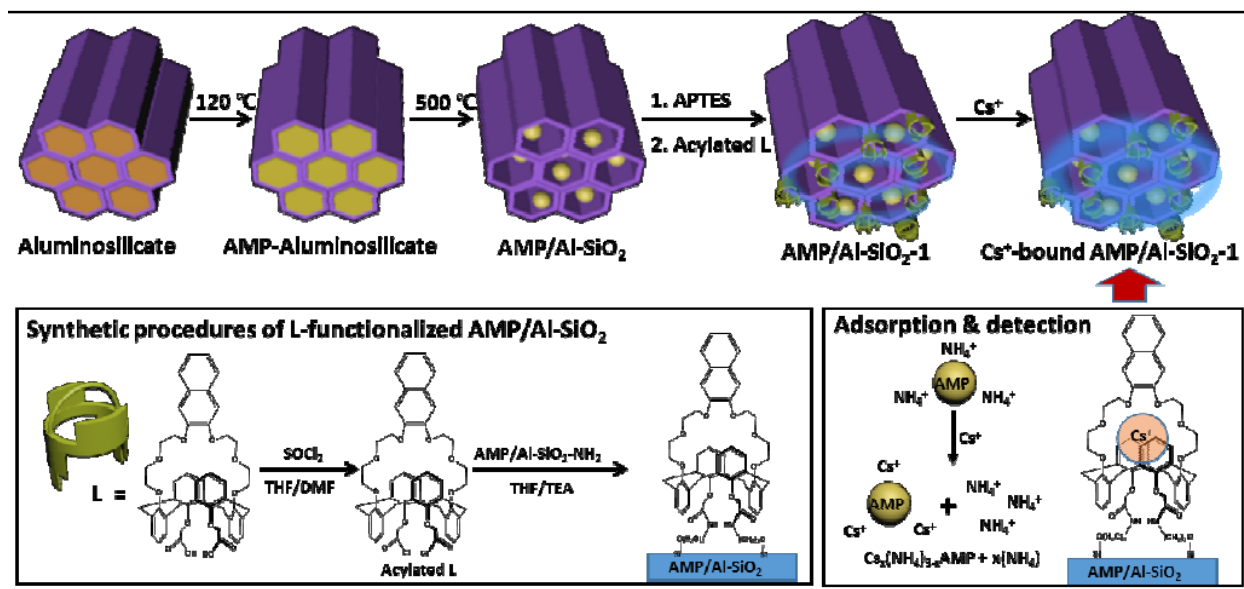


Рис. 1.2. Схема синтезу та іммобілізації каліксарену [18]

Синтезований гібридний композит розпізнавав та вилучав катіони Cs<sup>+</sup> при рН 7 із водних розчинів, що містили суміш однозарядних катіонів металів. Окрім безпосереднього застосування в очищенні навколишнього середовища, синтезований композит забезпечує унікальну можливість введення сайтів молекулярного зв'язування до поверхні неорганічних наноматеріалів.

Автори вважають, що поєднання неорганічних наноматеріалів та функціональних органічних рецепторів може відігравати ключову роль у розробці нових структур і функціональних композитів.

### 1.1.3. Каліксареновмісні силікагелі для виявлення катіонів Fe<sup>3+</sup>

У роботі [19] були проведені синтез і досліджені характеристики нового гібридного матеріалу на основі наночастинок силікагелю, який можна

використовувати як рецепторний елемент для електрохімічного виявлення катіонів феруму (III).

Цей матеріал отримували шляхом ковалентного закріплення хелатора, хімічно зв'язаного з каліксареновою платформою, реакцією нуклеофільного приєднання отриманого каліксарену до хлоропропілсилікагелю (рис. 1.3). Проходження реакції було підтверджено за допомогою твердотільного  $^{13}\text{C}$  ЯМР та термічного аналізу.

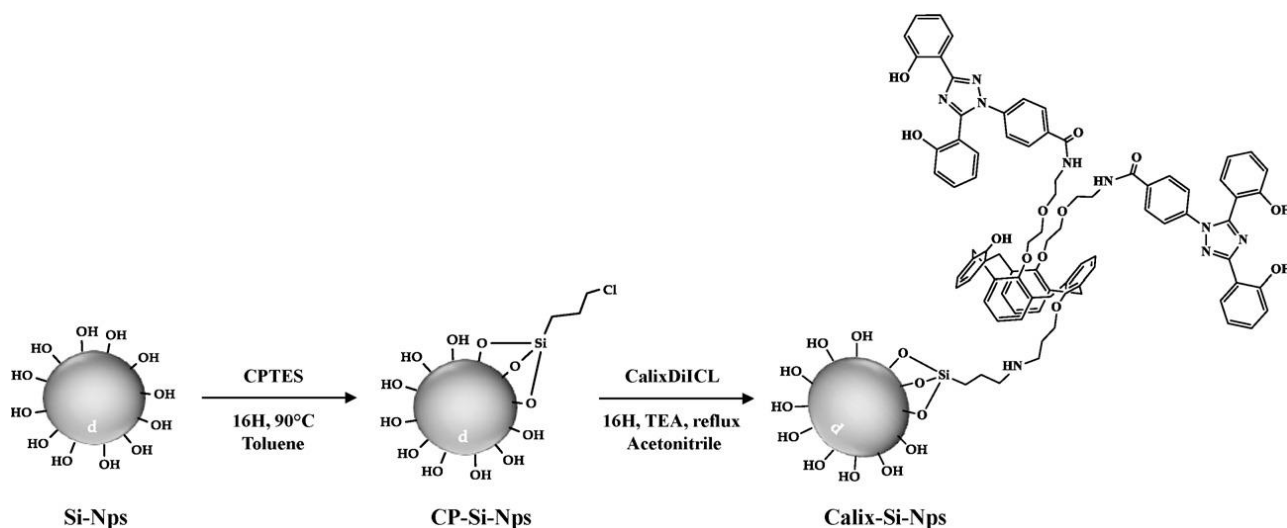


Рис. 1.3. Схема іммобілізації каліксарену на поверхню силікагелю [19]

Взаємодія між отриманим матеріалом і катіонами  $\text{Fe}^{3+}$  у розчинах була продемонстрована за допомогою потенціометричних вимірювань. В результаті досліджень була вивчена сенсорна здатність гібридного матеріалу до катіонів  $\text{Fe}^{3+}$  у водному розчині. Ці багатобічні результати прокладають шлях до нового виду гібридних матеріалів для створення аналітичних інструментів іонного зондування.

#### 1.1.4. Каліксареновмісні силікагелі для вилучення та розділення $\text{Cs(I)}$ та $\text{Sr(II)}$

У роботі [20] було досліджено одночасне виокремлення катіонів  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  з розчину нітратної кислоти з використанням гібридного адсорбенту на

основі силікагелю. Адсорбент був отриманий фізичним нанесенням двох супрамолекулярних агентів, а саме 1,3-[(2,4-діетилгептилетокси)окси]-2,4-краун-6-калікс[4]арену (калікс[4]арен-R14) та 4',4'(5'')-ді(третбутилциклогексано)-18-краун-6 (рис. 1.4) на полімерний носій на основі силікагелю (SiO<sub>2</sub>-P).

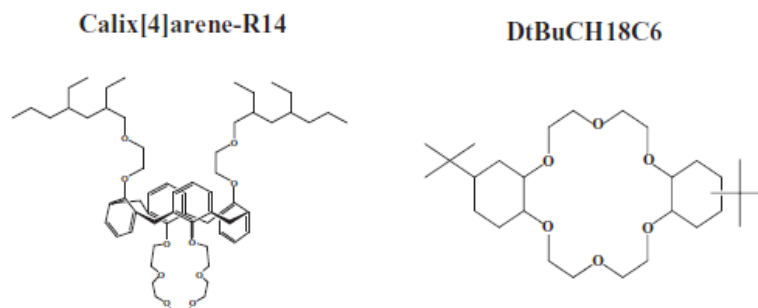


Рис. 1.4. Хімічна структура адсорбентів [20]

Були дослідженні адсорбційні властивості та кінетика процесів сорбції синтезованих матеріалів. Для Cs<sup>+</sup> та Sr<sup>2+</sup> отримано коефіцієнти розподілу (K<sub>d</sub>) вище 102 см<sup>3</sup>/г при 298 К. Значення K<sub>d</sub> зменшувалися зі збільшенням температури. Для опису процесу сорбції підходила модель псевдо-другого порядку та модель Редліха – Петерсона.

Проведені дослідження і їхні результати вказують на перспективу майбутнього використання відповідних сорбентів.

### 1.1.5. Каліксареновмісні силікагелі для видалення арсенат- і дихромат-аніонів

У роботі [21] було отримано та досліджено властивості двох нових калікс[4]ареновмісних матеріалів, отриманих іммобілізацією на силікагель калікс[4]аренів, модифікованих піридинієвими групами (рис. 1.5). Отримані матеріали були охарактеризовані інфрачервоною спектроскопією, елементним та термогравіметричним аналізом. Досліджували здатність отриманих матеріалів сорбувати арсенат- та дихромат-аніони при різному рН.

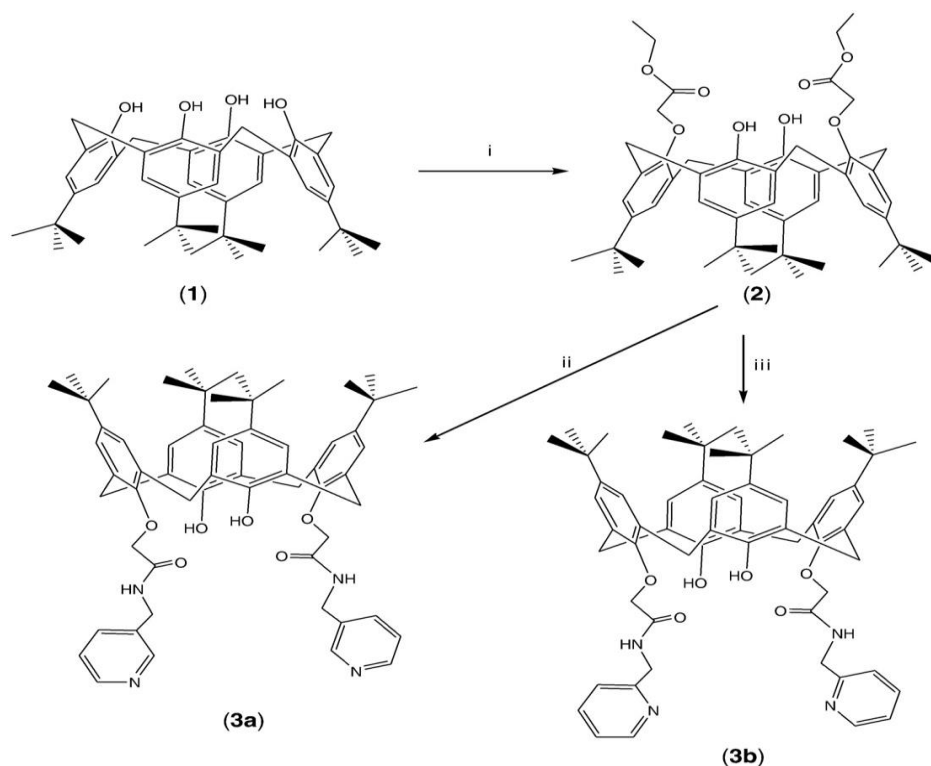


Рис. 1.5. Схема синтезу каліксаренів з піридинієвими групами [21]

Було виявлено, що отримані силікагелі демонструють високу селективність до дихромат- та арсенат-аніонів. Ступінь видалення арсенат-іонів досягає 50-60 % при рН 3.5-4.5 з водних систем. Сорбція арсенат- та дихромат-аніонів проходить за рахунок утворення водневих зв'язків та електростатичних взаємодій між частково протонованими піридинієвими групами каліксарену та аніонами.

### 1.1.6. Каліксареновмісні силікагелі для сорбції катіонів $\text{Hg}^{2+}$

Матеріали, що використовуються в сучасних методах видалення меркурію(II), не проявляють високої селективності. У роботі [22] було синтезовано сорбент, хімічно модифікований 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-[25,27-біс(діетилтіофосфат)аміно]дигідрокси]калікс[4]ареном, який проявив високу селективність по відношенню до іонів  $\text{Hg}^{2+}$ .

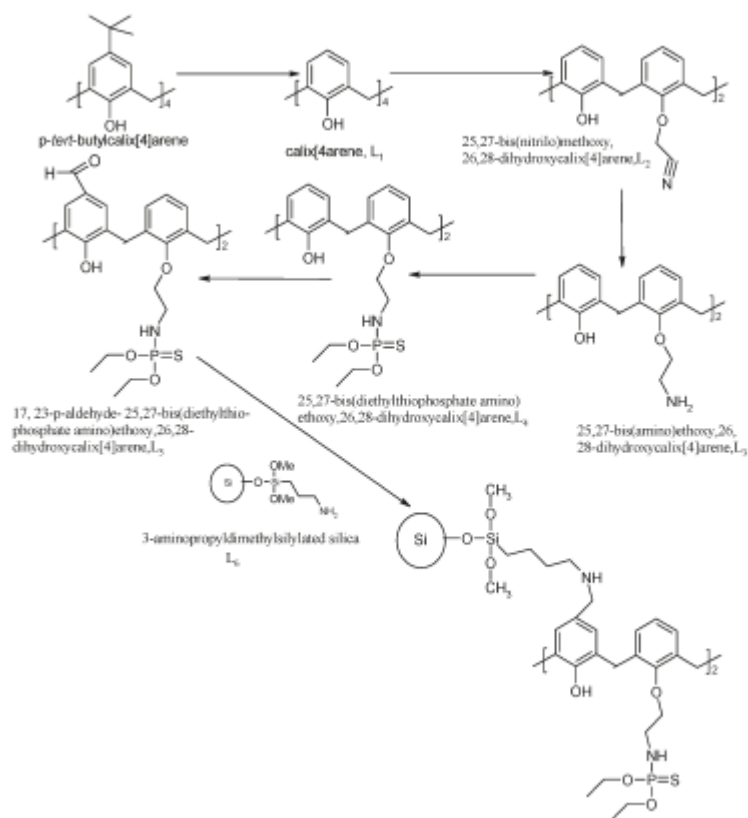


Рис. 1.6. Схема синтезу каліксарену і його іммобілізація на поверхню силікагелю [22]

Високі результати сорбційних досліджень по видаленню катіонів меркурію(II) з водних розчинів продемонстрували ефективність отриманого матеріалу. Паралельно досліджувався вплив заважаючих іонів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ) на ефективне виявлення та видалення іонів  $\text{Hg}^{2+}$ . Отримані сорбенти показали високий рівень селективності до іонів  $\text{Hg}^{2+}$ , що дозволяє використовувати їх для виявлення меркурію(II) та очищення забруднених вод.

## 1.2. Інші способи використання каліксареновмісних силікагелів

Значну увагу дослідників привертає використання гібридних матеріалів силікагелю з каліксаренами, оскільки можливість модифікації останніх дозволяє використовувати їх в хроматографії, в якості наповнювачів гуми та

полімерних матеріалів, як каталізатори) хімічних реакцій та для очистки навколишнього середовища.

## 1.2.1. Використання каліксареновмісних силікагелів в хроматографії

### 1.2.1.1. Тетра-пролін каліксаренові силікагелі в хроматографії

В роботі [23] іммобілізацією модифікованого тетра-пролін-калікс[4]арену на поверхню силікагелю був отриманий твердий носій для хроматографії. Отриманий матеріал досліджували елементним аналізом, твердотільним  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ІЧ-спектроскопією та термогравіметричним аналізом.

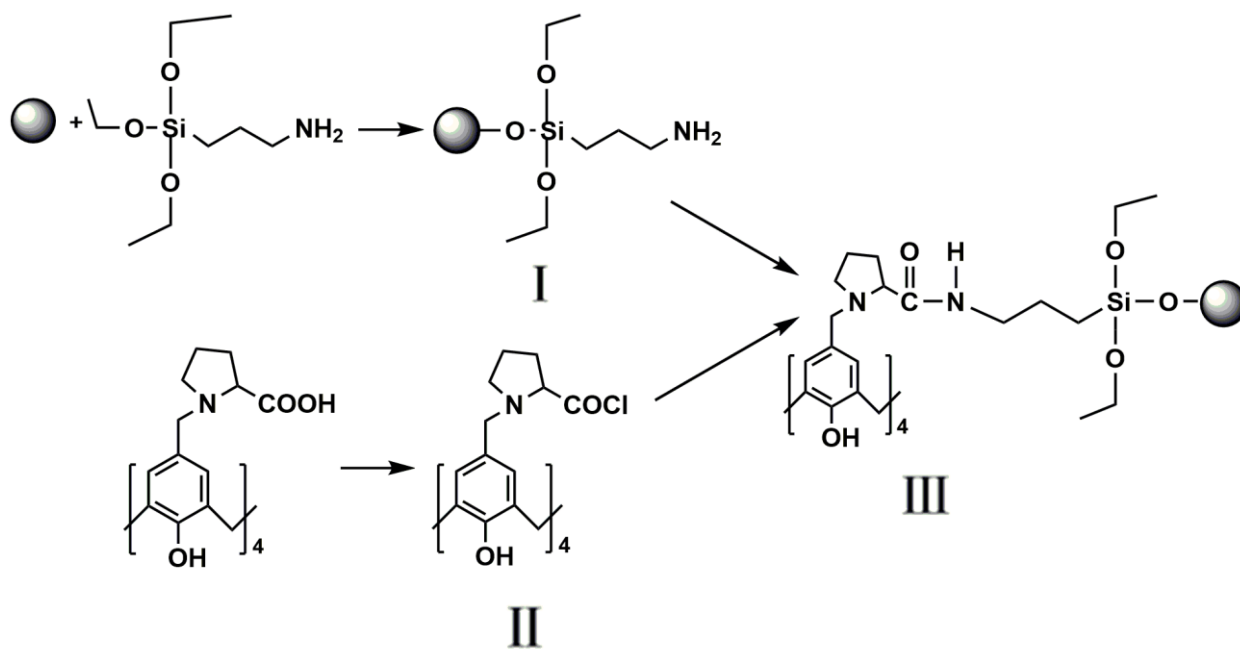


Рис. 1.7. Модифікація поверхні силікагелю тетра-пролін-калікс[4]ареном [23]

Завдяки наявності полярного кластеру з чотирьох пролінових фрагментів, розміснених на гідрофобній макроциклічній платформі калікс[4]арену, розроблений носій можна використовувати як для звичаної, так і для обернено-фазової хроматографії. Для дослідження роздільної здатності отриманого модифікованого силікагелю використовували серію

гідрофобних та гідрофільних речовин, серед яких нуклеозиди та нуклеотиди, аміни, монозаміщені бензени, феноли та хіральні сполуки. Швидке розділення, висока ефективність та селективність були досягнуті завдяки специфічним міжмолекулярним взаємодіям між речовинами у рухомій фазі та модифікованою нерухомою фазою. Окрім того, були проведені практичні дослідження по виявленню та видаленню гексаметилентетраміну з рисового борошна.

Таким чином, даний каліксареновмісний матеріал є перспективним для селективного розділення як гідрофобних, так і гідрофільних сполук. Також проведені на рисовому борошні дослідження демонструють, що подібний матеріал можна використовувати для аналізу продуктів харчування.

#### **1.2.1.2. Силікагелі модифіковані калікс[4]ареном з дезоксихолевою кислотою, для хіральної хроматографії**

В роботі [24] було проведено синтез двох нових силікагелів та досліджено їх використання в хроматографії. Матеріали отримували іммобілізацією на поверхню силікагелю похідних дезоксихолевої кислоти. Їх використали як хіральні стаціонарні фази для ВЕРХ.

У структурі першого матеріалу в 3-положенні *o*-дезоксихолева кислота заміщена 3,5-динітрофенілкарбамоїльною групою (CSP1), а другий матеріал має калікс[4]арен, приєднаний до карбоксильної групи дезоксихолевої кислоти (CSP2).

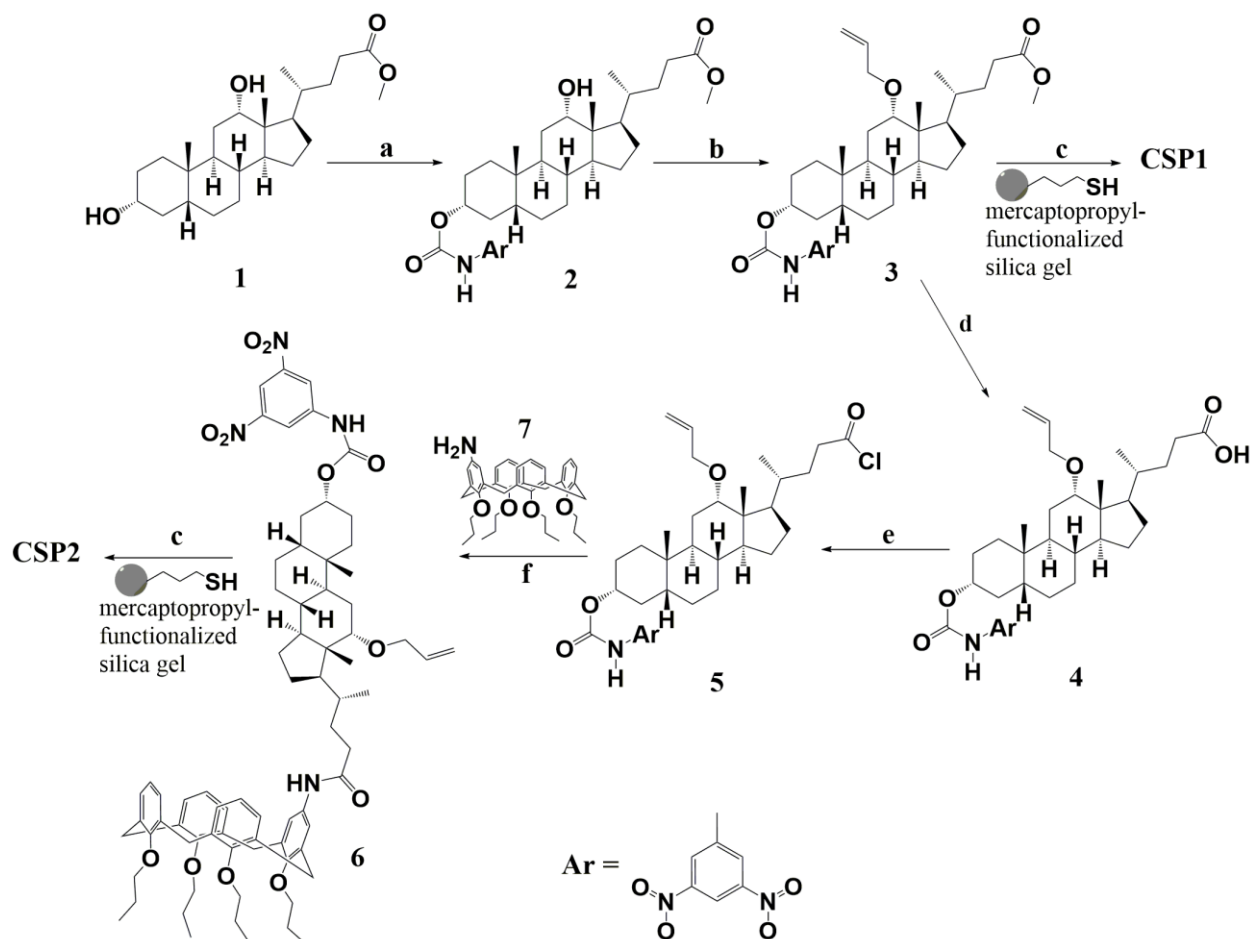


Рис. 1.8. Схема синтезу CSP1 і CSP2 [24]

Хроматографічну продуктивність нерухомих фаз оцінювали за допомогою енантіосепарації N-(3,5-динітробензоїл)-DL-лейцину, N-(3,5-динітробензоїл)-DL-валіну, омепразолу, DL-мигдальної кислоти та (RS)-прегабаліну.

Результати розділення свідчать про активну участь калікс[4]арену в процесі хірального розділення. Обидва матеріали можуть використовуватися як у звичайній, так і в обернено-фазній хроматографії.

Таким чином, матеріал CSP2, який містить як 3,5-динітрофеніл, так і калікс[4]арен, має кращу ефективність енантіорозділення, ніж матеріал CSP1, що вказує на значну роль калікс[4]арену під час процесу розділення.

### 1.2.1.3. Силікагелі, модифіковані каліксареном з хітозановими групами

В роботі [25] досліджували високу ефективність сорбції, яку проявляє калікс[4]арен, функціоналізований хітозаном і стаціонарно зв'язаний з силікагелем (рис. 1.9).

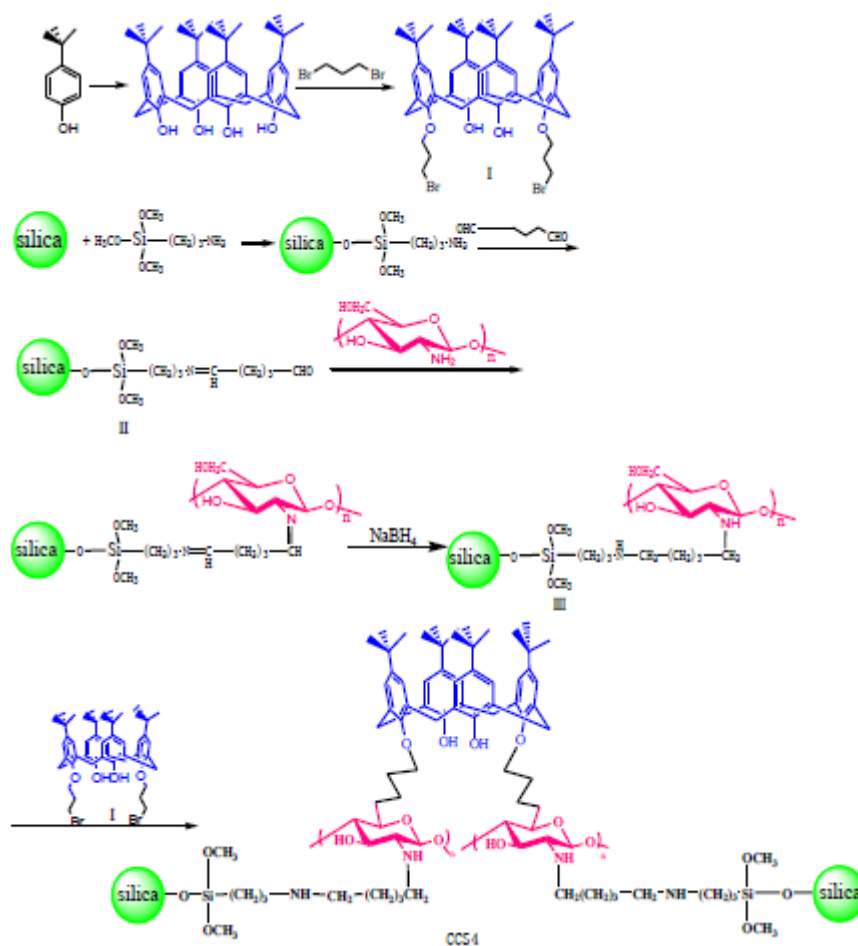


Рис. 1.9. Синтез модифікованого силікагелю [25]

Новий матеріал був охарактеризований ІЧ-спектроскопією. Хроматографічні характеристики були досліджені з використанням монозаміщених бензенів, фенолів та нуклеозидів.

Синтезовану фазу (CCS4) використовували для ВЕРХ. Результати показали, що CCS4 демонструє високу селективність щодо досліджених речовин та демонструє різні взаємодії з ними, такі як гідрофобні, гідрофільні

та  $\pi$ - $\pi$  взаємодії включно. Автори зробили висновок, що новий матеріал CCS4 має перспективи застосування в хроматографічному аналізі.

#### 1.2.1.4. Каліксареновмісні силікагелі з $\beta$ -циклодекстрином

Нові синтезовані матеріали, що містять два розпізнавальні центри – калікс[4]арени і  $\beta$ -циклодекстрини – були досліджені в роботі [26] (рис. 1.10).

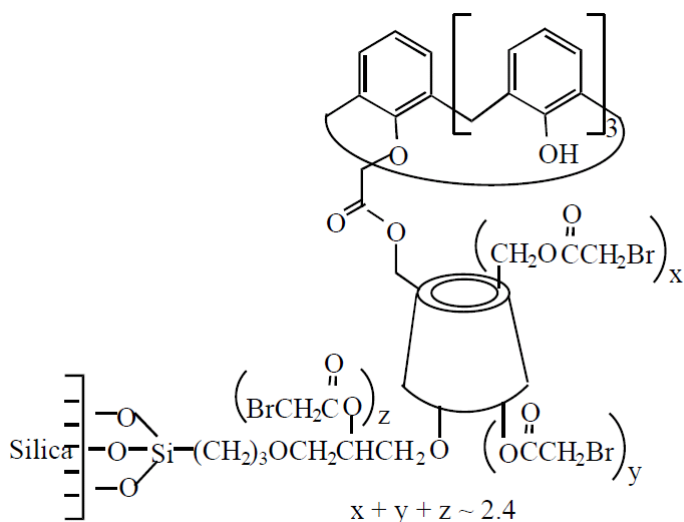


Рис. 1.10. Хімічна структура матеріалу [26]

Цей матеріал був вперше успішно використаний як хіральна нерухома фаза в капілярній електрохроматографії. Було досягнуто швидке розділення енантіомерів 1-феніл-1-пропанолу. Висока енантіоселективність і відмінна роздільна здатність отриманого матеріалу пояснюється кооперативними ефектами калікс[4]арену та  $\beta$ -циклодекстрину.

Отриманий матеріал має великий потенціал для енантіомерного розділення хіральних сполук в електрохроматографії.

#### 1.2.1.5. Силікагелі, модифіковані 25,27-*bis*-(пентафторбензилокси)-26,28-*bis*-(3-пропілокси)-калікс[4]ареном, для хроматографії

В роботі [27] був описаний матеріал, отриманий іммобілізацією на поверхню силікагелю 25,27-*bis*-(пентафторбензилокси)-26,28-*bis*-(3-

пропілокси)-калікс[4]арену в конформації *1,3-альтернат* (рис. 1.11) та його використання у рідинній хроматографії.

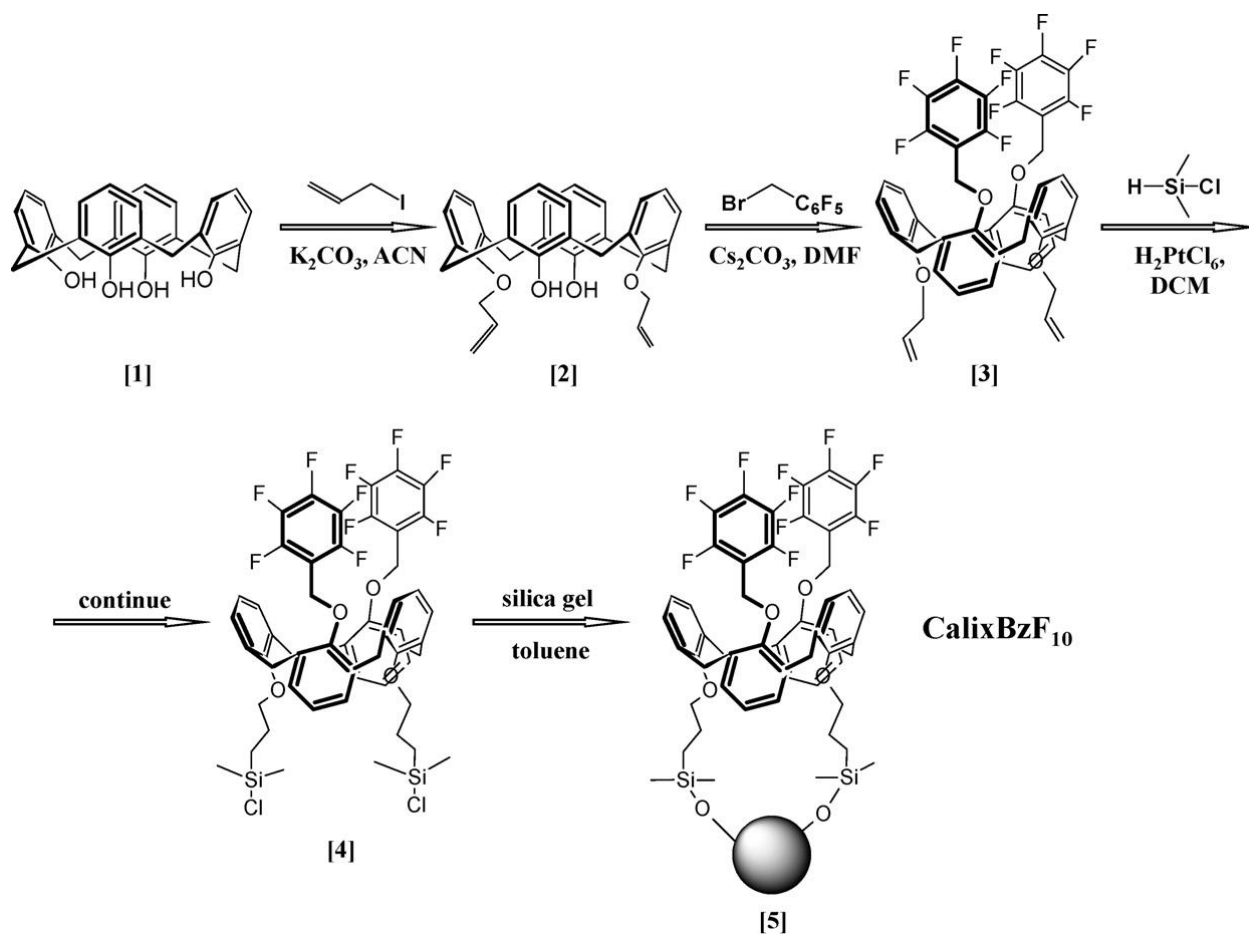


Рис. 1.11. Схема отримання нерухомої 25,27-*біс*-(пентафторбензилокси)-26,28-*біс*-(3-пропілокси)калікс[4]аренової фази [27]

Дослідження селективності цієї фази проводили за допомогою фторовмісних сполук (фторбензени, фторпіримідинові основи), а також нефторованих аналітів (нестероїдні протизапальні засоби, сульфаніламід, ксантини та поліядерні ароматичні вуглеводні).

Матеріал використовувався як нерухома фаза для розділення фторованих і нефторованих розчинених речовин. Він показав хорошу роздільну здатність та високу ефективність для таких речовин.

### 1.2.1.6. Силікагелі, модифіковані каліксаренами з поліароматичними та довголанцюговими аліфатичними замісниками

В роботі [28] були описані чотири нових матеріали на основі силікагелю з іммобілізованими калікс[4]аренами, модифікованими ароматичними та аліфатичними замісниками (CalixNph, CalixBph, CalixHex і CalixDdc) у конформації *1,3-альтернат* (рис. 1.12). Будову та структуру отриманих матеріалів підтверджено методами ЯМР, ATR-FTIR та елементним аналізом.

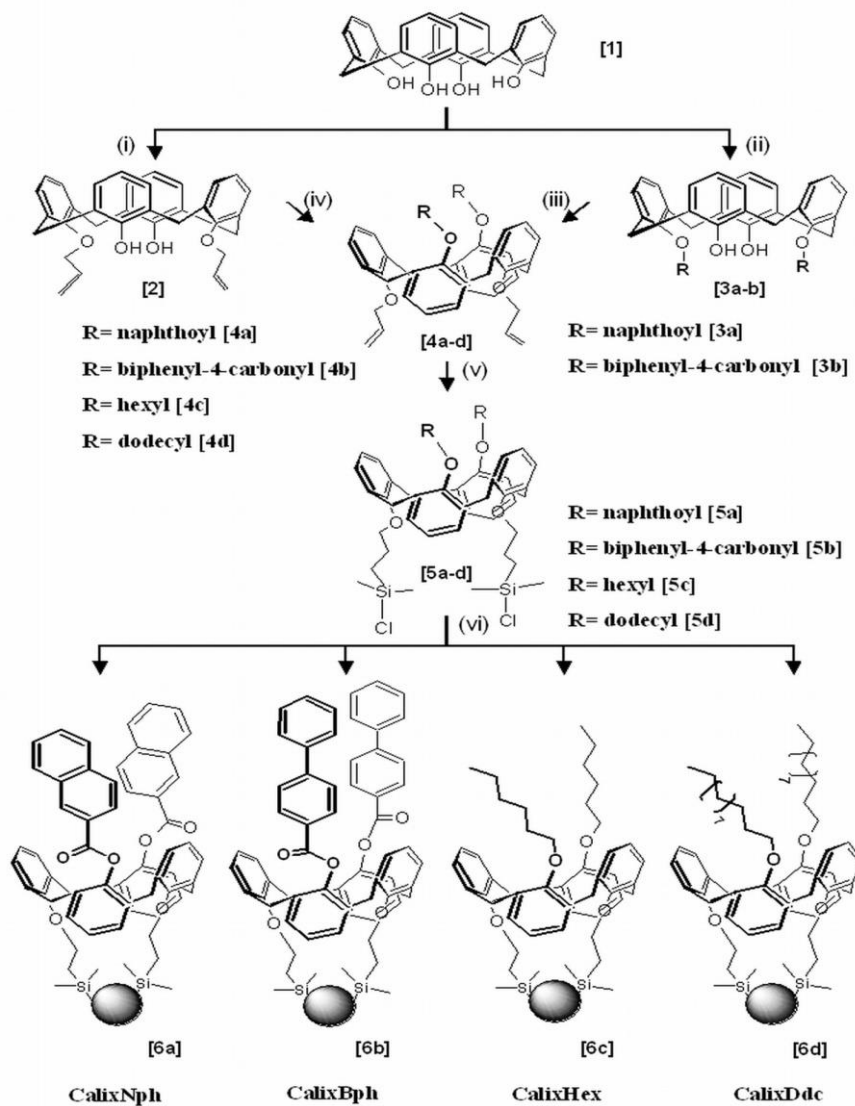


Рис. 1.12. Схема синтезу CalixNph, CalixBph, CalixHex і CalixDdc [28]

Роздільна здатність цих матеріалів була продемонстрована при сепарації алкілбензенів, бромацетофенону та жирних кислот. Також були досліджені та описані фізико-хімічні константи процесів сорбції.

Всі матеріали показали високу селективність при розділенні органічних сполук різної будови, що робить їх перспективними в хроматографічному аналізі.

## 1.2.2. Використання каліксареновмісних силікагелів для очистки стічних вод

### 1.2.2.1. Видалення гербіцидів

У роботі [29] було досліджено взаємодію двох каліксаренів, модифікованих триалкіламіногрупами, з хлорфеноксикислотними гербіцидами в розчинах та у твердому стані. Дослідження  $^1\text{H}$  ЯМР показали, що відбуваються конформаційні зміни каліксарену, які пов'язані з кислотністю гербіциду. Експериментальні дані свідчать, що відбувається протонування кислотними групами гербіциду триалкіламіногруп каліксарену. Таке протонування у твердому стані було підтверджено рентгенівською кристалографією. На наступному етапі дані каліксарени були іммобілізовані на амінопропілйованому силікагелі (рис. 1.13).

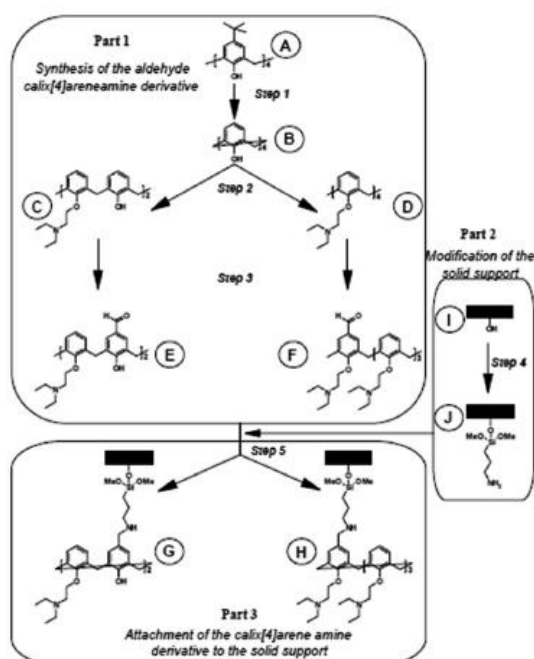


Рис 1.13. Схема синтезу та іммобілізації рецепторів [29]

Екстракційну здатність модифікованих силікагелей було досліджено при різних значеннях рН. Для визначення факторів оптимального видалення гербіцидів використовували калориметрію. Вагомим є те, що після кількох циклів сорбції екстракційна здатність цих матеріалів залишається на рівні 80–90 % від початкового значення.

### 1.2.2.2. Видалення пестицидів

У роботі [30] досліджується сорбційна поведінка силікагелю, модифікованого 5,11,17,23-тетра-*трет*бутил-25,26,27,28-тетрагідроксикалікс[4]ареном, для видалення ендосульфону та його ізомерів, які є компонентами пестицидів, з водних розчинів.

Для опису процесу сорбції застосовано моделі Ленгмюра та Фрейндліха. Кінетика сорбції показує, що вона відповідає рівнянню швидкості псевдо-другого порядку.

Дослідження сорбції були також проведені на природних зразках води, що містили забруднення пестицидами, і було показано що, каліксареновмісні силікагелі ефективно (89.6-94.1 %) видаляють ендосульфани зі стічних вод.

### 1.2.2.3. Видалення барвників

У роботі [31] було проведено синтез піперидинокалікс[4]аренів, їх іммобілізацію на силікагель та досліджено структуру отриманих матеріалів за допомогою скануючої електронної мікроскопії та спектроскопії (рис. 1.14). Було вивчено сорбцію барвників, які використовуються в індустрії (reactive red 2, RR-2, acid black, AB, reactive blue 19, RB-19), отриманими матеріалами.

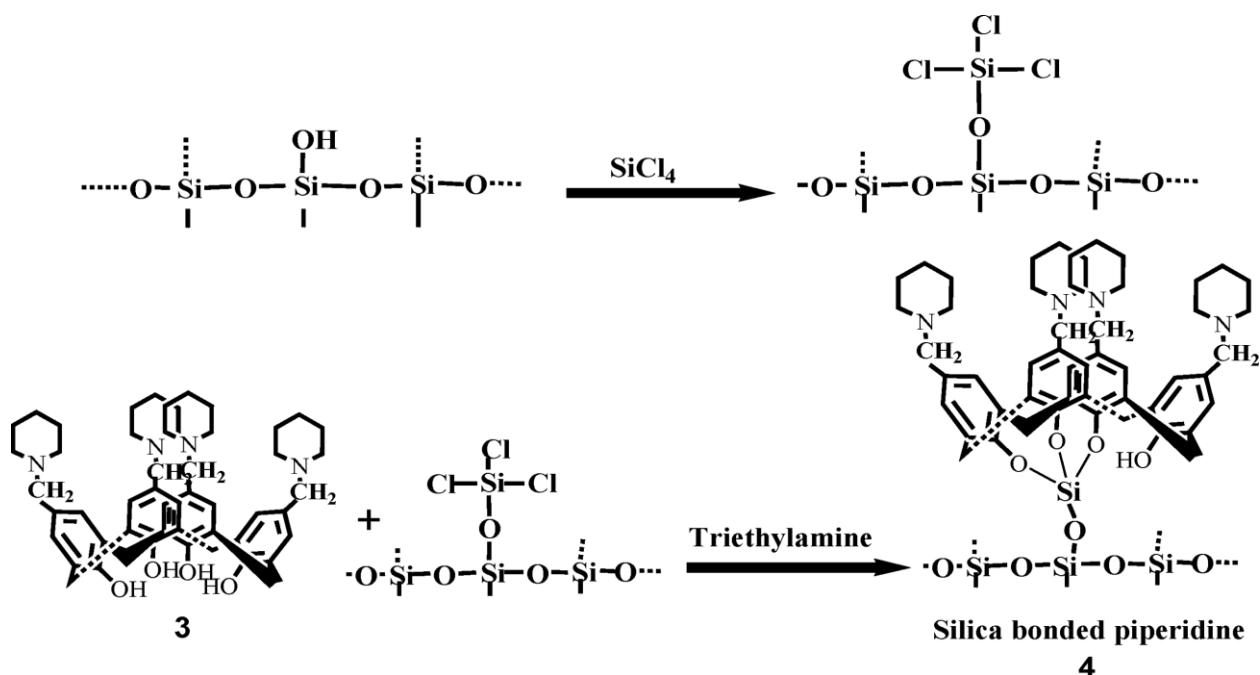


Рис. 1.14. Схема іммобілізації каліксарену на поверхню силікагелю [31]

Авторами були проведені дослідження та визначено, як рН, концентрація барвника, кількість силікагелю та тип електроліту впливають на адсорбцію. Було продемонстровано, що даний матеріал вилучає до 96 % барвника RB-19 з водних розчинів. Механізм адсорбції описували за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндіха і Дубініна-Радушкевича. Експериментальні дані свідчать про багаточарову адсорбцію.

#### 1.2.2.4. Видалення стануморганічних сполук

У роботі [32] проведена іммобілізація калікс[4]аренів на поверхню силікагелю з метою отримання матеріалів для очистки водних розчинів від стануморганічних сполук, які широко використовуються як добавки до пестицидів. На першій стадії силікагель був модифікований 3-хлорпропілтриметоксисиланом з наступним гідролізом, після чого за допомогою двохстадійного процесу з використанням толуендіізоціанату відбувалося приєднання каліксаренів (рис. 1.15).

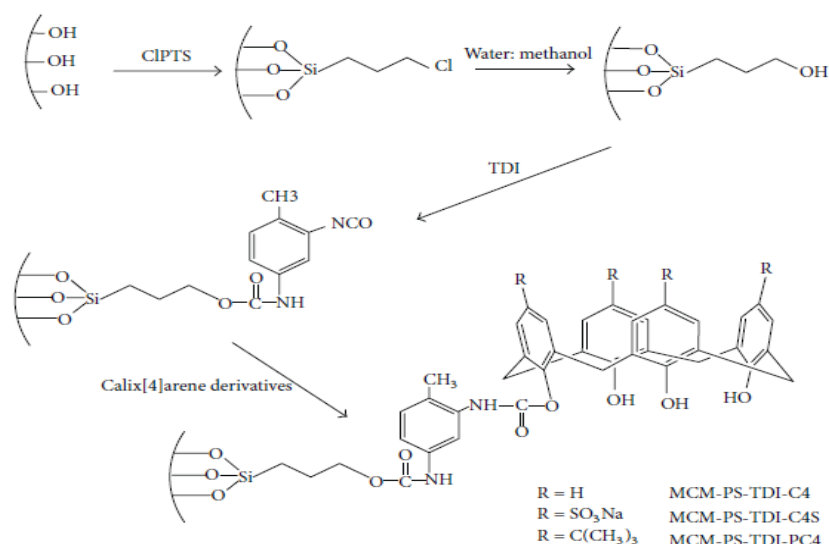


Рис 1.15. Схема іммобілізації каліксаренів на силікагелі [38]

Структуру отриманого матеріалу досліджували методами інфрачервоної спектроскопії (FTIR), термогравіметричного і елементного аналізів. Спектри FTIR та гравіметричний аналіз підтвердили ковалентне приєднання похідних калікс[4]арену до мезопористого силікагелю. Конформацію каліксарену досліджували методом рентгенівської дифракції.

Отримані матеріали використовували для сорбції стануморганічних сполук (трибутилстануму, трифенілстануму і дибутилстануму). За результатами сорбції можна зробити висновки, що досліджені зразки з ефективністю 30-40 % вилучають стануморганічні сполуки.

### 1.2.3. Каліксареновмісні силікагелі як каталізатори

#### 1.2.3.1. Каліксареновмісні каталізатори реакції Поварова

У роботі [33] іммобілізацією сульфonatoкаліксарену на поверхню силікагелю було отримано ефективний гетерогенний каталізатор ( $\text{CX}_4\text{SO}_3\text{HSi}(n)$ ) для трикомпонентної реакції Поварова.

Була досліджена каталітична активність CX4SO<sub>3</sub>HSi(n) в синтезі хінолінів, і результати демонструють, що достатньо лише 0.5 мол.% каталізатора для кількісного проходження цієї реакції.

Автори продемонстрували можливість повторного використання каталізатора CX4SO<sub>3</sub>HSi(n) без побічних ефектів до п'яти разів.

### 1.2.3.2. Каліксаренові каталізатори реакції Біджінеллі

У роботі [34] провели тристадійний синтез магнітних наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, покритих епоксидованим силікагелем з іммобілізованим сульфатокаліксареном (рис. 1.16). Завдяки кислотним властивостям сульфонових груп він ефективно каталізує реакцію Біджінеллі та потім видаляється з реакційної маси магнітним полем.

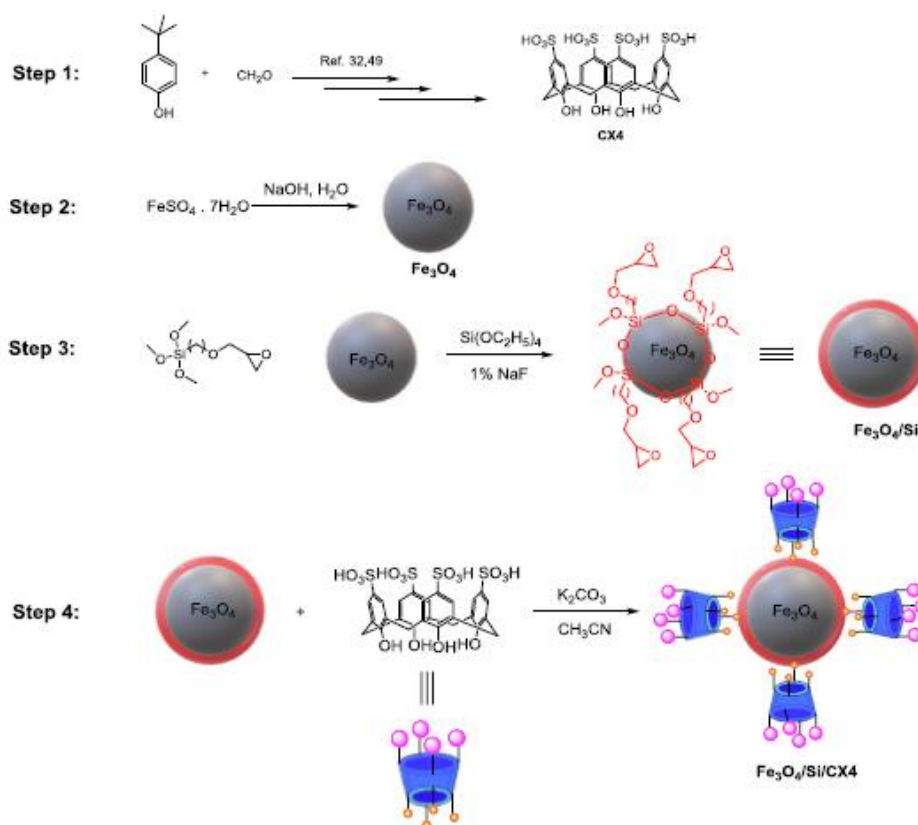


Рис. 1.16. Схема синтезу магнітноактивного каліксареновісного силікагелю [33]

Серія продуктів реакції Біджінеллі була отримана з хорошими виходами, і, що найважливіше, каталізатор легко видалявся за допомогою зовнішнього магніту та повторно використовувався п'ять разів без значної втрати каталітичної активності. При повторних реакціях із використанням 0.64 мол.% каталізатора вихід реакції складає 80%, що дозволяє судити про перспективність даного матеріалу.

### 1.2.3.3. Каліксареновмісні каталізатори реакції Манніха

У роботі [35] було отримано два нових каталізатори на основі іммобілізованого на поверхню силікагеля каліксарену, які діють як кислоти Льюїса. Каліксарени (TMAC[4]But-MNP і P(Ph)<sub>3</sub>C[4]But-MNP) були прищеплені до магнітних наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, покритих епоксидованим силікагелем (рис. 1.17).

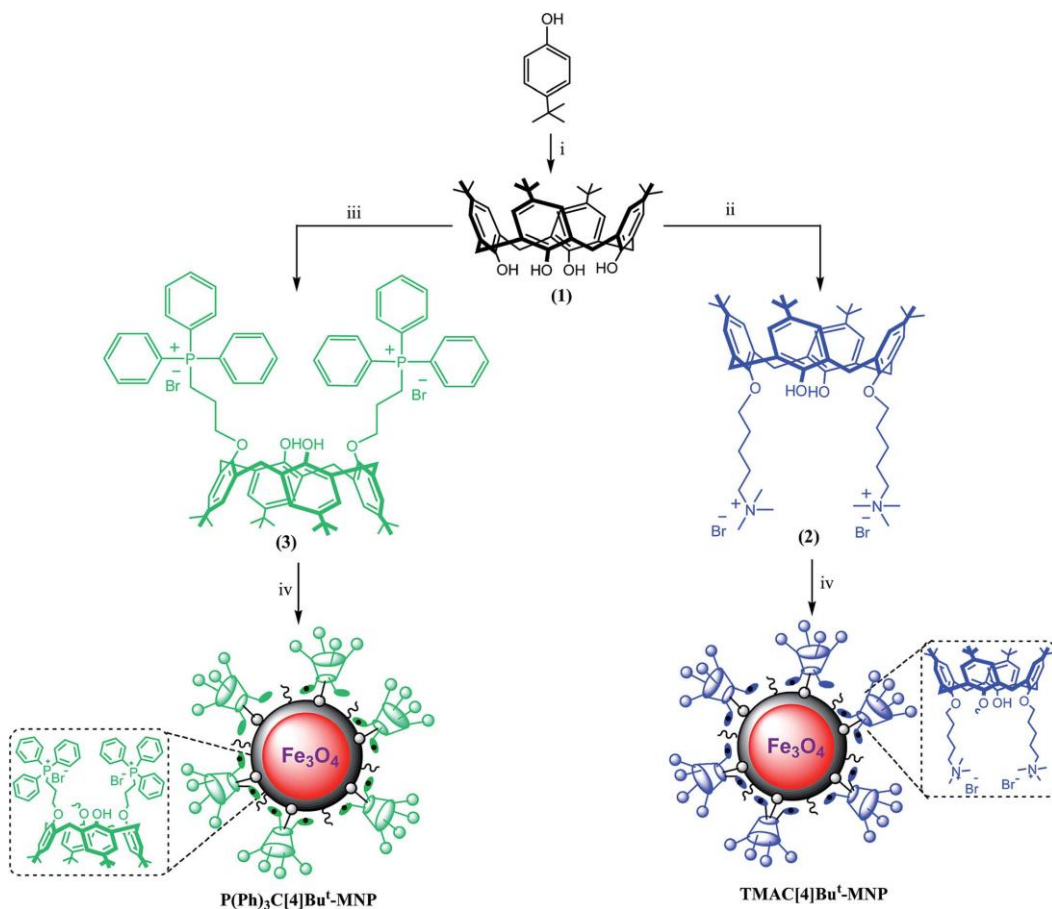


Рис. 1.17. Схема синтезу TMAC[4]But-MNP і P(Ph)<sub>3</sub>C[4]But-MNP [34]

Структуру магнітноактивних сорбентів охарактеризовано за допомогою FTIR,  $^1\text{H}$  ЯМР, COSY-ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР та методом елементного аналізу.

Каталітичні можливості каліксаренових катализаторів досліджено у трикомпонентній реакції Манніха, а саме реакції бензальдегіду з аніліном та ацетофеноном у водному середовищі. Автори досліджували вплив функціональних груп (гнучких і об'ємних), співвідношення молярних еквівалентів, об'єм розчинника та тривалість реакції.

В результаті досліджень було показано, що катализатори здатні досить ефективно (90-99% вихід продукту) каталізувати реакцію Манніха з утворенням відповідних продуктів. Крім того, заслуговує на увагу той факт, що ці катализатори мають потенціал для «зеленого» синтезу.

#### **1.2.3.4. Каліксареновімісні катализатори реакцій естерифікації**

У роботі [36] були синтезовані та іммобілізовані на поверхню силікагелю калікс[4]арен- і калікс[6]арен-п-сульфонові кислоти. Вони застосовуються як гетерогенні катализатори в реакціях естерифікації.

Каталітичну дію досліджували при естерифікації карбонових кислот етанолом. За оптимальних умов реакції були отримані високі виходи продуктів (55-88%). Перевагами цього катализатора є легке виділення та очищення продукту, а також низька вартість. Крім того, катализатор можна повторно використовувати п'ять разів без значної втрати каталітичної активності. Отриманий катализатор має потенціал застосування в безперервному проточному реакторі, що знизить вартість виробництва естерів.

#### **1.2.3.5. Каліксареновімісні катализатори окисно-відновних реакцій**

У роботі [37] була досліджена каталітична активність хлорсульфоніл-калікс[4]арену, іммобілізованого на поверхню силікагелю (CSC[4]A-SG), як

нового гетерогенного каталізатора для ефективного відновлення кетонів за допомогою  $\text{NaBH}_4$  до відповідних спиртів (рис. 1.18).

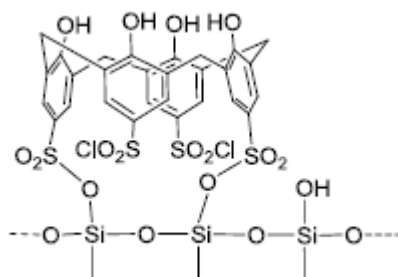


Рис. 1.18. Структура каталізатора CSC[4]A-SG [36]

Каталізатор демонструє високу термостабільність (до  $300^\circ\text{C}$ ) і може бути повторно використаний щонайменше п'ять разів без втрати каталітичної ефективності.

#### **1.2.4. Каліксареновмісні силікагелі як наповнювачі полімерних композитів**

##### **1.2.4.1. Каліксареновмісні силікагелі як сорбент для вилучення хімічних прискорювачів полімеризації гумових сумішей**

У роботі [38] досліджено адсорбційні властивості (CSC[4]A-SG) (рис. 1.18) по відношенню до дифенілгуанідину (DPG), N-циклогексил-2-бензотіазолсульфенаміду (CBS) і 2-меркаптобензотіазолу (МБТ), які є прискорювачами у виробництві гумових сумішей.

Результати дослідження показали, що CSC[4]A-SG є селективним сорбентом для DPG та CBS. Зв'язування відбувається завдяки електростатичним взаємодіям та водневому зв'язку між гідроксильними групами калікс[4]аренового фрагмента та групами NH молекул DPG і CBS. Була проведена порційна адсорбція для оцінки ефективності видалення хімічних добавок із гуми та селективності CSC[4]A-SG. Ступінь вилучення DPG і CBS становив 49 і 55% відповідно.

#### **1.2.4.2. Використання калісареновмісних силікагелів в якості наповнювачів**

Для покращення дисперсії між наповнювачем і еластомером у роботі [39] автори намагалися зменшити поляризацію поверхні гуми шляхом введення CSC[4]A-SG.

Були проведені дослідження впливу CSC[4]A-SG на реологічні та механічні властивості гумових сумішей на основі натурального каучуку/цис-бутадієнового каучуку (NR/BR) у складі протектора шин.

Результати продемонстрували, що механічні властивості шин з CSC[4]A-SG були значно покращені, особливо щодо стійкості до механічної втоми.

#### **1.2.5. Використання калісареновмісних силікагелів для біологічного маркування**

Через низьку фотостабільність звичайних органічних барвників і токсичність барвників на основі кадмію є актуальною розробка нових флуоресцентних зондів для біовикористання *in vitro* та *in vivo*. У роботі [40] був розроблений новий флуоресцентний лантаноїдний зонд на основі наночастинок силікагелю та калісаренів, який дозволяє націлюватися та виявляти рецептори TSPO. Визначення концентрації TSPO може надати цінну інформацію для ранньої діагностики та лікування раку у людини.

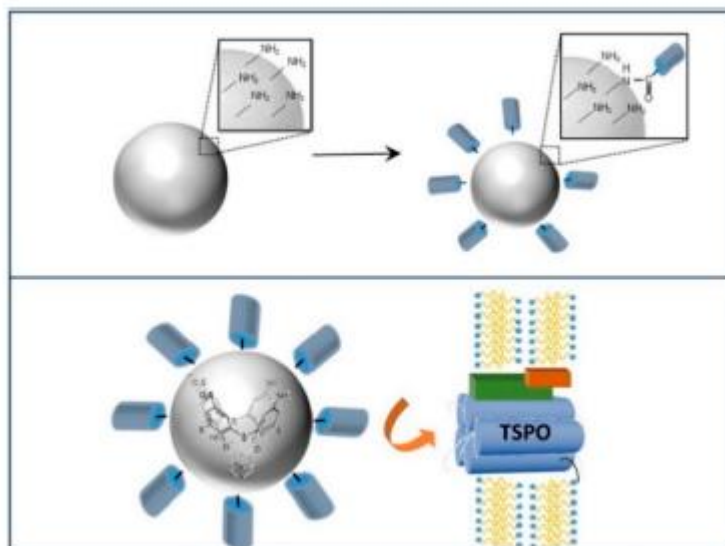


Рис. 1.19. Будова аміносилікагелю з інкапсульованим тербій(III)-калікс[4]ареновим комплексом та його взаємодія з TSPO [40]

Маркування відбувається за рахунок хімічного зв'язування амінопропілвального силікагелю, з інкапсульованим зеленим флуоресцентним тербій(III)-калікс[4]ареновим комплексом, з лігандом до TSPO (рис. 1.19). Висока ступінь біосумісності і здатність селективно зв'язуватися з TSPO-рецепторами мітохондріальних мембран демонструють потенціал цієї наноструктури для *in vitro* маркування мітохондрій.

### 1.3. Висновки та перспективи

Літературний огляд свідчить про широкі перспективи практичного використання каліксареновмісних силікагелів в різних сферах науки, техніки, медицини та промисловості. Їх можна використовувати для хроматографічного аналізу, очистки навколишнього середовища від токсичних металів, як каталізатори хімічних реакцій, наповнювачі полімерних композицій, в медичній діагностиці.

Створення каліксареновмісних силікагелів для ефективної сорбції рідкісноземельних металів, зокрема Eu(III), є також актуальною метою,

оскільки такі метали знаходять широке застосування в передових матеріалах і технологіях та входять до складу радіотоксичних компонентів відпрацьованого ядерного палива.

Враховуючи великий період напіврозпаду та високу рухливість рідкісноземельних металів у верхніх шарах ґрунту, вірогідність їх попадання у водоймища та живі організми є дуже високою. Саме тому розробка методів вилучення таких радіонуклідів з відпрацьованого ядерного палива та природних поверхневих і ґрунтових вод є важливим питанням сьогодення.

Тому, враховуючи високу комплексотвірну та екстракційну здатність класичних фосфорильованих калікс[4]аренів, було поставлене завдання синтезувати іммобілізовані на силікагелі фосфорильовані похідні калікс[4]аренів та дослідити їхні властивості щодо вилучення катіонів Eu(III) з кислих водних розчинів.

## РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному розділі описані методи аналізу, які використовувалися під час роботи над дисертаційною роботою, а також приведені загальні теоретичні обґрунтування цих методів.

### 2.1. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) — метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках.

Для дослідження структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі близько 1 Å, тобто, розмірів атомів. Разом із нейтронографією і електронографією метод належить до дифракційних методів дослідження структури речовини. Метод дозволяє визначати просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристалу. За допомогою цього методу можна досліджувати мінерали, метали і їх сплави, неорганічні і органічні сполуки, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків, нуклеїнових кислот та інші речовини. Важливою і складною частиною методу рентгеноструктурного аналізу є отримання кристалу речовин, придатного для РСА [41,42,43,44].

Для кращого уявлення про просторову будову фосфорильованих каліксаренів методом рентгеноструктурного аналізу була досліджена молекулярна структура тетрагідроксикаліксарен-фосфіноксиду **1** та біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен-фосфіноксиду **3**.

Безбарвні кристали каліксарену **1** ( $C_{80}H_{68}O_8P_4 \cdot 5(O)$ ) є триклінними. При 100К  $a = 14.769$  (2),  $b = 15.425$  (2),  $c = 18.666$  (2) Å,  $\alpha = 104.18$  (1)°,  $\beta = 100.37$  (1)°,  $\gamma = 11.40$  (1)°,  $V = 3559.3$  (9) Å<sup>3</sup>,  $M_r = 1361.22$ ,  $Z = 2$ , просторова група  $P\bar{1}$ ,  $d_{\text{вир}} = 1.270$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}) = 0.170$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1424$ . Інтенсивності 24166 віддзеркалень (12456 незалежних,  $R_{\text{int}} = 0.136$ ) вимірювали на дифрактометрі

«Xcalibur-3» (графітове монохроматичне  $M_oK_{\alpha}$  випромінювання, CCD детектор,  $\omega$ -сканування,  $2\Theta_{\max} = 50^{\circ}$ ). Структуру розшифровано прямим методом за допомогою програмного пакету SHELXTL [45]. Положення атомів гідрогену знайдені з різницевих карт електронної густини та були уточнені за допомогою моделі «вершника» з  $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$  ( $n = 1.5$  для гідроксильних груп та  $n = 1.2$  для інших атомів гідрогену) атома-носія. Повномасштабне уточнення  $F^2$  методом найменших квадратів для неводневих атомів в анізотропному наближенні з використанням 12456 відбитків привело до  $wR_2 = 0.211$  ( $R_1 = 0.097$  для 4322 відображень при  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.983$ ).

Безбарвні кристали каліксарену **3** ( $C_{86}H_{76}O_{12}P_4, 3C_2P_3N$ ) є триклинними. При 100K  $a = 17.301$  (2),  $b = 22.907$  (3),  $c = 23.231$  (4) Å,  $\alpha = 99.20$  (1) $^{\circ}$ ,  $\beta = 110.56$  (1) $^{\circ}$ ,  $\gamma = 96.64$  (1) $^{\circ}$ ,  $V = 8362$  (2) Å<sup>3</sup>,  $M_r = 1548.51$ ,  $Z = 4$ , просторова група P,  $d_{\text{вир}} = 1.230$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}) = 0.153$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 3256$ . Інтенсивності 38065 віддзеркалень (5527 незалежних,  $R_{\text{int}} = 0.205$ ) вимірювали на дифрактометрі «Xcalibur-3» (графітове монохроматичне випромінювання  $M_oK_{\alpha}$ , CCD детектор,  $\omega$ -сканування,  $2\Theta_{\max} = 50^{\circ}$ ). Структуру розшифровано прямим методом за допомогою програмного пакету SHELXTL [45] та уточнено як двокомпонентний кристал. Положення атомів гідрогену знайдені з різницевих карт електронної густини та були уточнені за допомогою моделі «вершника» з  $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$  ( $n = 1.5$  для гідроксильних та метильних груп та  $n = 1.2$  для інших атомів гідрогену) атома-носія. Повномасштабне  $F^2$  уточнення методом найменших квадратів для неводневих атомів в анізотропному наближенні з використанням 38065 відбитків привело до  $wR_2 = 0.307$  ( $R_1 = 0.134$  для 5505 відображень при  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 0.669$ ).

## 2.2. Сорбція Eu(III)

Кількісно адсорбцію можна оцінити величиною питомої адсорбції, за яку мають кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні або маси адсорбента в умовах, коли швидкості адсорбції і десорбції однакові. Вплив

концентрації речовини на питому адсорбцію можна зобразити за допомогою кривих, що називаються ізотермами адсорбції. В зоні низьких концентрацій при сталих температурі і тиску ці залежності описуються рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра. Сорбційно-десорбційні процеси рівноважні; рівновага системи адсорбент — розчин визначається коефіцієнтом поділу, який є при даній температурі сталою величиною.

Сорбційні процеси широко застосовуються в промисловості для очищення хімічних продуктів та відходів різноманітних виробництв, газів, при збагаченні корисних копалин тощо. У водних розчинах роль сорбенту часто виконують колоїди [59].

Для дослідження практичного використання сорбентів була проведена сорбція Eu(III) силікагелем, модифікованим каліксаренами, із водних розчинів нітратної кислоти. Сорбція проводилася двома типами модифікованих силікагелів.

### **2.2.1. Сорбція Eu(III) сорбентами 5, 6**

В експериментах по сорбції іонів Eu(III) для приготування розчинів використовували ультрачисту воду (Grade 1) з питомим опором 18,2 МОм/см. Розчини Eu(III) готували розчиненням Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck KGaA, Німеччина) в 63 % нітратній кислоті марки хч. рН Розчинів контролювали за допомогою рН-метра STARTER 3100 (OHAUS, США). Визначення залишкової концентрації катіонів європію в розчинах після сорбції виконували методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою на спектрометрі iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

При вивченні сорбції концентрація іонів Eu(III) становила 2 мг/л, об'єм розчинів – 20 мл, маса наважки сорбенту – 0.025 г, час сорбції – 2 години. Значення рН у розчинах варіювали від 2 до 7 додаванням розчинів аміаку та нітратної кислоти. Готували сім розчинів іонів Eu(III) із заданим рН (інтервал рН 2—7).

У конічну колбу об'ємом 100 мл поміщали 0.025 г сорбенту та додавали відповідний розчин нітрату європію об'ємом 20 мл. Всі колби одночасно перемішували в орбітальному шейкері (250 об/хв.) протягом двох годин. Сорбенти відділяли фільтруванням, фільтрати підкисляли концентрованою нітратною кислотою. Концентрацію іонів Eu в розчинах контролювали до та після сорбції. Ступінь вилучення іонів визначали за формулою (2.1):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100, \quad (2.1.)$$

де:  $C_0$  – початкова концентрація іонів у розчині, мг/л,

$C_e$  – рівноважна концентрація, мг/л.

### **2.2.1.1. Побудова ізотерм сорбції катіонів Eu(III)**

Готували серію нітратнокислих розчинів нітрату європію (рН 6) із концентрацією від 10 мг/л до 200 мг/л. У конічну колбу об'ємом 100 мл поміщали 0.025 г сорбенту **5** або **6** і додавали відповідний розчин нітрату європію об'ємом 20 мл. Всі колби одночасно перемішували в орбітальному шейкері (250 об/хв.) протягом двох годин. Після закінчення сорбції розчини фільтрували, підкислювали концентрованою нітратною кислотою, визначали ступінь вилучення іонів європію.

### **2.2.2. Сорбція Eu(III) сорбентами 7, 10, 11**

Сорбцію досліджували в статичному режимі. Суспензію силікагелю (0.025 г) в нітратнокислому розчині Eu(III) (20 мл, концентрація катіонів Eu становила 10 мг/л) перемішували при 300 об/хв. у конічній колбі протягом 3 годин при кімнатній температурі. Розчин фільтрували. Концентрацію катіонів Eu(III) у розчинах до та після сорбції визначали за допомогою атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

### 2.2.2.1. Визначення параметрів сорбції

Сорбційну ємність розраховували за формулою  $q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$  (2.2)

де:  $c_0$  – вихідна концентрація  $\text{Eu}^{3+}$ , мг/л,

$c_e$  – концентрація  $\text{Eu}^{3+}$ , у розчині після сорбції, мг/л

$V$  – об'єм розчину, л,

$m$  – маса сорбенту, г.

Рівняння ізотерми Ленгмюра має такий вигляд  $q = q_\infty \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e}$  (2.3)

де:  $q$  – сорбційна ємність,

$q_\infty$  – максимальна сорбційна здатність,

$K_L$  – Константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра,

$c_e$  – рівноважна концентрація  $\text{Eu}^{3+}$ .

Ізотерма Фрейндліха описується наступним рівнянням  $q = K_F C_e^{1/n}$  (2.4)

де:  $K_F$  – постійна Фрейндліха,

$1/n$  - вказує на інтенсивність процесу адсорбції та розподіл активних центрів на поверхні.

### 2.3. Фізико-хімічні дослідження поверхні модифікованих силікагелів

В роботі використовувався метод скануючої електронної мікроскопії (SEM). Скануюча електронна мікроскопія – метод тривимірної візуалізації зображень з високою роздільною здатністю за допомогою сканування зразка фокусованим променем електронів. Після цього зображення забарвлюються автоматично або вручну.

Мікрофотографії структури модифікованих силікагелів отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM 6390 LV (Jeol, Японія) в режимі реєстрації вторинних електронів.

На рис. 2.1. наведено мікрофотографії зразків вихідного амінопропілзованого силікагелю (АПС) (а), силікагелів **5** (б) та **6** (в), модифікованих каліксарен-фосфіноксидом **3** та каліксарен-фосфонатом **4** відповідно. Як видно з фотографій, всі сорбенти є монодисперсними з середнім розміром часток 50-100 мкм. В процесі ковалентного закріплення каліксаренів на поверхні АПС зберігається морфологія поверхні та дисперсність частинок силікагелю.

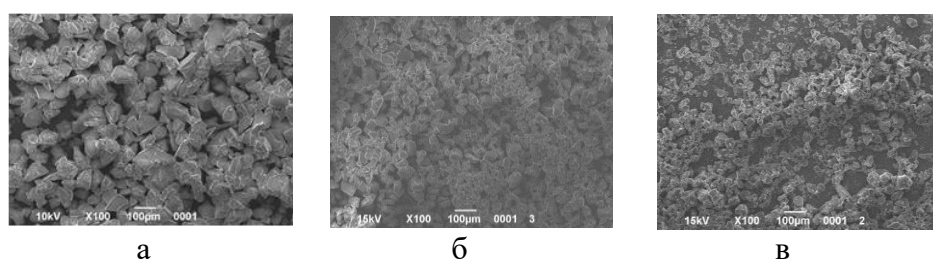


Рис. 2.1. Мікрофотографії зразків АПС (а) та силікагелів **5** (б), **6** (в), модифікованих каліксарен-фосфіноксидними і каліксарен-фосфонатними фрагментами відповідно

Силікагелі **10, 11** (рис. 2.2) з іммобілізованими каліксаренами зберігають дрібнозернисту пористу структуру вихідного матеріалу **7** (рис. 2.1а). У спектрах FTIR **10a, 10b, 11a** і **11c** смуги біля  $1450\text{ cm}^{-1}$  відносяться до типових коливань ароматичних С-С зв'язків .

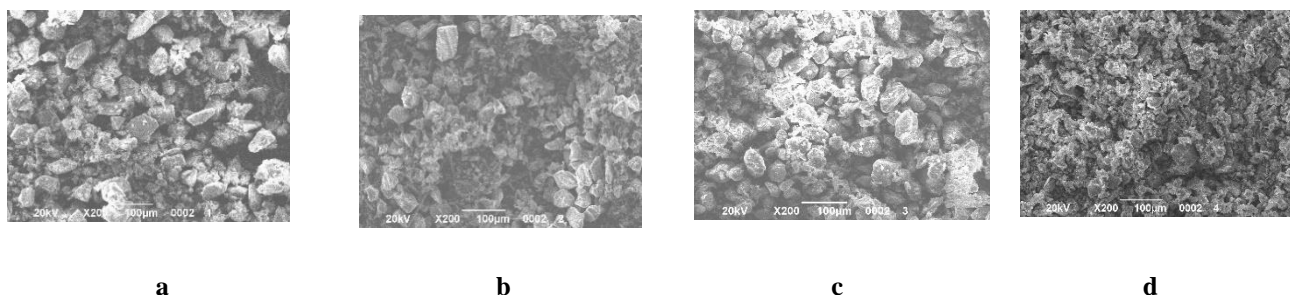


Рис. 2.2. Мікрофотографії силікагелів **10a** (а), **10b** (б), **11a** (с), **11c** (d), модифікованих каліксаренами

## 2.4 Гравіметричне визначення вмісту каліксаренів іммобілізованих на силікагелі

Вміст каліксаренів, ковалентно іммобілізованих на поверхню силікагелю, визначали гравіметричним методом, результати знаходилися в межах від 0.06 ммоль/г (**10e**) до 0.18 ммоль/г (**10b**) (таблиця 2.1.).

Для визначення концентрації каліксарену на поверхні відбирали три наважки отриманого силікагелю і нагрівали у муфельній печі при 800 °С протягом 5 годин, охолоджували в ексікаторі. Концентрацію визначали за формулою:

$$C = (m_n - m_{\text{сух}}) / m_n * M_k \quad (2.5.)$$

де:  $m_n$  – маса наважки;

$m_{\text{сух}}$  – маса наважки після прокалювання;

$M_k$  – молярна маса каліксарену.

Таблиця 2.1. Вміст каліксаренів в модифікованих силікагелях **10, 11**

Силікагель, №	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>10c</b>	<b>10d</b>	<b>10e</b>	<b>11a</b>	<b>11b</b>	<b>11c</b>
Концентрація, (ммоль/г)	0.16	0.18	0.18	0.16	0.06	0.1	0.1	0.1

## 2.5. Молекулярне моделювання комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з Eu(III)

Молекулярне моделювання (ММ) — сукупність методів комп'ютерної графічної візуалізації та представлення геометрії молекул у тривимірному чи двовимірному просторі. Експериментальні дані для такого відображення отримують методами рентгеноструктурного аналізу та спектроскопії, а теоретичні — напівемпіричними та неемпіричними методами квантової хімії та молекулярної механіки.

До ММ відносять також: дослідження структури та властивостей молекулярних частинок з використанням методів обчислювальної хімії; аналіз та моделювання фізико-хімічних властивостей молекул; генерування та представлення на комп'ютері молекулярних структур (в тому числі біомолекул) і пов'язаних з ними фізико-хімічних властивостей. ММ використовується для цілеспрямованої модифікації структури молекул з метою встановлення залежностей типу структура–властивість у дизайні ліків, при молекулярному розпізнанні тощо[47].

Для розуміння природи комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з катіонами металів було проведено молекулярне моделювання структур можливих комплексів катіона Eu(III) з деякими каліксаренами розрахунковими методами квантової хімії.

Усі розрахунки проводили за допомогою пакета програм TURBOMOLE (версії 6.4 [48] та 7.6 [49]) [50]. Оптимізацію геометрії проводили без обмежень симетрії з використанням необмеженого рівня теорії DFT (RI-BP86) [51,52]. Роздільна здатність апроксимації ідентифікації (RI) [53-56] використовувалася в усіх випадках для підвищення швидкості та ефективності обчислень. Для атомів H, C, O та Si використовували базисні набори def-TZVP, реалізовані в програмному наборі TURBOMOLE: базисні набори потрійних дзета TZV [57] розширені шляхом додавання поляризаційних функцій. Раніше було доведено, що цей рівень наближення успішно відтворює конформаційні ефекти в каліксаренах [58-60]. Для катіона Eu використовувався базовий набір, реалізований у базових наборах def-TZVP: псевдопотенціал для опису внутрішніх електронних оболонок [61] і валентних орбіталей було представлено як  $(14s13p10d8f1g)/[10s8p5d4f1g]$  зі стисненням  $(5111111111/611111111/61111/5111/1)$ . Розрахунки проводились для структур основного стану септет і нонет (шість і вісім неспарених електронів відповідно). Для досліджуваних комплексів електронна конфігурація септет була, безумовно, більш сприятливою, ніж немережевий основний стан, однак перший продемонстрував незначне спінове забруднення ( $\langle S^*S \rangle$  фактор  $\sim 12.6$ ,

приблизно 5 %) через малу похідну НОМО-LUMO щілину ( $\sim 0.021$  eV). Частоти вібрації були отримані аналітично для оптимізованих структур на теоретичному рівні RI-VP86/def-TZVP. Усі структури відповідали локальним енергетичним мінімумам, і аналізи вібрації не виявили жодних уявних частот.

## 2.5. ЯМР–спектроскопія

ЯМР-спектроскопія – метод ідентифікації та вивчення речовин, що базується на ядерному магнітному резонансі. Найчастіше застосовується для органічних сполук. На сьогодні ЯМР-спектроскопія дозволяє ідентифікувати сполуку, маючи менше 1 мг речовини [62-65].

Спектри ЯМР були записані на спектрометрах Varian з робочими частотами 299.95 МГц або 399.95 МГц ( $^1\text{H}$ ), 100 МГц ( $^{13}\text{C}$ ), 80,95 МГц ( $^{31}\text{P}$ ) в дейтерохлороформі або дейтеродиметилсульфоксиді. Хімічні зсуви протонів і карбону в спектрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР приведені відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту, а фосфору в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР - відносно 85%-ої ортофосфорної кислоти як зовнішнього стандарту. Всі реакції були проведені в спеціально висушених і перегнаних розчинниках в атмосфері аргону.

Спектри  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР синтезованих сполук наведені в розділі 3.

### **РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ФОСФОРИЛЬОВАНИХ КАЛІКСАРЕНІВ ТА ЇХ ІММОБІЛІЗАЦІЇ НА ПОВЕРХНЮ СИЛІКАГЕЛЮ**

В даному розділі наведено методики синтезу каліксаренів, методики іммобілізації їх на поверхню силікагеля та дані спектрів ЯМР.

#### **3.1. Іммобілізація фосфорильованих біс(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]аренів на поверхню амінопропіл'ованого силікагелю**

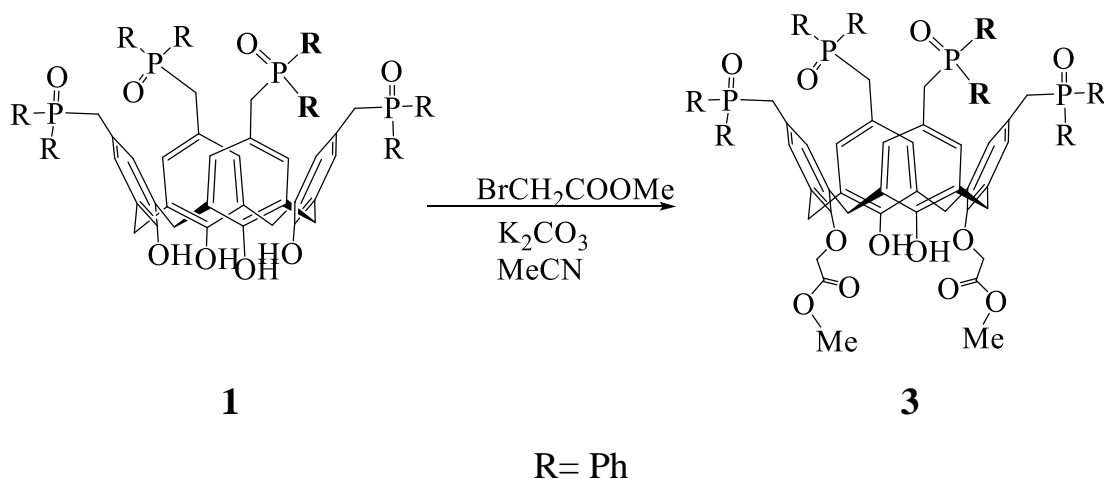
##### **3.1.1. Матеріали та інструменти**

Тетрафосфорильовані тетрагідроксикаліксарени **1, 2** були синтезовані за описаним в літературі методом [66]. Амінопропіл'ований силікагель (АПС, 0.30 ммоль аміногруп на 1 г силікагелю) був отриманий за методом [67] обробкою силікагелю марки S60 фірми ROCC, Бельгія (питома поверхня  $500 \pm 50$  м<sup>2</sup>/г) 3-амінопропілетоксисиланом. Мікрофотографії структури модифікованих силікагелів отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM 6390 LV (Jeol, Японія) в режимі реєстрації вторинних електронів.

##### **3.1.2. Синтез 5,11,17,23-тетракіс(дифенілфосфіноілметил)-25,27-біс(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]арену**

Синтез проводили згідно схеми 4.1 (див. розділ IV). Суміш 1 г (0.781 ммоль) каліксарену **1**, 12 мл ацетонітрилу та 0.17 г (1.232 ммоль) сухого карбонату калію кип'ятили при перемішуванні 30 хв. Потім до неї додавали розчин 0.30 мл метилового естеру бромцтової кислоти (0.60 г, 3.92 ммоль) в 2 мл ацетонітрилу. Продовжували перемішувати при температурі 70-75 °С протягом 24 год. Теплий розчин фільтрували від осаду, до фільтрату додавали 10 мл хлороформу і промивали 10%-м водним розчином соляної кислоти,

водою, насиченим розчином хлориду натрію (по 10 мл.) та сушили над сульфатом натрію. Після упарювання розчинника отримували 1.21 г твердого сирого продукту **3**. Його кип'ятили в 6 мл метанолу, залишали на 24 год. при 5 °С, фільтрували та сушили на повітрі. Безкольорова кристалічна сполука.



Будова синтезованого каліксарену **3** підтверджена даними вимірів ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектрів. Про успішний синтез свідчить наявність в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сигналів 3.84 та 4.59 м.ч., що демонструють наявність метоксикаробонілметоксильних груп.

Вихід каліксарену **3** 0.90 г (81 %).  $T_{\text{пл}}$ . 174-175 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР 399.95 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 2.98 (д, 4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{P-H}} = 13.3$  Гц), 3.06 (д, 4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{P-H}} = 13.3$  Гц), 3.47 (д, 4Н,  $\text{ArCH}_2$ -екв.,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Гц), 3.84 (с, 6Н,  $\text{OCH}_3$ ), 4.18 (д, 4Н,  $\text{ArCH}_2$ -акс.,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$  Гц), 4.59 (с, 4Н,  $\text{OCH}_2$ ), 6.57 (с, 4Н,  $\text{ArH}$ ), 6.71 (с, 4Н,  $\text{ArH}$ ), 7.15-7.62 (м, 40Н,  $\text{PhH}$ ), 7.71 (с, 2Н,  $\text{OH}$ ).  $^{31}\text{P}$  ЯМР 80.95 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 29.9-31.1 (шир. м).  $^{13}\text{C}$  ЯМР 100 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 31.27 (4С,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 36.77 та 37.39 (2 д по 2С,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^3J_{\text{C-P}} = 11.5$  Гц), 52.22 (2С,  $\text{OCH}_3$ ), 72.04 (2С,  $\text{OCH}_2$ ), 121.15 (2С,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_2$ ), 121.21 (2С,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_2$ ), 128.07 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.08 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.14 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.21 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.28 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.34 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.38 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 128.43 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.33 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.36 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.40 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.82 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.89 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.03 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.07 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.15 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.22 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.60 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 131.70 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 132.02 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 132.39 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 132.80 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 133.08 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 133.10 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 151.20 (2С,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{OH}$ ), 151.86 (2С,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{OCH}_2$ ), 169.21 (2С,  $\text{C}=\text{O}$ ).

1517P1

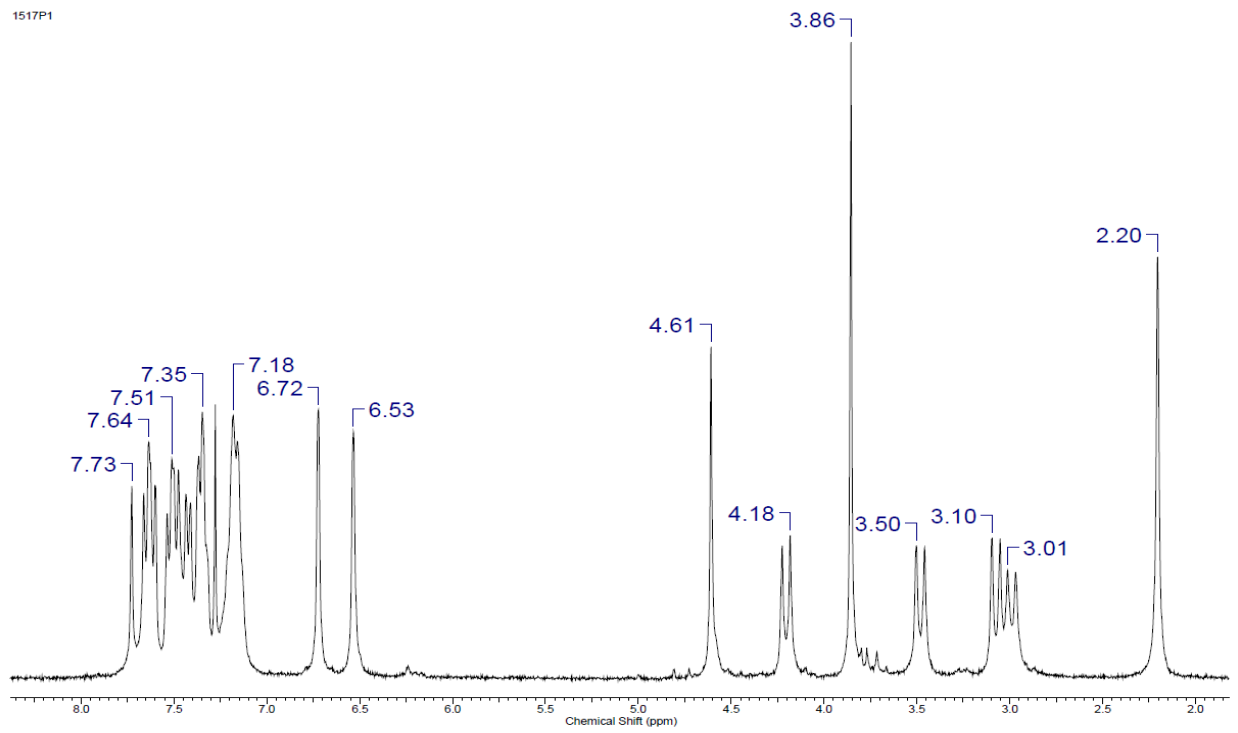


Рис. 3.1. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР сполуки 3

UOR517A\_C13\_001000FID

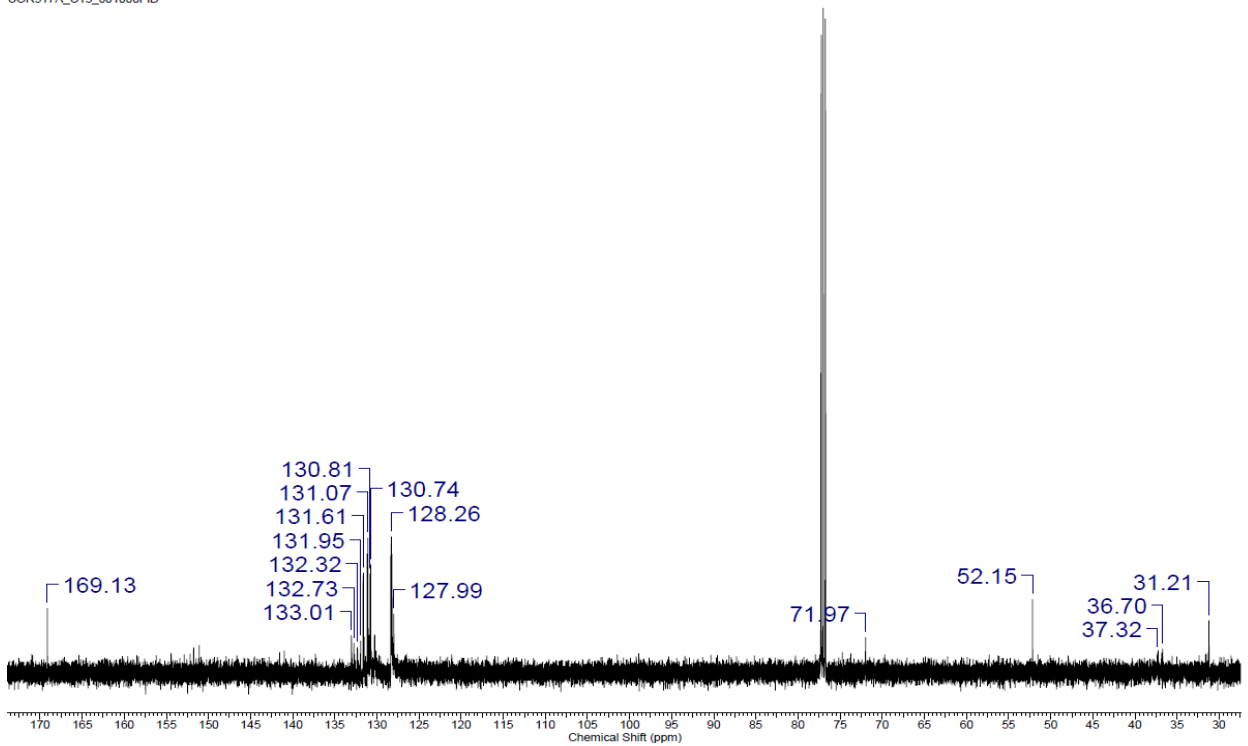


Рис. 3.2. Спектри <sup>13</sup>C ЯМР сполуки 3

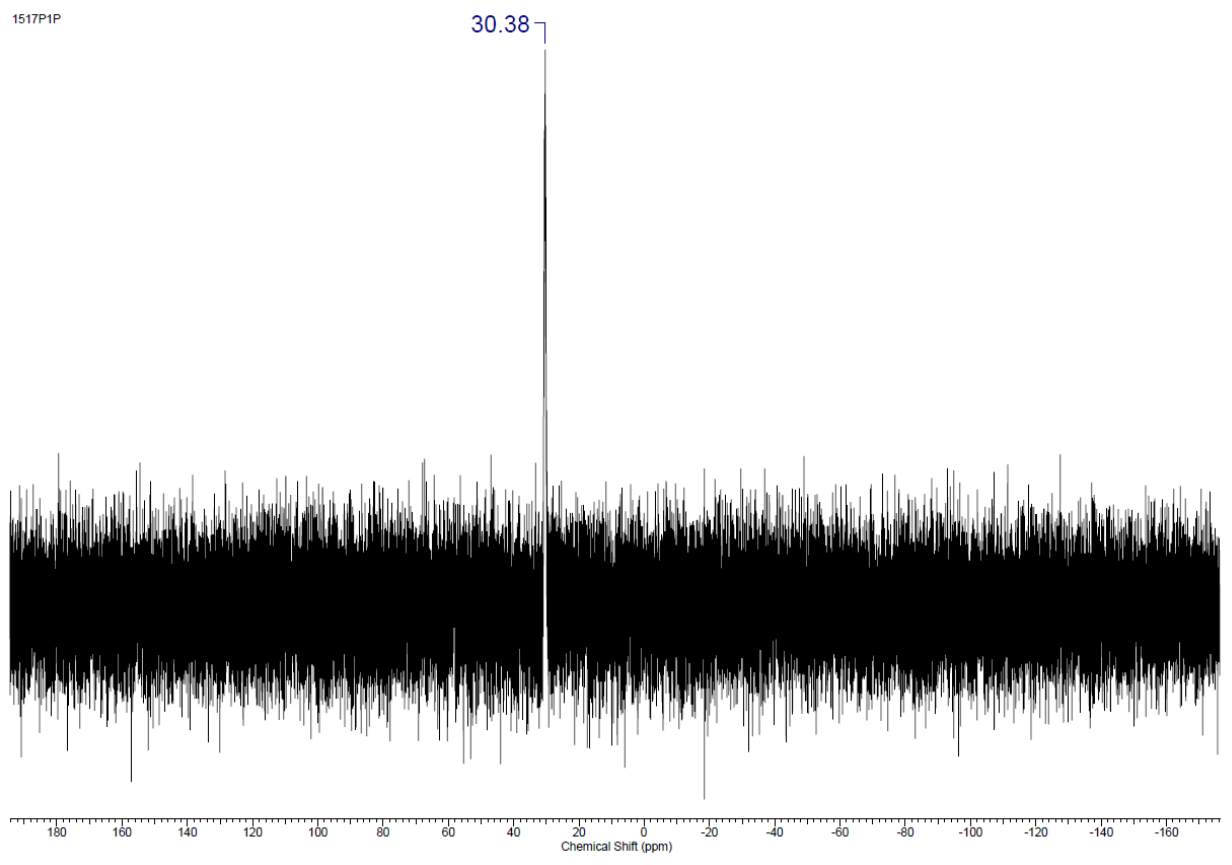
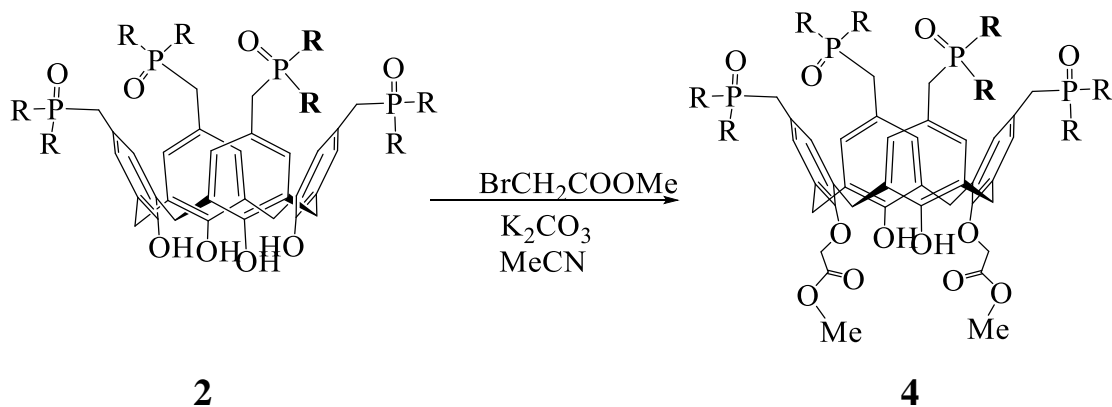


Рис. 3.3. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР сполуки **3**

### 3.1.3. Синтез 5,11,17,23-тетракіс(ді-ізо-пропілфосфонілметил)-25,27-біс-(метоксикарбоніл-метокси)калікс[4]арену

Синтез проводили згідно схеми 4.1. Суміш 1 г (0.879 ммоль) каліксарену **2**, 15 мл ацетонітрилу та 0.14 г (1.017 ммоль) сухого карбонату калію кип'ятили при перемішуванні 30 хв. (розчин ставав синьо-фіолетового кольору). Потім до суміші додавали розчин 0.30 мл метилового естеру бромцтової кислоти (0.60 г, 3.92 ммоль) в 2 мл ацетонітрилу. Продовжували перемішувати при температурі 75-80 °C протягом 7 год. Після закінчення перемішування реакційну масу упарювали та додавали 20 мл хлороформу. Отриманий розчин промивали 10%-м водним розчином соляної кислоти до знебарвлення, водою, насиченим розчином хлориду натрію та сушили над сульфатом натрію (по 10 мл.). Після видалення розчинника отримували 1.21 г продукту **4** у вигляді світло-коричневого масла. Для очистки продукт

кип'ятили в 50 мл гексану, фільтрували гарячим від осаду, фільтрат залишали на 24 год. при 5 °С, розчинник декантували, олієподібний залишок, який випав, сушили у вакуумі. Вихід каліксарену **4** (маслоподібна речовина) 0.93 г (83 %).



Будова синтезованого каліксарену **4** підтверджена спектрами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР. Про успішний синтез свідчить наявність в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сигналів 3.84 та 4.59 м.ч., що демонструють наявність метоксикаробонілметоксильних груп.

$^1\text{H}$  ЯМР 399.95 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 0.73 (д, 12Н,  $\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Гц), 1.06 (д, 12Н,  $\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Гц), 1.08 (д, 12Н,  $\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Гц), 1.24 (д, 12Н,  $\text{CHCH}_3$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$  Гц), 2.76 (д, 4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{P-H}} = 21.2$  Гц), 2.95 (д, 4Н,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J_{\text{P-H}} = 21.2$  Гц), 3.34 (д, 4Н,  $\text{ArCH}_2$ -екв.,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Гц), 3.87 (с, 6Н,  $\text{OCH}_3$ ), 4.23-4.33 (м, 4Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4.38 (д, 4Н,  $\text{ArCH}_2$ -акс.,  $^2J_{\text{H-H}} = 13.4$  Гц), 4.45-4.55 (м, 4Н,  $\text{OCH}_2$ ), 4.69 (с, 4Н,  $\text{OCH}_2$ ), 6.91 (с, 4Н,  $\text{ArH}$ ), 6.97 (с, 4Н,  $\text{ArH}$ ), 7.73 (с, 2Н,  $\text{OH}$ ).  $^{31}\text{P}$  ЯМР 80.95 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 24.7-25.7 (шир. м, 2P,  $\text{PCH}_2\text{ArOH}$ ). 25.7-26.7 (шир. м, 2P,  $\text{PCH}_2\text{ArOCH}_2\text{C(O)OMe}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР 100 МГц ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 23.06, 23.08, 23.66, 23.70, 23.81, 23.83, 24.02 та 24.05 (8 с по 2C,  $\text{CHCH}_3$ ), 31.33 (4C,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ), 32.98, 33.36, 34.09 та 34.48 (4 с по 2C,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 52.15 (2C,  $\text{OCH}_3$ ), 70.32, 70.38, 70.53 та 70.58 (4 с по 2C,  $\text{OCHMe}_2$ ), 72.16 (2C,  $\text{OCH}_2$ ), 122.05 (2C,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_2$ ), 122.12 (2C,  $\text{C}^{\text{Ar}}\text{CH}_2$ ), 127.72 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 127.74 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.71 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 128.77 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 129.93 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 129.98 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.59 ( $\text{C}^{\text{Ar}}\text{H}$ ), 130.64

( $C^{Ar}H$ ), 133.34 ( $C^{Ar}$ ), 133.36 ( $C^{Ar}$ ), 151.25 ( $C^{Ar}OH$ ), 151.27 ( $C^{Ar}OH$ ), 151.64 ( $C^{Ar}OCH_2$ ), 151.67 ( $C^{Ar}OCH_2$ ), 169.12 (2C, C=O).

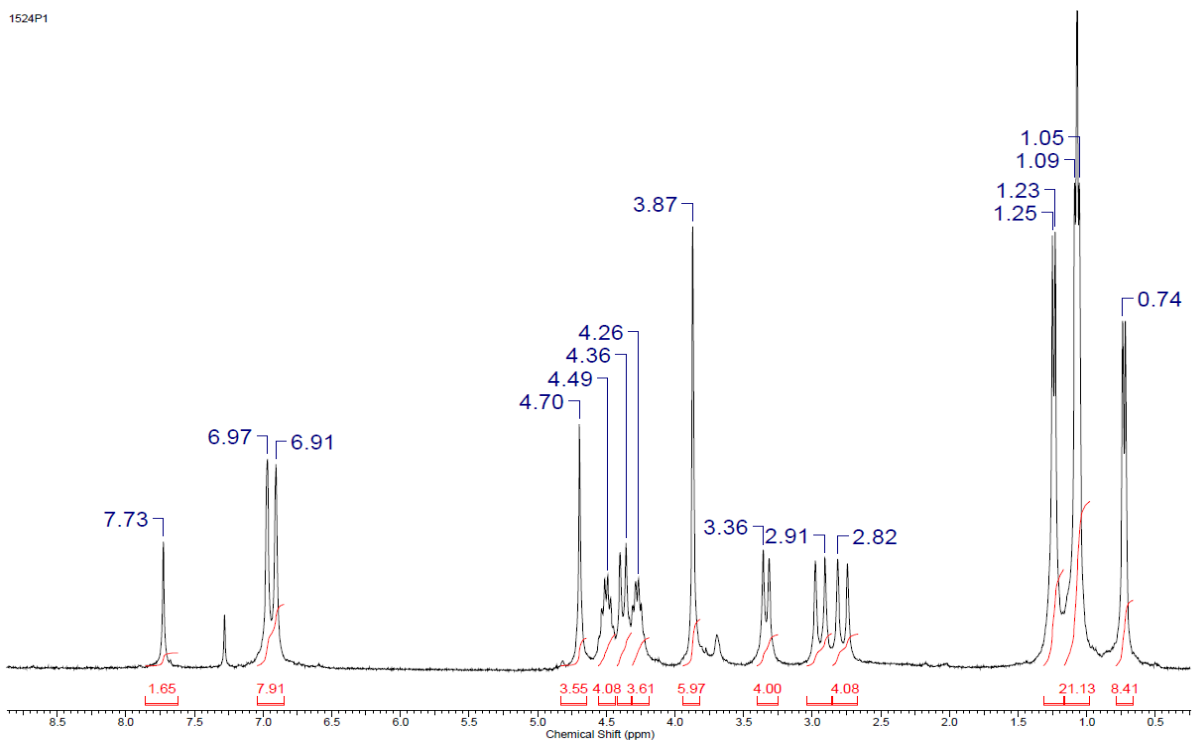


Рис. 3.4. Спектр  $^1H$  ЯМР сполуки 4

UOR524A\_C13\_001000FID

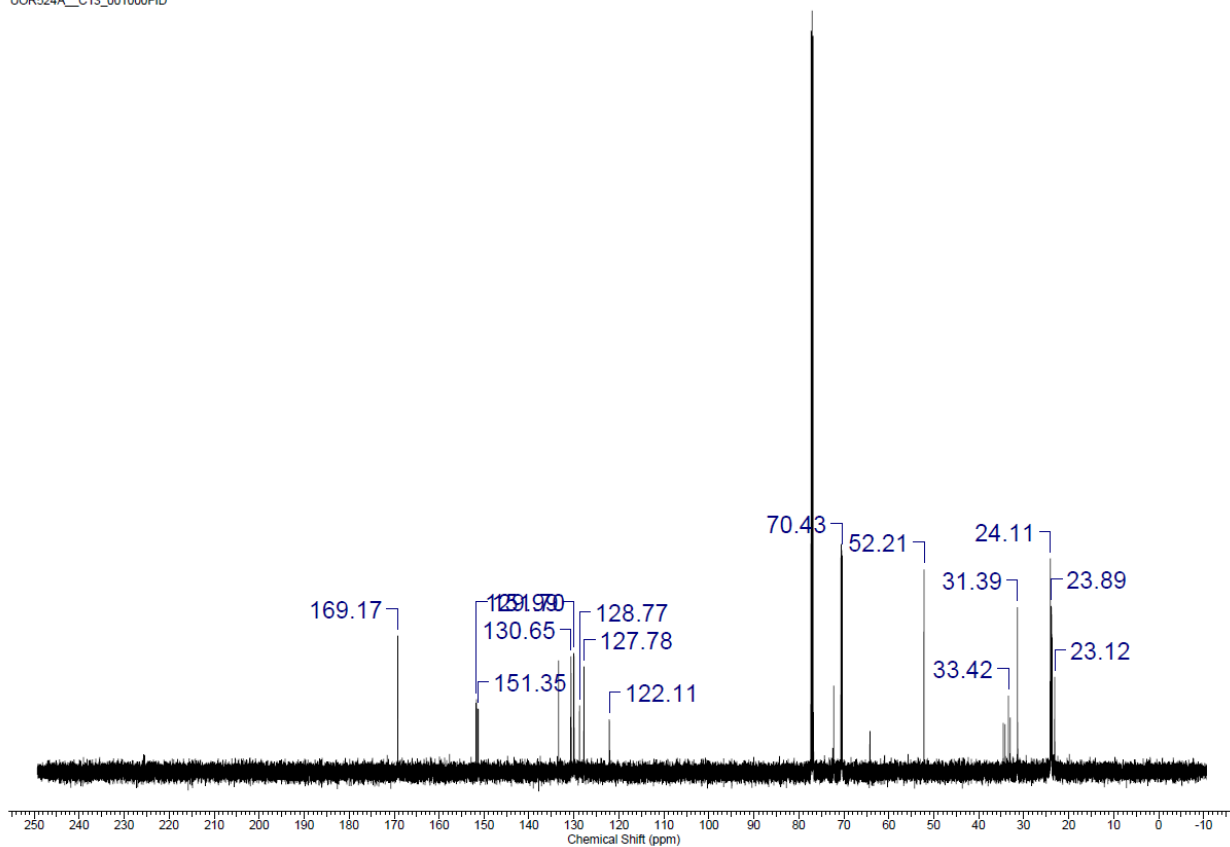


Рис. 3.5. Спектр  $^{13}C$  ЯМР сполуки 4

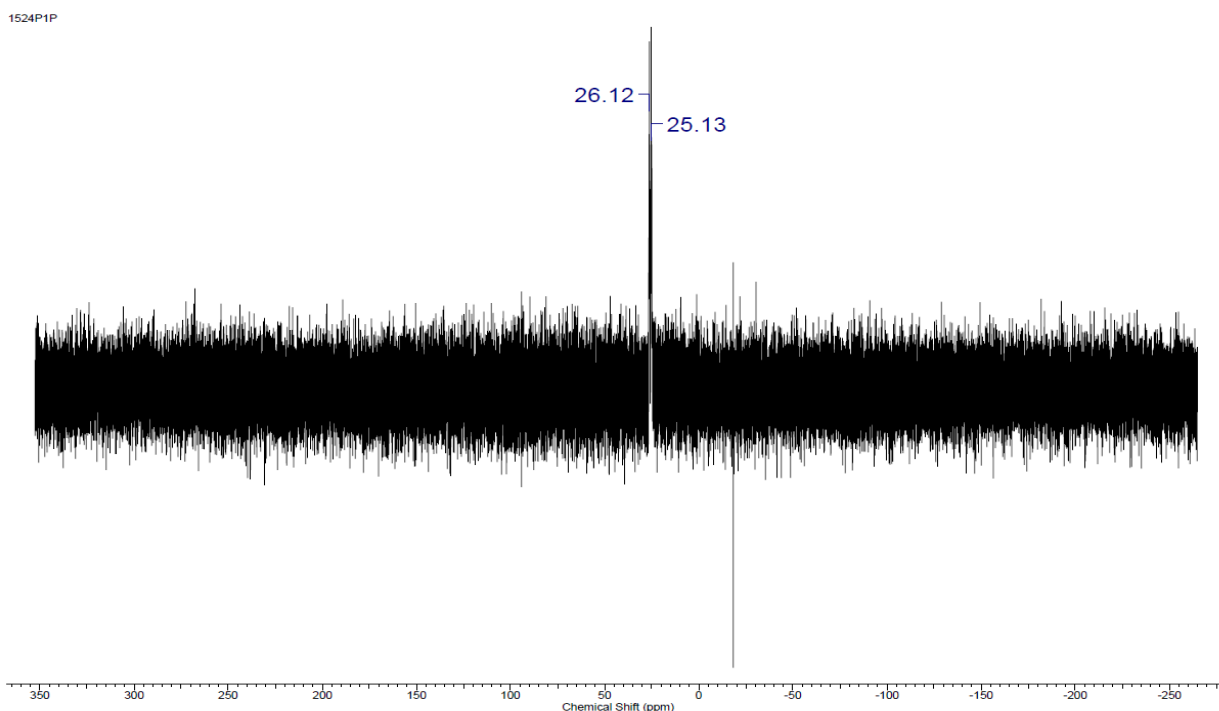


Рис. 3.6. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР сполуки

#### 3.1.4. Імобілізація модифікованих каліксаренів на поверхню силікагелю

Синтез проводили згідно схеми 4.1. Суспензію каліксарену **3** або **4** (0.50 ммоль), АПС (1.70 г, 0.51 ммоль аміногруп) у 20 мл сухого толуену кип'ятили при інтенсивному перемішуванні 30 год., гарячий розчин фільтрували, промивали на фільтрі гарячим толуеном (10 мл), потім кип'ятили у 10 мл хлороформу, фільтрували гарячим. Після упарювання об'єднаних фільтратів отримували каліксарени **3**, **4**, котрі не прореагували, в кількостях 0.15 г та 0.13 г відповідно. Конверсія каліксаренів становила 80 %. Вихід модифікованих силікагелів **5** та **6** становив, відповідно, 1.95 г та 2.05 г.

## 3.2. Імобілізація фосфорильованих тетрагідроксикаліксаренів на поверхню силікагеля

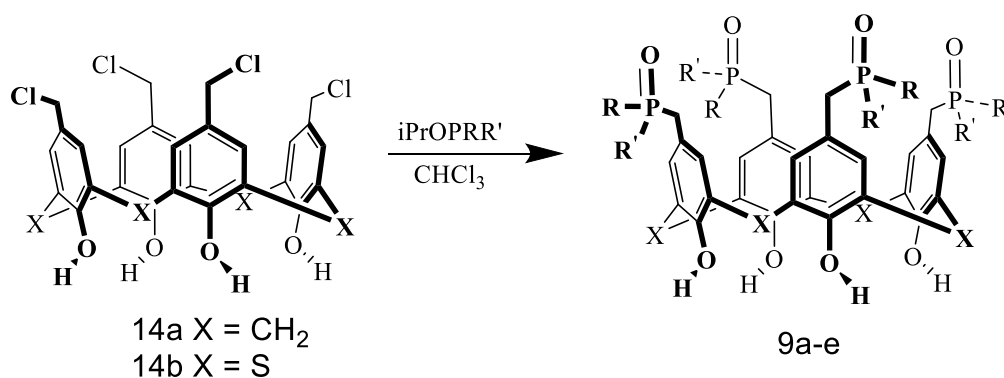
### 3.2.1. Матеріали та інструменти

В якості основи для імобілізації використовувався силікагель S60 (Zeosorb, Боснія і Герцеговина, розмір частинок 40-60 мкм, насипна щільність 481 г/л, об'єм пор 0.73 мл/г, питома поверхня 486 м<sup>2</sup>/г, розмір пор 6.0 нм), перед використанням його сушили при 900 °С протягом 6 годин. Дихлорметан, хлороформ і толуол перед використанням були перегнані над п'ятиокисом фосфору. Усі реакції проводили в атмосфері сухого аргону з використанням процедур Шленка.

рН Контролювали за допомогою рН-метра STARTER 3100 (Ohaus, США).

### 3.2.2. Синтез тетрафосфорильованих тетрагідроксикалікс[4]аренів

Каліксарени **9a-e** були синтезовані за реакцією Арбузова хлорметил(тіа)калікс[4]аренів з *ізо*пропіловими ефірами відповідних кислот тривалентного фосфору за методом Унгаро [66] і Шинкаї [68].



- a: R = R' = *i*-PrO, X = CH<sub>2</sub>
- b: R = *i*-PrO, R' = Ph, X = CH<sub>2</sub>
- c: R = R' = Et, X = CH<sub>2</sub>
- d: R = R' = *i*-PrO, X = S
- e: R = Oct, R' = Ph, X = S

Фосфорилуючий агент (етил-*ізо*-пропілфосфонітом, три-*ізо*-пропілфосфінітом, діетил-*ізо*-пропілфосфінітом, дипропіл-*ізо*-

пропілфосфінітом, дибутил-*ізо*-пропілфосфінітом, фенілоктил-*ізо*-пропілфосфінітом) (3.21 ммоль) додали при перемішуванні до суспензії тетрахлорметил-тетрагідрокси(тіа)калікс[4]арену **14 a,b** (0.73 ммоль) в сухому хлористому метилені (50 мл). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 4 годин. Розчинник випаровували у вакуумі при кімнатній температурі. До отриманого залишку додали гексан (20 мл). Осад відфільтрували, промили гексаном (2 × 10 мл). Отримані продукти (безбарвні кристалічні речовини) сушили у вакуумі (0.01 мм рт. ст.) при 50 °С протягом 2 годин.

Про успішний синтез синтезованих речовин свідчать дані спектрів  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  та  $^{31}\text{P}$  ЯМР.

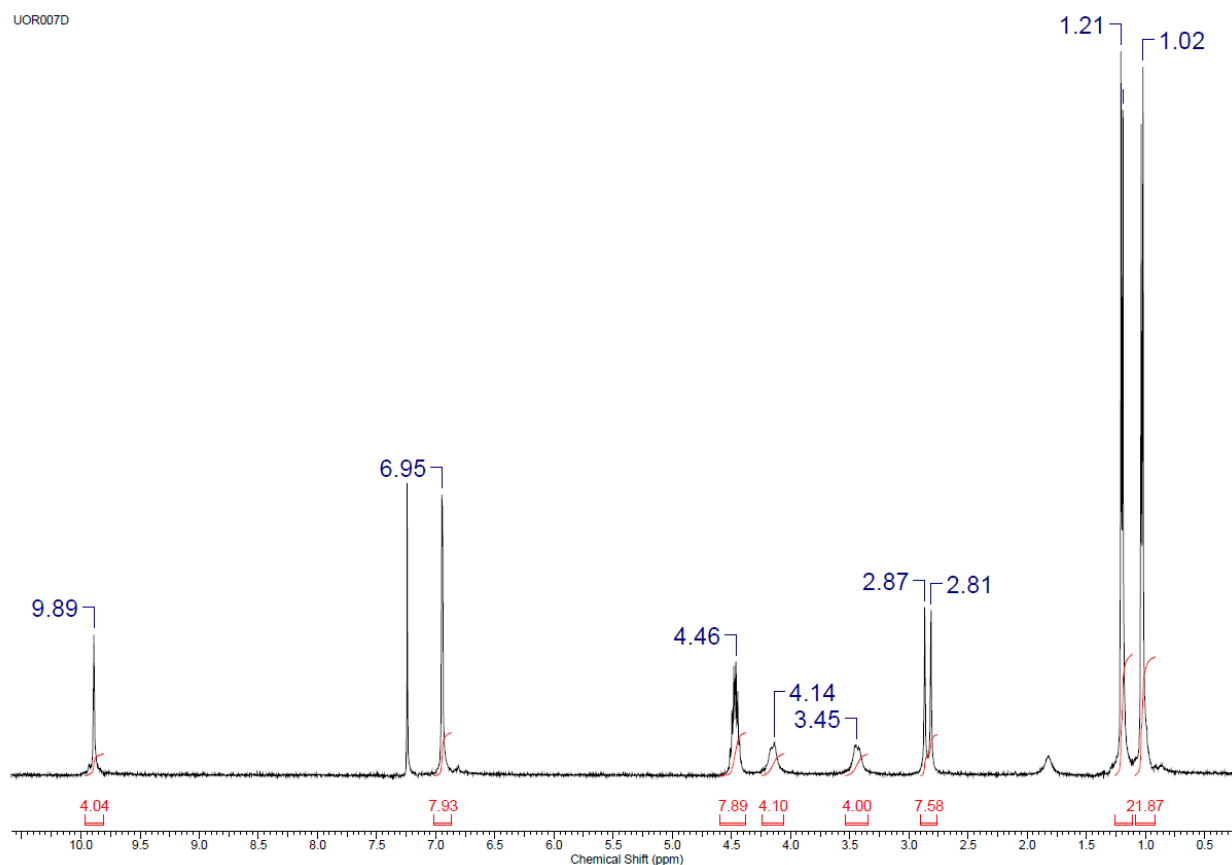


Рис. 3.7. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **9 a**

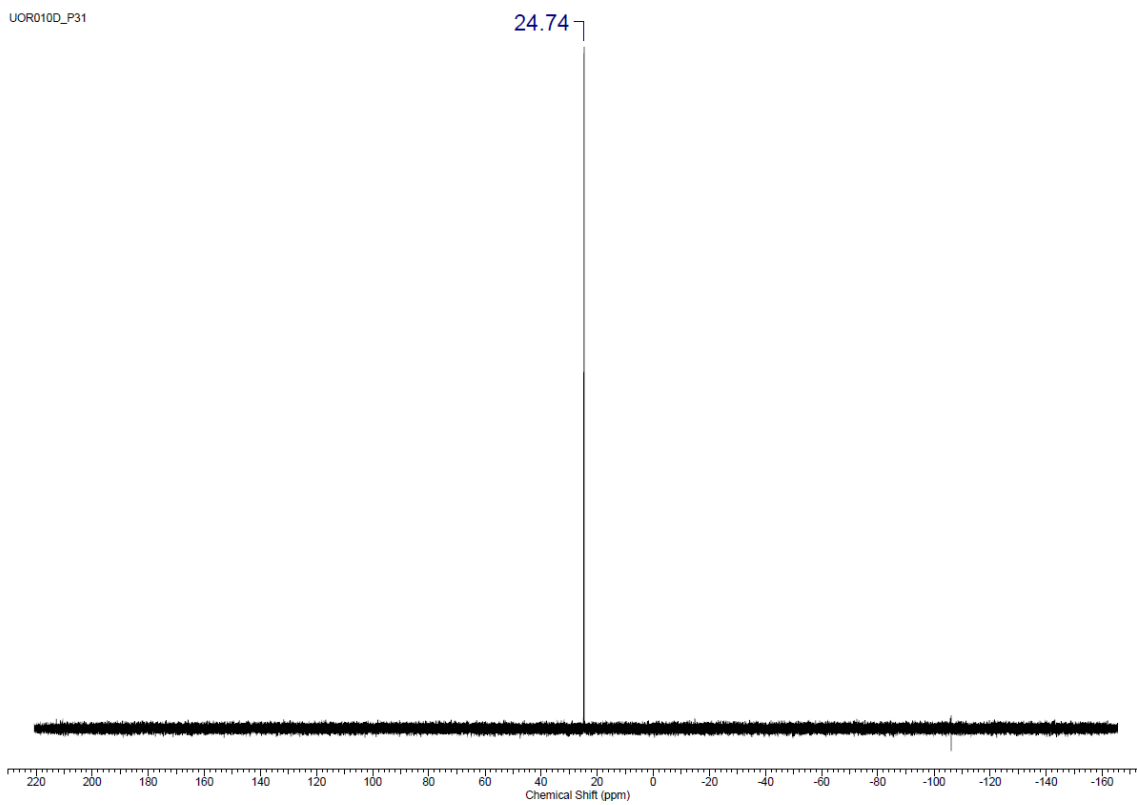


Рис. 3.8. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР сполуки **9 а**

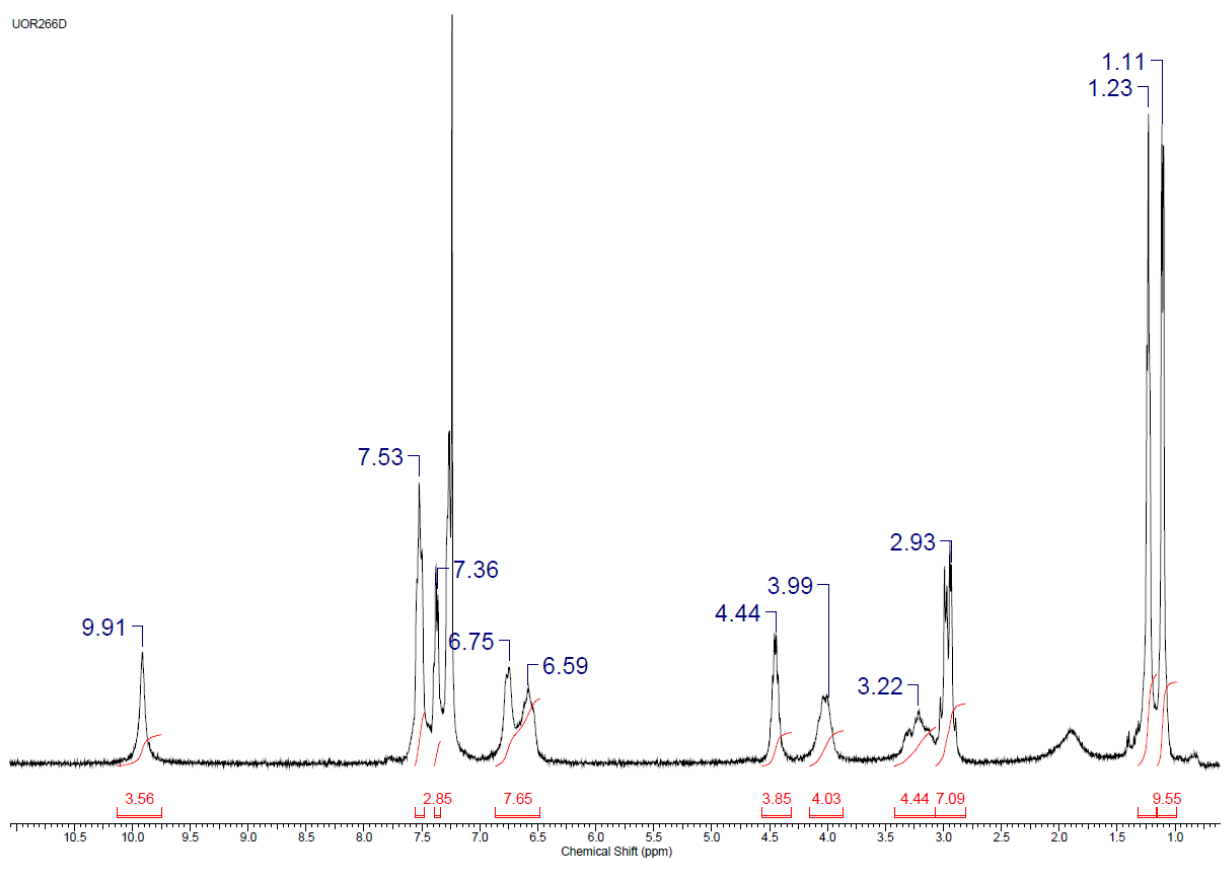


Рис. 3.9. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР сполуки **9 б**

UOR388S\_001000FID

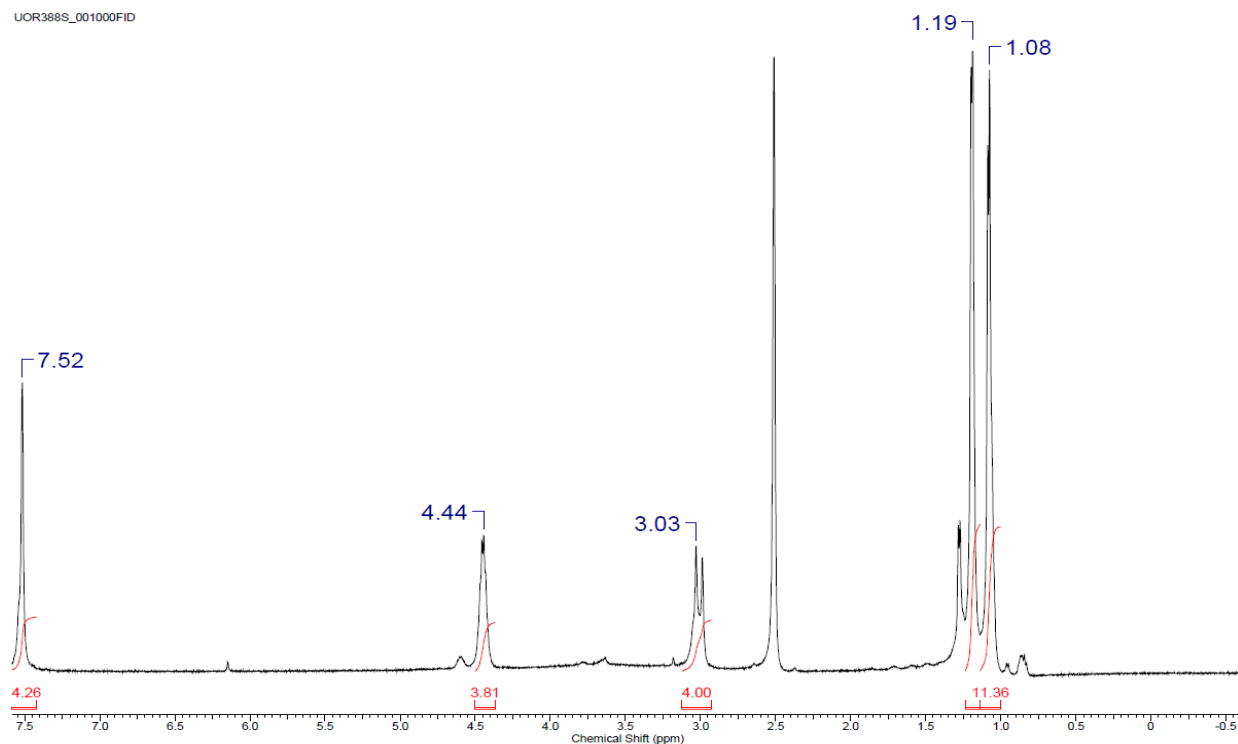


Рис. 3.10. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР сполуки 9 d

UOR388S-P31\_001000FID

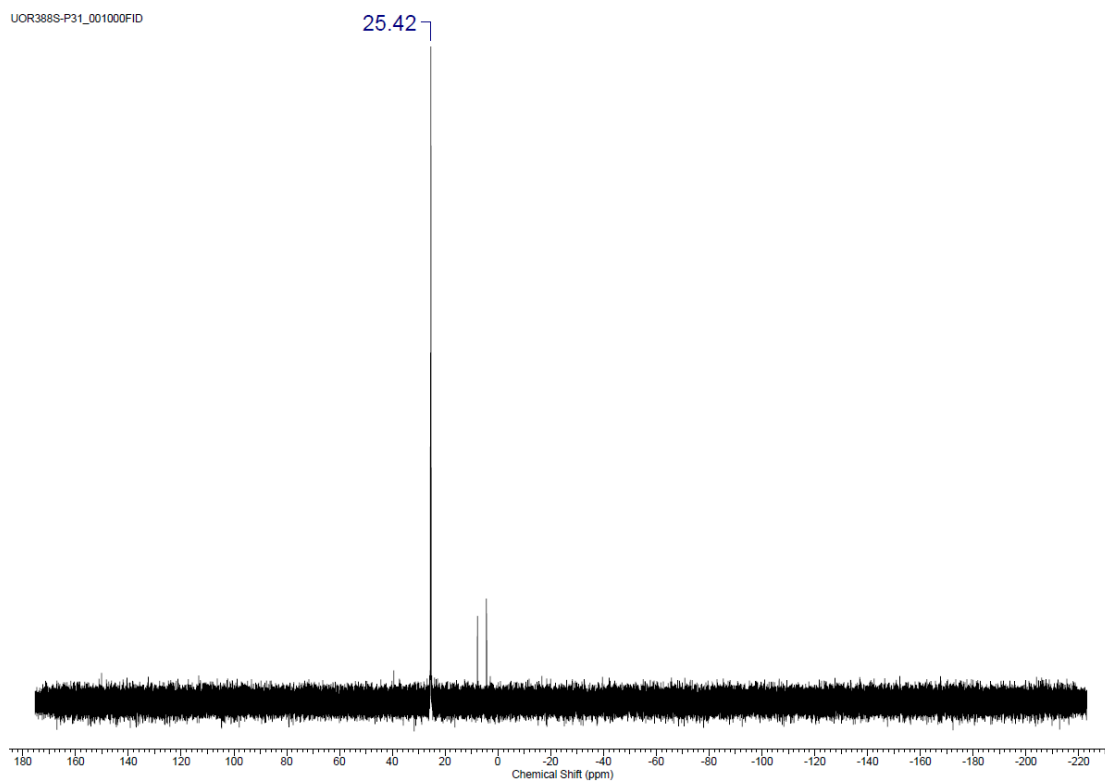


Рис. 3.11. Спектр <sup>13</sup>C ЯМР сполуки 9 d

### **3.2.3. Іммобілізація на поверхню силікагелю тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренфосфонатів, фосфінатів та фосфіноксидів**

Синтез проводили згідно схеми 5.1 (див. розділ V). Розчин  $\text{SiCl}_4$  (1М) і триетиламіну (0.69 г, 6.8 ммоль) у дихлорметані (20 мл) додавали до суспензії попередньо висушеного силікагелю (1.5 г) у дихлорметані (20 мл). Отриману суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 12-14 годин. Розчинник упарювали при пониженому тиску (10-15 мм рт. ст.) з отриманням безбарвного порошку, який зберігали в атмосфері сухого аргону. До модифікованого силікагелю додавали розчин (тіа)каліксарену **9a-e** (0.46 ммоль) і триетиламіну (1.75 г, 17.3 ммоль) у толуені (20 мл). Суспензію перемішували протягом 24 годин при 110 °С в атмосфері аргону. Після охолодження силікагелі **10a-e** відфільтровували та промивали на фільтрі гарячим толуолом (100-150 мл), метанолом (20 мл), водою (60 мл) і знову метанолом (60 мл), а потім висушували у вакуумі (0.05 мм рт. ст.) протягом 4 годин при 40 °С. Отримали білий порошок.

### **3.2.4. Синтез силікагелів з іммобілізованими (тіа)калікс[4]аренфосфоновими або фосфіновими кислотами**

Синтез проводили згідно схеми 5.1. Розчин триметилбромсилану (4.2 мл, 32 ммоль) у сухому хлороформі (10 мл) додавали до силікагелів **10a, b, d** (0.5 г). Суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 48 годин. Тверду речовину відфільтровували; промивали хлороформом; перемішували з метанолом (5 мл) протягом 10 год. при кімнатній температурі; знову фільтрували; промивали водою, метанолом і хлороформом; сушили у вакуумі (0.05 мм рт. ст.) протягом 4 годин при кімнатній температурі. Отримали білий порошок.

**РОЗДІЛ 4. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ АМІНОПРОПІЛЬОВАНОГО  
СИЛІКАГЕЛЮ ФОСФОСФОРИЛЬОВАНИМИ  
біс-МЕТОКСИКАРБОНІЛМЕТОКСИ- КАЛІКС[4]АРЕНАМИ  
ТА СОРБЦІЯ ЄВРОПІЮ (III)  
(ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ)**

В даному розділі нами були синтезовані та іммобілізовані на силікагель через амідні спейсери каліксарени, модифіковані по верхньому вінцю макроциклу фосфіноксидними та фосфонатними групами, здатними до ефективної координації металів. Методами спектроскопії ЯМР, рентгеноструктурного аналізу та молекулярного моделювання досліджено структуру синтезованих фосфорильованих каліксаренів та їх комплексів з катіоном європію (III). Вивчалась здатність модифікованого каліксаренами силікагелю сорбувати європій із водних розчинів нітратної кислоти.

**4.1. Синтез тетрафосфорильованих біс-етоксикарбонілметокси-калікс[4]аренів та їх іммобілізація на поверхню амінопропільованого силікагелю**

Каліксарен тетрафосфіноксид **3** та каліксарен тетрафосфонат **4** з двома реакційноздатними метоксикарбонілметоксильними групами в дистальних положеннях нижнього (вузького) вінця були синтезовані за реакцією Вільямсона алкілуванням гідроксильних груп нижнього вінця відповідних фосфорильованих тетрагідрокси-каліксаренів **1** або **2** надлишком метилового естеру бромцтової кислоти в присутності карбонату калію (схема 4.1). Алкілування відбувається регіоселективно з високими виходами (81-83%) продуктів реакції **3** та **4** відповідно.

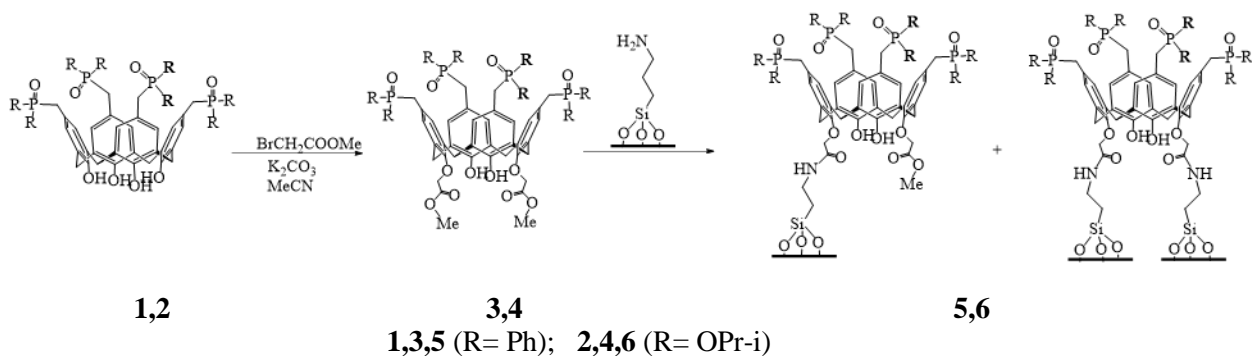


Схема 4.1. Синтез тетрафосфорильованих біс-метоксикарбонілметокси-калікс[4]аренів **3,4** та їх іммобілізація на поверхню амінопропільованого силікагелю

Естерні групи каліксарентетрафосфіноксиду **3** та каліксарентетрафосфонату **4** реагують з аміногрупами АПС за механізмом нуклеофільного заміщення. При цьому утворюються хімічно та термічно стабільні амідні зв'язки, котрі міцно зв'язують каліксаренові угруповання з поверхнею силікагелю (схема 4.1). Реакцію проводили в киплячому толуені за присутності інертного трифенілфосфіноксиду (ТФФО) як реферної добавки для ЯМР контролю реакції. Проходження процесу зв'язування контролювали за зміною інтегральних інтенсивностей сигналів фосфору каліксарену та ТФФО в спектрах  $^{31}\text{P}$  ЯМР реакційної маси. На початку реакції співвідношення інтенсивностей сигналів каліксаренів **3,4** : ТФФО в розчині становило 1.3:1.0, через 3 год. воно стало 0.8:1.0, через 18 год. 0.2:1.0 і далі не змінювалось. При цьому конверсія каліксаренів **3** та **4** становила біля 80 %. Із співвідношення прореагувавших та непрореагувавших кількостей каліксаренів було обраховано, що 70 % молекул каліксаренів з'єднується з силікагелем через один амідний зв'язок, а 30 % – через два.

Метоксикарбонілметоксильні похідні фосфорильованих каліксаренів **3**, **4**, як і вихідні тетрагідроксикаліксарени **1**, **2**, існують у конусоподібній конформації. Про конформацію *конус* сполук **3**, **4** свідчать два дублети спінової системи АВ аксіальних та екваторіальних протонів метиленових зв'язок  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$  з характеристичними константами спін-спінової взаємодії  $^2J_{\text{HH}} = 13$  Гц в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  [69]. Конусоподібна конформація **3**, **4**

підтверджується також хімічними зсувами атомів карбону метиленових зв'язок в області 31 м.ч. в спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР [70].

#### 4.2. Молекулярна структура каліксаренів **1** та **3**

Для кращого уявлення про просторову будову фосфорильованих каліксаренів методом рентгеноструктурного аналізу була досліджена молекулярна структура тетрагідроксикаліксарен-фосфіноксиду **1** та біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен-фосфіноксиду **3** (рис. 4.1 а, б). Структура макроциклічного кістяка тетрагідроксикаліксарен-фосфіноксиду **1** має конформацію *сплющений конус*, в якій двогранні дієдральні кути між протилежними бензеновими кільцями становлять  $35^\circ$  та  $85^\circ$ . Конформація *сплющений конус* стабілізована трьома внутрішньомолекулярними водневими зв'язками  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  на нижньому вінці макроциклу (характерні відстані:  $\text{O2}-\text{H}\cdots\text{O1}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.82 Å,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $171^\circ$ ;  $\text{O3}-\text{H}\cdots\text{O2}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.99 Å,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $159^\circ$ ;  $\text{O4}-\text{H}\cdots\text{O3}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.85 Å,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $166^\circ$ ). Четверта гідроксильна група зв'язана міжмолекулярним водневим зв'язком  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  з атомом оксигену фосфорильної групи (відстань  $\text{O1}-\text{H}\cdots\text{O5}'$ , 2-х,2-у,1-з,  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.84 Å,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$   $148^\circ$ ), утворюючи цетросиметричний димер з сусідньою молекулою (рис. 4.1 в).

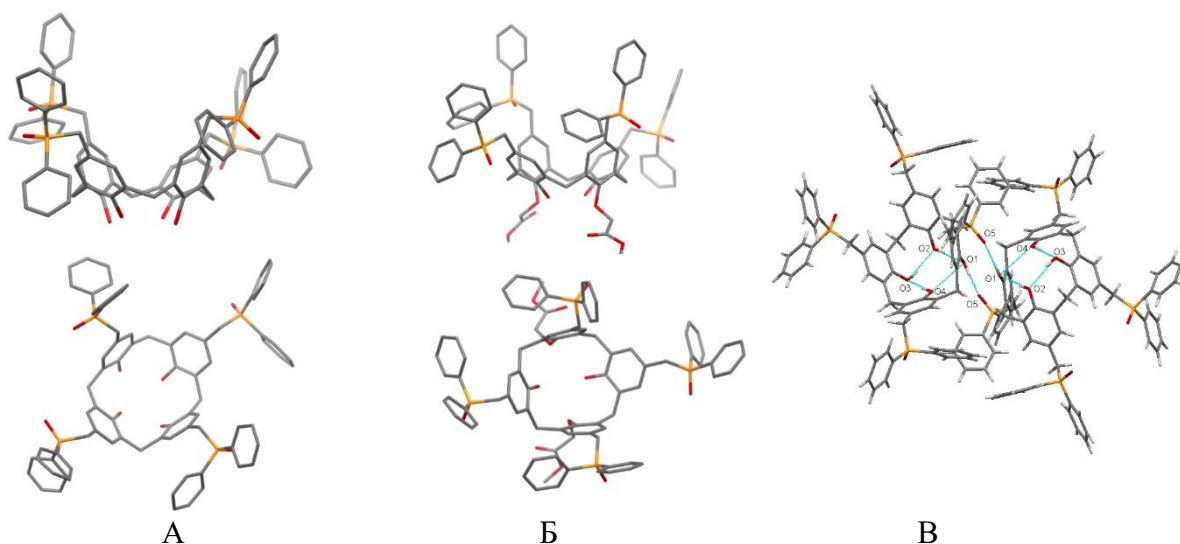


Рис.4.1. Фронтальні і вертикальні проєкції молекулярної структури тетрагідрокси-каліксарен-фосфіноксиду **1** (А), біс-метоксикарбонілметоксикаліксарен-фосфіноксиду **3** (Б) та структура центросиметричного димеру молекул **1** в кристалі (В)

Заміщення атомів гідрогену двох дистальних гідроксильних груп на метоксикарбонілметильні групи порушує систему внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в каліксарені **3** і сприяє ще більшому сплюсненню макроциклу. В симетрично незалежній частині елементарної комірки каліксарену **3** виявлено дві нееквівалентні молекули А і Б з дієдральними двогранними кутами між протилежними бензеновими кільцями  $90^\circ$  і  $22^\circ$  (молекула А) або  $86^\circ$  та  $27^\circ$  (молекула Б). Протилежно розташовані гідроксильні групи зв'язані з оксигенами сусідніх метоксикарбонілметильних груп водневими зв'язками О-Н...О (характерні відстані: О4-Н...О1, Н...О 2.07 Å, О-Н...О  $163^\circ$ ; О2-Н...О1, Н...О 2.38 Å, О-Н...О  $143^\circ$  в молекулі А та О2-Н...О3, Н...О 2.03 Å, О-Н...О  $151^\circ$  та О4-Н...О1, Н...О 2.04 Å, О-Н...О  $150^\circ$  в молекулі Б), але ці водневі зв'язки слабші, ніж в тетрагідроксикаліксарені **1**. Атоми оксигену Р=О груп каліксаренів **1**, **3** орієнтовані на периферію молекули. Всі дані рентгеноструктурного аналізу наведені в додатках Б-З.

### 4.3. Квантово-хімічні розрахунки комплексів фосфоровмісних каліксаренів **3** та **4** з Eu(III)

Для розуміння природи комплексоутворення синтезованих фосфорильованих каліксаренів з катіонами металів було проведено молекулярне моделювання. Розрахунки в наближенні DFT (RI-BP86/def-TZVP) проводились для основних станів комплексів **4**\*Eu(III) з шістьма неспареними електронами (септет як основний стан). Для спрощення розрахунків, замісники OPr-і при атомі фосфору були замінені на метокси-групи. Аналізувалися можливі варіанти координації катіона Eu<sup>3+</sup> різними за своєю природою лігандними групами: фосфонатними групами на верхньому вінці (рис. 4.2а), атомами кисню замісників на нижньому вінці (рис. 4.2б) та ароматичними  $\pi$ -системами бензенових кілець (рис. 4.2в).

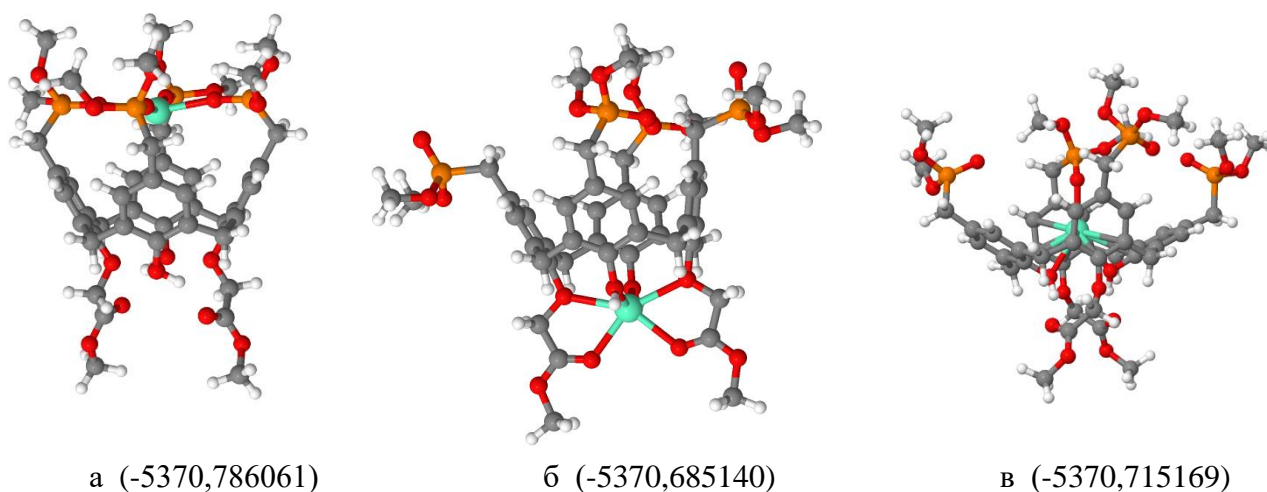


Рис. 4.2. Оптимізовані структури комплексів з різним типом координації катіону Eu<sup>3+</sup> лігандними групами каліксарену **4** (а, б, в) та відповідні значення сумарної енергії (в а.о.)

Найнижча сумарна енергія спостерігається при координації катіону металу P=O групами (рис. 4.2а), і такі комплекси є найвигіднішими. Катіон європію утворює майже ідентичні за довжиною координаційні зв'язки з чотирма атомами кисню P=O (2.34-2.36 Å), тоді як взаємодії з

ароматичними  $\pi$ -системами не спостерігаються (найкоротша відстань до атомів карбону бензенових кілець перевищує 4,6 Å). Слід зазначити, що такий комплекс є координаційно ненасиченим із нехарактерною для катіона європію плоскою тетрагональною координацією. Однак, при координації двох молекул води він може додатково стабілізуватися внаслідок утворення характерної для комплексів  $\text{Eu}^{3+}$  октаедричної структури внутрішньої сфери. При цьому одна молекула води знаходиться в середині порожнини каліксарену, а інша - заповнює координаційну вакансію над цією порожниною. Утворення такого комплексу сприяє фіксації молекули в конформації *конус*. Жорсткості структурі додають також ефективні водневі зв'язки  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  на нижньому вінці молекули каліксарену.

Разом з тим, слід враховувати можливість утворення комплексу з атомами кисню алкокси-груп (рис. 4.3 а). В такому разі координація катіона європію атомами кисню нижнього вінця виглядає більш енергетично вигідною порівняно з комплексом, в якому ОН групи не є дисоційованими (рис. 4.2 б). На рис. 4.3 б показана одна із можливих конформацій комплексу каліксарен-фосфіноксиду **3**, в якому катіон  $\text{Eu}^{3+}$  координується чотирма атомами кисню груп  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ . Оскільки каліксарен **3** за розміром та числом атомів складніший за каліксарен **4**, повний аналіз альтернативних типів координації для його комплексів виходить за межі наявних розрахункових можливостей. Необхідні додаткові дослідження процесу комплексоутворення, наприклад, методами ЯМР, для комплексів, що були змодельовані.

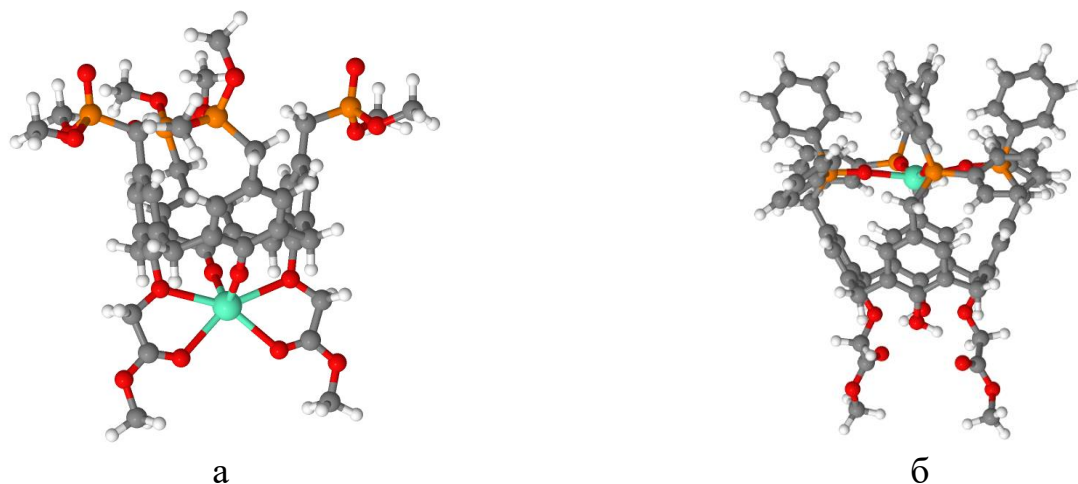


Рис. 4.3. Оптимізована структура комплексу катіону  $\text{Eu}^{3+}$  з каліксарен-фосфонатом **4** за рахунок депротонованих гідроксильних груп (а) та структура комплексу  $\text{Eu}^{3+}$  із каліксарен-фосфіноксидним ансамблем **3** (б)

#### 4.4. Сорбція Eu (III)

Силікагелі **5** та **6**, поверхня яких вкрита шаром ковалентно закріплених фосфорильованих каліксаренових комплексоутворювачів, були дослідженні як сорбенти для катіона  $\text{Eu(III)}$ . Діаграми залежності ступеня вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  від рН нітратнокислих розчинів наведено на рис. 4.5. Максимальна сорбція спостерігалась при значеннях рН 6 і становила 99 % для силікагелю **5** з фосфіноксидними групами та 95 % для силікагелю **6** з фосфонатними групами. В подальших експериментах сорбцію іонів  $\text{Eu(III)}$  силікагельями вивчали при значенні рН 6 нітратнокислих розчинів.

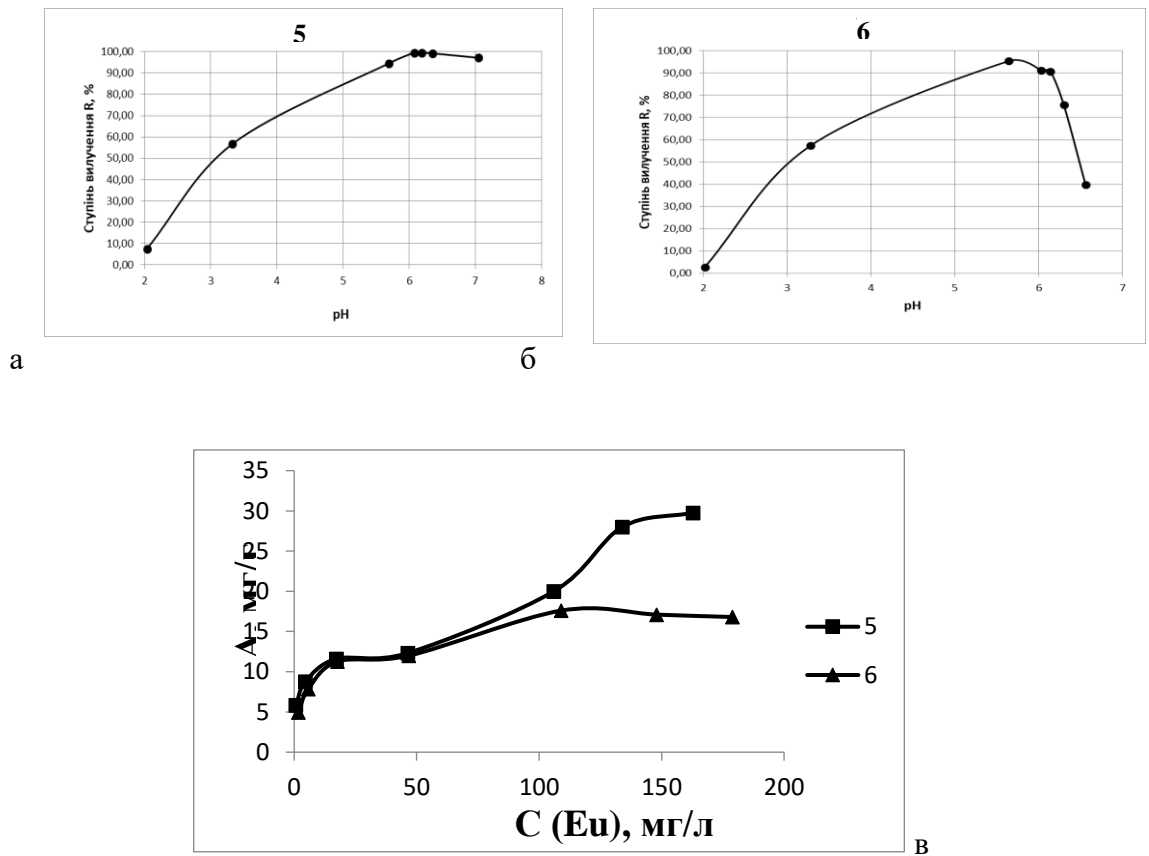


Рис. 4.4. Залежність ступеня вилучення іонів  $\text{Eu}(\text{III})$  силікагелями **5** (а) і **6** (б) від рН нітратнокислого розчину та ізотерми сорбції європію (при рН = 6) (в)

Граничну сорбційну ємність  $A_{\infty}$  фосфорильованих силікагелів **5**, **6** розраховували на основі аналізу ізотерм сорбції катіона європію (рис. 4.4в). Отримані ізотерми мають нетиповий профіль, що вказує на складний характер процесів встановлення сорбційної рівноваги на поверхні сорбенту. Нетипова ізотерма сорбції може бути пов'язана із складними мультицентровими механізмами зв'язування катіона європію за участю атомів кисню  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{OH}$  груп та катіон- $\pi$  взаємодій, як це було продемонстровано молекулярним моделюванням (рис. 4.2, 4.3).

Лінійні області отриманих ізотерм обробляли за допомогою рівняння Ленгмюра (4.1):

$$\frac{\tilde{N}}{\tilde{A}} = \frac{1}{\tilde{E}_L \tilde{A}_{\infty}} + \frac{\tilde{N}}{\tilde{A}_{\infty}}, \quad (4.1)$$

де:  $C$  – рівноважна концентрація іона у розчині, мг/л;

$A$  – рівноважна сорбційна ємність, мг/г;

$A_{\infty}$  - гранична сорбційна ємність, мг/г;

$K_L$  - константа Ленгмюра, л/мг.

Отримані параметри ізотерми  $A_{\infty}$ ,  $K_L$  та  $R^2$  представлено у таблиці 4.1.

Ізотерми сорбції іонів Eu(III) на силікагелях **5** і **6** краще описуються рівнянням Фрейндліха, що вказує на складний характер процесів на поверхні матеріалів через наявність нерівноцінних центрів зв'язування. Характер ізотерми для силікагелю **5** узгоджується з більш високими ступенями вилучення іонів Eu(III) на цьому матеріалі.

Таблиця 4.1. Параметри ізотерми сорбції для сорбентів **5** та **6**

Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_{\infty}$ , мг/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	$R^2$	$K_F$ , г/мг	$n$	$R^2$
<b>5</b>	33.4	0.021	0.708	3.81	3.64	0.884
<b>6</b>	16.7	0.15	0.886	5.09	4.12	0.943

Таким чином, синтезовані біс-метоксикарбонілметоксикалікс[4]арени, які містять на верхньому вінці макроциклічної платформи чотири дифенілфосфіноксидні або діізопропілфосфонатні групи, здатні за кооперативної участі Р=О груп зв'язувати в супрамолекулярні комплекси катіони Eu(III). Отримані каліксарени реагують з аміногрупами амінопропільованого силікагелю і утворюють хімічно та термічно стабільні амідні зв'язки, котрі міцно приєднують фосфорильовані каліксаренові макроцикли до поверхні силікагелю. Модифіковані таким методом силікагелі містять на поверхні впорядкований шар фосфорильованих каліксаренових комплексоутворювачів і ефективно (на 95-99 %) сорбують катіон Eu(III) із нітратнокислих розчинів при рН = 6.

## РОЗДІЛ 5. ІММОБІЛІЗАЦІЯ ТЕТРАФОСФОРИЛЬОВАНИХ ТЕТРАГІДРОКСИ(ТІА)КАЛІКС[4]АРЕНІВ НА СИЛІКАГЕЛІ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЄВРОПІЮ(III)

### (ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ)

Калікс[4]арени, модифіковані чотирма бідентатними карбамоїлфосфіноксидними замісниками, ефективно зв'язують як актиніди, так і лантаніди [71,72]. З іншого боку, у новаторській роботі [73] тетракіс-карбамоїлфосфіноксид-каліксарен, ковалентно прищеплений до поверхні силікагелю, демонструє високу селективність щодо європію/америцію.

У цьому розділі демонструються результати розробленого методу ковалентного прищеплення тетрафосфорильованих по нижньому вінцю тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів до поверхні силікагелю та досліджено сорбцію катіонів європію(III) пористими органо-неорганічними матеріалами.

#### 5.1. Імобілізація тетрафосфорильованих тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів

Імобілізація тетрафосфорильованих по верхньому вінцю тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренів до поверхні силікагелю **7** проводили у два етапи згідно з літературним даними [74] (схема 5.1). На першому етапі силікагель **7** обробляли надлишком розчину тетрахлорсилану за присутності триетиламіну в дихлорметані при кімнатній температурі протягом 24 год. в атмосфері аргону. Після видалення летких компонентів у вакуумі отримували силікагель **8**, що містить реакційноздатні (трихлорсилільні групи. Модифікований силікагель **8** нагрівали при 110 °С з надлишком суміші фосфорильованого тетрагідрокси(тіа)каліксарену **9** [66,68,75] і триетиламіну в розчині толуолу протягом 24 годин. Модифіковані каліксаренами силікагелі **10a-e** промивали толуолом, водою і метанолом і сушили у вакуумі.

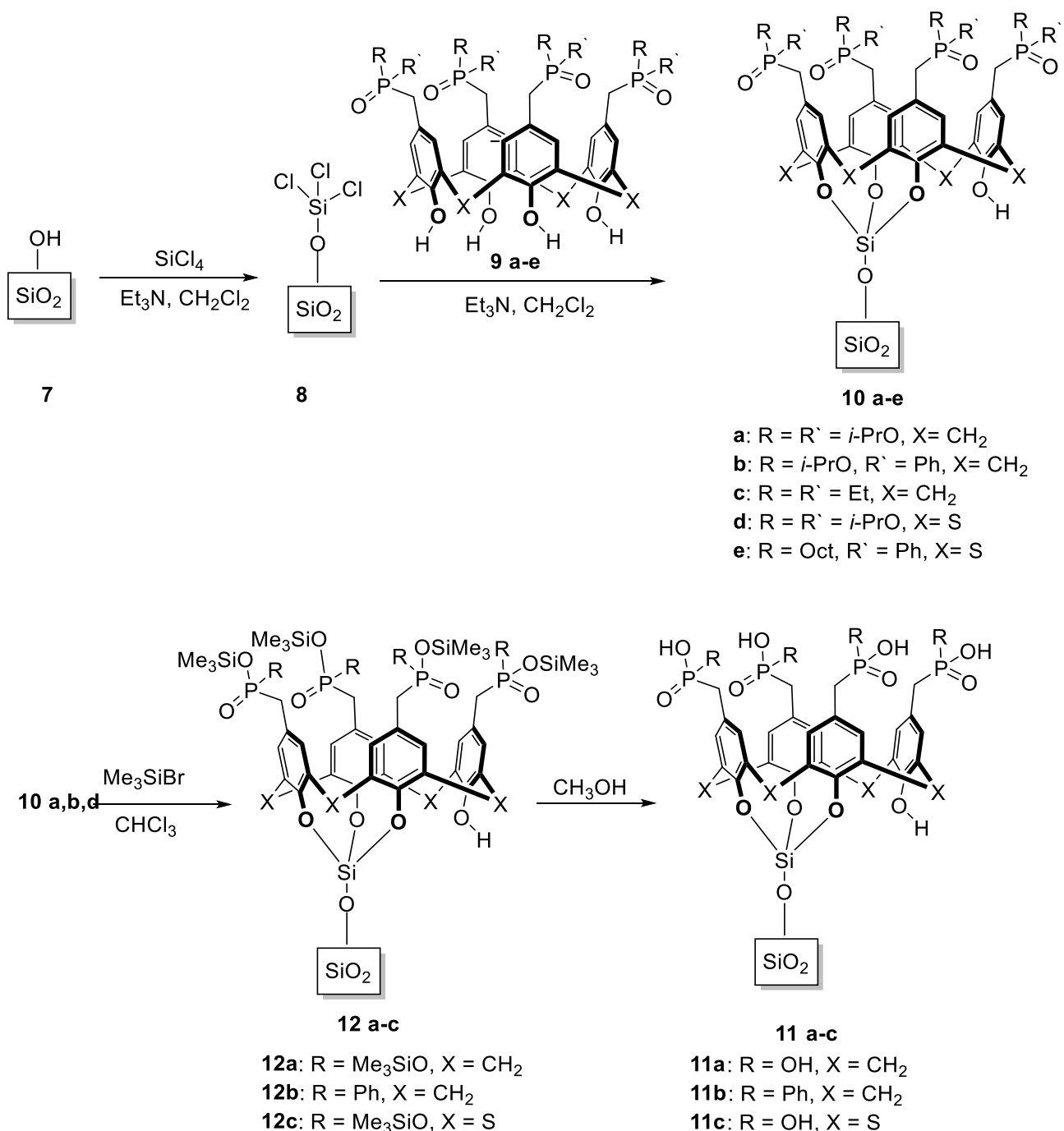


Схема 5.1. Прищеплення фосфорильованих тетрагідроси(тіа)каліксаренів **9** до поверхні силікагелю

Силікагелі з *ізо*-пропоксифосфонато- та *ізо*-пропокси-фосфіна(тіа)каліксаренами **10a,b,d** перетворювали у відповідні триметилсилілові естери при дії надлишку триметилбромсилану у хлороформі (кімнатна температура, 24 години). Потім їх фільтрували, промивали хлороформом та висушували у вакуумі. Наступна обробка триметилсилілових естерів надлишком метанолу (кімнатна температура, 12 годин) приводила до силікагелів, модифікованих (тіа)каліксарен-

дигідроксифосфоновими кислотами **11a,c** або (тіа)каліксарен-гідроксифенілфосфіною кислотою **11b** (схема 5.1). Обробка триметилбромсиланом призводить до часткового зменшення концентрації каліксаренів на поверхні з 0.18(0.16) до 0.1 ммоль/г.

## 5.2. Сорбція катіона $\text{Eu(III)}$ отриманими силікагелями

Для оцінки сорбційних властивостей отриманих силікагелів були проведені дослідження сорбції катіонів європію(III) з нітратнокислих розчинів в діапазоні рН 1-7 силікагелями **7, 10, 11**. В результаті було встановлено, що вилучення європію(III) залежить від типу каліксаренової платформи, природи фосфорвмісних замісників верхнього вінця каліксарену та кислотності розчину (табл. 5.1). Слід зазначити, що найбільш значущим результатом є високоефективна сорбція  $\text{Eu(III)}$  зі ступенем вилучення 63-98 % при рН 2-3, тому що немодифікований силікагель здатний ефективно вилучати європій(III) при нейтральних значеннях рН, а при рН 2-3 його ефективність не перевищує 1-24 %. Цей результат свідчить про можливість використання отриманих силікагелів в кислих середовищах.

Для силікагелів **10a,b** та **11a,c** були знайдені ізотерми сорбції згідно моделей Ленгмюра та Фрейндліха з використанням нелінійної регресії. Модель Ленгмюра характеризує одношарову адсорбцію та не передбачає латеральної взаємодії між адсорбатами, тоді як модель Фрейндліха характеризує адсорбцію на сайтах зв'язування з різною спорідненістю до адсорбату. Визначені константи двох моделей і коефіцієнти кореляції представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1. Залежність сорбції Eu(III) від рН розчинів нітратної кислоти силікагелями **7,10,11**

рН	<b>7</b>	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11a</b>	<b>11c</b>
1	0 %	0 %	2.91 %	1.94 %	21.3 %
2	0.94 %	8.49 %	41.7 %	47.6 %	63.1 %
3	24.5 %	71.7 %	98.3 %	88.3 %	93.8 %
4	60.4 %	89.6 %	93.3 %	97.8 %	97.8 %
5	76.4 %	93.1 %	93.3%	98.5 %	98.3%
6	88.7 %	97.9 %	95.0 %	99.1 %	99.3 %
7	99.9 %	94.0 %	96.9 %	95.5 %	88.3 %

Таблиця 5.2. Параметри сорбції, отримані за моделями Ленгмюра та Фрейндліха

Модель Ленгмюра			
Силікагель	Максимальна сорбційна здатність $q_{\infty}$ , mg/g	Константа Ленгмюра $K_L$	$R^2$
<b>10a</b>	14.4	1.8	0.95
<b>10b</b>	11.3	1.8	0.95
<b>11a</b>	6.2	0.1	0.77
<b>11c</b>	6.4	5.8	0.75
Модель Фрейндліха			
Силікагель	Константа Фрейндліха $K_F$	n	$R^2$
<b>10a</b>	7.3	6.2	0.83
<b>10b</b>	6.6	8.2	0.84
<b>11a</b>	1.1	2.9	0.89
<b>11c</b>	4.6	12.9	0.70

Експериментальні дані, представлені двома моделями ізотерм (рис. 5.1). Форма профілів ізотерм узгоджується зі складною структурою сорбентів, які мають різноманітні сайти зв'язування.

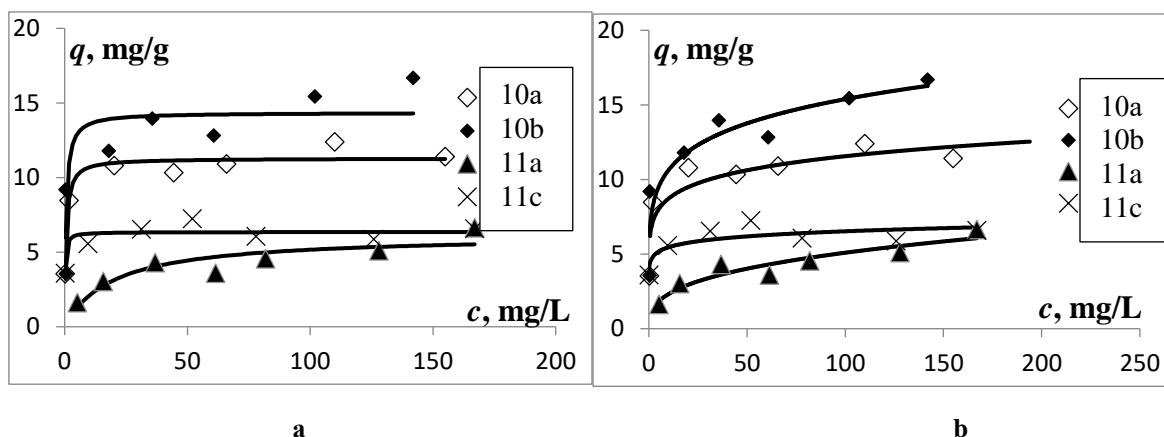


Рисунок 5.1. Ізотерми сорбції катіона європію (III) силікагелями **10a,b** і **11a,c**: модель Ленгмюра (a) та модель Фрейндліха (b)

Така поведінка ізотерм і близькі значення  $R^2$  для двох моделей свідчать про енергетичну неоднорідність поверхонь сорбенту та реалізацію кількох механізмів зв'язування. Загалом можна зробити висновок, що точки експериментальних даних краще відповідають рівнянню ізотерми Ленгмюра. Визначено сорбційну здатність яка знаходиться в межах 6.4-14.4 мг/г (табл. 5.2). Вона залежить від електронної природи замісників у атомів фосфору, розміру (тіа)каліксаренової платформи та вмісту (тіа)каліксаренів, іммобілізованих на силікагелі.

### 5.3. Комп'ютерне моделювання процесів комплексоутворення

Для розуміння природи утворення комплексу  $\text{Eu(III)}$  з каліксаренами було проведено DFT-моделювання (RI-BP86/TZVP). Для цього було розраховано оптимальну геометрію модельного каліксарен-тетракіс-диметилфосфіноксиду **13'** (рис. 5.2a і 5.3), який імітує каліксарени, іммобілізовані до силікагелю (**10a-e**), і комплекс **13'** з катіоном  $\text{Eu(III)}$  (рис. 5.2б і 5.3). У модельній структурі **13'** конформація *сплющений конус* фіксована

завдяки з'єднанню з атомом силіцію трьох гідроксильних груп на нижньому вінці макроциклу. Додатковими взаємодіями, що стабілізують конформацію, є мережа слабких Н-зв'язків між атомами водню в метильних групах і атомами кисню проксимальних груп P=O на верхньому вінці каліксарену.

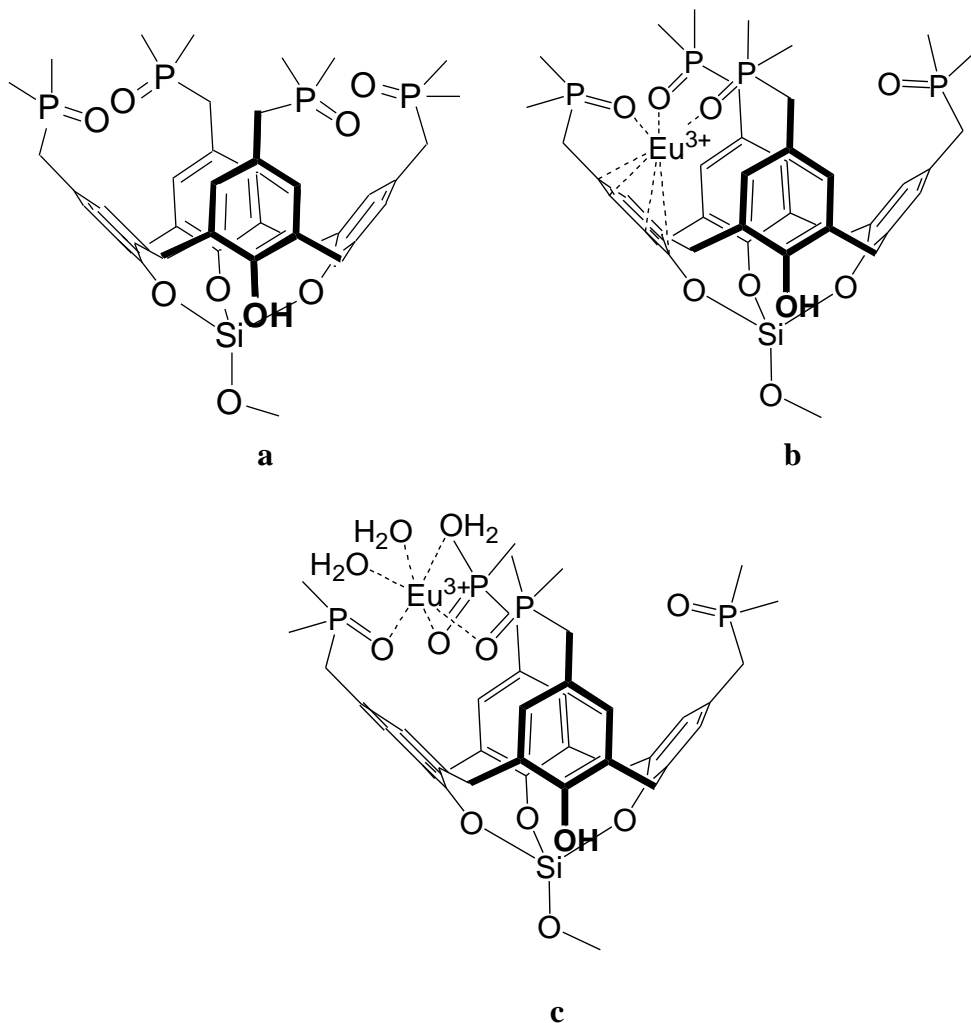


Рисунок 5.2. Загальні структури модельного каліксарену **13'** (а) і його комплексів з Eu(III): **13'Eu** (б) і **13'Eu·3H<sub>2</sub>O** (в)

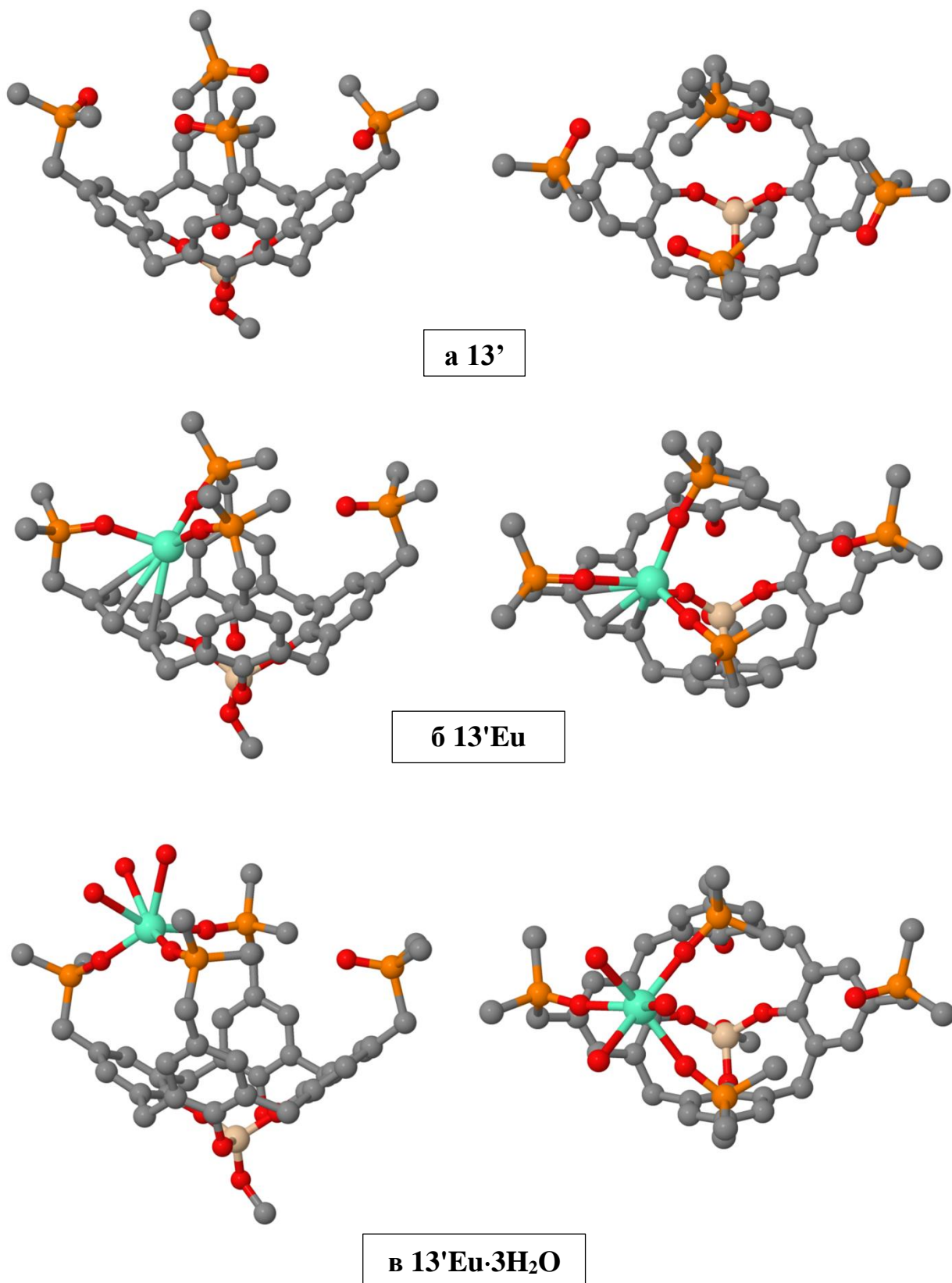


Рисунок 5.3. Оптимізовані (RI-BP86/def-TZVP) структури модельного каліксарену **13'** (а) та його комплексів з катіоном Eu(III): **13'Eu** (б) та **13'Eu·3H<sub>2</sub>O** (в). Кольорове зображення: сірий – атоми С, червоний – атоми О,

бежевий – атоми Si, світло-зелений – атоми Eu. Атоми гідрогену для зручності не представлені (структури представлені графічно за допомогою програми Jmol [76])

Нещодавні дослідження демонструють, що для не зв'язаних каліксаренів із ( $\text{CH}_2\text{-P(O)Ph}_2$  та  $\text{CH}_2\text{-P(O)(OMe)}_2$ ) замісниками на верхньому вінці дані електронної структури передбачають участь усіх атомів оксигену  $\text{P=O}$  в режимі координації з гостем – катіоном  $\text{Eu}^{3+}$  [76]. Але в модельному комплексі **13'Eu** (рис. 5.2б) лише три з чотирьох атомів оксигену в фрагментах  $\text{P=O}$  і один атом з ароматичними  $\pi$ -системи каліксарену координуються з катіоном металу (рис. 5.3б). Відповідні відстані між катіоном  $\text{Eu}^{3+}$  і чотирма атомами оксигену  $\text{P=O}$ -груп становлять 2.258, 2.260, 2.270 і 6.149 Å. Відстані ж між катіоном  $\text{Eu}^{3+}$  і атомами карбону ароматичного фрагмента становить від 3.17 до 3.68 Å, що вказує на слабку катіон- $\pi$  взаємодію. На наш погляд, структура комплексу каліксарена з катіоном  $\text{Eu}^{3+}$ , розрахована для газової фази, координаційно ненасичена. Геометрія цього комплексу суттєво змінюється при координації молекул води до катіона  $\text{Eu}^{3+}$  (див. рис. 5.3в як приклад комплексу **13'Eu** з приєднаними трьома молекулами води **13'Eu·3H<sub>2</sub>O**). Тому в останньому комплексі немає взаємодії  $\text{Eu}^{3+}$  з ароматичними  $\pi$ -системами каліксарену.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено одностадійний метод функціоналізації тетрафосфіно- або тетрафосфіноксидотетрагідроксикаліксаренів реакційноздатними метоксикарбонілметильними групами реакцією відповідних фосфорильованих тетрагідроксикаліксаренів з метиловим естером бромцтової кислоти за реакцією Вільямсона.

2. Методами ЯМР, рентгенструктурного аналізу та квантовохімічними розрахунками досліджено просторову будову отриманих сполук. Показано, що вони існують в конусоподібній конформації, в якій P=O групи на верхньому вінці макроциклу просторово організовані для кооперативного зв'язування катіона Eu(III).

3. Реакцією амідування амінопропільованого силікагелю фосфорильованими біс(метоксикарбонілметокси)калікс[4]аренами синтезовані нові органо-неорганічні сорбенти для вилучення катіонів металів.

4. Послідовною обробкою силікагелю тетрахлоридом силіцію і фосфорильованими тетрагідрокси(тіа)калікс[4]аренами у присутності триетиламіну були отримані пористі сорбенти з просторово організованими на поверхні фосфонатними, фосфінатними та фосфіноксидними замісниками.

5. Ді-ізопропоксифосфонатні та ізопропоксифосфінатні групи прищеплених каліксаренів були переведені у відповідні кислотні групи послідовною обробкою триметилбромсиланом та метанолом.

6. Проведено квантово-хімічні розрахунки комплексів каліксарен-тетрафосфіноксидів з катіоном Eu(III). Встановлено, що катіон кооперативно зв'язується трьома P=O групами. Вільні координаційні положення Eu(III) закриваються молекулами води.

7. Досліджено процес сорбції європію(III) з розчинів нітратної кислоти в діапазоні рН 1-7 синтезованими каліксареновмісними силікагелями. Показано, що ефективність сорбції (до 99 %) залежить від типу каліксаренової платформи, природи фосфорних замісників, поверхневої концентрації каліксарену та кислотності розчину. Перевагою отриманих

каліксареновмісних матеріалів, порівняно з вихідним силікагелем, є краща сорбція європію (III) при низьких значеннях рН.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Gutsche C. D.* Calixarenes: An introduction. — Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2008.
2. *Calixarenes 2001* / Eds. Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens. — Dordrecht, The Netherlands : Kluwer, 2001.
3. *Calixarenes in Action* / Eds. L. Mandolini, R. Ungaro. — London, UK: Imperial College Press, 2000.
4. *Бойко В. И., Кальченко В. И., Есипенко А. А.* Хиральные каликсарены. — Saarbrücken : LAP LAMBERT Acad.publ., 2014.
5. *Kalchenko O., Lipkowski J., Kalchenko V.* Comprehensive Supramolecular Chemistry II / Ed. J. L. Atwood. — Oxford : Elsevier, 2017. — **2**. — P. 239—261.
6. *Calixarenes and beyond* / Eds. P. Neri, J. L. Sessler, M.-X. Wang. — Switzerland : Springer, 2016. *Calixarenes for separations* / Eds. G. J. Lumetta, R. D. Rogers, A. S. Gopalan. — Washington : American Chemical Society, 2000.
7. *Calixarenes in the nanoworld* / Eds. J. Vicens, J. Harrowfield. — Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2007.
8. *Cherenok S., Kalchenko V.* Topics Heterocyclic Chemistry. / Ed. R. R. Gupta. — London, New York : Springer Dordrecht Heidelberg, 2009. — **20**. — P. 229—273.
9. Leoncini A.; Huskens J.; Verboom W. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7229—7273.
10. Karavan M.; Arnaud-Neu F.; Hubscher-Bruder V. Smirnov I.; Kalchenko V. *J. Incl. Phenom.* **2010**, *66*, 113—123.
11. Kharchenko S.; Drapailo A.; Shishkina S.; Shishkin O.; Karavan M.; Smirnov I.; Ryabitskii A.; Kalchenko V. *Supramol. Chem.* **2014**, *26*, 864—872.
12. Karavan M. D.; Smirnov I. V.; Kleshnina S. R. Solovieva S. E.; Kadirov M. K.; Antipin I. S.; Safiullin R. A.; Gorbacheva S. Yu.; Novikov A. P. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *311*, 599—609.

13. Klimchuk O.; Atamas L.; Miroshnichenko S. Kalchenko V.; Smirnov I.; Babain V.; Varnek A.; Wipff G. *J. Incl. Phenom.* **2004**, *49*, 47—56.
14. Lukashova M. S.; Belikov K. N.; Bryleva K. Yu.; Kharchenko S. G.; Vishnevsky S. G.; Kalchenko V. I. *Functional Materials.* **2016**, *23*, 111—119.
15. May E.M.; Solovyov A.; Guo Y. Drapailo A.; Matveev Y.; Kalchenko V.; Nitsche H. Katz A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4542—4545.
16. Memon N.A.; Memon F.N.; KARA H.K.; KARA H.; Sherazi Sayed T. H.; Memon A.A. Memon S.; Leghari M.K. *Separation Science and Technology.* **2020**, *55*, 1650 – 1655.
17. Ahn J.; Lim Na Y.; Park J. Su; Choi Y.; Jung J. H. *New Journal of Chemistry.* **2017**, *41*, 3196 – 3203.
18. Becuwe M.; Rouge P.; Gervais C.; Cailleu D.; Courty M.; Dassonville-Klimpt A.; Sonnet P.; Baudrin E. *Comptes Rendus Chimie.* **2012**, *15*, 290 – 297.
19. Wu Y.; Zhang X.X.; Kim S.-Y.; Wei Y. *Journal of Nuclear Science and Technology.* **2016**, *53*, 1968 – 1977.
20. Sayin S.; Ozcan F.; Yilmaz M. *Desalination.* **2010**, *262*, 99 – 105.
21. Danil de Namor A.; Aparicio-Aragon W.; Nwogu N.; Gamouz El A.; Piro E.O.; Castellano E. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (21), 6922-6934.
22. Zhang W.; Zhang Y.; Zhang Y.; Lan C.; Miao Y.; Deng Z.; Ba X.; Zhao W.; Zhang S. *Talanta.* **2019**, *193*, 56 – 63.
23. Yaghoubnejad S.; Tabar H. K.; Ahmadi S. H.; Zadmard R.; Ghonouei N. *Journal of Separation Science.* **2018**, *41*, 1903 – 1912.
24. Lu J.; Zhang W.; Zhang Y.; Zhao W.; Hu K.; Yu A.; Liu P.; Wu Y.; Zhang S. *Journal of Chromatography.* **2014**, *1350*, 61 – 67.
25. Zhao J.; Li J.; Yong; Gong. Y. H. *Advanced Materials Research.* **2013**, *749*, 304 – 308.
26. Barc M.; Sliwka-Kaszynska M. *Journal of Chromatography.* **2009**, *1216*, 3954 – 3960.

27. Sliwka-Kaszynska M.; Jaszcolt K.; Anusiewicz I. *Journal of Separation Science*. **2009**, *32*, 3107 – 3115.
28. Danil De Namor A.F.; Zvietcovich-Guerra J.A.; Villanueva Salas J.A.; Piro O.E.; Webb O.A.; El G. A.; Hamdan W.A.; Castellano E.E. *RSC Advances*. **2015**, *5*, 33524 – 33535.
29. Memon S.; Memon N.; Memon S.; Latif Y. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, *186*, 1696 – 1703.
30. Junejo R.; Memon S.; Memon F.N.; Memon A.A.; Durmaz F.; Bhatti A.A.; Bhatti A.A. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **2019**, *64*, 3407 – 3415.
31. Alahmadi S.M.; Mohamad S.; Jamil M., Mohd J.M. *Advances in Materials Science and Engineering*. **2013**, *2013*, Art.No: 634863.
32. De Paiva, W.F.; Bastos-Braga, I.; de Assis, J.V.; Bonilla-Castaneda, S.M.; Sathicq, A.G.; Palermo, V.; Romanelli, G.P.; Natalino, R.; da Silva, M.J.; Terra-Martins, F.; et al. *Tetrahedron*. **2019**, *75*, 3740–3750.
33. Zacchi C.H.C.; Vieira S.S.; Ardisson J.D.; Araujo M.H.; de Fátima Â. *Journal of Saudi Chemical Society*. **2019**, *23*, 1060 – 1069.
34. Sayin S.; Yilmaz M. *RSC Advances*. **2017**, *7*, 10748 – 10756.
35. de Assis J.V.; Abranches P.A.S.; Braga I.B.; Zuñiga O.M.P.; Sathicq A.G.; Romanelli G.P.; Sato A.G.; Fernandes S.A. *RSC Advances*. **2016**, *6*, 24285 – 24289.
36. Chenari A.B.; Saber-Tehrani M.; Mamaghani M.; Nikpassand M. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. **2019**, *94*, 45 – 53.
37. Servati Z.; Saber-Tehrani M.; Taghvaei-Ganjali S.; Zadmard R. *Journal of Porous Materials*. **2018**, *25*, 1463 – 1474.
38. Mohamadi H.; Motiee F.; Saber Tehrani M.; Taghvaei-Ganjali S. *Journal of Applied Chemistry*. **2019**, *92*, 809 – 816.
39. Fanizza E.; Depalo N.; Fedorenko S.; Iacobazzi R.M.; Mukhametshina A.; Zairov R.; Salatino A.; Vischio F.; Panniello A.; Laquintana V.; et al. *International Journal of Molecular Sciences*. **2019**, *20*, Art.No: 3139.

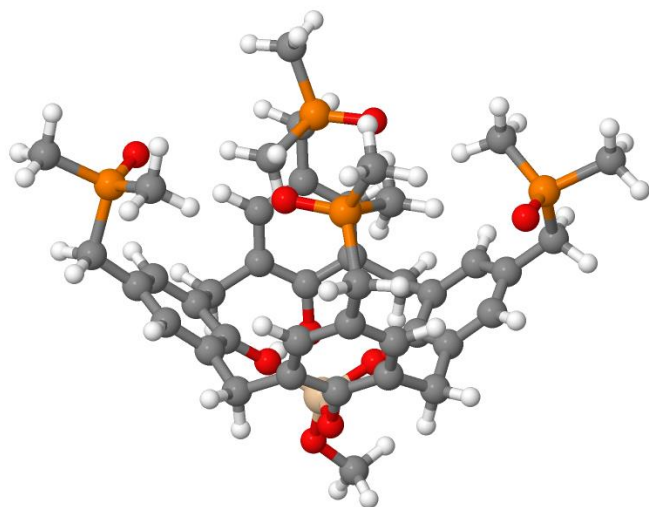
40. Audi G. et al. *Nuclear Physics, Part A*. **1997**, 624, 1–124.
41. Audi G.; Wapstra A. H.; Thibault C. *Nuclear Physics A*. **2003**, 729, 337–676.
42. Singhal R. K.; Basu H.; Manisha V.; Reddy A. V. R.; Mukherjee T. *Desalination*. **2011**, 280, 313–318.
43. Pearson R. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
44. Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 112-122.
45. Сорбція//Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури / Шмиг Р. А., Боярчук В. М., Добрянський І. М., Барабаш В. М.; за заг. ред. Р. А. Шмига. — Львів, 2010. — С. 181.
46. Глосарій термінів з хімії // Опейда Й., Швайка О.. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет — Донецьк: «Вебер», 2008. — 758 с.
47. TURBOMOLE V6.4 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
48. TURBOMOLE V7.6 2021, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
49. Furche, F.; Ahlrichs, R.; Hättig, C.; Klopper, W.; Sierka, M.; Weigend, F. Turbomole. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2014, 4, 91–100. DOI: 10.1002/wcms.1162.
50. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988, 38, 3098–3100. DOI: [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098).
51. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*. 1986, 33, 8822–8824. DOI: [10.1103/PhysRevB.33.8822](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822).
52. Whitten, J.L. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 4496–4501. DOI: [10.1063/1.1679012](https://doi.org/10.1063/1.1679012).

53. Dunlap, B.I.; Connolly, J.W.D.; Sabin, J.R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396–3402.
54. Vahtras, O.; Almlöf, J.; Feyereisen, M.W. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.
55. Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
56. Yesypenko O.A.; Boiko Y.S.; Belikov K.N.; Bryleva K.Y.; Bunina Z.Y.; Rozhenko A.B.; Shishkina S.V.; Drapailo A.B.; Rodik R.V.; Atamas L.I.; Golub A.A.; Kalchenko V.I. *Theor. Exp. Chem.* **2020**, *56*, 252–260. DOI: 10.1007/s11237-020-09656-0.
57. Stoll, I.; Mix, A.; Rozhenko, A.B.; Neumann, B.; Stammer, H.-G.; Mattay, J. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 3813–3825.
58. Letzel, M.C.; Schäfer, C.; Novara, F.R.; Speranza, M.; Rozhenko, A.B.; Schoeller, W.W.; Mattay, J.A. *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1553–1564.
59. Fraschetti, C.; Letzel, M.C.; Paletta, M.; Mattay, J.; Speranza, M.; Filippi, A.; Aschi, M.; Rozhenko, A.B. *J. Mass Spectrom.* **2012**, *47*, 72–78.
60. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1730–173.
61. Hore, P. J. Nuclear magnetic resonance. — Oxford: Oxford University Press, 1995.
62. Keeler, James. Understanding NMR spectroscopy. — 2. — Chichester, U.K.: John Wiley and Sons, 2010.
63. Claridge, Timothy D. W. High-resolution NMR techniques in organic chemistry. — 2. — Amsterdam: Elsevier, 2009.
64. Levitt, Malcolm H. Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance. — 2. — Chichester, England, 2009.
65. Almi M.; Arduini A.; Casnati A.; Pochini, A.; Ungaro, R. *Tetrahedron.* **1989**, *45*, 2177–2182
66. Lee Y. K.; Ryu Y. K.; Ryu J. W.; Kim B. E.; Park J. H. *Chromatographia.* **1997**, *46*, 507–510.

67. Arimura, T.; Nagasaki, T.; Shinkai, S.; Matsuda T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3766-3768. DOI: org/10.1021/jo0027a003.
68. Iwamoto K.; Araki K.; and Shinkai S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4955-4962.
69. Jaime C.; de Mendoza J.; Prados P. Nieto P. M.; Sanchez C. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3372-3376.
70. Atamas L.; Klimchuk O.; Rudzevich V. L.; Kalchenko V.; Smirnov I.; Babain V.; Efremova T.; Varnek A.; Wipff G.; Arnaud-Neu F.; Roch M.; Saadioui M.; Bohmer V. *Journal of Supramolecular Chemistry.* **2002**, *2*, 421–427.
71. Böhmer V.; Dozol J.-F.; Gruttner C.; Liger K.; Matthews S. E.; Rudershausen S.; Saadioui M.; Wang P. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2327-2334.
72. May E., Solovyov A., Guo Y., Drapailo A., Matveev Y., Kalchenko V., Nitsche H., and Katz A. *Site. Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4542–4545.
73. Katz A.; Da Costa P.; Lam A.; Notestein J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3364–3368.
74. Kasyan O.; Swierczynski D.; Drapailo A.; Suwinska K.; Lipkowski J.; Kalchenko V. *Tetrahedron Letters.* **2003**, *44*, 7167 – 7170.
75. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>., version 13.0.12, **2013**.

## Додаток А

Дані розрахунку молекулярного комп'ютерного моделювання



13'

E= -3927.032935 Hartree

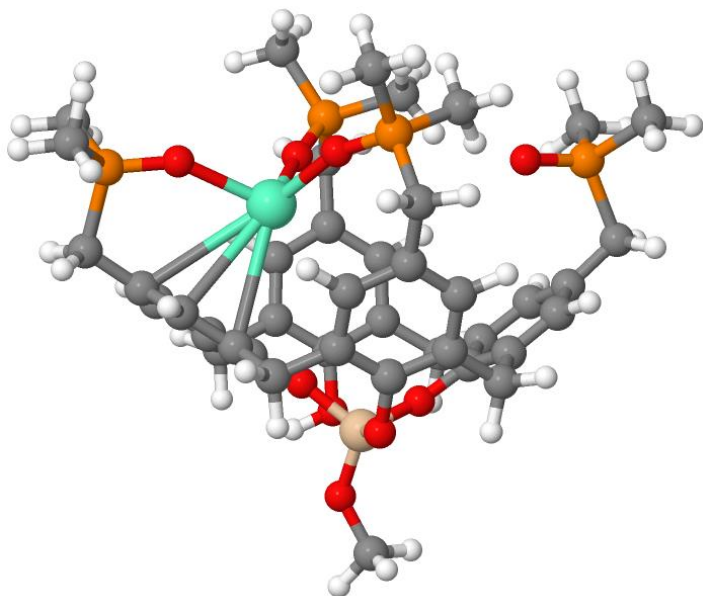
ZPE= 0.833442 Hartree

$\nu = 21.2 \text{ cm}^{-1}$

C	-2.85328	2.54669	-0.39910
C	3.41653	-1.03389	1.81854
P	2.38271	0.38913	2.46044
P	-1.27749	2.15314	0.54262
C	2.96559	-1.50650	0.45974
C	-2.76371	1.91570	-1.76389
C	3.08657	-1.31057	-1.97017
C	-3.12506	-0.07595	-3.13531
C	1.53295	-2.90143	-0.94603
C	-1.58096	1.65656	-3.88667
C	-2.25319	0.43998	-4.10875
C	2.12006	-2.31817	-2.07643
C	-1.85689	2.38279	-2.72583
C	1.96597	-2.48063	0.31791
C	3.50515	-0.92329	-0.69515
C	-3.38070	0.68399	-1.98942
C	-2.94686	-2.27869	-2.03236
C	-0.97167	-3.35036	-1.05760
C	2.84666	0.71120	-3.43629
C	0.91162	2.02791	-4.16805
C	1.50672	0.78271	-3.87083
C	-1.59096	-2.66184	-2.12246
C	-0.46546	2.11133	-4.81087
C	3.58132	-0.60030	-3.21056
C	0.43393	-3.93073	-1.12579
C	-3.62307	-1.51425	-3.15683

O -1.98123 -0.22356 -5.28943  
O 1.73396 -2.75216 -3.34405  
O -0.96900 -2.38771 -3.32362  
O 0.72181 -0.33213 -4.05741  
C -3.63675 -2.49679 -0.83974  
C -1.70236 -3.52521 0.12743  
C 1.63261 3.19508 -3.88845  
C 3.52844 1.90614 -3.18444  
C -3.02284 -3.09286 0.26599  
C 2.93479 3.15674 -3.37813  
C 3.69607 4.41065 -3.03104  
P 4.00988 4.57469 -1.19197  
C -3.74467 -3.16619 1.58403  
P -3.58225 -1.53960 2.50073  
O 0.96868 -0.04360 2.84204  
O -3.95167 -0.33375 1.64629  
O 4.73965 3.38255 -0.58666  
O -0.16313 3.14381 0.20900  
Si 0.45422 -1.95547 -4.05806  
O 0.25856 -2.48968 -5.60184  
C 0.83621 -1.81708 -6.73375  
C -0.89838 0.40767 0.11495  
C -1.73165 2.12811 2.32358  
C 2.37620 4.95192 -0.45504  
C 4.97351 6.14807 -1.07111  
C -1.86524 -1.53269 3.14676  
C -4.66167 -1.75050 3.98338  
C 2.47398 1.68532 1.17895  
C 3.35383 1.02722 3.89538  
H -2.91333 3.64114 -0.43327  
H -3.70110 2.14969 0.16982  
H 3.33078 -1.82590 2.57248  
H 4.46076 -0.69780 1.79044  
H -1.28332 3.28598 -2.52276  
H 1.51151 -2.91458 1.20749  
H 4.24498 -0.12901 -0.60411  
H -3.99735 0.25557 -1.20102  
H -0.64046 3.15138 -5.11363  
H -0.47365 1.50264 -5.71988  
H 3.47352 -1.25552 -4.08193  
H 4.64890 -0.38007 -3.10179  
H 0.52464 -4.68664 -0.33745  
H 0.57407 -4.44381 -2.08338  
H -3.43631 -2.01417 -4.11532  
H -4.70862 -1.53971 -3.00471  
H -2.24670 -1.15012 -5.20774  
H -4.66561 -2.15306 -0.75636  
H -1.21492 -4.02418 0.96459  
H 1.16153 4.15722 -4.08873

H	4.54442	1.85999	-2.79884
H	4.69087	4.41212	-3.49683
H	3.16571	5.31077	-3.36671
H	-3.35051	-3.96226	2.22846
H	-4.81952	-3.33684	1.44494
H	0.45913	-2.31566	-7.63261
H	1.93337	-1.88904	-6.72334
H	0.53970	-0.76069	-6.75453
H	-0.13780	0.04041	0.80810
H	-0.53538	0.36856	-0.91570
H	-1.80875	-0.19212	0.20468
H	-2.61915	1.50017	2.45481
H	-1.93001	3.15222	2.65742
H	-0.88408	1.70450	2.87457
H	1.94424	5.84017	-0.93137
H	2.50840	5.14676	0.61465
H	1.68612	4.10973	-0.56648
H	4.43695	6.97807	-1.54540
H	5.94335	6.00932	-1.56030
H	5.13978	6.37971	-0.01370
H	-1.69292	-0.62629	3.73298
H	-1.14893	-1.52493	2.32268
H	-1.69291	-2.41354	3.77613
H	-4.53627	-0.88324	4.64021
H	-4.40129	-2.66328	4.53186
H	-5.70564	-1.80191	3.65724
H	2.05196	1.29899	0.24795
H	3.50078	2.01633	0.98695
H	1.85013	2.53172	1.47939
H	2.82527	1.88873	4.31712
H	4.35725	1.33487	3.58052
H	3.42653	0.24562	4.65911



**<sup>13</sup>Eu (septet)**

E= -4637.126973 Hartree

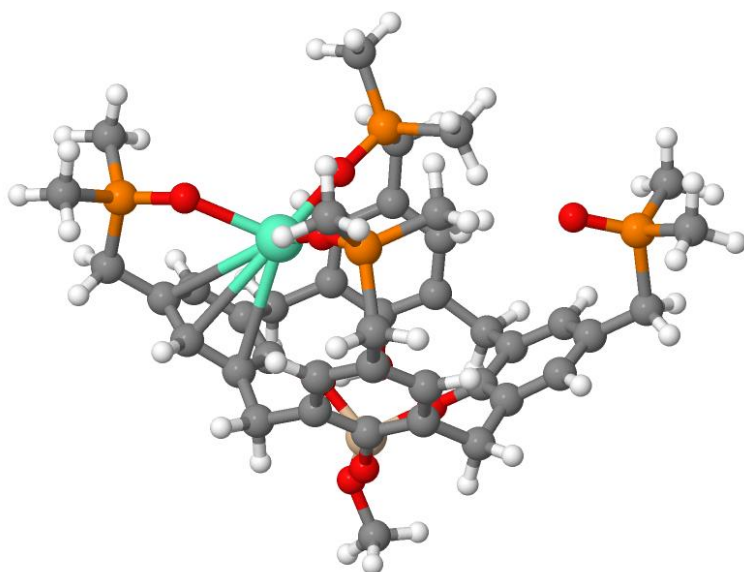
ZPE= 0.835452 Hartree

$\nu = 13.5 \text{ cm}^{-1}$

C	0.12981	4.07416	2.68189
C	-0.75769	-3.54044	-0.14047
P	0.07489	-2.94129	1.40058
P	0.76923	2.43386	3.26704
C	-1.22273	-2.47113	-1.09959
C	-0.46759	4.15564	1.29839
C	-0.79525	-0.98167	-2.98970
C	-2.45771	4.39589	-0.11209
C	-3.02686	-1.07769	-1.97076
C	-0.21574	4.46803	-1.11420
C	-1.62003	4.61176	-1.22596
C	-2.13890	-0.58559	-2.93646
C	0.33590	4.26653	0.15288
C	-2.54990	-2.02333	-1.05818
C	-0.35597	-1.93853	-2.06670
C	-1.86046	4.18784	1.13272
C	-4.43729	2.85555	-0.06815
C	-4.61903	0.54406	-0.87868
C	0.94588	0.79919	-3.46700
C	1.22622	3.13622	-2.67910
C	0.38636	2.06408	-3.11922
C	-4.12195	1.85916	-1.02570
C	0.65314	4.50422	-2.35949
C	0.12965	-0.35891	-4.01583
C	-4.44361	-0.54961	-1.91704
C	-3.96683	4.28777	-0.24568
O	-2.09127	4.93278	-2.45855
O	-2.61730	0.31242	-3.88103
O	-3.34935	2.27305	-2.07622
O	-0.93157	2.34432	-3.22716
C	-5.17086	2.50210	1.06590
C	-5.31922	0.23554	0.29498
C	2.59368	2.90511	-2.55563
C	2.31911	0.63056	-3.30747
C	-5.58999	1.18287	1.28580
C	3.16885	1.65672	-2.85366
C	4.63027	1.40122	-2.69347
P	5.11545	0.89842	-0.91896
C	-6.33464	0.77333	2.52995
P	-5.30459	0.68556	4.07313
O	-0.85671	-2.05924	2.30551

O	-3.88416	0.06419	3.84221
O	3.93472	0.37043	-0.09517
O	-0.34996	1.34456	3.43053
Si	-2.53494	1.92894	-3.48524
O	-3.22108	2.85874	-4.62561
C	-2.92481	2.90298	-6.04533
C	1.55688	2.78323	4.88142
C	2.07571	1.88016	2.12840
C	5.89668	2.40091	-0.20382
C	6.47680	-0.30656	-1.15349
C	-6.27793	-0.29566	5.26746
C	-5.16453	2.37558	4.75566
C	1.59073	-2.04737	0.92851
C	0.59418	-4.45578	2.28761
Eu	-1.63469	-0.51630	3.87361
O	-1.75481	0.03679	6.38809
O	-2.29768	-2.79098	5.14230
H	0.99276	4.75445	2.77695
H	-0.60005	4.39102	3.44260
H	-1.60073	-4.16308	0.19603
H	-0.03349	-4.21983	-0.61864
H	1.42406	4.22179	0.24197
H	-3.23778	-2.43789	-0.31719
H	0.67735	-2.28944	-2.12615
H	-2.50629	4.05839	2.00484
H	1.48646	5.20629	-2.21483
H	0.06350	4.87581	-3.20687
H	-0.45910	-0.03174	-4.88442
H	0.83061	-1.12099	-4.38204
H	-5.12886	-1.37071	-1.66632
H	-4.74119	-0.18614	-2.91015
H	-4.33075	4.66836	-1.21381
H	-4.45297	4.91787	0.51274
H	-3.05994	5.04825	-2.44138
H	-5.43905	3.28982	1.77418
H	-5.69815	-0.78260	0.41203
H	3.23652	3.73397	-2.25015
H	2.75664	-0.33286	-3.57803
H	4.95811	0.57866	-3.34415
H	5.23079	2.28895	-2.94077
H	-6.77971	-0.22461	2.40297
H	-7.16192	1.46352	2.76527
H	-3.66078	3.57604	-6.49660
H	-3.02018	1.90557	-6.49483
H	-1.91574	3.30272	-6.21490

H	2.00957	1.86526	5.27774
H	0.80231	3.14974	5.58948
H	2.34150	3.54407	4.77328
H	2.86245	2.64283	2.06065
H	1.67060	1.70141	1.12569
H	2.52926	0.95084	2.49321
H	6.75602	2.72764	-0.80495
H	6.24075	2.16956	0.81304
H	5.16131	3.21448	-0.15592
H	7.26037	0.10021	-1.80762
H	6.07484	-1.22595	-1.59859
H	6.91553	-0.54762	-0.17612
H	-5.78497	-0.29356	6.24818
H	-6.36815	-1.32811	4.90543
H	-7.28519	0.12980	5.37768
H	-4.65441	2.33910	5.72683
H	-6.15997	2.81775	4.89726
H	-4.58422	3.00204	4.06733
H	1.34889	-1.15240	0.34311
H	2.24439	-2.69410	0.32831
H	2.13738	-1.74700	1.83103
H	1.13271	-4.18356	3.20431
H	1.25931	-5.06152	1.65733
H	-0.28660	-5.05774	2.54666
H	-2.86825	-2.77554	5.93258
H	-2.18164	0.65608	7.00397
H	-0.94237	-0.28829	6.82223
H	-2.53450	-3.60848	4.66815
O	0.21520	-1.61771	5.51912
H	-0.16138	-2.50176	5.70069
H	1.17974	-1.69674	5.62067



### 13'Eu (nonet)

E= -4637.109676 Hartree

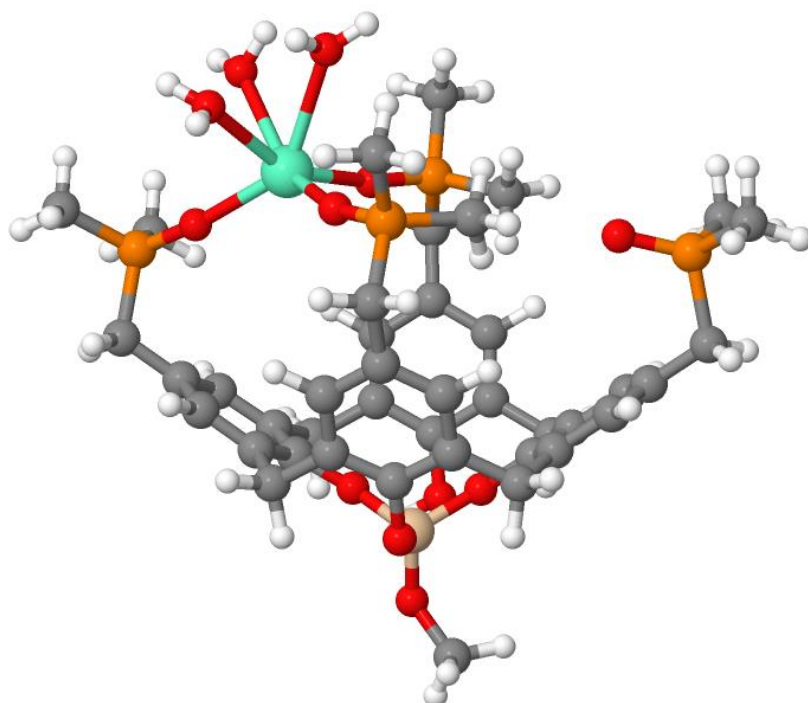
ZPE= 0.834530 Hartree

$\nu = 8.9 \text{ cm}^{-1}$

C	-0.12218	2.96069	-3.93274
C	0.33893	2.43872	4.38746
P	-0.13499	3.92643	3.36597
P	-0.31914	4.02215	-2.40509
C	0.32797	1.14948	3.60437
C	-0.08179	1.48713	-3.63966
C	1.49082	-0.70511	2.50966
C	-1.32685	-0.57575	-3.18572
C	-0.96023	-0.70484	2.66153
C	1.14060	-0.60013	-3.30656
C	-0.10203	-1.28441	-3.20391
C	0.24837	-1.31943	2.30306
C	1.12256	0.77826	-3.53225
C	-0.90032	0.52564	3.32344
C	1.51025	0.53462	3.16736
C	-1.29045	0.79139	-3.43339
C	-3.12162	-0.82638	-1.41882
C	-2.90639	-0.88103	1.03248
C	3.22399	-0.95947	0.65584
C	3.11629	-0.95394	-1.83779
C	2.56881	-1.33247	-0.56253
C	-2.37525	-1.14915	-0.25597
C	2.44199	-1.36349	-3.13189
C	2.75539	-1.39805	2.03471
C	-2.27716	-1.37102	2.32953
C	-2.63854	-1.23458	-2.80316
O	-0.02775	-2.62860	-3.08485
O	0.20112	-2.59564	1.75704
O	-1.15333	-1.73063	-0.47045
O	1.47008	-2.10766	-0.59838
C	-4.34919	-0.16435	-1.28178
C	-4.13736	-0.20043	1.10832
C	4.27201	-0.18627	-1.86456
C	4.36722	-0.17675	0.55510
C	-4.87571	0.17147	-0.02597
C	4.91971	0.22577	-0.68293
C	6.13153	1.07496	-0.72053
P	5.72387	2.96352	-0.87806
C	-6.19377	0.88866	0.12049
P	-5.97944	2.75426	0.20863

O	-1.15349	3.52627	2.25249
O	-4.47999	3.08922	0.48673
O	4.24856	3.25590	-0.58741
O	-1.17772	3.29383	-1.32286
Si	0.06546	-2.71112	0.10570
O	-0.23494	-4.22433	-0.38635
C	0.44944	-5.46018	-0.02992
C	-1.10871	5.57033	-2.96129
C	1.34454	4.44824	-1.79598
C	6.25560	3.40921	-2.57579
C	6.90708	3.76236	0.26809
C	-7.07713	3.38144	1.51921
C	-6.54480	3.46397	-1.37386
C	1.39487	4.62262	2.65329
C	-0.82831	5.16497	4.50801
H	0.78645	3.30329	-4.44899
H	-0.97640	3.20262	-4.58278
H	-0.38380	2.39155	5.21598
H	1.32392	2.63962	4.83304
H	2.07236	1.30496	-3.64813
H	-1.82709	0.97625	3.69016
H	2.47351	1.00489	3.37908
H	-2.23171	1.34539	-3.45859
H	3.12117	-1.14783	-3.96831
H	2.24762	-2.44269	-3.14289
H	2.59890	-2.48615	2.04949
H	3.56683	-1.19001	2.74458
H	-2.99201	-1.18536	3.14262
H	-2.14088	-2.46116	2.28451
H	-2.58111	-2.33577	-2.83514
H	-3.41226	-0.96872	-3.53706
H	-0.91538	-3.03677	-3.09803
H	-4.92514	0.05228	-2.18461
H	-4.56339	-0.02887	2.10021
H	4.70477	0.07640	-2.83219
H	4.88247	0.10979	1.47428
H	6.72666	0.97729	0.19715
H	6.77061	0.84809	-1.58593
H	-6.70446	0.57863	1.04343
H	-6.87087	0.66307	-0.71565
H	-0.16939	-6.27775	-0.41220
H	0.54573	-5.55071	1.05960
H	1.43729	-5.49398	-0.50701
H	-1.16298	6.27734	-2.12307
H	-2.12445	5.35674	-3.31818

H	-0.52978	6.02655	-3.77634
H	1.89267	4.99848	-2.57314
H	1.92646	3.56115	-1.51135
H	1.24134	5.09902	-0.91798
H	7.31702	3.17508	-2.73438
H	6.10269	4.48803	-2.71465
H	5.64777	2.86755	-3.31162
H	7.93900	3.45424	0.05053
H	6.65437	3.49412	1.30182
H	6.82607	4.85178	0.15311
H	-7.01327	4.47720	1.55172
H	-6.76450	2.97416	2.48941
H	-8.11753	3.08793	1.32092
H	-6.41931	4.55443	-1.34202
H	-7.60495	3.23030	-1.54333
H	-5.94786	3.05695	-2.20015
H	1.88038	3.88507	2.00090
H	2.08844	4.91355	3.45405
H	1.14093	5.51513	2.06665
H	-1.03900	6.09255	3.95983
H	-0.11892	5.37981	5.31938
H	-1.76292	4.78227	4.93817
Eu	-2.25669	2.39580	0.54326



**13'Eu\*3H<sub>2</sub>O (septet)**

E= -4866.594198 Hartree

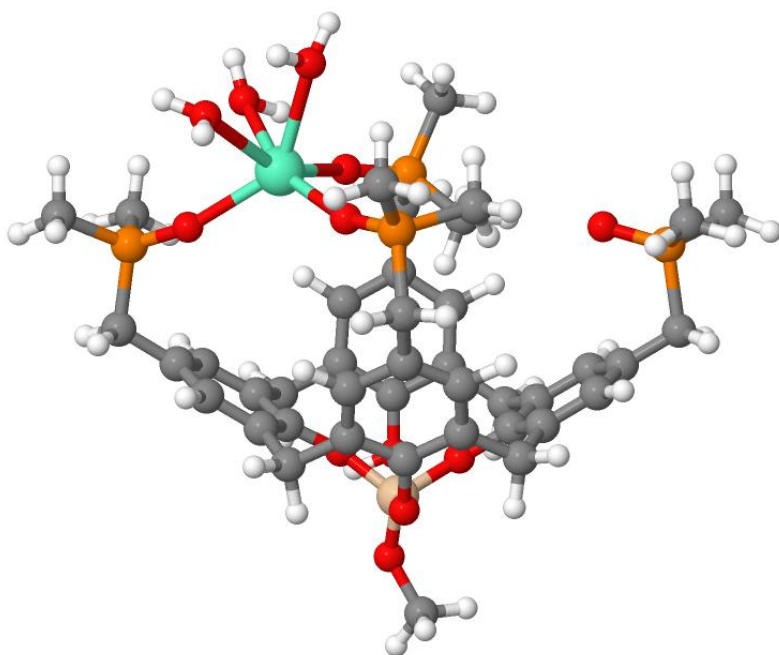
ZPE= 0.906340 Hartree

$\nu = 13.0 \text{ cm}^{-1}$

C	0.12981	4.07416	2.68189
C	-0.75769	-3.54044	-0.14047
P	0.07489	-2.94129	1.40058
P	0.76923	2.43386	3.26704
C	-1.22273	-2.47113	-1.09959
C	-0.46759	4.15564	1.29839
C	-0.79525	-0.98167	-2.98970
C	-2.45771	4.39589	-0.11209
C	-3.02686	-1.07769	-1.97076
C	-0.21574	4.46803	-1.11420
C	-1.62003	4.61176	-1.22596
C	-2.13890	-0.58559	-2.93646
C	0.33590	4.26653	0.15288
C	-2.54990	-2.02333	-1.05818
C	-0.35597	-1.93853	-2.06670
C	-1.86046	4.18784	1.13272
C	-4.43729	2.85555	-0.06815
C	-4.61903	0.54406	-0.87868
C	0.94588	0.79919	-3.46700
C	1.22622	3.13622	-2.67910
C	0.38636	2.06408	-3.11922
C	-4.12195	1.85916	-1.02570
C	0.65314	4.50422	-2.35949
C	0.12965	-0.35891	-4.01583
C	-4.44361	-0.54961	-1.91704
C	-3.96683	4.28777	-0.24568
O	-2.09127	4.93278	-2.45855
O	-2.61730	0.31242	-3.88103
O	-3.34935	2.27305	-2.07622
O	-0.93157	2.34432	-3.22716
C	-5.17086	2.50210	1.06590
C	-5.31922	0.23554	0.29498
C	2.59368	2.90511	-2.55563
C	2.31911	0.63056	-3.30747
C	-5.58999	1.18287	1.28580
C	3.16885	1.65672	-2.85366
C	4.63027	1.40122	-2.69347
P	5.11545	0.89842	-0.91896
C	-6.33464	0.77333	2.52995
P	-5.30459	0.68556	4.07313
O	-0.85671	-2.05924	2.30551
O	-3.88416	0.06419	3.84221

O	3.93472	0.37043	-0.09517
O	-0.34996	1.34456	3.43053
Si	-2.53494	1.92894	-3.48524
O	-3.22108	2.85874	-4.62561
C	-2.92481	2.90298	-6.04533
C	1.55688	2.78323	4.88142
C	2.07571	1.88016	2.12840
C	5.89668	2.40091	-0.20382
C	6.47680	-0.30656	-1.15349
C	-6.27793	-0.29566	5.26746
C	-5.16453	2.37558	4.75566
C	1.59073	-2.04737	0.92851
C	0.59418	-4.45578	2.28761
Eu	-1.63469	-0.51630	3.87361
O	-1.75481	0.03679	6.38809
O	-2.29768	-2.79098	5.14230
H	0.99276	4.75445	2.77695
H	-0.60005	4.39102	3.44260
H	-1.60073	-4.16308	0.19603
H	-0.03349	-4.21983	-0.61864
H	1.42406	4.22179	0.24197
H	-3.23778	-2.43789	-0.31719
H	0.67735	-2.28944	-2.12615
H	-2.50629	4.05839	2.00484
H	1.48646	5.20629	-2.21483
H	0.06350	4.87581	-3.20687
H	-0.45910	-0.03174	-4.88442
H	0.83061	-1.12099	-4.38204
H	-5.12886	-1.37071	-1.66632
H	-4.74119	-0.18614	-2.91015
H	-4.33075	4.66836	-1.21381
H	-4.45297	4.91787	0.51274
H	-3.05994	5.04825	-2.44138
H	-5.43905	3.28982	1.77418
H	-5.69815	-0.78260	0.41203
H	3.23652	3.73397	-2.25015
H	2.75664	-0.33286	-3.57803
H	4.95811	0.57866	-3.34415
H	5.23079	2.28895	-2.94077
H	-6.77971	-0.22461	2.40297
H	-7.16192	1.46352	2.76527
H	-3.66078	3.57604	-6.49660
H	-3.02018	1.90557	-6.49483
H	-1.91574	3.30272	-6.21490
H	2.00957	1.86526	5.27774

H	0.80231	3.14974	5.58948
H	2.34150	3.54407	4.77328
H	2.86245	2.64283	2.06065
H	1.67060	1.70141	1.12569
H	2.52926	0.95084	2.49321
H	6.75602	2.72764	-0.80495
H	6.24075	2.16956	0.81304
H	5.16131	3.21448	-0.15592
H	7.26037	0.10021	-1.80762
H	6.07484	-1.22595	-1.59859
H	6.91553	-0.54762	-0.17612
H	-5.78497	-0.29356	6.24818
H	-6.36815	-1.32811	4.90543
H	-7.28519	0.12980	5.37768
H	-4.65441	2.33910	5.72683
H	-6.15997	2.81775	4.89726
H	-4.58422	3.00204	4.06733
H	1.34889	-1.15240	0.34311
H	2.24439	-2.69410	0.32831
H	2.13738	-1.74700	1.83103
H	1.13271	-4.18356	3.20431
H	1.25931	-5.06152	1.65733
H	-0.28660	-5.05774	2.54666
H	-2.86825	-2.77554	5.93258
H	-2.18164	0.65608	7.00397
H	-0.94237	-0.28829	6.82223
H	-2.53450	-3.60848	4.66815
O	0.21520	-1.61771	5.51912
H	-0.16138	-2.50176	5.70069
H	1.17974	-1.69674	5.62067



**$^{13}\text{Eu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (nonet)**

E= -4866.572169 Hartree

ZPE= 0.905579 Hartree

$\nu = 13.0 \text{ cm}^{-1}$

C	0.39163	3.87569	2.60287
C	-0.67107	-3.67621	-0.19742
P	-0.02953	-3.28657	1.50154
P	0.79605	2.10792	3.03406
C	-1.08251	-2.50418	-1.05809
C	-0.32051	4.10160	1.29474
C	-0.62357	-0.89786	-2.84934
C	-2.40441	4.37584	0.02805
C	-2.87792	-1.07171	-1.88622
C	-0.22047	4.58237	-1.09608
C	-1.63754	4.67815	-1.11854
C	-1.97881	-0.53994	-2.81990
C	0.41154	4.30991	0.11808
C	-2.41054	-2.05642	-1.01283
C	-0.19525	-1.89851	-1.96329
C	-1.72826	4.10831	1.21767
C	-4.38054	2.79915	0.07850
C	-4.53381	0.50258	-0.79783
C	1.05934	0.98300	-3.36201
C	1.22355	3.38128	-2.69691
C	0.43554	2.23743	-3.06827
C	-4.03300	1.82434	-0.89416
C	0.56859	4.70887	-2.38502

C 0.30466 -0.24340 -3.85884  
C -4.30655 -0.57182 -1.84742  
C -3.91470 4.24005 -0.03802  
O -2.18392 5.02974 -2.30581  
O -2.47048 0.34662 -3.77336  
O -3.21545 2.25974 -1.90284  
O -0.88788 2.45137 -3.16152  
C -5.17550 2.42243 1.16109  
C -5.30169 0.17548 0.32591  
C 2.59875 3.24039 -2.59328  
C 2.44585 0.91305 -3.23563  
C -5.62479 1.10335 1.32213  
C 3.24205 2.01853 -2.85815  
C 4.71999 1.92096 -2.72504  
P 5.28555 1.70999 -0.90340  
C -6.43688 0.68017 2.51656  
P -5.43501 0.40920 4.06559  
O -0.90300 -2.26381 2.28382  
O -4.09292 -0.32782 3.78807  
O 4.19535 2.11377 0.09527  
O -0.43150 1.33502 3.62929  
Si -2.47980 1.95532 -3.36595  
O -3.24527 2.86522 -4.46763  
C -3.13055 2.83849 -5.91619  
C 2.15883 2.21647 4.24983  
C 1.44066 1.27769 1.55208  
C 6.82285 2.69497 -0.78588  
C 5.78542 -0.05268 -0.77670  
C -6.52631 -0.53444 5.18773  
C -5.15832 2.04149 4.84020  
C 1.69182 -2.70081 1.29530  
C 0.07216 -4.89929 2.35888  
Eu -1.74564 -0.76698 3.98875  
O -1.80687 0.99298 5.94626  
O -2.66445 -3.04570 5.47070  
H 1.35746 4.40412 2.60856  
H -0.19129 4.25937 3.45417  
H -1.52820 -4.34878 -0.04209  
H 0.11291 -4.27665 -0.68538  
H 1.50307 4.26451 0.14319  
H -3.10920 -2.51386 -0.30852  
H 0.83982 -2.24510 -2.02371  
H -2.31229 3.89036 2.11496  
H 1.34826 5.47669 -2.28423  
H -0.09312 5.02215 -3.20137

H	-0.27698	0.02283	-4.75396
H	1.05161	-0.97994	-4.18426
H	-4.97731	-1.41136	-1.62114
H	-4.59740	-0.20358	-2.84129
H	-4.33078	4.67320	-0.96359
H	-4.37145	4.82197	0.77502
H	-3.15346	5.12300	-2.23231
H	-5.46820	3.19014	1.88114
H	-5.68762	-0.84325	0.40372
H	3.19708	4.11128	-2.32016
H	2.93945	-0.03043	-3.48056
H	5.13958	1.08057	-3.29482
H	5.20486	2.84711	-3.06627
H	-6.95523	-0.26889	2.31655
H	-7.20867	1.42366	2.77260
H	-3.96397	3.43180	-6.30532
H	-3.20248	1.81104	-6.29613
H	-2.18184	3.29533	-6.22751
H	2.42076	1.20700	4.59246
H	1.84750	2.81937	5.11334
H	3.04320	2.67760	3.79001
H	2.34986	1.75736	1.15072
H	0.65865	1.26358	0.78207
H	1.68500	0.24603	1.83657
H	7.53609	2.41752	-1.57427
H	7.28398	2.51881	0.19520
H	6.57753	3.76133	-0.87355
H	6.58311	-0.29169	-1.49291
H	4.91692	-0.69569	-0.96846
H	6.15126	-0.23839	0.24195
H	-6.06403	-0.60389	6.18107
H	-6.67991	-1.54377	4.78432
H	-7.50114	-0.03732	5.28722
H	-4.55481	1.90200	5.74640
H	-6.11228	2.51869	5.10180
H	-4.60381	2.68664	4.14763
H	1.69811	-1.79740	0.67276
H	2.30423	-3.47611	0.81542
H	2.11735	-2.47220	2.28108
H	0.52585	-4.75826	3.34850
H	0.68211	-5.61014	1.78488
H	-0.93676	-5.31584	2.47630
H	-3.31857	-2.97023	6.18914
H	-1.19318	1.57355	5.44194
H	-1.62469	1.12651	6.89168

H	-2.87824	-3.89064	5.03546
O	-0.16128	-1.97251	5.67979
H	-0.72242	-2.69257	6.03432
H	0.56733	-1.84179	6.30932

## Додаток Б

Координати ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні ізотропні теплові параметри ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) атомів в структурі **1**.

	x	y	z	U(eq)
P (1)	6898 (2)	9371 (2)	5517 (1)	33 (1)
P (2)	9011 (2)	4723 (2)	7679 (1)	41 (1)
P (3)	11888 (2)	9924 (2)	10863 (1)	33 (1)
P (4)	13336 (2)	15508 (2)	8194 (1)	35 (1)
O (1)	11193 (3)	9182 (4)	5582 (3)	29 (1)
O (2)	11860 (3)	8544 (4)	6657 (3)	29 (1)
O (3)	13671 (3)	10229 (4)	7763 (3)	28 (1)
O (4)	12785 (3)	11010 (4)	6917 (3)	31 (1)
O (5)	7399 (3)	9842 (4)	4991 (3)	35 (1)
O (6)	10074 (4)	4937 (4)	8106 (4)	56 (2)
O (7)	11712 (4)	8848 (4)	10561 (3)	44 (1)
O (8)	14362 (4)	15517 (4)	8282 (3)	45 (2)
C (1)	10441 (5)	10321 (6)	5987 (4)	25 (2)
C (2)	9592 (5)	10334 (6)	6179 (4)	28 (2)
C (3)	8777 (6)	9527 (6)	6221 (4)	32 (2)
C (4)	8804 (5)	8614 (6)	6064 (4)	30 (2)
C (5)	9605 (5)	8498 (6)	5850 (4)	29 (2)
C (6)	10426 (5)	9365 (6)	5796 (4)	23 (2)
C (7)	9620 (5)	7494 (6)	5685 (4)	31 (2)
C (8)	10030 (5)	7323 (5)	6423 (4)	25 (2)
C (9)	9322 (5)	6659 (5)	6690 (4)	31 (2)
C (10)	9646 (6)	6521 (5)	7376 (4)	30 (2)
C (11)	10718 (5)	7075 (5)	7806 (4)	28 (2)
C (12)	11440 (5)	7738 (5)	7559 (4)	25 (2)
C (13)	11085 (5)	7859 (5)	6859 (4)	24 (2)
C (14)	12580 (5)	8387 (5)	8083 (4)	28 (2)
C (15)	12752 (5)	9429 (6)	8560 (4)	27 (2)
C (16)	12296 (5)	9514 (5)	9150 (4)	27 (2)
C (17)	12378 (5)	10437 (6)	9569 (4)	27 (2)
C (18)	12936 (5)	11290 (6)	9386 (4)	28 (2)

C (19)	13365 (5)	11232 (6)	8788 (4)	28 (2)
C (20)	13270 (5)	10291 (6)	8376 (4)	26 (2)
C (21)	13919 (5)	12159 (6)	8588 (4)	33 (2)
C (22)	13200 (5)	12403 (5)	8076 (4)	27 (2)
C (23)	13046 (5)	13222 (5)	8394 (4)	31 (2)
C (24)	12384 (5)	13448 (5)	7963 (4)	32 (2)
C (25)	11835 (5)	12849 (5)	7180 (4)	25 (2)
C (26)	11968 (5)	12012 (5)	6842 (4)	24 (2)
C (27)	12665 (5)	11819 (5)	7290 (4)	23 (2)
C (28)	11341 (5)	11284 (5)	6003 (4)	26 (2)
C (29)	7843 (5)	9600 (7)	6399 (4)	38 (2)
C (30)	6087 (6)	9876 (6)	5847 (4)	32 (2)
C (31)	6572 (6)	10901 (7)	6285 (5)	42 (2)
C (32)	6005 (6)	11366 (7)	6552 (5)	51 (2)
C (33)	4922 (6)	10775 (7)	6360 (5)	40 (2)
C (34)	4425 (6)	9758 (7)	5891 (5)	40 (2)
C (35)	5010 (5)	9306 (7)	5635 (4)	37 (2)
C (36)	6118 (6)	8001 (6)	5049 (5)	38 (2)
C (37)	5959 (6)	7570 (7)	4247 (5)	48 (2)
C (38)	5347 (7)	6515 (7)	3833 (6)	60 (3)
C (39)	4895 (8)	5915 (9)	4236 (8)	77 (3)
C (40)	5066 (8)	6316 (9)	5026 (8)	73 (3)
C (41)	5659 (7)	7367 (8)	5443 (6)	66 (3)
C (42)	8876 (5)	5827 (6)	7677 (5)	36 (2)
C (43)	8612 (7)	3958 (6)	6685 (6)	52 (3)
C (44)	7766 (8)	3801 (7)	6125 (6)	59 (3)
C (45)	7468 (9)	3175 (8)	5351 (6)	83 (4)
C (46)	8054 (13)	2674 (10)	5160 (8)	101 (5)
C (47)	8830 (11)	2796 (9)	5736 (8)	94 (5)
C (48)	9119 (8)	3405 (8)	6463 (7)	79 (4)
C (49)	8040 (6)	4022 (6)	8071 (5)	40 (2)
C (50)	7150 (7)	4095 (7)	8051 (6)	64 (3)
C (51)	6419 (8)	3511 (10)	8365 (9)	112 (5)
C (52)	6605 (7)	2848 (9)	8643 (7)	84 (4)
C (53)	7447 (6)	2704 (7)	8630 (5)	52 (3)

C (54)	8174 (6)	3302 (7)	8345 (5)	53 (3)
C (55)	11744 (5)	10472 (6)	10135 (4)	31 (2)
C (56)	13171 (5)	10766 (6)	11575 (4)	32 (2)
C (57)	13744 (6)	10342 (7)	11864 (5)	45 (2)
C (58)	14731 (8)	10949 (9)	12448 (6)	60 (3)
C (59)	15134 (7)	12000 (9)	12731 (5)	63 (3)
C (60)	14546 (6)	12425 (8)	12462 (5)	62 (3)
C (61)	13568 (6)	11809 (7)	11875 (5)	43 (2)
C (62)	10957 (5)	9995 (6)	11340 (4)	31 (2)
C (63)	10841 (6)	10871 (6)	11576 (4)	37 (2)
C (64)	10105 (6)	10874 (6)	11938 (4)	34 (2)
C (65)	9461 (5)	10008 (6)	12060 (4)	33 (2)
C (66)	9552 (6)	9129 (7)	11822 (4)	37 (2)
C (67)	10291 (6)	9125 (6)	11475 (4)	39 (2)
C (68)	12357 (5)	14435 (6)	8330 (4)	37 (2)
C (69)	13450 (6)	16635 (6)	8865 (4)	32 (2)
C (70)	14433 (6)	17508 (6)	9194 (4)	40 (2)
C (71)	14572 (6)	18408 (6)	9715 (4)	38 (2)
C (72)	13756 (6)	18413 (6)	9952 (4)	38 (2)
C (73)	12776 (6)	17558 (7)	9657 (4)	43 (2)
C (74)	12646 (6)	16663 (6)	9122 (4)	37 (2)
C (75)	12761 (5)	15404 (6)	7217 (4)	32 (2)
C (76)	11960 (7)	15612 (6)	7044 (5)	47 (2)
C (77)	11505 (7)	15497 (7)	6291 (5)	55 (3)
C (78)	11875 (8)	15162 (6)	5705 (5)	57 (3)
C (79)	12665 (7)	14929 (7)	5871 (5)	61 (3)
C (80)	13126 (6)	15075 (7)	6628 (5)	49 (2)
O (1S)	16144 (5)	15725 (6)	7755 (4)	91 (2)
O (2S)	12230 (5)	13063 (5)	10786 (4)	93 (2)
O (3S)	9795 (5)	7035 (6)	9731 (4)	114 (3)
O (4S)	10644 (7)	4672 (10)	9617 (6)	71 (5)
O (5S)	15657 (7)	15568 (8)	9590 (5)	166 (5)
O (6S)	12649 (15)	14740 (20)	10248 (11)	202 (12)

## Додаток В

### Довжина зв'язків (Å) в структурі 1.

---

P(1)–O(5)	1.486(5)	P(1)–C(30)	1.797(8)
P(1)–C(29)	1.806(7)	P(1)–C(36)	1.810(8)
P(2)–O(6)	1.484(5)	P(2)–C(43)	1.772(9)
P(2)–C(42)	1.794(8)	P(2)–C(49)	1.801(8)
P(3)–O(7)	1.507(5)	P(3)–C(62)	1.792(7)
P(3)–C(55)	1.792(8)	P(3)–C(56)	1.805(8)
P(4)–O(8)	1.488(5)	P(4)–C(69)	1.799(8)
P(4)–C(68)	1.803(8)	P(4)–C(75)	1.806(8)
O(1)–C(6)	1.377(7)	O(2)–C(13)	1.385(8)
O(3)–C(20)	1.381(8)	O(4)–C(27)	1.371(8)
C(1)–C(2)	1.372(9)	C(1)–C(6)	1.419(10)
C(1)–C(28)	1.519(9)	C(2)–C(3)	1.359(10)
C(3)–C(4)	1.385(10)	C(3)–C(29)	1.517(9)
C(4)–C(5)	1.379(9)	C(5)–C(6)	1.427(10)
C(5)–C(7)	1.514(10)	C(7)–C(8)	1.532(10)
C(8)–C(13)	1.387(9)	C(8)–C(9)	1.394(9)
C(9)–C(10)	1.382(10)	C(10)–C(11)	1.405(9)
C(10)–C(42)	1.508(10)	C(11)–C(12)	1.380(9)
C(12)–C(13)	1.404(9)	C(12)–C(14)	1.525(9)
C(14)–C(15)	1.523(9)	C(15)–C(20)	1.397(10)
C(15)–C(16)	1.398(9)	C(16)–C(17)	1.389(9)
C(17)–C(18)	1.398(10)	C(17)–C(55)	1.539(9)
C(18)–C(19)	1.382(9)	C(19)–C(20)	1.401(9)
C(19)–C(21)	1.501(10)	C(21)–C(22)	1.525(9)
C(22)–C(23)	1.385(9)	C(22)–C(27)	1.392(9)
C(23)–C(24)	1.364(9)	C(24)–C(25)	1.393(9)
C(24)–C(68)	1.529(10)	C(25)–C(26)	1.398(9)
C(26)–C(27)	1.383(9)	C(26)–C(28)	1.527(9)
C(30)–C(31)	1.379(11)	C(30)–C(35)	1.381(9)
C(31)–C(32)	1.390(10)	C(32)–C(33)	1.396(10)
C(33)–C(34)	1.383(11)	C(34)–C(35)	1.394(10)
C(36)–C(41)	1.393(12)	C(36)–C(37)	1.412(11)
C(37)–C(38)	1.407(12)	C(38)–C(39)	1.370(14)
C(39)–C(40)	1.381(14)	C(40)–C(41)	1.402(13)

C (43) -C (44)	1.366 (12)	C (43) -C (48)	1.389 (12)
C (44) -C (45)	1.397 (12)	C (45) -C (46)	1.415 (16)
C (46) -C (47)	1.336 (16)	C (47) -C (48)	1.320 (14)
C (49) -C (50)	1.359 (10)	C (49) -C (54)	1.398 (11)
C (50) -C (51)	1.416 (13)	C (51) -C (52)	1.354 (14)
C (52) -C (53)	1.353 (11)	C (53) -C (54)	1.384 (11)
C (56) -C (57)	1.379 (10)	C (56) -C (61)	1.381 (11)
C (57) -C (58)	1.410 (12)	C (58) -C (59)	1.389 (13)
C (59) -C (60)	1.382 (12)	C (60) -C (61)	1.405 (11)
C (62) -C (63)	1.406 (10)	C (62) -C (67)	1.414 (10)
C (63) -C (64)	1.380 (10)	C (64) -C (65)	1.385 (10)
C (65) -C (66)	1.389 (10)	C (66) -C (67)	1.367 (10)
C (69) -C (74)	1.371 (10)	C (69) -C (70)	1.399 (10)
C (70) -C (71)	1.395 (10)	C (71) -C (72)	1.359 (10)
C (72) -C (73)	1.384 (11)	C (73) -C (74)	1.405 (10)
C (75) -C (76)	1.354 (10)	C (75) -C (80)	1.387 (10)
C (76) -C (77)	1.377 (11)	C (77) -C (78)	1.391 (12)
C (78) -C (79)	1.362 (12)	C (79) -C (80)	1.371 (11)

---

## Додаток Г

Валентні кути (град.) в структурі 1.

---

O (5) -P (1) -C (30)	112.4 (3)
O (5) -P (1) -C (29)	112.7 (3)
C (30) -P (1) -C (29)	104.7 (3)
O (5) -P (1) -C (36)	111.3 (4)
C (30) -P (1) -C (36)	108.9 (4)
C (29) -P (1) -C (36)	106.4 (4)
O (6) -P (2) -C (43)	111.4 (4)
O (6) -P (2) -C (42)	115.2 (3)
C (43) -P (2) -C (42)	105.7 (4)
O (6) -P (2) -C (49)	111.4 (4)
C (43) -P (2) -C (49)	106.0 (4)
C (42) -P (2) -C (49)	106.6 (4)
O (7) -P (3) -C (62)	111.2 (3)
O (7) -P (3) -C (55)	115.4 (3)
C (62) -P (3) -C (55)	104.1 (3)
O (7) -P (3) -C (56)	111.2 (3)
C (62) -P (3) -C (56)	106.5 (3)
C (55) -P (3) -C (56)	107.8 (4)
O (8) -P (4) -C (69)	112.4 (3)
O (8) -P (4) -C (68)	114.0 (3)
C (69) -P (4) -C (68)	106.7 (4)
O (8) -P (4) -C (75)	110.7 (3)
C (69) -P (4) -C (75)	108.2 (4)
C (68) -P (4) -C (75)	104.5 (4)
C (2) -C (1) -C (6)	115.5 (7)
C (2) -C (1) -C (28)	121.1 (7)
C (6) -C (1) -C (28)	123.3 (6)
C (3) -C (2) -C (1)	125.5 (8)
C (2) -C (3) -C (4)	117.7 (7)
C (2) -C (3) -C (29)	121.7 (8)
C (4) -C (3) -C (29)	120.6 (8)
C (5) -C (4) -C (3)	122.3 (8)
C (4) -C (5) -C (6)	117.4 (7)
C (4) -C (5) -C (7)	121.4 (7)

C (6) -C (5) -C (7)	121.2 (6)
O (1) -C (6) -C (1)	125.0 (6)
O (1) -C (6) -C (5)	113.6 (7)
C (1) -C (6) -C (5)	121.4 (6)
C (5) -C (7) -C (8)	113.3 (6)
C (13) -C (8) -C (9)	119.0 (7)
C (13) -C (8) -C (7)	121.4 (6)
C (9) -C (8) -C (7)	119.4 (6)
C (10) -C (9) -C (8)	121.7 (7)
C (9) -C (10) -C (11)	118.1 (7)
C (9) -C (10) -C (42)	121.7 (7)
C (11) -C (10) -C (42)	120.2 (7)
C (12) -C (11) -C (10)	121.7 (7)
C (11) -C (12) -C (13)	118.7 (6)
C (11) -C (12) -C (14)	119.5 (7)
C (13) -C (12) -C (14)	121.6 (6)
O (2) -C (13) -C (8)	124.4 (6)
O (2) -C (13) -C (12)	114.9 (6)
C (8) -C (13) -C (12)	120.7 (7)
C (15) -C (14) -C (12)	109.3 (5)
C (20) -C (15) -C (16)	118.5 (7)
C (20) -C (15) -C (14)	121.7 (6)
C (16) -C (15) -C (14)	119.5 (7)
C (17) -C (16) -C (15)	121.6 (7)
C (16) -C (17) -C (18)	118.0 (7)
C (16) -C (17) -C (55)	120.0 (7)
C (18) -C (17) -C (55)	121.4 (7)
C (19) -C (18) -C (17)	122.3 (7)
C (18) -C (19) -C (20)	118.3 (7)
C (18) -C (19) -C (21)	120.5 (7)
C (20) -C (19) -C (21)	121.2 (7)
O (3) -C (20) -C (15)	120.6 (7)
O (3) -C (20) -C (19)	118.2 (7)
C (15) -C (20) -C (19)	121.1 (6)
C (19) -C (21) -C (22)	114.9 (6)
C (23) -C (22) -C (27)	117.5 (6)
C (23) -C (22) -C (21)	120.0 (6)
C (27) -C (22) -C (21)	122.4 (6)
C (24) -C (23) -C (22)	121.9 (7)

C (23) -C (24) -C (25)	120.2 (7)
C (23) -C (24) -C (68)	118.5 (6)
C (25) -C (24) -C (68)	120.9 (7)
C (24) -C (25) -C (26)	119.3 (6)
C (27) -C (26) -C (25)	119.0 (6)
C (27) -C (26) -C (28)	118.8 (6)
C (25) -C (26) -C (28)	122.1 (6)
O (4) -C (27) -C (26)	116.1 (6)
O (4) -C (27) -C (22)	122.0 (6)
C (26) -C (27) -C (22)	121.9 (6)
C (1) -C (28) -C (26)	110.2 (5)
C (3) -C (29) -P (1)	110.3 (5)
C (31) -C (30) -C (35)	119.6 (7)
C (31) -C (30) -P (1)	117.2 (6)
C (35) -C (30) -P (1)	123.0 (6)
C (30) -C (31) -C (32)	121.3 (8)
C (31) -C (32) -C (33)	118.7 (8)
C (34) -C (33) -C (32)	120.2 (7)
C (33) -C (34) -C (35)	120.1 (7)
C (30) -C (35) -C (34)	119.9 (8)
C (41) -C (36) -C (37)	119.3 (8)
C (41) -C (36) -P (1)	122.8 (7)
C (37) -C (36) -P (1)	117.9 (7)
C (38) -C (37) -C (36)	121.7 (9)
C (39) -C (38) -C (37)	117.4 (10)
C (38) -C (39) -C (40)	121.9 (11)
C (39) -C (40) -C (41)	121.3 (11)
C (36) -C (41) -C (40)	118.3 (10)
C (10) -C (42) -P (2)	114.0 (5)
C (44) -C (43) -C (48)	116.8 (10)
C (44) -C (43) -P (2)	124.0 (7)
C (48) -C (43) -P (2)	118.9 (9)
C (43) -C (44) -C (45)	122.0 (11)
C (44) -C (45) -C (46)	117.9 (12)
C (47) -C (46) -C (45)	118.0 (12)
C (48) -C (47) -C (46)	123.5 (14)
C (47) -C (48) -C (43)	121.5 (13)
C (50) -C (49) -C (54)	118.9 (8)
C (50) -C (49) -P (2)	123.4 (7)

C (54) -C (49) -P (2)	117.5 (6)
C (49) -C (50) -C (51)	120.1 (9)
C (52) -C (51) -C (50)	118.2 (9)
C (53) -C (52) -C (51)	123.6 (10)
C (52) -C (53) -C (54)	117.7 (9)
C (53) -C (54) -C (49)	121.3 (8)
C (17) -C (55) -P (3)	116.8 (5)
C (57) -C (56) -C (61)	119.0 (7)
C (57) -C (56) -P (3)	118.4 (6)
C (61) -C (56) -P (3)	122.5 (6)
C (56) -C (57) -C (58)	121.5 (8)
C (59) -C (58) -C (57)	118.9 (9)
C (60) -C (59) -C (58)	119.7 (9)
C (59) -C (60) -C (61)	120.6 (9)
C (56) -C (61) -C (60)	120.2 (8)
C (63) -C (62) -C (67)	118.0 (7)
C (63) -C (62) -P (3)	123.3 (6)
C (67) -C (62) -P (3)	118.7 (6)
C (64) -C (63) -C (62)	120.4 (8)
C (63) -C (64) -C (65)	120.3 (8)
C (64) -C (65) -C (66)	120.3 (7)
C (67) -C (66) -C (65)	119.8 (8)
C (66) -C (67) -C (62)	121.2 (8)
C (24) -C (68) -P (4)	112.2 (5)
C (74) -C (69) -C (70)	117.8 (7)
C (74) -C (69) -P (4)	123.5 (6)
C (70) -C (69) -P (4)	118.4 (6)
C (71) -C (70) -C (69)	121.2 (8)
C (72) -C (71) -C (70)	119.3 (8)
C (71) -C (72) -C (73)	121.3 (8)
C (72) -C (73) -C (74)	118.6 (7)
C (69) -C (74) -C (73)	121.5 (7)
C (76) -C (75) -C (80)	119.4 (7)
C (76) -C (75) -P (4)	121.3 (6)
C (80) -C (75) -P (4)	119.3 (6)
C (75) -C (76) -C (77)	120.7 (8)
C (76) -C (77) -C (78)	119.3 (9)
C (79) -C (78) -C (77)	120.3 (9)
C (78) -C (79) -C (80)	119.4 (9)



## Додаток Д

Торсіонні кути (град.) в структурі 1.

---

C (6) -C (1) -C (2) -C (3)	2.1 (10)
C (28) -C (1) -C (2) -C (3)	-176.4 (6)
C (1) -C (2) -C (3) -C (4)	0.5 (11)
C (1) -C (2) -C (3) -C (29)	-176.8 (6)
C (2) -C (3) -C (4) -C (5)	-1.7 (11)
C (29) -C (3) -C (4) -C (5)	175.7 (6)
C (3) -C (4) -C (5) -C (6)	0.2 (10)
C (3) -C (4) -C (5) -C (7)	179.7 (6)
C (2) -C (1) -C (6) -O (1)	179.4 (6)
C (28) -C (1) -C (6) -O (1)	-2.1 (10)
C (2) -C (1) -C (6) -C (5)	-3.6 (9)
C (28) -C (1) -C (6) -C (5)	174.8 (6)
C (4) -C (5) -C (6) -O (1)	179.8 (6)
C (7) -C (5) -C (6) -O (1)	0.3 (9)
C (4) -C (5) -C (6) -C (1)	2.6 (9)
C (7) -C (5) -C (6) -C (1)	-177.0 (6)
C (4) -C (5) -C (7) -C (8)	-80.9 (8)
C (6) -C (5) -C (7) -C (8)	98.7 (7)
C (5) -C (7) -C (8) -C (13)	-72.8 (8)
C (5) -C (7) -C (8) -C (9)	103.5 (7)
C (13) -C (8) -C (9) -C (10)	-0.1 (10)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	-176.5 (6)
C (8) -C (9) -C (10) -C (11)	0.3 (10)
C (8) -C (9) -C (10) -C (42)	178.1 (6)
C (9) -C (10) -C (11) -C (12)	-0.3 (10)
C (42) -C (10) -C (11) -C (12)	-178.1 (6)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	0.2 (10)
C (10) -C (11) -C (12) -C (14)	174.9 (6)
C (9) -C (8) -C (13) -O (2)	-179.6 (6)
C (7) -C (8) -C (13) -O (2)	-3.3 (10)
C (9) -C (8) -C (13) -C (12)	-0.1 (10)
C (7) -C (8) -C (13) -C (12)	176.2 (6)
C (11) -C (12) -C (13) -O (2)	179.6 (6)
C (14) -C (12) -C (13) -O (2)	5.0 (9)

C (11) -C (12) -C (13) -C (8)	0.0 (10)
C (14) -C (12) -C (13) -C (8)	-174.5 (6)
C (11) -C (12) -C (14) -C (15)	-95.2 (7)
C (13) -C (12) -C (14) -C (15)	79.3 (8)
C (12) -C (14) -C (15) -C (20)	-103.7 (7)
C (12) -C (14) -C (15) -C (16)	69.9 (8)
C (20) -C (15) -C (16) -C (17)	-2.3 (10)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	-176.1 (6)
C (15) -C (16) -C (17) -C (18)	-0.1 (10)
C (15) -C (16) -C (17) -C (55)	171.8 (6)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	2.7 (10)
C (55) -C (17) -C (18) -C (19)	-169.1 (6)
C (17) -C (18) -C (19) -C (20)	-2.7 (10)
C (17) -C (18) -C (19) -C (21)	177.4 (6)
C (16) -C (15) -C (20) -O (3)	-175.6 (6)
C (14) -C (15) -C (20) -O (3)	-1.9 (10)
C (16) -C (15) -C (20) -C (19)	2.2 (10)
C (14) -C (15) -C (20) -C (19)	175.9 (6)
C (18) -C (19) -C (20) -O (3)	178.1 (6)
C (21) -C (19) -C (20) -O (3)	-2.0 (9)
C (18) -C (19) -C (20) -C (15)	0.2 (10)
C (21) -C (19) -C (20) -C (15)	-179.9 (6)
C (18) -C (19) -C (21) -C (22)	-81.4 (8)
C (20) -C (19) -C (21) -C (22)	98.8 (8)
C (19) -C (21) -C (22) -C (23)	106.8 (8)
C (19) -C (21) -C (22) -C (27)	-72.0 (9)
C (27) -C (22) -C (23) -C (24)	1.1 (10)
C (21) -C (22) -C (23) -C (24)	-177.8 (7)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	0.2 (11)
C (22) -C (23) -C (24) -C (68)	-172.8 (6)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	0.3 (10)
C (68) -C (24) -C (25) -C (26)	173.1 (6)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	-1.9 (10)
C (24) -C (25) -C (26) -C (28)	176.1 (6)
C (25) -C (26) -C (27) -O (4)	-177.8 (6)
C (28) -C (26) -C (27) -O (4)	4.2 (9)
C (25) -C (26) -C (27) -C (22)	3.2 (10)
C (28) -C (26) -C (27) -C (22)	-174.8 (6)
C (23) -C (22) -C (27) -O (4)	178.3 (6)

C (21) -C (22) -C (27) -O (4)	-2.8 (10)
C (23) -C (22) -C (27) -C (26)	-2.8 (10)
C (21) -C (22) -C (27) -C (26)	176.1 (6)
C (2) -C (1) -C (28) -C (26)	70.5 (8)
C (6) -C (1) -C (28) -C (26)	-107.8 (7)
C (27) -C (26) -C (28) -C (1)	77.5 (8)
C (25) -C (26) -C (28) -C (1)	-100.5 (7)
C (2) -C (3) -C (29) -P (1)	84.7 (8)
C (4) -C (3) -C (29) -P (1)	-92.6 (8)
O (5) -P (1) -C (29) -C (3)	-39.5 (7)
C (30) -P (1) -C (29) -C (3)	-161.9 (6)
C (36) -P (1) -C (29) -C (3)	82.8 (7)
O (5) -P (1) -C (30) -C (31)	-62.1 (7)
C (29) -P (1) -C (30) -C (31)	60.6 (7)
C (36) -P (1) -C (30) -C (31)	174.0 (6)
O (5) -P (1) -C (30) -C (35)	113.1 (6)
C (29) -P (1) -C (30) -C (35)	-124.2 (7)
C (36) -P (1) -C (30) -C (35)	-10.8 (7)
C (35) -C (30) -C (31) -C (32)	3.2 (12)
P (1) -C (30) -C (31) -C (32)	178.6 (6)
C (30) -C (31) -C (32) -C (33)	-0.8 (13)
C (31) -C (32) -C (33) -C (34)	-2.3 (12)
C (32) -C (33) -C (34) -C (35)	2.9 (12)
C (31) -C (30) -C (35) -C (34)	-2.6 (11)
P (1) -C (30) -C (35) -C (34)	-177.7 (6)
C (33) -C (34) -C (35) -C (30)	-0.4 (12)
O (5) -P (1) -C (36) -C (41)	172.9 (6)
C (30) -P (1) -C (36) -C (41)	-62.6 (7)
C (29) -P (1) -C (36) -C (41)	49.8 (7)
O (5) -P (1) -C (36) -C (37)	-8.2 (6)
C (30) -P (1) -C (36) -C (37)	116.3 (6)
C (29) -P (1) -C (36) -C (37)	-131.4 (6)
C (41) -C (36) -C (37) -C (38)	0.1 (11)
P (1) -C (36) -C (37) -C (38)	-178.8 (6)
C (36) -C (37) -C (38) -C (39)	0.8 (12)
C (37) -C (38) -C (39) -C (40)	-2.8 (14)
C (38) -C (39) -C (40) -C (41)	4.1 (16)
C (37) -C (36) -C (41) -C (40)	1.0 (12)
P (1) -C (36) -C (41) -C (40)	179.8 (6)

C (39) -C (40) -C (41) -C (36)	-3.0 (14)
C (9) -C (10) -C (42) -P (2)	113.7 (7)
C (11) -C (10) -C (42) -P (2)	-68.6 (8)
O (6) -P (2) -C (42) -C (10)	55.0 (7)
C (43) -P (2) -C (42) -C (10)	-68.4 (6)
C (49) -P (2) -C (42) -C (10)	179.1 (5)
O (6) -P (2) -C (43) -C (44)	-167.3 (7)
C (42) -P (2) -C (43) -C (44)	-41.5 (8)
C (49) -P (2) -C (43) -C (44)	71.4 (9)
O (6) -P (2) -C (43) -C (48)	18.9 (8)
C (42) -P (2) -C (43) -C (48)	144.7 (7)
C (49) -P (2) -C (43) -C (48)	-102.4 (7)
C (48) -C (43) -C (44) -C (45)	-4.9 (13)
P (2) -C (43) -C (44) -C (45)	-178.8 (7)
C (43) -C (44) -C (45) -C (46)	1.9 (14)
C (44) -C (45) -C (46) -C (47)	2.6 (17)
C (45) -C (46) -C (47) -C (48)	-4 (2)
C (46) -C (47) -C (48) -C (43)	1.1 (18)
C (44) -C (43) -C (48) -C (47)	3.4 (14)
P (2) -C (43) -C (48) -C (47)	177.7 (8)
O (6) -P (2) -C (49) -C (50)	150.5 (7)
C (43) -P (2) -C (49) -C (50)	-88.2 (9)
C (42) -P (2) -C (49) -C (50)	24.1 (9)
O (6) -P (2) -C (49) -C (54)	-35.4 (8)
C (43) -P (2) -C (49) -C (54)	86.0 (7)
C (42) -P (2) -C (49) -C (54)	-161.7 (6)
C (54) -C (49) -C (50) -C (51)	5.3 (15)
P (2) -C (49) -C (50) -C (51)	179.4 (9)
C (49) -C (50) -C (51) -C (52)	-3.5 (19)
C (50) -C (51) -C (52) -C (53)	-1 (2)
C (51) -C (52) -C (53) -C (54)	2.8 (18)
C (52) -C (53) -C (54) -C (49)	-0.8 (13)
C (50) -C (49) -C (54) -C (53)	-3.2 (13)
P (2) -C (49) -C (54) -C (53)	-177.7 (6)
C (16) -C (17) -C (55) -P (3)	54.0 (8)
C (18) -C (17) -C (55) -P (3)	-134.5 (6)
O (7) -P (3) -C (55) -C (17)	-52.6 (6)
C (62) -P (3) -C (55) -C (17)	-174.7 (5)
C (56) -P (3) -C (55) -C (17)	72.5 (6)

O (7) -P (3) -C (56) -C (57)	-11.5 (7)
C (62) -P (3) -C (56) -C (57)	109.8 (6)
C (55) -P (3) -C (56) -C (57)	-139.0 (6)
O (7) -P (3) -C (56) -C (61)	172.5 (7)
C (62) -P (3) -C (56) -C (61)	-66.1 (8)
C (55) -P (3) -C (56) -C (61)	45.1 (8)
C (61) -C (56) -C (57) -C (58)	-1.0 (12)
P (3) -C (56) -C (57) -C (58)	-177.1 (6)
C (56) -C (57) -C (58) -C (59)	-0.5 (13)
C (57) -C (58) -C (59) -C (60)	2.6 (14)
C (58) -C (59) -C (60) -C (61)	-3.3 (14)
C (57) -C (56) -C (61) -C (60)	0.4 (12)
P (3) -C (56) -C (61) -C (60)	176.3 (6)
C (59) -C (60) -C (61) -C (56)	1.8 (14)
O (7) -P (3) -C (62) -C (63)	-170.5 (6)
C (55) -P (3) -C (62) -C (63)	-45.6 (7)
C (56) -P (3) -C (62) -C (63)	68.1 (7)
O (7) -P (3) -C (62) -C (67)	8.3 (7)
C (55) -P (3) -C (62) -C (67)	133.2 (6)
C (56) -P (3) -C (62) -C (67)	-113.0 (6)
C (67) -C (62) -C (63) -C (64)	0.9 (10)
P (3) -C (62) -C (63) -C (64)	179.7 (5)
C (62) -C (63) -C (64) -C (65)	-1.1 (11)
C (63) -C (64) -C (65) -C (66)	0.2 (11)
C (64) -C (65) -C (66) -C (67)	0.9 (11)
C (65) -C (66) -C (67) -C (62)	-1.1 (11)
C (63) -C (62) -C (67) -C (66)	0.2 (11)
P (3) -C (62) -C (67) -C (66)	-178.7 (6)
C (23) -C (24) -C (68) -P (4)	87.0 (8)
C (25) -C (24) -C (68) -P (4)	-85.9 (7)
O (8) -P (4) -C (68) -C (24)	-39.9 (6)
C (69) -P (4) -C (68) -C (24)	-164.6 (5)
C (75) -P (4) -C (68) -C (24)	81.0 (6)
O (8) -P (4) -C (69) -C (74)	-153.7 (6)
C (68) -P (4) -C (69) -C (74)	-28.0 (8)
C (75) -P (4) -C (69) -C (74)	83.8 (7)
O (8) -P (4) -C (69) -C (70)	20.8 (7)
C (68) -P (4) -C (69) -C (70)	146.5 (6)
C (75) -P (4) -C (69) -C (70)	-101.7 (6)

C (74) -C (69) -C (70) -C (71)	-5.5 (11)
P (4) -C (69) -C (70) -C (71)	179.6 (6)
C (69) -C (70) -C (71) -C (72)	5.0 (11)
C (70) -C (71) -C (72) -C (73)	-3.3 (12)
C (71) -C (72) -C (73) -C (74)	2.2 (12)
C (70) -C (69) -C (74) -C (73)	4.4 (12)
P (4) -C (69) -C (74) -C (73)	179.0 (6)
C (72) -C (73) -C (74) -C (69)	-2.8 (12)
O (8) -P (4) -C (75) -C (76)	-164.8 (6)
C (69) -P (4) -C (75) -C (76)	-41.2 (8)
C (68) -P (4) -C (75) -C (76)	72.2 (7)
O (8) -P (4) -C (75) -C (80)	17.4 (8)
C (69) -P (4) -C (75) -C (80)	140.9 (7)
C (68) -P (4) -C (75) -C (80)	-105.7 (7)
C (80) -C (75) -C (76) -C (77)	0.1 (13)
P (4) -C (75) -C (76) -C (77)	-177.8 (7)
C (75) -C (76) -C (77) -C (78)	0.2 (14)
C (76) -C (77) -C (78) -C (79)	1.3 (14)
C (77) -C (78) -C (79) -C (80)	-3.1 (14)
C (78) -C (79) -C (80) -C (75)	3.4 (14)
C (76) -C (75) -C (80) -C (79)	-1.9 (13)
P (4) -C (75) -C (80) -C (79)	176.0 (7)

---

## Додаток Е

Координати ( $\times 10^4$ ) і еквівалентні ізотропні теплові параметри ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) атомів в структурі 3.

	x	y	z	U(eq)
P (1A)	9427 (2)	4315 (1)	1980 (1)	60 (1)
P (2A)	7651 (2)	7994 (1)	2757 (1)	64 (1)
P (3A)	3352 (2)	4960 (1)	21 (1)	56 (1)
P (4A)	4659 (2)	1547 (1)	914 (1)	50 (1)
O (1A)	7409 (4)	4488 (2)	3999 (2)	51 (2)
O (2A)	6443 (4)	5463 (2)	3546 (2)	50 (2)
O (3A)	4662 (4)	5028 (2)	3070 (2)	46 (2)
O (4A)	5761 (4)	4064 (2)	3124 (3)	52 (2)
O (5A)	10141 (5)	4741 (4)	2487 (3)	84 (3)
O (6A)	6755 (4)	8063 (3)	2595 (3)	73 (3)
O (7A)	2807 (4)	5332 (3)	208 (3)	80 (2)
O (8A)	3945 (5)	1495 (3)	1101 (3)	70 (2)
O (9A)	8943 (7)	5074 (4)	4968 (4)	130 (4)
O (10A)	8878 (5)	4311 (3)	5457 (3)	76 (3)
O (11A)	3348 (5)	4336 (3)	3235 (3)	81 (2)
O (12A)	2795 (5)	5146 (3)	3366 (3)	79 (3)
C (1A)	7559 (5)	3946 (4)	3069 (4)	39 (3)
C (2A)	7810 (6)	3961 (4)	2555 (4)	48 (3)
C (3A)	8242 (6)	4498 (4)	2495 (4)	63 (3)
C (4A)	8355 (5)	5021 (4)	2934 (4)	43 (3)
C (5A)	8111 (5)	5039 (4)	3447 (4)	35 (2)
C (6A)	7741 (6)	4485 (4)	3517 (4)	44 (3)
C (7A)	8124 (6)	5623 (4)	3841 (4)	50 (3)
C (8A)	7596 (5)	6020 (3)	3455 (3)	32 (2)
C (9A)	7941 (6)	6448 (4)	3229 (4)	50 (3)
C (10A)	7441 (6)	6789 (4)	2854 (4)	47 (3)
C (11A)	6614 (7)	6687 (4)	2745 (4)	55 (3)
C (12A)	6209 (6)	6246 (4)	2954 (4)	46 (3)
C (13A)	6749 (6)	5913 (4)	3326 (4)	49 (3)
C (14A)	5288 (6)	6142 (4)	2825 (4)	47 (3)
C (15A)	4831 (6)	5579 (3)	2332 (4)	47 (3)
C (16A)	4756 (6)	5590 (4)	1703 (4)	56 (3)
C (17A)	4482 (5)	5072 (4)	1240 (4)	38 (3)

C (18A)	4272 (7)	4515 (4)	1391 (4)	61 (3)
C (19A)	4327 (6)	4515 (4)	2015 (4)	50 (3)
C (20A)	4579 (6)	5057 (4)	2460 (4)	44 (3)
C (21A)	4149 (6)	3898 (4)	2183 (4)	51 (3)
C (22A)	4819 (5)	3542 (3)	2113 (4)	40 (2)
C (23A)	4633 (7)	3080 (4)	1557 (4)	58 (3)
C (24A)	5220 (6)	2749 (4)	1498 (4)	43 (3)
C (25A)	5972 (6)	2859 (3)	1998 (4)	48 (3)
C (26A)	6197 (6)	3289 (4)	2528 (4)	50 (3)
C (27A)	5592 (5)	3632 (3)	2589 (3)	35 (2)
C (28A)	7024 (6)	3373 (4)	3052 (4)	46 (3)
C (29A)	8460 (6)	4513 (4)	1918 (4)	73 (3)
C (30A)	9389 (4)	3562 (3)	2086 (3)	80 (4)
C (31A)	8780 (5)	3103 (3)	1634 (3)	93 (5)
C (32A)	8718 (7)	2519 (3)	1729 (5)	177 (10)
C (33A)	9266 (8)	2393 (3)	2276 (5)	166 (6)
C (34A)	9875 (7)	2852 (4)	2728 (4)	184 (7)
C (35A)	9936 (5)	3437 (4)	2633 (3)	112 (5)
C (36A)	9468 (4)	4276 (2)	1199 (2)	67 (4)
C (37A)	8834 (4)	4381 (3)	682 (3)	77 (4)
C (38A)	8944 (5)	4361 (4)	115 (2)	84 (4)
C (39A)	9688 (6)	4236 (5)	65 (3)	123 (5)
C (40A)	10322 (5)	4131 (5)	582 (4)	152 (7)
C (41A)	10212 (4)	4151 (4)	1149 (3)	92 (4)
C (42A)	7815 (7)	7238 (4)	2554 (4)	59 (3)
C (43A)	8199 (3)	8256 (2)	3599 (2)	51 (3)
C (44A)	8972 (3)	8112 (2)	3917 (3)	56 (3)
C (45A)	9402 (4)	8359 (3)	4555 (3)	82 (4)
C (46A)	9059 (5)	8751 (3)	4875 (2)	81 (4)
C (47A)	8285 (5)	8896 (3)	4557 (3)	69 (3)
C (48A)	7856 (3)	8648 (2)	3919 (3)	54 (3)
C (49A)	8126 (8)	8411 (5)	2332 (5)	51 (6)
C (50A)	8902 (9)	8797 (7)	2606 (6)	124 (9)
C (51A)	9222 (12)	9093 (9)	2237 (9)	165 (9)
C (52A)	8766 (16)	9003 (10)	1594 (9)	269 (13)
C (53A)	7991 (15)	8617 (10)	1320 (6)	450 (20)
C (54A)	7671 (10)	8321 (7)	1689 (5)	198 (13)
C (49C)	8369 (10)	8498 (7)	2503 (6)	81 (9)
C (50C)	8095 (12)	9026 (8)	2368 (9)	139 (13)

C (51C)	8373 (18)	9326 (9)	1982 (12)	214 (13)
C (52C)	8930 (20)	9100 (12)	1731 (13)	297 (15)
C (53C)	9200 (18)	8573 (13)	1866 (14)	212 (16)
C (54C)	8922 (13)	8272 (9)	2252 (10)	390 (30)
C (55A)	4406 (6)	5057 (4)	552 (3)	38 (3)
C (56A)	3432 (3)	5063 (2)	-721 (2)	46 (3)
C (57A)	3766 (3)	5642 (2)	-728 (2)	53 (3)
C (58A)	3858 (4)	5764 (2)	-1270 (3)	51 (3)
C (59A)	3617 (5)	5307 (3)	-1805 (2)	70 (4)
C (60A)	3282 (5)	4728 (3)	-1797 (2)	60 (3)
C (61A)	3190 (3)	4606 (2)	-1256 (2)	38 (2)
C (62A)	2948 (4)	4171 (2)	-103 (2)	62 (4)
C (63A)	2217 (5)	4016 (4)	5 (4)	114 (5)
C (64A)	1899 (6)	3415 (4)	-51 (5)	155 (7)
C (65A)	2311 (7)	2969 (3)	-214 (5)	157 (7)
C (66A)	3042 (7)	3124 (3)	-322 (4)	104 (5)
C (67A)	3360 (5)	3725 (3)	-266 (4)	102 (6)
C (68A)	5030 (7)	2312 (4)	867 (4)	55 (3)
C (69A)	4408 (9)	1153 (5)	90 (5)	97 (10)
C (70A)	3925 (11)	1352 (7)	-433 (6)	148 (12)
C (72A)	3791 (12)	1041 (8)	-1035 (5)	110 (9)
C (71A)	4139 (15)	531 (8)	-1113 (6)	137 (12)
C (73A)	4621 (16)	332 (8)	-590 (8)	175 (11)
C (74A)	4755 (12)	643 (7)	12 (6)	103 (8)
C (69C)	4460 (6)	1069 (4)	172 (4)	36 (4)
C (70C)	3725 (7)	640 (5)	-80 (5)	85 (8)
C (71C)	3502 (9)	273 (5)	-673 (5)	106 (10)
C (72C)	4014 (11)	336 (6)	-1014 (4)	55 (6)
C (73C)	4749 (10)	766 (7)	-762 (6)	174 (10)
C (74C)	4972 (7)	1132 (6)	-169 (5)	119 (10)
C (75A)	5542 (4)	1318 (2)	1453 (2)	58 (3)
C (76A)	5444 (4)	1094 (2)	1950 (3)	56 (3)
C (77A)	6120 (5)	925 (3)	2384 (3)	91 (4)
C (78A)	6893 (5)	981 (3)	2321 (3)	88 (5)
C (79A)	6991 (4)	1206 (3)	1824 (3)	75 (4)
C (80A)	6316 (4)	1374 (2)	1390 (3)	60 (3)
C (81A)	7852 (6)	4197 (4)	4506 (4)	46 (3)
C (82A)	8558 (7)	4564 (5)	4967 (4)	62 (4)
C (83A)	9643 (7)	4678 (5)	5980 (5)	69 (4)

C (84A)	4068 (6)	5305 (4)	3265 (4)	54 (3)
C (85A)	3385 (5)	4874 (4)	3296 (4)	42 (3)
C (86A)	2072 (7)	4761 (6)	3404 (5)	107 (4)
P (1B)	8095 (2)	2255 (1)	4320 (1)	50 (1)
P (2B)	3349 (4)	294 (2)	2095 (2)	155 (2)
P (3B)	3676 (2)	-81 (1)	5546 (1)	61 (1)
P (4B)	7444 (2)	2657 (1)	8066 (1)	70 (1)
O (1B)	5114 (4)	3762 (2)	4598 (2)	49 (2)
O (2B)	3501 (4)	2809 (3)	4069 (3)	57 (2)
O (3B)	2914 (4)	2624 (2)	5006 (3)	41 (2)
O (4B)	4801 (4)	3269 (2)	5556 (2)	44 (2)
O (5B)	8377 (4)	2832 (3)	4173 (3)	58 (2)
O (6B)	4298 (11)	556 (9)	2675 (10)	411 (12)
O (7B)	2785 (5)	-241 (3)	5344 (4)	104 (3)
O (8B)	6728 (5)	2489 (3)	8265 (3)	91 (3)
O (9B)	6547 (5)	4703 (3)	5150 (3)	74 (3)
O (10B)	5794 (4)	5309 (2)	4604 (3)	56 (2)
O (11B)	1754 (4)	3159 (3)	4300 (3)	63 (2)
O (12B)	1056 (4)	3156 (3)	4947 (3)	64 (2)
C (1B)	6267 (6)	3228 (3)	4938 (4)	43 (2)
C (2B)	6728 (5)	2822 (4)	4829 (4)	41 (3)
C (3B)	6487 (5)	2493 (4)	4198 (4)	45 (3)
C (4B)	5764 (6)	2558 (3)	3722 (4)	46 (3)
C (5B)	5293 (6)	2976 (4)	3861 (4)	49 (3)
C (6B)	5617 (5)	3328 (3)	4468 (4)	39 (2)
C (7B)	4450 (6)	2976 (3)	3342 (4)	43 (3)
C (8B)	3795 (6)	2394 (3)	3188 (4)	44 (3)
C (9B)	3673 (6)	1947 (4)	2695 (4)	54 (3)
C (10B)	3042 (4)	1361 (1)	2486 (1)	71 (3)
C (11B)	2636 (6)	1369 (4)	2934 (4)	49 (3)
C (12B)	2770 (6)	1826 (4)	3449 (4)	49 (3)
C (13B)	3354 (6)	2342 (3)	3562 (4)	44 (3)
C (14B)	2283 (6)	1725 (4)	3865 (3)	38 (3)
C (15B)	2860 (5)	1618 (4)	4506 (4)	39 (2)
C (16B)	3064 (5)	1052 (3)	4520 (3)	34 (2)
C (17B)	3692 (5)	966 (3)	5077 (4)	32 (2)
C (18B)	4033 (5)	1442 (3)	5593 (3)	31 (2)
C (19B)	3794 (6)	2019 (4)	5599 (3)	41 (3)
C (20B)	3171 (5)	2088 (4)	5068 (4)	37 (2)

C (21B)	4213 (6)	2516 (4)	6168 (4)	38 (3)
C (22B)	5130 (6)	2674 (3)	6306 (4)	40 (3)
C (23B)	5744 (6)	2446 (3)	6724 (4)	40 (2)
C (24B)	6577 (6)	2555 (4)	6804 (4)	42 (3)
C (25B)	6803 (6)	2925 (4)	6435 (4)	46 (3)
C (26B)	6224 (5)	3166 (3)	6005 (3)	34 (2)
C (27B)	5389 (5)	3043 (3)	5926 (3)	27 (2)
C (28B)	6559 (6)	3569 (3)	5641 (3)	47 (3)
C (29B)	6984 (6)	2018 (4)	4030 (4)	57 (3)
C (30B)	8475 (3)	2281 (2)	5148 (2)	57 (3)
C (31B)	8249 (4)	1819 (2)	5412 (3)	61 (3)
C (32B)	8569 (5)	1880 (4)	6062 (3)	87 (4)
C (33B)	9115 (5)	2403 (4)	6447 (2)	102 (5)
C (34B)	9341 (4)	2866 (3)	6183 (3)	106 (4)
C (35B)	9020 (4)	2805 (2)	5533 (3)	60 (3)
C (36B)	8467 (3)	1640 (2)	3975 (2)	53 (3)
C (37B)	9002 (4)	1780 (3)	3669 (3)	84 (3)
C (38B)	9332 (5)	1330 (4)	3411 (4)	95 (4)
C (39B)	9127 (6)	739 (3)	3458 (4)	95 (5)
C (40B)	8592 (6)	599 (2)	3764 (4)	83 (4)
C (41B)	8262 (4)	1049 (2)	4022 (3)	57 (3)
C (42B)	2793 (4)	893 (1)	1883 (1)	223 (3)
C (43B)	2965 (9)	-103 (6)	1255 (5)	161 (10)
C (44B)	3567 (11)	-444 (8)	1220 (7)	112 (8)
C (45B)	3479 (15)	-793 (10)	645 (9)	282 (16)
C (46B)	2789 (15)	-801 (9)	106 (7)	237 (11)
C (47B)	2187 (12)	-459 (9)	142 (5)	219 (9)
C (48B)	2275 (10)	-110 (8)	716 (6)	237 (14)
C (43D)	3214 (10)	-266 (9)	1364 (7)	196 (11)
C (44D)	3088 (14)	-887 (9)	1300 (10)	165 (12)
C (45D)	2922 (19)	-1260 (9)	720 (12)	272 (15)
C (46D)	2882 (19)	-1012 (13)	204 (10)	299 (12)
C (47D)	3007 (18)	-391 (14)	268 (8)	271 (14)
C (48D)	3173 (15)	-18 (10)	848 (9)	298 (16)
C (49B)	2658 (5)	-139 (3)	2389 (3)	252 (7)
C (50B)	1851 (6)	-437 (4)	1998 (4)	262 (12)
C (51B)	1368 (6)	-785 (4)	2232 (7)	219 (8)
C (52B)	1691 (9)	-834 (4)	2857 (7)	273 (11)
C (53B)	2498 (9)	-535 (5)	3248 (4)	117 (5)

C (54B)	2981 (7)	-187 (4)	3014 (3)	307 (12)
C (55B)	4010 (6)	387 (3)	5081 (4)	45 (3)
C (56B)	4146 (3)	-735 (2)	5478 (2)	46 (3)
C (57B)	3906 (3)	-1108 (2)	4886 (2)	42 (3)
C (58B)	4286 (4)	-1601 (2)	4810 (2)	52 (3)
C (59B)	4906 (4)	-1722 (2)	5325 (3)	42 (2)
C (60B)	5147 (3)	-1349 (3)	5917 (3)	51 (3)
C (61B)	4767 (3)	-855 (2)	5993 (2)	65 (3)
C (62B)	4179 (5)	327 (2)	6361 (2)	81 (4)
C (63B)	3728 (6)	430 (3)	6747 (4)	135 (5)
C (64B)	4137 (9)	755 (4)	7364 (4)	253 (7)
C (65B)	4996 (9)	977 (3)	7594 (2)	422 (19)
C (66B)	5446 (6)	874 (4)	7208 (4)	182 (11)
C (67B)	5037 (5)	549 (3)	6592 (4)	175 (10)
C (68B)	7246 (6)	2312 (4)	7282 (4)	57 (3)
C (69B)	8354 (6)	2411 (3)	8505 (3)	96 (5)
C (70B)	8289 (8)	2038 (4)	8909 (4)	174 (9)
C (71B)	8980 (10)	1806 (5)	9237 (5)	298 (9)
C (72B)	9737 (8)	1946 (6)	9160 (6)	228 (11)
C (73B)	9802 (6)	2319 (6)	8756 (7)	242 (13)
C (74B)	9110 (7)	2551 (4)	8428 (5)	179 (8)
C (75B)	7714 (3)	3469 (2)	8114 (2)	51 (3)
C (76B)	7280 (4)	3830 (3)	8379 (3)	76 (4)
C (77B)	7399 (6)	4445 (3)	8402 (4)	75 (4)
C (78B)	7953 (6)	4699 (2)	8158 (4)	79 (4)
C (79B)	8387 (5)	4339 (3)	7893 (4)	97 (5)
C (80B)	8267 (4)	3724 (3)	7871 (3)	81 (4)
C (81B)	5199 (6)	4299 (3)	4382 (4)	48 (3)
C (82B)	5877 (6)	4745 (3)	4723 (4)	55 (3)
C (83B)	6479 (5)	5801 (3)	4953 (4)	40 (3)
C (84B)	2239 (6)	2711 (3)	5171 (4)	63 (3)
C (85B)	1610 (6)	3022 (4)	4693 (4)	46 (3)
C (86B)	427 (7)	3455 (5)	4534 (6)	96 (5)
N (1SF)	10967 (8)	227 (6)	3594 (5)	123 (5)
C (1SE)	7188 (8)	3107 (5)	9764 (5)	97 (4)
C (2SF)	10885 (10)	-53 (7)	3977 (7)	113 (6)
C (2SE)	6922 (7)	2713 (5)	10100 (5)	83 (4)
C (1SF)	10824 (11)	-383 (6)	4448 (7)	167 (8)
C (2SC)	9424 (12)	763 (6)	1865 (7)	138 (7)

C (2SD)	5087 (9)	7095 (5)	998 (7)	120 (6)
C (1SD)	4986 (9)	7693 (6)	1394 (6)	111 (6)
N (1SE)	6712 (8)	2407 (6)	10351 (5)	153 (5)
C (1SC)	8735 (11)	769 (8)	1531 (8)	160 (8)
C (2SA)	1872 (11)	3195 (8)	2000 (9)	228 (8)
N (1SD)	5205 (11)	6686 (5)	747 (8)	181 (8)
N (1SA)	1809 (8)	3531 (7)	1687 (8)	197 (7)
C (2SB)	10628 (12)	3699 (9)	8142 (7)	148 (8)
N (1SC)	10297 (10)	644 (7)	2185 (9)	193 (9)
C (1SB)	10576 (11)	4075 (7)	8670 (8)	156 (8)
C (1SA)	2013 (11)	3094 (6)	2752 (7)	172 (8)
N (1SB)	10555 (10)	3341 (11)	7824 (8)	332 (11)

---

## Додаток Є

Довжина зв'язків (Å) в структурі 3.

P (1A) -O (5A)	1.482 (7)	P (1A) -C (29A)	1.746 (11)
P (1A) -C (30A)	1.778 (6)	P (1A) -C (36A)	1.827 (6)
P (2A) -O (6A)	1.496 (8)	P (2A) -C (49A)	1.803 (12)
P (2A) -C (42A)	1.803 (9)	P (2A) -C (43A)	1.811 (5)
P (2A) -C (49C)	1.905 (16)	P (3A) -O (7A)	1.470 (8)
P (3A) -C (55A)	1.771 (9)	P (3A) -C (62A)	1.800 (6)
P (3A) -C (56A)	1.826 (5)	P (4A) -O (8A)	1.444 (8)
P (4A) -C (69C)	1.784 (9)	P (4A) -C (75A)	1.797 (6)
P (4A) -C (68A)	1.830 (9)	P (4A) -C (69A)	1.854 (11)
O (1A) -C (6A)	1.424 (11)	O (1A) -C (81A)	1.468 (9)
O (2A) -C (13A)	1.357 (10)	O (3A) -C (20A)	1.387 (10)
O (3A) -C (84A)	1.432 (11)	O (4A) -C (27A)	1.375 (8)
O (9A) -C (82A)	1.274 (13)	O (10A) -C (82A)	1.335 (11)
O (10A) -C (83A)	1.490 (11)	O (11A) -C (85A)	1.209 (11)
O (12A) -C (85A)	1.298 (12)	O (12A) -C (86A)	1.482 (13)
C (1A) -C (6A)	1.405 (11)	C (1A) -C (2A)	1.409 (13)
C (1A) -C (28A)	1.503 (12)	C (2A) -C (3A)	1.418 (12)
C (3A) -C (4A)	1.390 (12)	C (3A) -C (29A)	1.519 (13)
C (4A) -C (5A)	1.394 (12)	C (5A) -C (6A)	1.414 (12)
C (5A) -C (7A)	1.489 (11)	C (7A) -C (8A)	1.531 (11)
C (8A) -C (9A)	1.357 (12)	C (8A) -C (13A)	1.371 (12)
C (9A) -C (10A)	1.400 (12)	C (10A) -C (11A)	1.348 (13)
C (10A) -C (42A)	1.534 (13)	C (11A) -C (12A)	1.405 (13)
C (12A) -C (13A)	1.417 (12)	C (12A) -C (14A)	1.496 (13)
C (14A) -C (15A)	1.501 (11)	C (15A) -C (20A)	1.337 (12)
C (15A) -C (16A)	1.426 (13)	C (16A) -C (17A)	1.376 (11)
C (17A) -C (18A)	1.417 (12)	C (17A) -C (55A)	1.552 (11)
C (18A) -C (19A)	1.419 (12)	C (19A) -C (20A)	1.397 (11)
C (19A) -C (21A)	1.550 (12)	C (21A) -C (22A)	1.531 (13)
C (22A) -C (27A)	1.371 (10)	C (22A) -C (23A)	1.444 (11)
C (23A) -C (24A)	1.366 (14)	C (24A) -C (25A)	1.370 (12)
C (24A) -C (68A)	1.541 (12)	C (25A) -C (26A)	1.350 (11)
C (26A) -C (27A)	1.412 (13)	C (26A) -C (28A)	1.485 (12)
C (30A) -C (31A)	1.3900	C (30A) -C (35A)	1.3900
C (31A) -C (32A)	1.3900	C (32A) -C (33A)	1.3900

C (33A) -C (34A)	1.3900	C (34A) -C (35A)	1.3900
C (36A) -C (37A)	1.3900	C (36A) -C (41A)	1.3900
C (37A) -C (38A)	1.3900	C (38A) -C (39A)	1.3900
C (39A) -C (40A)	1.3900	C (40A) -C (41A)	1.3900
C (43A) -C (44A)	1.3900	C (43A) -C (48A)	1.3900
C (44A) -C (45A)	1.3900	C (45A) -C (46A)	1.3900
C (46A) -C (47A)	1.3900	C (47A) -C (48A)	1.3900
C (49A) -C (50A)	1.3900	C (49A) -C (54A)	1.3900
C (50A) -C (51A)	1.3900	C (51A) -C (52A)	1.3900
C (52A) -C (53A)	1.3900	C (53A) -C (54A)	1.3900
C (49C) -C (50C)	1.3900	C (49C) -C (54C)	1.3900
C (50C) -C (51C)	1.3900	C (51C) -C (52C)	1.3900
C (52C) -C (53C)	1.3900	C (53C) -C (54C)	1.3900
C (56A) -C (57A)	1.3900	C (56A) -C (61A)	1.3900
C (57A) -C (58A)	1.3900	C (58A) -C (59A)	1.3900
C (59A) -C (60A)	1.3900	C (60A) -C (61A)	1.3900
C (62A) -C (63A)	1.3900	C (62A) -C (67A)	1.3900
C (63A) -C (64A)	1.3900	C (64A) -C (65A)	1.3900
C (65A) -C (66A)	1.3900	C (66A) -C (67A)	1.3900
C (69A) -C (70A)	1.3900	C (69A) -C (74A)	1.3900
C (70A) -C (72A)	1.3900	C (72A) -C (71A)	1.3900
C (71A) -C (73A)	1.3900	C (73A) -C (74A)	1.3900
C (69C) -C (70C)	1.3900	C (69C) -C (74C)	1.3900
C (70C) -C (71C)	1.3900	C (71C) -C (72C)	1.3900
C (72C) -C (73C)	1.3900	C (73C) -C (74C)	1.3900
C (75A) -C (76A)	1.3900	C (75A) -C (80A)	1.3900
C (76A) -C (77A)	1.3900	C (77A) -C (78A)	1.3900
C (78A) -C (79A)	1.3900	C (79A) -C (80A)	1.3900
C (81A) -C (82A)	1.379 (12)	C (84A) -C (85A)	1.480 (13)
P (1B) -O (5B)	1.488 (6)	P (1B) -C (29B)	1.782 (10)
P (1B) -C (30B)	1.788 (5)	P (1B) -C (36B)	1.803 (5)
P (2B) -O (6B)	1.683 (16)	P (2B) -C (42B)	1.800 (7)
P (2B) -C (49B)	1.843 (10)	P (2B) -C (43B)	1.858 (12)
P (2B) -C (43D)	1.880 (16)	P (3B) -O (7B)	1.428 (8)
P (3B) -C (56B)	1.795 (5)	P (3B) -C (62B)	1.818 (6)
P (3B) -C (55B)	1.821 (9)	P (4B) -O (8B)	1.499 (9)
P (4B) -C (69B)	1.759 (9)	P (4B) -C (68B)	1.759 (9)
P (4B) -C (75B)	1.841 (6)	O (1B) -C (81B)	1.412 (9)
O (1B) -C (6B)	1.460 (11)	O (2B) -C (13B)	1.384 (10)

O (3B) -C (20B)	1.366 (9)	O (3B) -C (84B)	1.376 (11)
O (4B) -C (27B)	1.300 (9)	O (9B) -C (82B)	1.259 (11)
O (10B) -C (82B)	1.375 (9)	O (10B) -C (83B)	1.434 (9)
O (11B) -C (85B)	1.109 (11)	O (12B) -C (85B)	1.329 (12)
O (12B) -C (86B)	1.491 (12)	C (1B) -C (6B)	1.336 (11)
C (1B) -C (2B)	1.343 (12)	C (1B) -C (28B)	1.567 (10)
C (2B) -C (3B)	1.426 (12)	C (3B) -C (4B)	1.391 (11)
C (3B) -C (29B)	1.547 (13)	C (4B) -C (5B)	1.397 (12)
C (5B) -C (6B)	1.388 (11)	C (5B) -C (7B)	1.532 (11)
C (7B) -C (8B)	1.551 (11)	C (8B) -C (9B)	1.345 (12)
C (8B) -C (13B)	1.354 (14)	C (9B) -C (10B)	1.520 (10)
C (10B) -C (11B)	1.444 (11)	C (10B) -C (42B)	1.5103 (10)
C (11B) -C (12B)	1.390 (12)	C (12B) -C (13B)	1.388 (12)
C (12B) -C (14B)	1.516 (13)	C (14B) -C (15B)	1.549 (11)
C (15B) -C (16B)	1.385 (11)	C (15B) -C (20B)	1.441 (11)
C (16B) -C (17B)	1.427 (10)	C (17B) -C (18B)	1.384 (10)
C (17B) -C (55B)	1.492 (11)	C (18B) -C (19B)	1.428 (11)
C (19B) -C (20B)	1.369 (11)	C (19B) -C (21B)	1.492 (10)
C (21B) -C (22B)	1.491 (13)	C (22B) -C (23B)	1.383 (11)
C (22B) -C (27B)	1.456 (12)	C (23B) -C (24B)	1.375 (13)
C (24B) -C (25B)	1.414 (13)	C (24B) -C (68B)	1.524 (12)
C (25B) -C (26B)	1.381 (11)	C (26B) -C (27B)	1.380 (12)
C (26B) -C (28B)	1.540 (12)	C (30B) -C (31B)	1.3900
C (30B) -C (35B)	1.3900	C (31B) -C (32B)	1.3900
C (32B) -C (33B)	1.3900	C (33B) -C (34B)	1.3900
C (34B) -C (35B)	1.3900	C (36B) -C (37B)	1.3900
C (36B) -C (41B)	1.3900	C (37B) -C (38B)	1.3900
C (38B) -C (39B)	1.3900	C (39B) -C (40B)	1.3900
C (40B) -C (41B)	1.3900	C (43B) -C (44B)	1.3900
C (43B) -C (48B)	1.3900	C (44B) -C (45B)	1.3900
C (45B) -C (46B)	1.3900	C (46B) -C (47B)	1.3900
C (47B) -C (48B)	1.3900	C (43D) -C (44D)	1.3900
C (43D) -C (48D)	1.3900	C (44D) -C (45D)	1.3900
C (45D) -C (46D)	1.3900	C (46D) -C (47D)	1.3900
C (47D) -C (48D)	1.3900	C (49B) -C (50B)	1.3900
C (49B) -C (54B)	1.3900	C (50B) -C (51B)	1.3900
C (51B) -C (52B)	1.3900	C (52B) -C (53B)	1.3900
C (53B) -C (54B)	1.3900	C (56B) -C (57B)	1.3900
C (56B) -C (61B)	1.3900	C (57B) -C (58B)	1.3900

C (58B) -C (59B)	1.3900	C (59B) -C (60B)	1.3900
C (60B) -C (61B)	1.3900	C (62B) -C (63B)	1.3900
C (62B) -C (67B)	1.3900	C (63B) -C (64B)	1.3900
C (64B) -C (65B)	1.3900	C (65B) -C (66B)	1.3900
C (66B) -C (67B)	1.3900	C (69B) -C (70B)	1.3900
C (69B) -C (74B)	1.3900	C (70B) -C (71B)	1.3900
C (71B) -C (72B)	1.3900	C (72B) -C (73B)	1.3900
C (73B) -C (74B)	1.3900	C (75B) -C (76B)	1.3900
C (75B) -C (80B)	1.3900	C (76B) -C (77B)	1.3900
C (77B) -C (78B)	1.3900	C (78B) -C (79B)	1.3900
C (79B) -C (80B)	1.3900	C (81B) -C (82B)	1.364 (12)
C (84B) -C (85B)	1.584 (12)	N (1SF) -C (2SF)	1.216 (19)
C (1SE) -C (2SE)	1.420 (16)	C (2SF) -C (1SF)	1.45 (2)
C (2SE) -N (1SE)	1.089 (15)	C (2SC) -C (1SC)	1.18 (2)
C (2SC) -N (1SC)	1.51 (2)	C (2SD) -N (1SD)	1.102 (19)
C (2SD) -C (1SD)	1.586 (18)	C (2SA) -N (1SA)	1.13 (2)
C (2SA) -C (1SA)	1.73 (2)	C (2SB) -N (1SB)	0.97 (2)
C (2SB) -C (1SB)	1.42 (2)		

---

## Додаток Ж

Валентні кути (град.) в структурі 3.

---

—	O (5A) -P (1A) -C (29A)	112.2 (5)
	O (5A) -P (1A) -C (30A)	112.6 (4)
	C (29A) -P (1A) -C (30A)	107.8 (4)
	O (5A) -P (1A) -C (36A)	113.4 (4)
	C (29A) -P (1A) -C (36A)	105.5 (4)
	C (30A) -P (1A) -C (36A)	104.7 (3)
	O (6A) -P (2A) -C (49A)	110.5 (5)
	O (6A) -P (2A) -C (42A)	115.5 (4)
	C (49A) -P (2A) -C (42A)	104.1 (5)
	O (6A) -P (2A) -C (43A)	108.2 (4)
	C (49A) -P (2A) -C (43A)	111.2 (4)
	C (42A) -P (2A) -C (43A)	107.3 (3)
	O (6A) -P (2A) -C (49C)	119.7 (6)
	C (42A) -P (2A) -C (49C)	106.4 (6)
	C (43A) -P (2A) -C (49C)	97.6 (4)
	O (7A) -P (3A) -C (55A)	117.5 (4)
	O (7A) -P (3A) -C (62A)	111.2 (4)
	C (55A) -P (3A) -C (62A)	104.2 (4)
	O (7A) -P (3A) -C (56A)	112.8 (3)
	C (55A) -P (3A) -C (56A)	104.6 (3)
	C (62A) -P (3A) -C (56A)	105.4 (3)
	O (8A) -P (4A) -C (69C)	113.1 (4)
	O (8A) -P (4A) -C (75A)	111.8 (4)
	C (69C) -P (4A) -C (75A)	104.2 (4)
	O (8A) -P (4A) -C (68A)	113.6 (5)
	C (69C) -P (4A) -C (68A)	107.1 (4)
	C (75A) -P (4A) -C (68A)	106.4 (4)
	O (8A) -P (4A) -C (69A)	113.3 (5)
	C (75A) -P (4A) -C (69A)	111.4 (5)
	C (68A) -P (4A) -C (69A)	99.5 (5)
	C (6A) -O (1A) -C (81A)	114.9 (7)
	C (20A) -O (3A) -C (84A)	113.3 (7)
	C (82A) -O (10A) -C (83A)	115.7 (8)
	C (85A) -O (12A) -C (86A)	116.0 (8)

C (6A) -C (1A) -C (2A)	118.0 (8)
C (6A) -C (1A) -C (28A)	124.6 (9)
C (2A) -C (1A) -C (28A)	117.0 (7)
C (1A) -C (2A) -C (3A)	121.3 (8)
C (4A) -C (3A) -C (2A)	117.6 (9)
C (4A) -C (3A) -C (29A)	121.4 (8)
C (2A) -C (3A) -C (29A)	120.4 (8)
C (3A) -C (4A) -C (5A)	123.7 (8)
C (4A) -C (5A) -C (6A)	116.8 (7)
C (4A) -C (5A) -C (7A)	120.9 (8)
C (6A) -C (5A) -C (7A)	121.7 (8)
C (1A) -C (6A) -C (5A)	122.3 (8)
C (1A) -C (6A) -O (1A)	118.1 (8)
C (5A) -C (6A) -O (1A)	118.7 (7)
C (5A) -C (7A) -C (8A)	112.5 (7)
C (9A) -C (8A) -C (13A)	120.8 (8)
C (9A) -C (8A) -C (7A)	121.8 (8)
C (13A) -C (8A) -C (7A)	117.4 (7)
C (8A) -C (9A) -C (10A)	120.9 (9)
C (11A) -C (10A) -C (9A)	117.3 (9)
C (11A) -C (10A) -C (42A)	121.5 (8)
C (9A) -C (10A) -C (42A)	121.1 (8)
C (10A) -C (11A) -C (12A)	125.1 (9)
C (11A) -C (12A) -C (13A)	114.7 (9)
C (11A) -C (12A) -C (14A)	123.9 (8)
C (13A) -C (12A) -C (14A)	121.4 (8)
O (2A) -C (13A) -C (8A)	117.6 (8)
O (2A) -C (13A) -C (12A)	121.2 (8)
C (8A) -C (13A) -C (12A)	121.2 (8)
C (12A) -C (14A) -C (15A)	111.5 (8)
C (20A) -C (15A) -C (16A)	118.6 (7)
C (20A) -C (15A) -C (14A)	124.0 (8)
C (16A) -C (15A) -C (14A)	117.0 (8)
C (17A) -C (16A) -C (15A)	121.4 (8)
C (16A) -C (17A) -C (18A)	119.4 (8)
C (16A) -C (17A) -C (55A)	123.4 (8)
C (18A) -C (17A) -C (55A)	117.2 (7)
C (17A) -C (18A) -C (19A)	118.4 (8)
C (20A) -C (19A) -C (18A)	119.7 (8)

C (20A) -C (19A) -C (21A)	122.5 (8)
C (18A) -C (19A) -C (21A)	117.7 (7)
C (15A) -C (20A) -O (3A)	120.1 (7)
C (15A) -C (20A) -C (19A)	122.2 (8)
O (3A) -C (20A) -C (19A)	117.2 (7)
C (22A) -C (21A) -C (19A)	107.9 (8)
C (27A) -C (22A) -C (23A)	118.5 (8)
C (27A) -C (22A) -C (21A)	120.9 (7)
C (23A) -C (22A) -C (21A)	120.5 (8)
C (24A) -C (23A) -C (22A)	120.9 (8)
C (23A) -C (24A) -C (25A)	117.1 (8)
C (23A) -C (24A) -C (68A)	119.0 (8)
C (25A) -C (24A) -C (68A)	123.8 (9)
C (26A) -C (25A) -C (24A)	125.4 (9)
C (25A) -C (26A) -C (27A)	117.6 (8)
C (25A) -C (26A) -C (28A)	121.8 (9)
C (27A) -C (26A) -C (28A)	120.4 (7)
C (22A) -C (27A) -O (4A)	118.5 (7)
C (22A) -C (27A) -C (26A)	120.4 (7)
O (4A) -C (27A) -C (26A)	121.1 (7)
C (26A) -C (28A) -C (1A)	108.8 (7)
C (3A) -C (29A) -P (1A)	114.7 (6)
C (31A) -C (30A) -C (35A)	120.0
C (31A) -C (30A) -P (1A)	119.7 (3)
C (35A) -C (30A) -P (1A)	120.2 (3)
C (30A) -C (31A) -C (32A)	120.0
C (33A) -C (32A) -C (31A)	120.0
C (32A) -C (33A) -C (34A)	120.0
C (35A) -C (34A) -C (33A)	120.0
C (34A) -C (35A) -C (30A)	120.0
C (37A) -C (36A) -C (41A)	120.0
C (37A) -C (36A) -P (1A)	124.8 (3)
C (41A) -C (36A) -P (1A)	115.2 (3)
C (38A) -C (37A) -C (36A)	120.0
C (37A) -C (38A) -C (39A)	120.0
C (40A) -C (39A) -C (38A)	120.0
C (39A) -C (40A) -C (41A)	120.0
C (40A) -C (41A) -C (36A)	120.0
C (10A) -C (42A) -P (2A)	113.7 (7)

C (44A) -C (43A) -C (48A)	120.0
C (44A) -C (43A) -P (2A)	121.8 (3)
C (48A) -C (43A) -P (2A)	118.0 (3)
C (45A) -C (44A) -C (43A)	120.0
C (44A) -C (45A) -C (46A)	120.0
C (47A) -C (46A) -C (45A)	120.0
C (46A) -C (47A) -C (48A)	120.0
C (47A) -C (48A) -C (43A)	120.0
C (50A) -C (49A) -C (54A)	120.0
C (50A) -C (49A) -P (2A)	124.2 (6)
C (54A) -C (49A) -P (2A)	115.8 (6)
C (49A) -C (50A) -C (51A)	120.0
C (50A) -C (51A) -C (52A)	120.0
C (53A) -C (52A) -C (51A)	120.0
C (54A) -C (53A) -C (52A)	120.0
C (53A) -C (54A) -C (49A)	120.0
C (50C) -C (49C) -C (54C)	120.0
C (50C) -C (49C) -P (2A)	114.3 (10)
C (54C) -C (49C) -P (2A)	121.7 (10)
C (51C) -C (50C) -C (49C)	120.0
C (50C) -C (51C) -C (52C)	120.0
C (53C) -C (52C) -C (51C)	120.0
C (52C) -C (53C) -C (54C)	120.0
C (53C) -C (54C) -C (49C)	120.0
C (17A) -C (55A) -P (3A)	112.8 (7)
C (57A) -C (56A) -C (61A)	120.0
C (57A) -C (56A) -P (3A)	115.7 (2)
C (61A) -C (56A) -P (3A)	124.3 (2)
C (58A) -C (57A) -C (56A)	120.0
C (57A) -C (58A) -C (59A)	120.0
C (60A) -C (59A) -C (58A)	120.0
C (59A) -C (60A) -C (61A)	120.0
C (60A) -C (61A) -C (56A)	120.0
C (63A) -C (62A) -C (67A)	120.0
C (63A) -C (62A) -P (3A)	117.3 (4)
C (67A) -C (62A) -P (3A)	122.6 (4)
C (62A) -C (63A) -C (64A)	120.0
C (65A) -C (64A) -C (63A)	120.0
C (66A) -C (65A) -C (64A)	120.0

C (65A) -C (66A) -C (67A)	120.0
C (66A) -C (67A) -C (62A)	120.0
C (24A) -C (68A) -P (4A)	109.8 (6)
C (70A) -C (69A) -C (74A)	120.0
C (70A) -C (69A) -P (4A)	123.8 (7)
C (74A) -C (69A) -P (4A)	116.2 (7)
C (69A) -C (70A) -C (72A)	120.0
C (71A) -C (72A) -C (70A)	120.0
C (73A) -C (71A) -C (72A)	120.0
C (74A) -C (73A) -C (71A)	120.0
C (73A) -C (74A) -C (69A)	120.0
C (70C) -C (69C) -C (74C)	120.0
C (70C) -C (69C) -P (4A)	116.5 (6)
C (74C) -C (69C) -P (4A)	123.4 (6)
C (69C) -C (70C) -C (71C)	120.0
C (72C) -C (71C) -C (70C)	120.0
C (71C) -C (72C) -C (73C)	120.0
C (74C) -C (73C) -C (72C)	120.0
C (73C) -C (74C) -C (69C)	120.0
C (76A) -C (75A) -C (80A)	120.0
C (76A) -C (75A) -P (4A)	118.4 (3)
C (80A) -C (75A) -P (4A)	121.5 (3)
C (77A) -C (76A) -C (75A)	120.0
C (76A) -C (77A) -C (78A)	120.0
C (79A) -C (78A) -C (77A)	120.0
C (80A) -C (79A) -C (78A)	120.0
C (79A) -C (80A) -C (75A)	120.0
C (82A) -C (81A) -O (1A)	113.9 (8)
O (9A) -C (82A) -O (10A)	118.5 (9)
O (9A) -C (82A) -C (81A)	129.5 (10)
O (10A) -C (82A) -C (81A)	111.9 (9)
O (3A) -C (84A) -C (85A)	114.3 (7)
O (11A) -C (85A) -O (12A)	123.5 (9)
O (11A) -C (85A) -C (84A)	125.5 (9)
O (12A) -C (85A) -C (84A)	110.9 (8)
O (5B) -P (1B) -C (29B)	114.6 (4)
O (5B) -P (1B) -C (30B)	112.4 (3)
C (29B) -P (1B) -C (30B)	106.6 (4)
O (5B) -P (1B) -C (36B)	111.6 (4)

C (29B) -P (1B) -C (36B)	104.6 (4)
C (30B) -P (1B) -C (36B)	106.4 (3)
O (6B) -P (2B) -C (42B)	111.7 (8)
O (6B) -P (2B) -C (49B)	109.7 (8)
C (42B) -P (2B) -C (49B)	101.7 (4)
O (6B) -P (2B) -C (43B)	135.3 (11)
C (42B) -P (2B) -C (43B)	91.1 (5)
C (49B) -P (2B) -C (43B)	102.0 (5)
O (6B) -P (2B) -C (43D)	121.5 (11)
C (42B) -P (2B) -C (43D)	109.8 (6)
C (49B) -P (2B) -C (43D)	100.0 (7)
O (7B) -P (3B) -C (56B)	111.5 (3)
O (7B) -P (3B) -C (62B)	113.1 (5)
C (56B) -P (3B) -C (62B)	106.8 (3)
O (7B) -P (3B) -C (55B)	113.4 (4)
C (56B) -P (3B) -C (55B)	105.2 (3)
C (62B) -P (3B) -C (55B)	106.3 (3)
O (8B) -P (4B) -C (69B)	111.8 (5)
O (8B) -P (4B) -C (68B)	113.0 (5)
C (69B) -P (4B) -C (68B)	103.8 (5)
O (8B) -P (4B) -C (75B)	113.8 (4)
C (69B) -P (4B) -C (75B)	108.5 (3)
C (68B) -P (4B) -C (75B)	105.2 (4)
C (81B) -O (1B) -C (6B)	116.0 (7)
C (20B) -O (3B) -C (84B)	115.7 (6)
C (82B) -O (10B) -C (83B)	118.5 (7)
C (85B) -O (12B) -C (86B)	110.3 (8)
C (6B) -C (1B) -C (2B)	120.8 (8)
C (6B) -C (1B) -C (28B)	124.0 (8)
C (2B) -C (1B) -C (28B)	115.1 (7)
C (1B) -C (2B) -C (3B)	117.7 (8)
C (4B) -C (3B) -C (2B)	121.1 (8)
C (4B) -C (3B) -C (29B)	117.6 (8)
C (2B) -C (3B) -C (29B)	121.1 (8)
C (3B) -C (4B) -C (5B)	119.0 (8)
C (6B) -C (5B) -C (4B)	116.6 (8)
C (6B) -C (5B) -C (7B)	126.5 (8)
C (4B) -C (5B) -C (7B)	116.8 (7)
C (1B) -C (6B) -C (5B)	123.9 (8)

C (1B) -C (6B) -O (1B)	120.0 (7)
C (5B) -C (6B) -O (1B)	115.3 (7)
C (5B) -C (7B) -C (8B)	113.3 (6)
C (9B) -C (8B) -C (13B)	120.7 (8)
C (9B) -C (8B) -C (7B)	120.7 (9)
C (13B) -C (8B) -C (7B)	118.6 (7)
C (8B) -C (9B) -C (10B)	125.9 (9)
C (11B) -C (10B) -C (42B)	125.5 (5)
C (11B) -C (10B) -C (9B)	106.8 (5)
C (42B) -C (10B) -C (9B)	127.3 (5)
C (12B) -C (11B) -C (10B)	127.4 (8)
C (13B) -C (12B) -C (11B)	118.4 (10)
C (13B) -C (12B) -C (14B)	123.7 (8)
C (11B) -C (12B) -C (14B)	117.9 (8)
C (8B) -C (13B) -O (2B)	119.2 (8)
C (8B) -C (13B) -C (12B)	120.8 (8)
O (2B) -C (13B) -C (12B)	120.0 (9)
C (12B) -C (14B) -C (15B)	111.3 (7)
C (16B) -C (15B) -C (20B)	120.9 (7)
C (16B) -C (15B) -C (14B)	117.6 (7)
C (20B) -C (15B) -C (14B)	121.5 (7)
C (15B) -C (16B) -C (17B)	118.8 (7)
C (18B) -C (17B) -C (16B)	118.3 (7)
C (18B) -C (17B) -C (55B)	121.3 (7)
C (16B) -C (17B) -C (55B)	120.3 (7)
C (17B) -C (18B) -C (19B)	123.6 (7)
C (20B) -C (19B) -C (18B)	117.3 (7)
C (20B) -C (19B) -C (21B)	122.5 (8)
C (18B) -C (19B) -C (21B)	120.3 (7)
O (3B) -C (20B) -C (19B)	122.8 (7)
O (3B) -C (20B) -C (15B)	116.3 (7)
C (19B) -C (20B) -C (15B)	120.1 (8)
C (19B) -C (21B) -C (22B)	110.9 (7)
C (23B) -C (22B) -C (27B)	117.5 (8)
C (23B) -C (22B) -C (21B)	124.4 (8)
C (27B) -C (22B) -C (21B)	117.7 (7)
C (24B) -C (23B) -C (22B)	123.7 (8)
C (23B) -C (24B) -C (25B)	116.9 (8)
C (23B) -C (24B) -C (68B)	122.7 (9)

C (25B) -C (24B) -C (68B)	120.4 (8)
C (26B) -C (25B) -C (24B)	122.6 (9)
C (25B) -C (26B) -C (27B)	119.5 (8)
C (25B) -C (26B) -C (28B)	117.1 (8)
C (27B) -C (26B) -C (28B)	123.4 (7)
O (4B) -C (27B) -C (26B)	124.3 (8)
O (4B) -C (27B) -C (22B)	115.7 (8)
C (26B) -C (27B) -C (22B)	119.8 (7)
C (26B) -C (28B) -C (1B)	109.1 (6)
C (3B) -C (29B) -P (1B)	115.7 (6)
C (31B) -C (30B) -C (35B)	120.0
C (31B) -C (30B) -P (1B)	123.9 (3)
C (35B) -C (30B) -P (1B)	116.1 (3)
C (32B) -C (31B) -C (30B)	120.0
C (33B) -C (32B) -C (31B)	120.0
C (32B) -C (33B) -C (34B)	120.0
C (35B) -C (34B) -C (33B)	120.0
C (34B) -C (35B) -C (30B)	120.0
C (37B) -C (36B) -C (41B)	120.0
C (37B) -C (36B) -P (1B)	117.1 (3)
C (41B) -C (36B) -P (1B)	122.9 (3)
C (38B) -C (37B) -C (36B)	120.0
C (39B) -C (38B) -C (37B)	120.0
C (38B) -C (39B) -C (40B)	120.0
C (39B) -C (40B) -C (41B)	120.0
C (40B) -C (41B) -C (36B)	120.0
C (10B) -C (42B) -P (2B)	105.8 (2)
C (44B) -C (43B) -C (48B)	120.0
C (44B) -C (43B) -P (2B)	105.0 (8)
C (48B) -C (43B) -P (2B)	135.0 (8)
C (45B) -C (44B) -C (43B)	120.0
C (44B) -C (45B) -C (46B)	120.0
C (47B) -C (46B) -C (45B)	120.0
C (46B) -C (47B) -C (48B)	120.0
C (47B) -C (48B) -C (43B)	120.0
C (44D) -C (43D) -C (48D)	120.0
C (44D) -C (43D) -P (2B)	125.0 (10)
C (48D) -C (43D) -P (2B)	114.8 (10)
C (43D) -C (44D) -C (45D)	120.0

C (44D) -C (45D) -C (46D)	120.0
C (47D) -C (46D) -C (45D)	120.0
C (48D) -C (47D) -C (46D)	120.0
C (47D) -C (48D) -C (43D)	120.0
C (50B) -C (49B) -C (54B)	120.0
C (50B) -C (49B) -P (2B)	121.9 (5)
C (54B) -C (49B) -P (2B)	118.0 (5)
C (51B) -C (50B) -C (49B)	120.0
C (50B) -C (51B) -C (52B)	120.0
C (53B) -C (52B) -C (51B)	120.0
C (52B) -C (53B) -C (54B)	120.0
C (53B) -C (54B) -C (49B)	120.0
C (17B) -C (55B) -P (3B)	114.3 (7)
C (57B) -C (56B) -C (61B)	120.0
C (57B) -C (56B) -P (3B)	118.4 (2)
C (61B) -C (56B) -P (3B)	121.5 (2)
C (56B) -C (57B) -C (58B)	120.0
C (59B) -C (58B) -C (57B)	120.0
C (58B) -C (59B) -C (60B)	120.0
C (61B) -C (60B) -C (59B)	120.0
C (60B) -C (61B) -C (56B)	120.0
C (63B) -C (62B) -C (67B)	120.0
C (63B) -C (62B) -P (3B)	122.0 (5)
C (67B) -C (62B) -P (3B)	117.9 (5)
C (62B) -C (63B) -C (64B)	120.0
C (65B) -C (64B) -C (63B)	120.0
C (66B) -C (65B) -C (64B)	120.0
C (65B) -C (66B) -C (67B)	120.0
C (66B) -C (67B) -C (62B)	120.0
C (24B) -C (68B) -P (4B)	112.9 (7)
C (70B) -C (69B) -C (74B)	120.0
C (70B) -C (69B) -P (4B)	118.2 (5)
C (74B) -C (69B) -P (4B)	121.7 (5)
C (71B) -C (70B) -C (69B)	120.0
C (72B) -C (71B) -C (70B)	120.0
C (71B) -C (72B) -C (73B)	120.0
C (74B) -C (73B) -C (72B)	120.0
C (73B) -C (74B) -C (69B)	120.0
C (76B) -C (75B) -C (80B)	120.0

C (76B) -C (75B) -P (4B)	115.5 (3)
C (80B) -C (75B) -P (4B)	124.4 (3)
C (77B) -C (76B) -C (75B)	120.0
C (76B) -C (77B) -C (78B)	120.0
C (79B) -C (78B) -C (77B)	120.0
C (78B) -C (79B) -C (80B)	120.0
C (79B) -C (80B) -C (75B)	120.0
C (82B) -C (81B) -O (1B)	119.2 (7)
O (9B) -C (82B) -C (81B)	127.4 (8)
O (9B) -C (82B) -O (10B)	116.9 (7)
C (81B) -C (82B) -O (10B)	115.6 (8)
O (3B) -C (84B) -C (85B)	111.3 (8)
O (11B) -C (85B) -O (12B)	132.7 (9)
O (11B) -C (85B) -C (84B)	120.5 (9)
O (12B) -C (85B) -C (84B)	105.6 (7)
N (1SF) -C (2SF) -C (1SF)	177.8 (17)
N (1SE) -C (2SE) -C (1SE)	179.2 (14)
C (1SC) -C (2SC) -N (1SC)	167.6 (18)
N (1SD) -C (2SD) -C (1SD)	175.9 (16)
N (1SA) -C (2SA) -C (1SA)	145.3 (18)
N (1SB) -C (2SB) -C (1SB)	160 (3)

---

### Додаток 3

Торсионні кути (град.) в структурі 3.

---

C (6A) -C (1A) -C (2A) -C (3A)	0.8 (13)
C (28A) -C (1A) -C (2A) -C (3A)	173.5 (8)
C (1A) -C (2A) -C (3A) -C (4A)	-4.7 (13)
C (1A) -C (2A) -C (3A) -C (29A)	-176.4 (8)
C (2A) -C (3A) -C (4A) -C (5A)	3.7 (13)
C (29A) -C (3A) -C (4A) -C (5A)	175.4 (8)
C (3A) -C (4A) -C (5A) -C (6A)	1.0 (13)
C (3A) -C (4A) -C (5A) -C (7A)	-170.1 (8)
C (2A) -C (1A) -C (6A) -C (5A)	4.2 (13)
C (28A) -C (1A) -C (6A) -C (5A)	-167.9 (8)
C (2A) -C (1A) -C (6A) -O (1A)	173.3 (7)
C (28A) -C (1A) -C (6A) -O (1A)	1.2 (12)
C (4A) -C (5A) -C (6A) -C (1A)	-5.1 (12)
C (7A) -C (5A) -C (6A) -C (1A)	166.0 (8)
C (4A) -C (5A) -C (6A) -O (1A)	-174.1 (7)
C (7A) -C (5A) -C (6A) -O (1A)	-3.1 (12)
C (81A) -O (1A) -C (6A) -C (1A)	76.7 (9)
C (81A) -O (1A) -C (6A) -C (5A)	-113.8 (8)
C (4A) -C (5A) -C (7A) -C (8A)	56.4 (11)
C (6A) -C (5A) -C (7A) -C (8A)	-114.3 (9)
C (5A) -C (7A) -C (8A) -C (9A)	-94.5 (9)
C (5A) -C (7A) -C (8A) -C (13A)	83.3 (10)
C (13A) -C (8A) -C (9A) -C (10A)	-0.4 (13)
C (7A) -C (8A) -C (9A) -C (10A)	177.3 (8)
C (8A) -C (9A) -C (10A) -C (11A)	1.9 (13)
C (8A) -C (9A) -C (10A) -C (42A)	-175.1 (8)
C (9A) -C (10A) -C (11A) -C (12A)	-3.1 (14)
C (42A) -C (10A) -C (11A) -C (12A)	174.0 (8)
C (10A) -C (11A) -C (12A) -C (13A)	2.5 (13)
C (10A) -C (11A) -C (12A) -C (14A)	-179.8 (9)
C (9A) -C (8A) -C (13A) -O (2A)	177.4 (7)
C (7A) -C (8A) -C (13A) -O (2A)	-0.4 (11)
C (9A) -C (8A) -C (13A) -C (12A)	-0.2 (12)
C (7A) -C (8A) -C (13A) -C (12A)	-178.0 (7)

C (11A) -C (12A) -C (13A) -O (2A)	-178.2 (7)
C (14A) -C (12A) -C (13A) -O (2A)	4.0 (12)
C (11A) -C (12A) -C (13A) -C (8A)	-0.7 (12)
C (14A) -C (12A) -C (13A) -C (8A)	-178.6 (8)
C (11A) -C (12A) -C (14A) -C (15A)	105.6 (10)
C (13A) -C (12A) -C (14A) -C (15A)	-76.7 (10)
C (12A) -C (14A) -C (15A) -C (20A)	102.1 (12)
C (12A) -C (14A) -C (15A) -C (16A)	-70.3 (11)
C (20A) -C (15A) -C (16A) -C (17A)	-4.2 (16)
C (14A) -C (15A) -C (16A) -C (17A)	168.6 (9)
C (15A) -C (16A) -C (17A) -C (18A)	-0.1 (15)
C (15A) -C (16A) -C (17A) -C (55A)	-178.7 (9)
C (16A) -C (17A) -C (18A) -C (19A)	1.9 (15)
C (55A) -C (17A) -C (18A) -C (19A)	-179.4 (9)
C (17A) -C (18A) -C (19A) -C (20A)	0.4 (15)
C (17A) -C (18A) -C (19A) -C (21A)	-176.3 (9)
C (16A) -C (15A) -C (20A) -O (3A)	178.5 (9)
C (14A) -C (15A) -C (20A) -O (3A)	6.2 (16)
C (16A) -C (15A) -C (20A) -C (19A)	6.7 (16)
C (14A) -C (15A) -C (20A) -C (19A)	-165.5 (9)
C (84A) -O (3A) -C (20A) -C (15A)	73.6 (11)
C (84A) -O (3A) -C (20A) -C (19A)	-114.3 (9)
C (18A) -C (19A) -C (20A) -C (15A)	-5.0 (16)
C (21A) -C (19A) -C (20A) -C (15A)	171.6 (9)
C (18A) -C (19A) -C (20A) -O (3A)	-176.9 (9)
C (21A) -C (19A) -C (20A) -O (3A)	-0.4 (14)
C (20A) -C (19A) -C (21A) -C (22A)	-113.2 (10)
C (18A) -C (19A) -C (21A) -C (22A)	63.4 (10)
C (19A) -C (21A) -C (22A) -C (27A)	83.1 (9)
C (19A) -C (21A) -C (22A) -C (23A)	-100.4 (9)
C (27A) -C (22A) -C (23A) -C (24A)	-1.6 (13)
C (21A) -C (22A) -C (23A) -C (24A)	-178.2 (8)
C (22A) -C (23A) -C (24A) -C (25A)	2.6 (13)
C (22A) -C (23A) -C (24A) -C (68A)	-173.1 (8)
C (23A) -C (24A) -C (25A) -C (26A)	-3.8 (15)
C (68A) -C (24A) -C (25A) -C (26A)	171.7 (9)
C (24A) -C (25A) -C (26A) -C (27A)	3.6 (15)
C (24A) -C (25A) -C (26A) -C (28A)	179.4 (9)
C (23A) -C (22A) -C (27A) -O (4A)	-178.6 (7)

C (21A) -C (22A) -C (27A) -O (4A)	-2.0 (12)
C (23A) -C (22A) -C (27A) -C (26A)	1.4 (12)
C (21A) -C (22A) -C (27A) -C (26A)	178.0 (8)
C (25A) -C (26A) -C (27A) -C (22A)	-2.3 (13)
C (28A) -C (26A) -C (27A) -C (22A)	-178.1 (8)
C (25A) -C (26A) -C (27A) -O (4A)	177.7 (8)
C (28A) -C (26A) -C (27A) -O (4A)	1.9 (12)
C (25A) -C (26A) -C (28A) -C (1A)	108.6 (10)
C (27A) -C (26A) -C (28A) -C (1A)	-75.8 (11)
C (6A) -C (1A) -C (28A) -C (26A)	105.5 (10)
C (2A) -C (1A) -C (28A) -C (26A)	-66.7 (11)
C (4A) -C (3A) -C (29A) -P (1A)	99.9 (9)
C (2A) -C (3A) -C (29A) -P (1A)	-88.7 (10)
O (5A) -P (1A) -C (29A) -C (3A)	-63.2 (8)
C (30A) -P (1A) -C (29A) -C (3A)	61.4 (7)
C (36A) -P (1A) -C (29A) -C (3A)	172.9 (6)
O (5A) -P (1A) -C (30A) -C (31A)	-176.9 (5)
C (29A) -P (1A) -C (30A) -C (31A)	58.8 (5)
C (36A) -P (1A) -C (30A) -C (31A)	-53.2 (5)
O (5A) -P (1A) -C (30A) -C (35A)	6.5 (6)
C (29A) -P (1A) -C (30A) -C (35A)	-117.8 (5)
C (36A) -P (1A) -C (30A) -C (35A)	130.1 (4)
C (35A) -C (30A) -C (31A) -C (32A)	0.0
P (1A) -C (30A) -C (31A) -C (32A)	-176.7 (5)
C (30A) -C (31A) -C (32A) -C (33A)	0.0
C (31A) -C (32A) -C (33A) -C (34A)	0.0
C (32A) -C (33A) -C (34A) -C (35A)	0.0
C (33A) -C (34A) -C (35A) -C (30A)	0.0
C (31A) -C (30A) -C (35A) -C (34A)	0.0
P (1A) -C (30A) -C (35A) -C (34A)	176.6 (5)
O (5A) -P (1A) -C (36A) -C (37A)	-123.8 (5)
C (29A) -P (1A) -C (36A) -C (37A)	-0.6 (5)
C (30A) -P (1A) -C (36A) -C (37A)	113.1 (4)
O (5A) -P (1A) -C (36A) -C (41A)	53.9 (6)
C (29A) -P (1A) -C (36A) -C (41A)	177.1 (5)
C (30A) -P (1A) -C (36A) -C (41A)	-69.3 (4)
C (41A) -C (36A) -C (37A) -C (38A)	0.0
P (1A) -C (36A) -C (37A) -C (38A)	177.6 (4)
C (36A) -C (37A) -C (38A) -C (39A)	0.0

C (37A) -C (38A) -C (39A) -C (40A)	0.0
C (38A) -C (39A) -C (40A) -C (41A)	0.0
C (39A) -C (40A) -C (41A) -C (36A)	0.0
C (37A) -C (36A) -C (41A) -C (40A)	0.0
P (1A) -C (36A) -C (41A) -C (40A)	-177.8 (4)
C (11A) -C (10A) -C (42A) -P (2A)	59.2 (10)
C (9A) -C (10A) -C (42A) -P (2A)	-123.8 (8)
O (6A) -P (2A) -C (42A) -C (10A)	-57.5 (8)
C (49A) -P (2A) -C (42A) -C (10A)	-178.8 (7)
C (43A) -P (2A) -C (42A) -C (10A)	63.3 (7)
C (49C) -P (2A) -C (42A) -C (10A)	167.0 (7)
O (6A) -P (2A) -C (43A) -C (44A)	163.1 (4)
C (49A) -P (2A) -C (43A) -C (44A)	-75.4 (5)
C (42A) -P (2A) -C (43A) -C (44A)	37.8 (5)
C (49C) -P (2A) -C (43A) -C (44A)	-72.1 (6)
O (6A) -P (2A) -C (43A) -C (48A)	-21.7 (4)
C (49A) -P (2A) -C (43A) -C (48A)	99.8 (5)
C (42A) -P (2A) -C (43A) -C (48A)	-147.0 (4)
C (49C) -P (2A) -C (43A) -C (48A)	103.1 (6)
C (48A) -C (43A) -C (44A) -C (45A)	0.0
P (2A) -C (43A) -C (44A) -C (45A)	175.1 (3)
C (43A) -C (44A) -C (45A) -C (46A)	0.0
C (44A) -C (45A) -C (46A) -C (47A)	0.0
C (45A) -C (46A) -C (47A) -C (48A)	0.0
C (46A) -C (47A) -C (48A) -C (43A)	0.0
C (44A) -C (43A) -C (48A) -C (47A)	0.0
P (2A) -C (43A) -C (48A) -C (47A)	-175.3 (3)
O (6A) -P (2A) -C (49A) -C (50A)	131.9 (9)
C (42A) -P (2A) -C (49A) -C (50A)	-103.5 (9)
C (43A) -P (2A) -C (49A) -C (50A)	11.8 (10)
O (6A) -P (2A) -C (49A) -C (54A)	-48.9 (8)
C (42A) -P (2A) -C (49A) -C (54A)	75.7 (8)
C (43A) -P (2A) -C (49A) -C (54A)	-169.0 (7)
C (54A) -C (49A) -C (50A) -C (51A)	0.0
P (2A) -C (49A) -C (50A) -C (51A)	179.1 (10)
C (49A) -C (50A) -C (51A) -C (52A)	0.0
C (50A) -C (51A) -C (52A) -C (53A)	0.0
C (51A) -C (52A) -C (53A) -C (54A)	0.0
C (52A) -C (53A) -C (54A) -C (49A)	0.0

C (50A) -C (49A) -C (54A) -C (53A)	0.0
P (2A) -C (49A) -C (54A) -C (53A)	-179.2 (9)
C (54C) -C (49C) -C (50C) -C (51C)	0.0
P (2A) -C (49C) -C (50C) -C (51C)	-157.8 (10)
C (49C) -C (50C) -C (51C) -C (52C)	0.0
C (50C) -C (51C) -C (52C) -C (53C)	0.0
C (51C) -C (52C) -C (53C) -C (54C)	0.0
C (52C) -C (53C) -C (54C) -C (49C)	0.0
C (50C) -C (49C) -C (54C) -C (53C)	0.0
P (2A) -C (49C) -C (54C) -C (53C)	156.2 (11)
C (16A) -C (17A) -C (55A) -P (3A)	-105.7 (9)
C (18A) -C (17A) -C (55A) -P (3A)	75.7 (10)
O (7A) -P (3A) -C (55A) -C (17A)	46.3 (7)
C (62A) -P (3A) -C (55A) -C (17A)	-77.2 (6)
C (56A) -P (3A) -C (55A) -C (17A)	172.3 (5)
O (7A) -P (3A) -C (56A) -C (57A)	60.9 (4)
C (55A) -P (3A) -C (56A) -C (57A)	-68.0 (4)
C (62A) -P (3A) -C (56A) -C (57A)	-177.5 (3)
O (7A) -P (3A) -C (56A) -C (61A)	-119.7 (4)
C (55A) -P (3A) -C (56A) -C (61A)	111.5 (4)
C (62A) -P (3A) -C (56A) -C (61A)	1.9 (4)
C (61A) -C (56A) -C (57A) -C (58A)	0.0
P (3A) -C (56A) -C (57A) -C (58A)	179.5 (3)
C (56A) -C (57A) -C (58A) -C (59A)	0.0
C (57A) -C (58A) -C (59A) -C (60A)	0.0
C (58A) -C (59A) -C (60A) -C (61A)	0.0
C (59A) -C (60A) -C (61A) -C (56A)	0.0
C (57A) -C (56A) -C (61A) -C (60A)	0.0
P (3A) -C (56A) -C (61A) -C (60A)	-179.4 (3)
O (7A) -P (3A) -C (62A) -C (63A)	-1.6 (5)
C (55A) -P (3A) -C (62A) -C (63A)	125.9 (5)
C (56A) -P (3A) -C (62A) -C (63A)	-124.2 (4)
O (7A) -P (3A) -C (62A) -C (67A)	-178.2 (4)
C (55A) -P (3A) -C (62A) -C (67A)	-50.6 (5)
C (56A) -P (3A) -C (62A) -C (67A)	59.2 (4)
C (67A) -C (62A) -C (63A) -C (64A)	0.0
P (3A) -C (62A) -C (63A) -C (64A)	-176.7 (3)
C (62A) -C (63A) -C (64A) -C (65A)	0.0
C (63A) -C (64A) -C (65A) -C (66A)	0.0

C (64A) -C (65A) -C (66A) -C (67A)	0.0
C (65A) -C (66A) -C (67A) -C (62A)	0.0
C (63A) -C (62A) -C (67A) -C (66A)	0.0
P (3A) -C (62A) -C (67A) -C (66A)	176.5 (4)
C (23A) -C (24A) -C (68A) -P (4A)	-98.6 (9)
C (25A) -C (24A) -C (68A) -P (4A)	86.0 (11)
O (8A) -P (4A) -C (68A) -C (24A)	54.8 (8)
C (69C) -P (4A) -C (68A) -C (24A)	-179.6 (7)
C (75A) -P (4A) -C (68A) -C (24A)	-68.6 (8)
C (69A) -P (4A) -C (68A) -C (24A)	175.6 (8)
O (8A) -P (4A) -C (69A) -C (70A)	71.4 (9)
C (75A) -P (4A) -C (69A) -C (70A)	-161.4 (8)
C (68A) -P (4A) -C (69A) -C (70A)	-49.5 (9)
O (8A) -P (4A) -C (69A) -C (74A)	-110.7 (10)
C (75A) -P (4A) -C (69A) -C (74A)	16.5 (10)
C (68A) -P (4A) -C (69A) -C (74A)	128.4 (10)
C (74A) -C (69A) -C (70A) -C (72A)	0.0
P (4A) -C (69A) -C (70A) -C (72A)	177.8 (9)
C (69A) -C (70A) -C (72A) -C (71A)	0.0
C (70A) -C (72A) -C (71A) -C (73A)	0.0
C (72A) -C (71A) -C (73A) -C (74A)	0.0
C (71A) -C (73A) -C (74A) -C (69A)	0.0
C (70A) -C (69A) -C (74A) -C (73A)	0.0
P (4A) -C (69A) -C (74A) -C (73A)	-178.0 (9)
O (8A) -P (4A) -C (69C) -C (70C)	-10.9 (7)
C (75A) -P (4A) -C (69C) -C (70C)	110.8 (6)
C (68A) -P (4A) -C (69C) -C (70C)	-136.7 (6)
O (8A) -P (4A) -C (69C) -C (74C)	165.4 (6)
C (75A) -P (4A) -C (69C) -C (74C)	-73.0 (6)
C (68A) -P (4A) -C (69C) -C (74C)	39.5 (7)
C (74C) -C (69C) -C (70C) -C (71C)	0.0
P (4A) -C (69C) -C (70C) -C (71C)	176.4 (6)
C (69C) -C (70C) -C (71C) -C (72C)	0.0
C (70C) -C (71C) -C (72C) -C (73C)	0.0
C (71C) -C (72C) -C (73C) -C (74C)	0.0
C (72C) -C (73C) -C (74C) -C (69C)	0.0
C (70C) -C (69C) -C (74C) -C (73C)	0.0
P (4A) -C (69C) -C (74C) -C (73C)	-176.1 (6)
O (8A) -P (4A) -C (75A) -C (76A)	3.5 (4)

C (69C) -P (4A) -C (75A) -C (76A)	-119.0 (4)
C (68A) -P (4A) -C (75A) -C (76A)	128.0 (4)
C (69A) -P (4A) -C (75A) -C (76A)	-124.5 (5)
O (8A) -P (4A) -C (75A) -C (80A)	-175.0 (4)
C (69C) -P (4A) -C (75A) -C (80A)	62.5 (4)
C (68A) -P (4A) -C (75A) -C (80A)	-50.5 (5)
C (69A) -P (4A) -C (75A) -C (80A)	57.0 (5)
C (80A) -C (75A) -C (76A) -C (77A)	0.0
P (4A) -C (75A) -C (76A) -C (77A)	-178.5 (3)
C (75A) -C (76A) -C (77A) -C (78A)	0.0
C (76A) -C (77A) -C (78A) -C (79A)	0.0
C (77A) -C (78A) -C (79A) -C (80A)	0.0
C (78A) -C (79A) -C (80A) -C (75A)	0.0
C (76A) -C (75A) -C (80A) -C (79A)	0.0
P (4A) -C (75A) -C (80A) -C (79A)	178.5 (3)
C (6A) -O (1A) -C (81A) -C (82A)	83.2 (10)
C (83A) -O (10A) -C (82A) -O (9A)	3.4 (16)
C (83A) -O (10A) -C (82A) -C (81A)	-179.8 (9)
O (1A) -C (81A) -C (82A) -O (9A)	-11.8 (18)
O (1A) -C (81A) -C (82A) -O (10A)	171.9 (8)
C (20A) -O (3A) -C (84A) -C (85A)	106.3 (8)
C (86A) -O (12A) -C (85A) -O (11A)	3.3 (13)
C (86A) -O (12A) -C (85A) -C (84A)	-180.0 (7)
O (3A) -C (84A) -C (85A) -O (11A)	8.0 (12)
O (3A) -C (84A) -C (85A) -O (12A)	-168.7 (7)
C (6B) -C (1B) -C (2B) -C (3B)	-1.5 (13)
C (28B) -C (1B) -C (2B) -C (3B)	179.4 (8)
C (1B) -C (2B) -C (3B) -C (4B)	-4.8 (13)
C (1B) -C (2B) -C (3B) -C (29B)	179.9 (8)
C (2B) -C (3B) -C (4B) -C (5B)	3.4 (13)
C (29B) -C (3B) -C (4B) -C (5B)	179.0 (8)
C (3B) -C (4B) -C (5B) -C (6B)	3.7 (13)
C (3B) -C (4B) -C (5B) -C (7B)	-173.0 (8)
C (2B) -C (1B) -C (6B) -C (5B)	9.4 (14)
C (28B) -C (1B) -C (6B) -C (5B)	-171.6 (8)
C (2B) -C (1B) -C (6B) -O (1B)	178.8 (8)
C (28B) -C (1B) -C (6B) -O (1B)	-2.1 (12)
C (4B) -C (5B) -C (6B) -C (1B)	-10.4 (13)
C (7B) -C (5B) -C (6B) -C (1B)	165.9 (8)

C (4B) -C (5B) -C (6B) -O (1B)	179.7 (7)
C (7B) -C (5B) -C (6B) -O (1B)	-4.0 (13)
C (81B) -O (1B) -C (6B) -C (1B)	109.9 (8)
C (81B) -O (1B) -C (6B) -C (5B)	-79.8 (9)
C (6B) -C (5B) -C (7B) -C (8B)	-109.8 (10)
C (4B) -C (5B) -C (7B) -C (8B)	66.5 (11)
C (5B) -C (7B) -C (8B) -C (9B)	-97.9 (10)
C (5B) -C (7B) -C (8B) -C (13B)	81.5 (11)
C (13B) -C (8B) -C (9B) -C (10B)	1.9 (14)
C (7B) -C (8B) -C (9B) -C (10B)	-178.7 (7)
C (8B) -C (9B) -C (10B) -C (11B)	-2.7 (11)
C (8B) -C (9B) -C (10B) -C (42B)	169.8 (7)
C (42B) -C (10B) -C (11B) -C (12B)	-171.0 (7)
C (9B) -C (10B) -C (11B) -C (12B)	1.7 (11)
C (10B) -C (11B) -C (12B) -C (13B)	0.1 (14)
C (10B) -C (11B) -C (12B) -C (14B)	-178.4 (7)
C (9B) -C (8B) -C (13B) -O (2B)	179.4 (8)
C (7B) -C (8B) -C (13B) -O (2B)	0.0 (12)
C (9B) -C (8B) -C (13B) -C (12B)	0.4 (14)
C (7B) -C (8B) -C (13B) -C (12B)	-179.0 (8)
C (11B) -C (12B) -C (13B) -C (8B)	-1.4 (14)
C (14B) -C (12B) -C (13B) -C (8B)	177.0 (8)
C (11B) -C (12B) -C (13B) -O (2B)	179.6 (8)
C (14B) -C (12B) -C (13B) -O (2B)	-2.0 (14)
C (13B) -C (12B) -C (14B) -C (15B)	-70.9 (11)
C (11B) -C (12B) -C (14B) -C (15B)	107.5 (9)
C (12B) -C (14B) -C (15B) -C (16B)	-78.7 (9)
C (12B) -C (14B) -C (15B) -C (20B)	101.7 (9)
C (20B) -C (15B) -C (16B) -C (17B)	-9.8 (13)
C (14B) -C (15B) -C (16B) -C (17B)	170.6 (8)
C (15B) -C (16B) -C (17B) -C (18B)	4.1 (13)
C (15B) -C (16B) -C (17B) -C (55B)	-171.8 (8)
C (16B) -C (17B) -C (18B) -C (19B)	-0.5 (13)
C (55B) -C (17B) -C (18B) -C (19B)	175.4 (8)
C (17B) -C (18B) -C (19B) -C (20B)	2.5 (13)
C (17B) -C (18B) -C (19B) -C (21B)	-177.9 (9)
C (84B) -O (3B) -C (20B) -C (19B)	-93.7 (10)
C (84B) -O (3B) -C (20B) -C (15B)	96.9 (9)
C (18B) -C (19B) -C (20B) -O (3B)	-177.0 (8)

C (21B) -C (19B) -C (20B) -O (3B)	3.4 (14)
C (18B) -C (19B) -C (20B) -C (15B)	-8.0 (13)
C (21B) -C (19B) -C (20B) -C (15B)	172.4 (8)
C (16B) -C (15B) -C (20B) -O (3B)	-178.2 (8)
C (14B) -C (15B) -C (20B) -O (3B)	1.4 (12)
C (16B) -C (15B) -C (20B) -C (19B)	12.0 (13)
C (14B) -C (15B) -C (20B) -C (19B)	-168.3 (8)
C (20B) -C (19B) -C (21B) -C (22B)	-118.5 (9)
C (18B) -C (19B) -C (21B) -C (22B)	61.9 (11)
C (19B) -C (21B) -C (22B) -C (23B)	-95.0 (10)
C (19B) -C (21B) -C (22B) -C (27B)	78.0 (9)
C (27B) -C (22B) -C (23B) -C (24B)	1.0 (12)
C (21B) -C (22B) -C (23B) -C (24B)	174.0 (8)
C (22B) -C (23B) -C (24B) -C (25B)	0.2 (13)
C (22B) -C (23B) -C (24B) -C (68B)	178.1 (8)
C (23B) -C (24B) -C (25B) -C (26B)	-0.7 (12)
C (68B) -C (24B) -C (25B) -C (26B)	-178.6 (8)
C (24B) -C (25B) -C (26B) -C (27B)	-0.3 (12)
C (24B) -C (25B) -C (26B) -C (28B)	179.1 (7)
C (25B) -C (26B) -C (27B) -O (4B)	176.7 (7)
C (28B) -C (26B) -C (27B) -O (4B)	-2.6 (12)
C (25B) -C (26B) -C (27B) -C (22B)	1.6 (11)
C (28B) -C (26B) -C (27B) -C (22B)	-177.7 (7)
C (23B) -C (22B) -C (27B) -O (4B)	-177.5 (7)
C (21B) -C (22B) -C (27B) -O (4B)	9.0 (10)
C (23B) -C (22B) -C (27B) -C (26B)	-1.9 (11)
C (21B) -C (22B) -C (27B) -C (26B)	-175.4 (7)
C (25B) -C (26B) -C (28B) -C (1B)	109.0 (8)
C (27B) -C (26B) -C (28B) -C (1B)	-71.7 (10)
C (6B) -C (1B) -C (28B) -C (26B)	100.4 (9)
C (2B) -C (1B) -C (28B) -C (26B)	-80.5 (10)
C (4B) -C (3B) -C (29B) -P (1B)	135.2 (7)
C (2B) -C (3B) -C (29B) -P (1B)	-49.2 (11)
O (5B) -P (1B) -C (29B) -C (3B)	-51.4 (8)
C (30B) -P (1B) -C (29B) -C (3B)	73.7 (7)
C (36B) -P (1B) -C (29B) -C (3B)	-173.9 (6)
O (5B) -P (1B) -C (30B) -C (31B)	174.8 (4)
C (29B) -P (1B) -C (30B) -C (31B)	48.5 (5)
C (36B) -P (1B) -C (30B) -C (31B)	-62.8 (4)

O (5B) -P (1B) -C (30B) -C (35B)	-4.7 (5)
C (29B) -P (1B) -C (30B) -C (35B)	-131.0 (4)
C (36B) -P (1B) -C (30B) -C (35B)	117.8 (3)
C (35B) -C (30B) -C (31B) -C (32B)	0.0
P (1B) -C (30B) -C (31B) -C (32B)	-179.4 (4)
C (30B) -C (31B) -C (32B) -C (33B)	0.0
C (31B) -C (32B) -C (33B) -C (34B)	0.0
C (32B) -C (33B) -C (34B) -C (35B)	0.0
C (33B) -C (34B) -C (35B) -C (30B)	0.0
C (31B) -C (30B) -C (35B) -C (34B)	0.0
P (1B) -C (30B) -C (35B) -C (34B)	179.5 (3)
O (5B) -P (1B) -C (36B) -C (37B)	4.8 (4)
C (29B) -P (1B) -C (36B) -C (37B)	129.2 (4)
C (30B) -P (1B) -C (36B) -C (37B)	-118.2 (3)
O (5B) -P (1B) -C (36B) -C (41B)	-177.4 (4)
C (29B) -P (1B) -C (36B) -C (41B)	-52.9 (5)
C (30B) -P (1B) -C (36B) -C (41B)	59.7 (4)
C (41B) -C (36B) -C (37B) -C (38B)	0.0
P (1B) -C (36B) -C (37B) -C (38B)	178.0 (3)
C (36B) -C (37B) -C (38B) -C (39B)	0.0
C (37B) -C (38B) -C (39B) -C (40B)	0.0
C (38B) -C (39B) -C (40B) -C (41B)	0.0
C (39B) -C (40B) -C (41B) -C (36B)	0.0
C (37B) -C (36B) -C (41B) -C (40B)	0.0
P (1B) -C (36B) -C (41B) -C (40B)	-177.8 (4)
C (11B) -C (10B) -C (42B) -P (2B)	-87.0 (6)
C (9B) -C (10B) -C (42B) -P (2B)	101.8 (6)
O (6B) -P (2B) -C (42B) -C (10B)	-34.0 (10)
C (49B) -P (2B) -C (42B) -C (10B)	83.0 (4)
C (43B) -P (2B) -C (42B) -C (10B)	-174.6 (6)
C (43D) -P (2B) -C (42B) -C (10B)	-171.8 (7)
O (6B) -P (2B) -C (43B) -C (44B)	30.6 (15)
C (42B) -P (2B) -C (43B) -C (44B)	153.7 (8)
C (49B) -P (2B) -C (43B) -C (44B)	-104.1 (8)
O (6B) -P (2B) -C (43B) -C (48B)	-147.9 (13)
C (42B) -P (2B) -C (43B) -C (48B)	-24.9 (10)
C (49B) -P (2B) -C (43B) -C (48B)	77.3 (10)
C (48B) -C (43B) -C (44B) -C (45B)	0.0
P (2B) -C (43B) -C (44B) -C (45B)	-178.8 (8)

C (43B) -C (44B) -C (45B) -C (46B)	0.0
C (44B) -C (45B) -C (46B) -C (47B)	0.0
C (45B) -C (46B) -C (47B) -C (48B)	0.0
C (46B) -C (47B) -C (48B) -C (43B)	0.0
C (44B) -C (43B) -C (48B) -C (47B)	0.0
P (2B) -C (43B) -C (48B) -C (47B)	178.4 (11)
O (6B) -P (2B) -C (43D) -C (44D)	87.0 (16)
C (42B) -P (2B) -C (43D) -C (44D)	-139.9 (12)
C (49B) -P (2B) -C (43D) -C (44D)	-33.6 (13)
O (6B) -P (2B) -C (43D) -C (48D)	-98.4 (13)
C (42B) -P (2B) -C (43D) -C (48D)	34.7 (10)
C (49B) -P (2B) -C (43D) -C (48D)	141.0 (9)
C (48D) -C (43D) -C (44D) -C (45D)	0.0
P (2B) -C (43D) -C (44D) -C (45D)	174.3 (12)
C (43D) -C (44D) -C (45D) -C (46D)	0.0
C (44D) -C (45D) -C (46D) -C (47D)	0.0
C (45D) -C (46D) -C (47D) -C (48D)	0.0
C (46D) -C (47D) -C (48D) -C (43D)	0.0
C (44D) -C (43D) -C (48D) -C (47D)	0.0
P (2B) -C (43D) -C (48D) -C (47D)	-174.9 (11)
O (6B) -P (2B) -C (49B) -C (50B)	-176.1 (10)
C (42B) -P (2B) -C (49B) -C (50B)	65.5 (5)
C (43B) -P (2B) -C (49B) -C (50B)	-28.1 (7)
C (43D) -P (2B) -C (49B) -C (50B)	-47.3 (8)
O (6B) -P (2B) -C (49B) -C (54B)	0.6 (10)
C (42B) -P (2B) -C (49B) -C (54B)	-117.8 (4)
C (43B) -P (2B) -C (49B) -C (54B)	148.5 (6)
C (43D) -P (2B) -C (49B) -C (54B)	129.3 (7)
C (54B) -C (49B) -C (50B) -C (51B)	0.0
P (2B) -C (49B) -C (50B) -C (51B)	176.5 (5)
C (49B) -C (50B) -C (51B) -C (52B)	0.0
C (50B) -C (51B) -C (52B) -C (53B)	0.0
C (51B) -C (52B) -C (53B) -C (54B)	0.0
C (52B) -C (53B) -C (54B) -C (49B)	0.0
C (50B) -C (49B) -C (54B) -C (53B)	0.0
P (2B) -C (49B) -C (54B) -C (53B)	-176.7 (5)
C (18B) -C (17B) -C (55B) -P (3B)	75.1 (9)
C (16B) -C (17B) -C (55B) -P (3B)	-109.1 (8)
O (7B) -P (3B) -C (55B) -C (17B)	58.5 (7)

C (56B) -P (3B) -C (55B) -C (17B)	-179.5 (5)
C (62B) -P (3B) -C (55B) -C (17B)	-66.4 (6)
O (7B) -P (3B) -C (56B) -C (57B)	59.8 (5)
C (62B) -P (3B) -C (56B) -C (57B)	-176.2 (3)
C (55B) -P (3B) -C (56B) -C (57B)	-63.5 (4)
O (7B) -P (3B) -C (56B) -C (61B)	-123.3 (4)
C (62B) -P (3B) -C (56B) -C (61B)	0.7 (4)
C (55B) -P (3B) -C (56B) -C (61B)	113.3 (4)
C (61B) -C (56B) -C (57B) -C (58B)	0.0
P (3B) -C (56B) -C (57B) -C (58B)	176.9 (3)
C (56B) -C (57B) -C (58B) -C (59B)	0.0
C (57B) -C (58B) -C (59B) -C (60B)	0.0
C (58B) -C (59B) -C (60B) -C (61B)	0.0
C (59B) -C (60B) -C (61B) -C (56B)	0.0
C (57B) -C (56B) -C (61B) -C (60B)	0.0
P (3B) -C (56B) -C (61B) -C (60B)	-176.8 (3)
O (7B) -P (3B) -C (62B) -C (63B)	3.9 (5)
C (56B) -P (3B) -C (62B) -C (63B)	-119.0 (4)
C (55B) -P (3B) -C (62B) -C (63B)	129.0 (4)
O (7B) -P (3B) -C (62B) -C (67B)	-174.7 (4)
C (56B) -P (3B) -C (62B) -C (67B)	62.3 (4)
C (55B) -P (3B) -C (62B) -C (67B)	-49.6 (5)
C (67B) -C (62B) -C (63B) -C (64B)	0.0
P (3B) -C (62B) -C (63B) -C (64B)	-178.7 (3)
C (62B) -C (63B) -C (64B) -C (65B)	0.0
C (63B) -C (64B) -C (65B) -C (66B)	0.0
C (64B) -C (65B) -C (66B) -C (67B)	0.0
C (65B) -C (66B) -C (67B) -C (62B)	0.0
C (63B) -C (62B) -C (67B) -C (66B)	0.0
P (3B) -C (62B) -C (67B) -C (66B)	178.7 (3)
C (23B) -C (24B) -C (68B) -P (4B)	-69.4 (10)
C (25B) -C (24B) -C (68B) -P (4B)	108.4 (9)
O (8B) -P (4B) -C (68B) -C (24B)	69.5 (8)
C (69B) -P (4B) -C (68B) -C (24B)	-169.2 (7)
C (75B) -P (4B) -C (68B) -C (24B)	-55.2 (8)
O (8B) -P (4B) -C (69B) -C (70B)	8.0 (6)
C (68B) -P (4B) -C (69B) -C (70B)	-114.1 (6)
C (75B) -P (4B) -C (69B) -C (70B)	134.4 (5)
O (8B) -P (4B) -C (69B) -C (74B)	-175.8 (5)

C (68B) -P (4B) -C (69B) -C (74B)	62.1 (6)
C (75B) -P (4B) -C (69B) -C (74B)	-49.4 (6)
C (74B) -C (69B) -C (70B) -C (71B)	0.0
P (4B) -C (69B) -C (70B) -C (71B)	176.3 (5)
C (69B) -C (70B) -C (71B) -C (72B)	0.0
C (70B) -C (71B) -C (72B) -C (73B)	0.0
C (71B) -C (72B) -C (73B) -C (74B)	0.0
C (72B) -C (73B) -C (74B) -C (69B)	0.0
C (70B) -C (69B) -C (74B) -C (73B)	0.0
P (4B) -C (69B) -C (74B) -C (73B)	-176.1 (5)
O (8B) -P (4B) -C (75B) -C (76B)	5.6 (5)
C (69B) -P (4B) -C (75B) -C (76B)	-119.6 (5)
C (68B) -P (4B) -C (75B) -C (76B)	129.9 (5)
O (8B) -P (4B) -C (75B) -C (80B)	-170.2 (4)
C (69B) -P (4B) -C (75B) -C (80B)	64.6 (5)
C (68B) -P (4B) -C (75B) -C (80B)	-46.0 (5)
C (80B) -C (75B) -C (76B) -C (77B)	0.0
P (4B) -C (75B) -C (76B) -C (77B)	-176.0 (3)
C (75B) -C (76B) -C (77B) -C (78B)	0.0
C (76B) -C (77B) -C (78B) -C (79B)	0.0
C (77B) -C (78B) -C (79B) -C (80B)	0.0
C (78B) -C (79B) -C (80B) -C (75B)	0.0
C (76B) -C (75B) -C (80B) -C (79B)	0.0
P (4B) -C (75B) -C (80B) -C (79B)	175.6 (3)
C (6B) -O (1B) -C (81B) -C (82B)	-79.7 (10)
O (1B) -C (81B) -C (82B) -O (9B)	16.0 (17)
O (1B) -C (81B) -C (82B) -O (10B)	-160.5 (8)
C (83B) -O (10B) -C (82B) -O (9B)	2.2 (13)
C (83B) -O (10B) -C (82B) -C (81B)	179.0 (9)
C (20B) -O (3B) -C (84B) -C (85B)	-139.3 (6)
C (86B) -O (12B) -C (85B) -O (11B)	12.9 (13)
C (86B) -O (12B) -C (85B) -C (84B)	179.9 (7)
O (3B) -C (84B) -C (85B) -O (11B)	-2.6 (11)
O (3B) -C (84B) -C (85B) -O (12B)	-171.6 (6)

**Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)**  
Бойко Ю.С Дисертація.pdf

Документ відправлено: 10:38 07.11.2023

**Власник документу**

**Електронний підпис**

10:38 07.11.2023

Ідентифікаційний код: 3445815090

БОЙКО ЮРІЙ СЕРГІЙОВИЧ

Власник ключа: БОЙКО ЮРІЙ СЕРГІЙОВИЧ

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 10:38 07.11.2023

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 5E984D526F82F38F04000000C1C52D01CA028D04

Тип підпису: удосконалений