

А.Л.Толстов

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СИСТЕМ ДИМЕТИЛГЕКСАН-1,6-ДИКАРБАМАТ—Ag<sup>+</sup>

Исследовано взаимодействие диметилгексан-1,6-дикарбамата как низкомолекулярной модели полиуретанов с ионами серебра в водной среде. Предложен механизм образования наночастиц серебра в присутствии диметилгексан-1,6-дикарбамата. По данным ИК-спектрального анализа сдвиг максимумов полос поглощения N–H, C=O, C–N и C–O-связей уретановых –NH–C(O)O-групп свидетельствует о факте взаимодействия наночастиц серебра и молекул (их ассоциатов) диметилгексан-1,6-дикарбамата. Показано, что наночастицы серебра влияют на закономерности структурообразования диметилгексан-1,6-дикарбамата, увеличивая средний размер его кристаллов на 25–30 %, и проявляют каталитическую активность при термоокислительной деструкции диметилгексан-1,6-дикарбамата, ускоряя данный процесс и смещая его в низкотемпературную область.

**ВВЕДЕНИЕ.** Карбаматы (уретаны) — органические соединения, имеющие существенное значение для фармацевтики. Они применяются при синтезе новых лекарственных средств, например противоэпилептических [1] и противоопухолевых препаратов [2], как компоненты дентальных композиций [3], а также как исходные вещества при безфосгенном синтезе изоцианатов [4] и безизоцианатном синтезе полиуретанов [5].

В настоящее время детально исследован синтез и структура моно- [1, 6] и дикарбаматов [6–8]. Интерес к данным соединениям, в частности, связан с возможностью влияния на их надмолекулярную структуру, образования слоистых и волокноподобных структур, а также способностью –NH–C(O)O-групп формировать конъюгаты с различными функциональными группами [6].

Использование карбаматов при синтезе наносистем с высокодисперсными частицами металлов, в частности серебра, несет в себе две основные функции. Во-первых, это получение материалов с новыми свойствами для расширения функциональных особенностей исходных составляющих и расширения областей их применения. Во-вторых, использование (ди)карбаматов в качестве модельных соединений при исследовании взаимодействия между –NH–C(O)O-группами и ионами (Ag<sup>+</sup>) и наночастицами серебра (AgНЧ) с целью дальнейшего применения найденных закономерностей при синтезе серебросодержащих полиуретановых систем, обладающих огромным практическим потенциалом.

На данный момент известна только одна попытка получения систем на основе дикарбамата

и AgНЧ [9]. В данной работе для инкапсуляции полициклических красителей (фталоцианин и перилен) и наночастиц серебра применяли микроволокна дидодецилгексан-1,6-дикарбамата, полученные золь–гель методом из бензонитрила. Была изучена морфология и фазовая структура данных систем. И хотя детальное изучение взаимодействия в межфазной области не проводилось, распределение полярных (фталоцианин, наночастицы серебра) компонентов во внутренней полости микроволокон и неполярного перилена на внешней поверхности микроволокон свидетельствует о специфичности в самоорганизации молекул дикарбамата в надмолекулярные структуры (микроволокна). С учетом перспективности практического применения серебросодержащих полиуретановых систем важным является исследование взаимодействия между функциональными группами дикарбамата и Ag<sup>+</sup>/AgНЧ для дальнейшего использования найденных закономерностей при синтезе композиционных материалов полиуретан—AgНЧ.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Синтез диметилгексан-1,6-дикарбамата (ДМГД). 1,6-Гексаметилендиизоцианат (2 г, 11.9 ммоль) вводили в смесь, состоящую из 10-кратного избытка СН<sub>3</sub>ОН (7.62 г, 0.238 моль) и каталитических количеств дибутилолова дилаурата (28.4 мг, 4.5·10<sup>-5</sup> моль). Реакционную смесь выдерживали при 60 °С в течение 4 ч, после чего непрореагировавший СН<sub>3</sub>ОН удаляли при пониженном давлении. Продукт очищали перекристаллизацией из толуола. Выход ДМГД — 1.71 г (62 %). ИК (KBr): 3339, 3045, 2969, 2945, 2913, 2870, 2857, 1690, 1533,

1479, 1463, 1436, 1385, 1341, 1261, 1222, 1196, 1141, 1053, 1008, 933, 780, 735, 705, 627, 566, 414  $\text{cm}^{-1}$ .

Найдено, %: С 51.65; Н 8.71; N 12.10; О 27.54. Вычислено, %: С 51.71; Н 8.68; N 12.06; О 27.55.

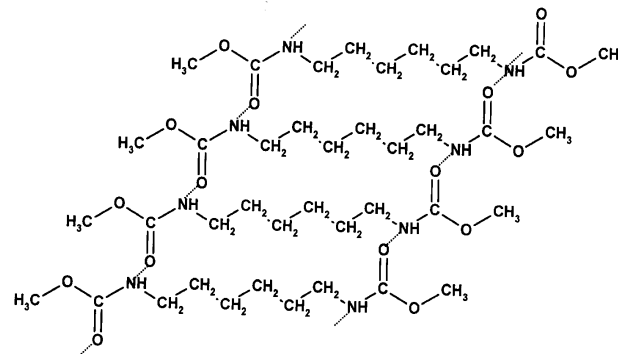
**Получение систем ДМГД- $\text{Ag}^+$ .** ДМГД и  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ) в молярном соотношении ДМГД :  $\text{Ag}^+$ , равном 1:1 и/или 2:1, диспергировали в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакционную смесь нагревали до получения гомогенного раствора и выдерживали 18 ч при температуре 90  $^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Для предотвращения побочной акции фотоиницированного восстановления  $\text{Ag}^+$  реакцию проводили в темноте. После охлаждения реакционной смеси выпал осадок красно-бурого цвета, который отфильтровали, промыли дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{Ag}^+$  и сушили. Содержание серебра в каждом из образцов, по данным титриметрического анализа, равно 0.24 % (ДМГД :  $\text{AgNO}_3 = 1:1$ ), 0.18 % (ДМГД :  $\text{AgNO}_3 = 2:1$ ) и 0.21 % (ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg} = 2:1$ ). Доля  $\text{Ag}^+$ , образующего наночастицы, для образцов ДМГД :  $\text{AgNO}_3 = 1:1$ , ДМГД :  $\text{AgNO}_3 = 2:1$  и ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg} = 2:1$  составляет 0.89, 1.05 и 1.22 % соответственно.

ИК-спектральные исследования образцов в смеси с  $\text{KBr}$  проводили на спектрометре Bruker Tensor® 37 в диапазоне 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры UV-vis были получены на приборе Shimadzu UV-2400 PC в диапазоне длин волн 300–700 нм. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром ( $\lambda = 0.15406$  нм). Микрофазовая структура образцов изучена методом рассеяния рентгеновских

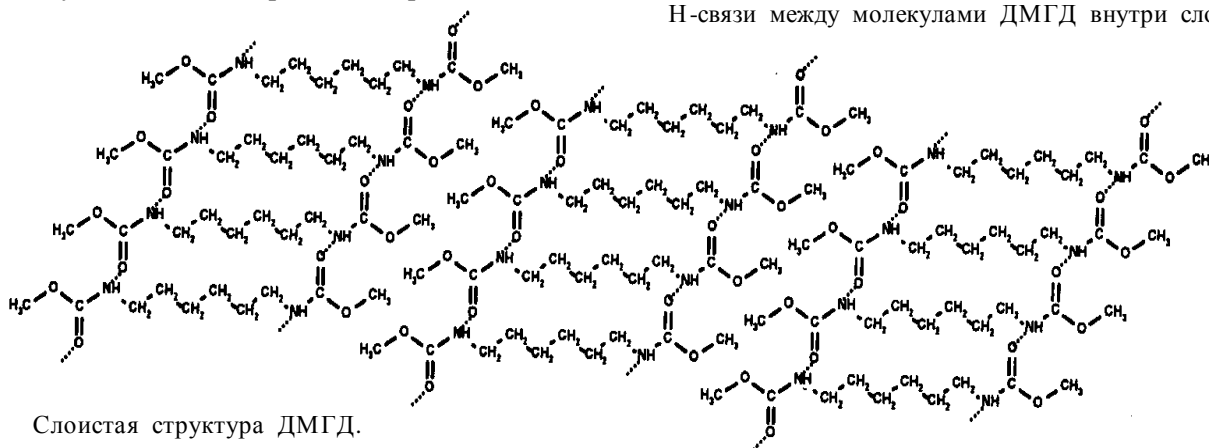
лучей с помощью малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1. Термические свойства исследовали методом ТГА на оборудовании ТА Q-1500D в температурном диапазоне 25–600  $^\circ\text{C}$  при скорости нагрева 20  $^\circ/\text{мин}$ .

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Как известно, дикарбаматы представляют собой хорошо структурирующиеся (кристаллизующиеся) соединения вследствие образования упорядоченной сетки водородных связей типа  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$  между соседними молекулами [7, 10]. Схема структурирования диметилгексил-1,6-дикарбамата приведена ниже.

Особенности химического строения образца исходного ДМГД и серебросодержащих систем на его основе были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 1, табл. 1). ИК-спектр исходного ДМГД характеризуется наличием следующих, типичных для алкилкарбаматов, полос поглощения С–Н (2969, 2945, 2913, 2870, 2857, 1479, 1463, 1436, 1385, 780 и 735  $\text{cm}^{-1}$ ), N–H (3339, 3045, 1533 и 1261 (с С–N), 705 и 627  $\text{cm}^{-1}$ ), С=О (1690  $\text{cm}^{-1}$ ), С–N (1533 и 1261  $\text{cm}^{-1}$  (с N–H)) и С–О связей (1222, 1196, 1141 и 1053  $\text{cm}^{-1}$ ). При формиро-



Н-связи между молекулами ДМГД внутри слоя.



Слоистая структура ДМГД.

Т а б л и ц а 1

**ИК-спектральные данные ДМГД и систем ДМГД—AgNO<sub>3</sub>, ДМГД—AgNO<sub>3</sub>, ДМГД—CH<sub>3</sub>COOAg на его основе**

ДМГД	Волновое число, см <sup>-1</sup>			Частотные колебания
	$\frac{\text{ДМГД}}{\text{AgNO}_3}=1:1$	$\frac{\text{ДМГД}}{\text{AgNO}_3}=2:1$	$\frac{\text{ДМГД}}{\text{CH}_3\text{COOAg}}=2:1$	
3339	3337	3337	3337	$\nu_1(\text{N-H})$
3045	3047	3047	3048	$\nu_2(\text{N-H})$
2969	2969	2969	2968	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_3$
2945	2945	2944	2944	$\nu(\text{C-H})$
2913	2913	2913	2914	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_2-$
2870	2869	2871	2870	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_3$
2857	2857	2856	2857	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_2-$
1690	1688	1687	1688	$\nu(\text{C=O})$
1533	1528	1535	1536	$\delta(\text{N-H})/\nu(\text{C-N})$
1479	1478	1479	1479	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_2-$
1463	1463	1463	1463	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_3$
1436	1437	1438	1437	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_2-$
1385	1385	1386	1386	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ в $-\text{CH}_3$
1261	1263	1264	1264	$\nu(\text{C-N})/\nu(\text{N-H})$
1222	1222	1222	1223	$\nu(\text{C-O})$
1196	1198	1198	1197	$\nu(\text{C-O})$
1141	1139	1140	1140	$\nu(\text{C-O})$
1053	1052	1051	1052	$\nu(\text{C-O})$
780	781	780	780	$\nu(\text{C-H})$ в $-(\text{CH}_2)_n-$
735	734	735	735	$\nu(\text{C-H})$ в $-(\text{CH}_2)_n-$
705	706	705	705	$\delta(\text{N-H})$
627	630	629	628	$\delta(\text{N-H})$

вании систем ДМГД—Ag<sup>+</sup> отмечаются характерные изменения полос поглощения функциональных групп (связей), способных взаимодействовать с Ag<sup>+</sup>/AgНЧ посредством образования ион-дипольных и диполь-дипольных связей [11—12]. При этом образование комплексов типа [Ag(L)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>, характерных для Ag<sup>+</sup>, и лигандов подобной структуры [13] отмечено не было. Одним из основных свидетельств данного факта является отсутствие на ИК-спектрах образцов полос поглощения противоионов Ag<sup>+</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>).

Наличие AgНЧ в составе образцов композитов отмечается по появлению красно-бурой окра-

ски кристаллов ДМГД. Спектры UV-vis образцов ДМГД:AgNO<sub>3</sub> и ДМГД:CH<sub>3</sub>COOAg показывают наличие полос плазмонного резонанса наночастиц серебра умеренной интенсивности с максимумами при 426 и 417 нм соответственно (табл. 2). Взаимодействие между поверхностью AgНЧ и молекулами ДМГД в полученных образцах было установлено по смещению максимумов полос поглощения —NH—C(O)O- групп ДМГД. В частности, отмечается сдвиг полос  $\nu_1(\text{N-H})$  и  $\nu_2(\text{N-H})$  на 2–3 см<sup>-1</sup> и полосы  $\nu(\text{C=O})$  в низкочастотную область на 2–3 см<sup>-1</sup>. Кроме того, сдвиг комплексной полосы  $\delta(\text{N-H})/\nu(\text{C-N})$  при 1533 см<sup>-1</sup>, главной составляющей которой является  $\delta(\text{N-H})$ , на 2–5 см<sup>-1</sup> и сдвиг полосы  $\nu(\text{C-N})/\delta(\text{N-H})$  при 1261 см<sup>-1</sup>, основной вклад в которую вносит полоса  $\nu(\text{C-N})$ , в высокочастотную область на 2–3 см<sup>-1</sup>, является безусловным свидетельством дополнительной ассоциации и участия —NH—C(O)O- групп во взаимодействиях с AgНЧ. Менее значительные изменения в спектральной позиции отмечаются и для полос  $\nu(\text{C-O})$  —NH—C(O)O- групп. Из представленных данных следует, что наибольшие изменения в ИК-спектрах характерны для образца ДМГД:CH<sub>3</sub>COOAg, что обусловлено повышенной эффективностью восстановления Ag<sup>+</sup> при об-

разовании наносистем ДМГД—AgНЧ. При анализе ИК-спектров четко установить возможный механизм реакции восстановления Ag<sup>+</sup> не удалось. С точки зрения традиционной химии ДМГД неспособен восстанавливать Ag<sup>+</sup> до Ag<sup>0</sup>, однако современные представления о химии серебра позволяют предположить направление этого процесса.

Согласно последним данным, раствор AgNO<sub>3</sub> представляет собой относительно нестабильную систему, состоящую как из Ag<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, так и из более сложных структур — [Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>, [Ag<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и Ag<sub>3</sub><sup>0</sup> [14]. При этом Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> и

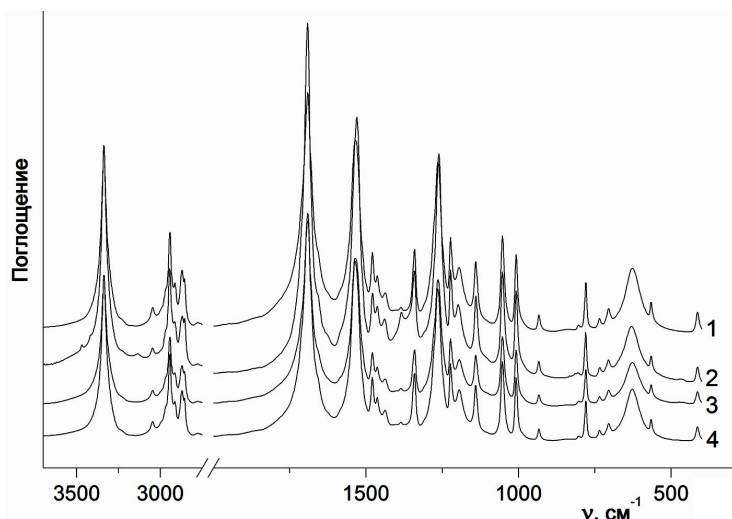


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – ДМГД; 2 – ДМГД:AgNO<sub>3</sub>=1:1; 3 – ДМГД:AgNO<sub>3</sub>=2:1; 4 – ДМГД:CH<sub>3</sub>COOAg=2:1.

Ag<sub>3</sub><sup>0</sup> обладают большим сродством к электрону, что позволяет им играть роль центров нуклеации и образовывать кластеры и наночастицы металла при взаимодействии с веществами, которые по своей природе не являются восстановителями (например с поливинилпирролидоном). И хотя точный механизм данного процесса до настоящего времени досконально не изучен, существует предположение, что локализация электронной плотности на Ag<sup>+</sup> (их агрегатах) при взаимодействии с полярными функциональными группами органических веществ может инициировать образование кластеров типа Ag<sub>n</sub><sup>m+</sup> и их дальнейший рост до наночастиц [15]. Вместе

с тем достаточно низкая степень конверсии Ag<sup>+</sup> в AgНЧ, по-видимому, связана с низкой скоростью процесса восстановления по указанному выше механизму и может возрастать при увеличении соотношения ДМГД:Ag<sup>+</sup>.

Структура ДМГД и наносистем на его основе была изучена с помощью метода рентгеновского рассеяния в широких (РРШ) и малых углах (РРМ) (табл. 2). Дифрактограмма РРШ образца ДМГД:CH<sub>3</sub>COOAg приведена на рис. 2,а. По данным РРШ было установлено, что ДМГД обладает типичной для дикарбаматов кристаллической слоистой структурой, о чем свидетельствует ряд интенсивных максимумов в области 2Θ=15–25°.

Аналогичная структура, согласно полученным данным, сохраняется и для серебросодержащих наносистем на основе ДМГД. Основные максимумы РРШ полученных образцов имеют угловое положение 2Θ, равное 14.8 и 25.1°. Рассчитанные из уравнения Вульфа–Брэгга значения межплоскостного расстояния *d* кристаллов ДМГД во всех исследованных образцах равны 0.60 и 0.36 нм (6 и 3.6 Å), причем величина *d*=3.6 Å согласуется с ранними результатами исследования дикарбаматов с более длинными концевыми алкильными цепями в структуре [9, 10]. Размер кристаллов исходного ДМГД, рассчитанный по методу Шерера, составляет 32.1 нм и увеличивается до 40–42.2 нм для серебросодержащих систем, что подтверждает формирование кристал-

Т а б л и ц а 2

Данные UV-vis спектроскопии, рентгенографии и термогравиметрии образцов

Образец	UV-vis	РРШ			РРМ	ТГА				
	λ <sub>ПР</sub> , нм	2Θ, град	<i>d</i>	<i>D</i>	<i>l</i>	<i>T</i> <sub>д нач</sub>	<i>T</i> <sub>д макс</sub>	<i>dm/dt</i> , %·мин <sup>-1</sup>	<i>m</i> <sub>С</sub> , %	
			нм				°С			
ДМГД	—	14.8	0.60	32.1	—	138	224	33.4	0.4	
		25.1	0.36	”	—	”	”	”	”	
ДМГД:AgNO <sub>3</sub>	426	14.8	0.60	40.0	5.5	—	—	—	—	
		25.1	0.36	”	”	—	—	—	—	
ДМГД:CH <sub>3</sub> COOAg	417	14.8	0.60	42.2	5.4	132	205	41.4	2.1	
		25.1	0.36	”	”	”	”	”	”	

П р и м е ч а н и е. РРШ и РРМ — рентгеновское рассеяние в широких и малых углах соответственно.

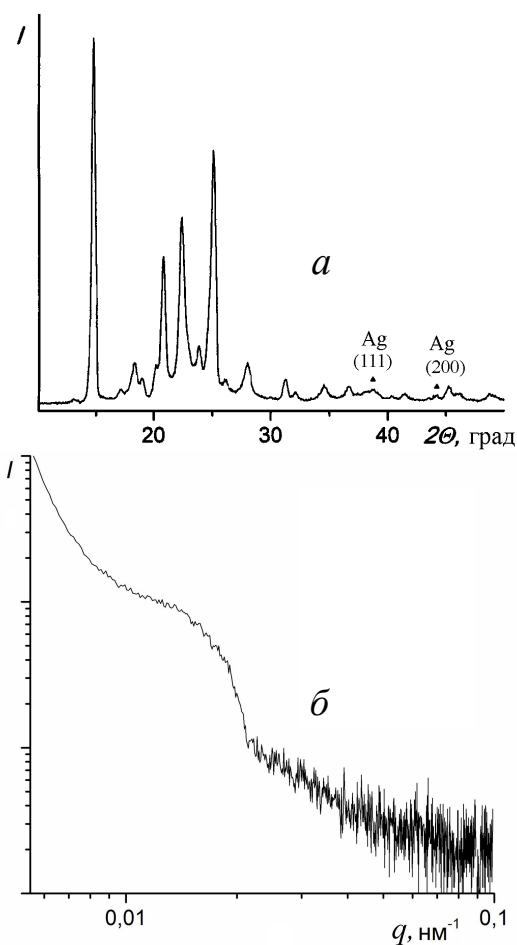


Рис. 2. Рентгенограммы РРШ (а) и РРМ (б) образца ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  = 2:1.

лов ДМГД с большей дефектностью вследствие наличия в системах  $\text{AgНЧ}$ , взаимодействующих с молекулами ДМГД. Кроме того, на дифрактограммах образцов ДМГД :  $\text{AgNO}_3$  и ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  отмечено наличие слабоинтенсивных (результат низкой концентрации серебра) сигналов, свидетельствующих о присутствии серебра в металлической форме с угловым положением  $2\theta \sim 38$  и  $\sim 44^\circ$ . Вследствие малой интенсивности и перекрытия пиков на рентгенограмме рассчитать размер нанокристаллов серебра в полученных образцах не представляется возможным.

Для исследования микрогетерогенной структуры образцов ДМГД :  $\text{AgNO}_3$  и ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  были проведены рентгенографические исследования в малых углах рассеяния. Дифрактограмма НРРМ-образца ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  представлена на рис. 2,б. Характер зависимости  $I(q)$

от  $q$  свидетельствует о том, что полученные наносистемы представляют собой композиты с относительно малой долей наноструктурных фрагментов, характеризующихся высокой полидисперсностью. Расчет структурных неоднородностей образцов, проведенный по методу Порода ( $I(q)q^4$  от  $q$ ), показал наличие пика, максимум которого отвечает присутствию в системе структур с линейным размером 5.5 (ДМГД :  $\text{AgNO}_3$ ) и 5.4 нм (ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ). Поскольку размер кристаллов ДМГД, по данным РРШ, существенно больше, то возникло предположение, что неоднородности такого размера представляют собой  $\text{AgНЧ}$ . Данный факт полностью согласуется с представленными выше результатами UV-vis спектроскопии, поскольку отмеченные на спектре образцов ДМГД :  $\text{AgNO}_3$  и ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  максимумы ( $\lambda_{\text{пр}} = 426$  и  $417$  нм) характерны для  $\text{AgНЧ}$  аналогичного размера. Достаточно малый размер  $\text{AgНЧ}$  объясняется их стабилизацией молекулами ДМГД на ранних стадиях роста наночастиц и малой степенью превращения  $\text{Ag}^+$  в  $\text{AgНЧ}$ .

С целью оценки возможного влияния  $\text{AgНЧ}$  на термические характеристики полученных наносистем был проведен термогравиметрический анализ образцов. Чтобы исключить возможное влияние следов противоионов-окислителей ( $\text{NO}_3^-$ ), способных инициировать преждевременное разложение ДМГД, для ТГА-исследований был выбран образец ДМГД :  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  (рис. 3, табл. 2). По результатам ТГА композита видно, что исходный ДМГД характеризуется температурой начала деструкции ( $T_{\text{д нач}}$ )  $138^\circ\text{C}$ , максимальной скоростью деструкции ( $dm/dt$ )  $33.4\%$   $\text{мин}^{-1}$  при температуре ( $T_{\text{д макс}}$ )  $224^\circ\text{C}$ , а также массой коксового остатка ( $m_c$ ) по окончании термодеструкции  $0.4\%$  от массы исходного образца. Присутствие в системе  $\text{AgНЧ}$  заметно влияет на характер термического разложения ДМГД. В частности, отмечается значительное снижение  $T_{\text{д нач}}$  и  $T_{\text{д макс}}$  ( $\Delta T$  составило  $6$  и  $19^\circ\text{C}$  соответственно) и увеличение  $dm/dt$  до  $41.4\%$ . Указанные факты являются свидетельством возможного каталитического влияния  $\text{AgНЧ}$  [16] на термоокислительное разложение ДМГД. Кроме того, определенный вклад в снижение термостойкости полученных систем могут вносить сильные неспецифические взаимодействия (водородные связи) с участием уретановых групп, способные ослабить валентные связи внутри молекул дикарбамата [6]. Повыше-

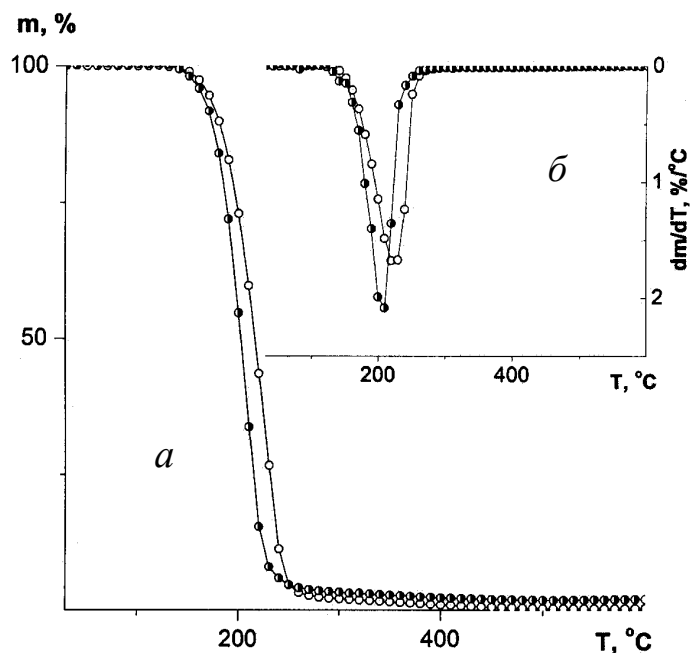


Рис. 3. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) образцов ДМГД (O) и ДМГД:  $\text{CH}_3\text{COOAg}=2:1$  (O).

ние массы коксового остатка (с 0.4 до 2.1 %), кроме наличия в составе образца металлического серебра, может быть обусловлено изменением механизма разложения и образованием полициклических структур, в том числе содержащих гетероатомы (N, O), при каталитической термодеструкции ДМГД, разложение которых происходит только при длительной высокотемпературной обработке.

**ВЫВОДЫ.** Синтезированный диметилгексил-1,6-дикарбамат был использован как модельное уретансодержащее соединение для исследования взаимодействия его функциональных групп с  $\text{Ag}^+$ . Установлено, что в условиях синтеза комплекс  $\text{Ag}^+$  с диметилгексил-1,6-дикарбаматом не образуется, что, по-видимому, связано с высокой сольватирующей способностью молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , препятствующих взаимодействию электронодонорных атомов (N и O уретановых групп) в составе органической составляющей с  $\text{Ag}^+$  в водной среде. Отмечается, что при длительном прогреве системы диметилгексил-1,6-дикарбамат— $\text{Ag}^+$  происходит образование наночастиц серебра, иммобилизованных на поверхности или в объеме кристаллов диметилгексил-1,6-дикарбамата. По данным ИК-спектроскопии

отмечено взаимодействие между уретановыми группами диметилгексил-1,6-дикарбамата и наночастицами серебра. Как результат, наночастицы серебра оказывают непосредственное влияние на процессы кристаллизации органической составляющей, что приводит к образованию кристаллов диметилгексил-1,6-дикарбамата большего размера. Каталитическое влияние наночастиц серебра на процесс термодеструкции диметилгексил-1,6-дикарбамата видно по снижению температуры начала и максимума его термоокислительной деструкции, а также скорости термодеструкции. Найденные закономерности могут быть использованы при синтезе серебряносодержащих полиуретановых систем.

Автор выражает благодарность сотрудникам ЦКПП ИХВС НАН Украины и ИФХ им. Л.В. Писаржевского НАН Украины за помощь в проведении исследований.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено взаємодію диметилгексан-1,6-дикарбамату як низькомолекулярної моделі поліуретанів з іонами срібла в водному середовищі. Запропоновано механізм утворення наночастинок срібла за наявності диметилгексан-1,6-дикарбамату. За даними ІЧ-спектрального аналізу зсув максимумів смуг поглинання N—H, C=O, C—N і C—O зв'язків уретанових —NH—C(O)O—груп свідчить про факт взаємодії наночастинок срібла і молекул (їх асоціатів) диметилгексан-1,6-дикарбамату. Показано, що наночастишки срібла впливають на закономірності структуроутворення диметилгексан-1,6-дикарбамату, збільшують середній розмір його кристалів на 25—30 % і проявляють каталітичну активність при термоокиснювальній деструкції диметилгексан-1,6-дикарбамату, прискорюючи даний процес і зміщуючи його в низькотемпературну область.

**SUMMARY.** An interaction of dimethylhexane-1,6-dicarbamate, as low-molecular model of polyurethanes, and ionic silver in aqueous media has been studied. A mechanism of silver nanoparticles formation in a presence of dimethylhexane-1,6-dicarbamate was proposed. Analysis of FTIR data shown that shifts of absorption bands of N—H, C=O, C—N і C—O bonds of urethane —NH—C(O)O—groups are evidenced of interaction of silver nanoparticles and dimethylhexane-1,6-dicarbamate molecules (their associates). It was clearly found that silver nanoparticles affect on features of structurization of dimethylhexane-

1,6-dicarbamate via increasing averaged crystallite size by 25–30%. Increasing thermooxidative decomposition rate of dimethylhexane-1,6-dicarbamate and shift of thermal destruction to lower temperatures could be explained by catalytic influence of silver nanoparticles.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hempel A., Camer N., Mastropaolo D. et al.* // Acta Crystallogr. E. -2005. -**61**, № 5. -P. o1381—o1383.
2. *Byun H.-S., Bittman R., Samadder P. et al.* // Chem. Med. Chem. -2010. -**5**, № 7. -P. 1045—1052.
3. *Kurata S., Yamazaki N.* // Dent. Mater. J. -2011. -**30**, № 1. -P. 103—108.
4. *Sun D.-L., Luo J.-Y., Wen R.-Y. et al.* // J. Hazard. Mater. -2014. -**266**, № 1. -P. 167—173.
5. *Wang X., Wang J., Zhang L.* // China Synth. Resin Plast. -2009. -**26**, № 3. -P. 37—41.
6. *Zavodov I.A., Maklakov L.I., Atovmyan E.G.* // Russ. Chem. Bull. -1998. - **47**, №. 2. -P. 293—296.
7. *Lu Y.-Y., Yin Q.-X., Wang J.-K. et al.* // Acta Crystallogr. E. -2005. -**61**, № 10. -P. o3412—o3413.
8. *Lu Y.-Y., Yin Q.-X., Wang J.-K. et al.* // Ibid. -2005. -**61**, № 11. -P. o3874—o3875.
9. *Khan M.K., Sundararajan P.* // Chem. Eur. J. -2011. -**17**, № 4. -P. 1184—1192.
10. *Kim K., Plass K.E., Matzger A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -2005. -**127**, № 13. -P. 4879—4887.
11. *Liu H.-L., Dai S.A., Fu K.-Y. et al.* // Int. J. Nanomed. -2010. -**5**, № 1. -P. 1017—1028.
12. *Толстов А.Л.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2013. -**49**, № 6. -P. 331—343.
13. *Young A.G., Hanton L.R.* // Coordin. Chem. Rev. -2008. -**252**, № 12–14. -P. 1346—1386.
14. *Xia Y., Xiong Y., Lim B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2009. -**48**, № 1. -P. 60—103.
15. *Chen C., Wang L., Jiang G. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. -2006. -**11**, № 1. -P. 1—18.
16. *Jiang Z.-J., Liu C.-Y., Sun L.-W.* // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 5. -P. 1730—1735.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 04.03.2014