



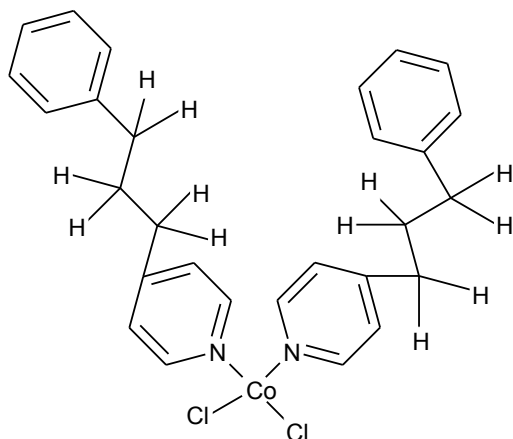
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107620** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)**C01G 51/00****G01N 31/22** (2006.01)**G01M 3/04** (2006.01)**F17D 5/02** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2013 09740	(72) Винахідник(и): Цурупа Ігор Сергійович (UA), Манорик Петро Андрійович (UA), Кишеня Ярослав Вікторович (UA), Шульженко Олександр Васильович (UA), Погоріла Лідія Михайлівна (UA), Гребенніков Володимир Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 05.08.2013	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 26.01.2015	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: JPS6197546, A, 16.05.1986 JPH03248031, A, 06.11.1991 DE102011051680, A1, 10.01.2013 UA41161, U, 12.05.2009 UA93311, C2, 25.01.2011 GB1101544, A, 31.01.1968 US3729983, A, 01.05.1973 UA40507, U, 10.04.2009
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.10.2014, Бюл.№ 19	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.01.2015, Бюл.№ 2	

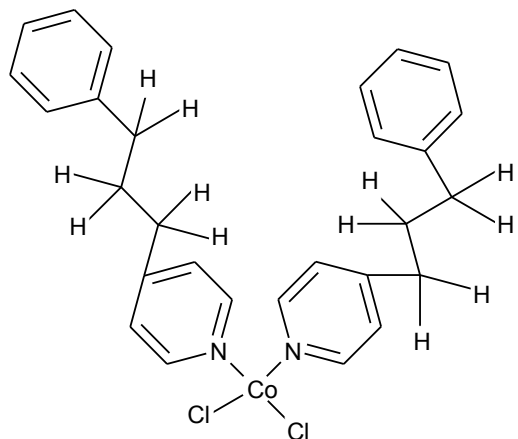
(54) БІС-4-(3-ФЕНІЛПРОПІЛПІРИДИН)КОБАЛЬТ(II) ДИХЛОРИД, ЩО ПРОЯВЛЯЄ ІНДИКАТОРНУ ДІЮ**(57) Реферат:**

Біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид структурної формули



UA 107620 C2

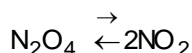
що проявляє індикаторну дію й може бути використаний як основний компонент-індикатор гідрофобних хімічних індикаторних матеріалів, що швидко й з високою чутливістю реагують шляхом зміни кольору на тетраоксид діазоту, а також на продукти його хімічних перетворень.



Винахід належить до нової координаційної сполуки 3d-перехідного металу (кобальту) з 4-(3-фенілпропілпіридином) та хлоридом, а саме біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду, що може бути використана, наприклад, в ракетно-космічній техніці як основний компонент хімічних індикаторних матеріалів, за локальною зміною кольору яких та за розмірами індикаторних плям, що при цьому утворилися за певний проміжок часу у місцях їх контакту з витоками тетраоксиду діазоту (тривіальна назва - аміл) та/або продуктами хімічних перетворень цієї речовини, можна не тільки виявляти місця розташування наскрізних дефектів з'єднань порожнистих промислових конструкцій, що заповнені тетраоксидом діазоту, але й кількісно визначати пропускну здатність виявлених дефектів.

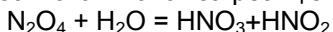
Конструкціями різних рідинних ракет-носіїв, що призначені для оперативного високоточного виведення на кругові, геостаціонарні та сонячно-синхронні орбіти різних космічних апаратів, передбачена наявність великої кількості різноманітних герметичних з'єднань (див., наприклад, Технологія сборки и испытаний космических аппаратов / Под общ. ред. И.Т. Белякова, И.А. Зернова // М.: Машиностроение. -1990. -352 с. або Ф.П. Санін, Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, В.А. Найденов. Герметичність у ракетно-космічній техніці //Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ. -1995. -168 с.). Задля визначення відповідності степені герметичності (сумарні витрати робочої речовини крізь наскрізні дефекти) таких ракет-носіїв заданим у конструкторській документації для них нормам герметичності (найбільш: сумарні витрати робочої речовини крізь наскрізні дефекти конструкції, при яких ще забезпечується її працездатний стан) усі їх з'єднання в умовах підприємств-виробників контролюють на герметичність із застосуванням різноманітних за принципом дії та за чутливістю засобів контролю (див. там же). Однак в процесі зберігання, транспортування та передстартової підготовки ракет-носіїв у заправленому стані існує ймовірність розгерметизації рознімних з'єднань їх трубопроводів через складно прогнозований у часі процес релаксації в них напружень, тобто зменшення початкових напружень за рахунок часткового зниження пружної деформації й, відповідно, зростання частки пластичної деформації (див. Ф.П. Санін, Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, В.А. Найденов. Герметичність у ракетно-космічній техніці //Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ. -1995. -С.50). Це може стати причиною виникнення аварійних ситуацій в процесі передстартової підготовки ракет-носіїв та забруднення довкілля екологічно небезпечними компонентами рідкого ракетного палива, зокрема - тетраоксидом діазоту (амілом) та продуктами його хімічних перетворень. Тому своєчасне визначення місць витоків цього компонента ракетного палива крізь наскрізні дефекти рознімних з'єднань ракет-носіїв або систем заправлення ракет-носіїв таким компонентом палива в разі виникнення позаштатних ситуацій є досить актуальною задачею.

Зазначимо, що тетраоксид діазоту (N_2O_4) як хімічна речовина складається з молекул саме тетраоксиду діазоту лише при температурі, що дорівнює точці його замерзання ($-11^\circ C$) або при більш низьких температурах. В діапазоні ж температур від -11 до $+140^\circ C$ тетраоксид діазоту як нестійка сполука (слабкий зв'язок N-N) дисоціює на прості молекули діоксиду азоту (див., наприклад, Ю.С. Другов, В.Г. Березкин. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха //М.: "Химия". - 1981. -С.151):



При цьому кожній проміжній між $-11^\circ C$ до $+140^\circ C$ температурі відповідає певний стан рівноваги зворотної реакції й різний вміст тетраоксиду діазоту в реакційній зоні (див. там же).

Слід також зазначити, що в умовах високої вологості повітря пара тетраоксиду діазоту, як відомо (див., наприклад, Ф.П. Санін, Є.О. Джур, Л.Д. Кучма, В.А. Найденов. Герметичність у ракетно-космічній техніці //Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ. - 1995. -С.4), проникаючи крізь наскрізні дефекти з'єднань конструкцій назовні, миттєво реагує з вологою з утворенням азотної й азотистої кислот за реакцією:

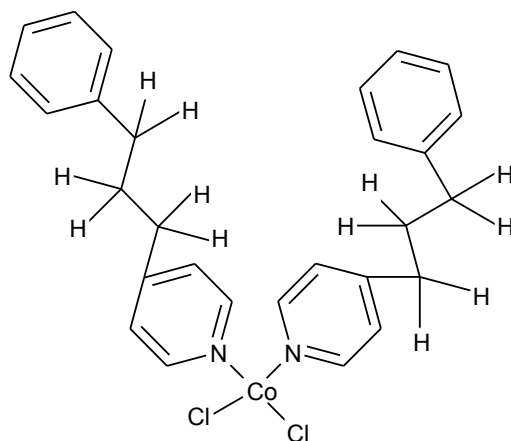


Таким чином, з огляду на вищесказане, головний компонент хімічних індикаторних матеріалів для виявлення витоків тетраоксиду діазоту (амілу) крізь наскрізні дефекти порожнистих промислових конструкцій в умовах високої вологості повітря повинен реагувати не тільки з тетраоксидом діазоту, але й з продуктом його дисоціації - діоксидом азоту, а також з продуктами взаємодії тетраоксиду діазоту з вологою повітря (водою) - азотною й азотистою кислотами - з утворенням у згаданих матеріалах стехіометричної кількості добре помітного візуально забарвленого продукту реакції. При цьому висока вологість повітря не повинна впливати на метрологічні властивості індикаторних матеріалів для виявлення витоків тетраоксиду діазоту та продукту його дисоціації - діоксиду азоту крізь наскрізні дефекти з'єднань промислових конструкцій.

Найбільш близьким за призначенням до сполуки, що пропонується, є неорганічна сполука йодид калію (див., наприклад, А.П. Крешков. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ // М.: "Химия". -1970. -С.366-367). Цю сполуку широко використовують на практиці як основний компонент чутливих до тетраоксиду діазоту, до діоксиду азоту як продукту дисоціації тетраоксиду діазоту, азотної й азотистої кислот як продуктів взаємодії тетраоксиду діазоту з вологою повітря (водою) хімічних індикаторних матеріалів. При локальному контакті індикаторного матеріалу, що містить йодид калію й крохмаль, з переліченими хімічними сполуками на матеріалі білого кольору утворюються добре помітні візуально плями синього кольору (див. там же). Однак через те, що йодид калію є добре розчинною у воді неорганічною сполукою, метрологічні характеристики хімічного індикаторного матеріалу, який містить цю сполуку як основного компонента-індикатора, в умовах високої вологості суттєво знижуються. Стабілізувати метрологічні характеристики такого індикаторного матеріалу можна шляхом його додаткової гідрофобізації, однак очевидно, що чутливість матеріалу при цьому суттєво зменшиться.

В основу винаходу поставлено задачу створення нової неорганічної сполуки як основного компонента високоефективних й надійних при використанні в умовах високої вологості повітря хімічних індикаторних матеріалів, чутливих до тетраоксиду діазоту, до діоксиду азоту як продукту дисоціації тетраоксиду діазоту, азотної й азотистої кислот як продуктів взаємодії тетраоксиду діазоту з вологою повітря (водою).

Поставлена задача вирішена шляхом синтезу нової координаційної сполуки 3d-перехідного металу (кобальту) з 4-(3-фенілпропілпіридином) та хлоридом, а саме біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид структурної формули



і застосуванням цього комплексу як основного компонента хімічних індикаторних матеріалів, чутливих до тетраоксиду діазоту, до діоксиду азоту як продукту дисоціації тетраоксиду діазоту, азотної й азотистої кислот як продуктів взаємодії тетраоксиду діазоту з вологою повітря (водою). Саме такий склад і будова нової координаційної сполуки забезпечує необхідний комплекс властивостей хімічних індикаторних матеріалів, що містить цю сполуку: наявність в молекулах лігандів, що входять до складу цієї сполуки, замісників, які містять одночасно аліфатичні та ароматичні фрагменти певного розміру та з певним розташуванням у просторі, сприяє взаємодії сполуки як з тетраоксидом діазоту, так і з продуктом його дисоціації - діоксидом азоту, а також з продуктами реакції тетраоксиду діазоту з вологою повітря - азотною й азотистою кислотами - або з сумішшю тетраоксиду діазоту з діоксидом азоту чи з сумішшю азотної й азотистої кислот. При цьому відбувається зміна будови комплексу: біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид тетраедричної будови, що має початковий синій колір, переходить у біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид октаедричної будови, що має слабке рожеве забарвлення. Саме ці ароматичні та аліфатичні фрагменти молекули біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид обумовлюють також і практично повну гідрофобність як сполуки, так і хімічних індикаторних матеріалів для контролю герметичності, що містять цю сполуку й, відповідно, можливість застосування такого матеріалу за призначенням в умовах високої вологості.

Синтез біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду здійснювали таким чином: попередньо перетерту у фарфоровій ступці наважку (99,038 г) хлориду кобальту розміщували у хімічному стакані (об'ємом біля 100 мл) з магнітним стрижнем, а потім наливали туди наважку

(99,038 г) рідкого ліганду 4-(3-фенілпропіл)піридину. Суміш нагрівали до температури близько 80 °С й перемішували її магнітною мішалкою близько 3 годин. Після цього до суміші додавали біля 100 мл хлористого метилену (для екстракції комплексу) і продовжували її перемішувати ще приблизно однієї години. Залишок солі - хлориду кобальту, що не прореагував, відфільтровували на фільтрі Шотта й тричі промивали невеликими (біля 25 мл) порціями хлористого метилену. При цьому потрібний комплекс знаходився у фільтраті. Останній випаровували на роторному випаровувачі до повного видалення розчинника. Одержану речовину розчиняли у невеликій кількості (біля 50 мл) хлористого метилену, потім до розчину додавали біля 150 мл етанолу й перекристалізовували речовину. В результаті отримували кристали синього кольору. Вихід речовини становив 95 %. З'ясувалось, що для екстракції та перекристалізації біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду можна використовувати будь-які безводні розчинники спиртової природи (наприклад, метанол, пропанол, бутанол тощо) або галогеналкани (наприклад, хлористий метилен, хлороформ, тетрахлорметан, дихлоретан тощо), або циклічні прості ефіри (тетрагідрофуран, діоксан тощо) або аліфатичні складні ефіри (етилацетат, бутилацетат тощо).

Готовий продукт був ідентифікований методом рентгеноструктурного аналізу. Для цього було використано дифрактометр типу "Bruker SMART APEX II" (CCD-детектор: MoK α , $\lambda=0,71073$ Å). Монокристали кінцевого продукту синтезу (біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду) для рентгено-структурного аналізу у вигляді призм синього кольору отримували повільним випаровуванням насиченого розчину цього комплексу в хлористому метилені або в будь-якому іншому з числа вище згаданих безводних розчинників. До виконання рентгеноструктурного аналізу готовий продукт зберігали в затемненій посудині.

В таблиці 1 представлені параметри елементарної комірки та основні характеристики кристалу біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду, а в таблиці 2 - відстані та кути між сусідніми атомами в молекулі цієї речовини. На фігурі 1 наведена спрощена (без атомів водню) структура молекули біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду, на фігурі 2 - структура молекули біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду з атомами водню, на фігурах 3 і 4 - елементарна комірка кристалу біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду без атомів водню й з атомами водню відповідно, а на фігурі 5 - приклади стекінг-взаємодії між молекулами біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду в кристалі.

Таблиця 1

Параметри елементарної комірки та
основні характеристики кристалу біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду

Тип симетрії	моноклінна
Просторова група	P2 ₁ /c
Параметри комірки, Å	a 12.0685(8) b 16.6457(11) c 13.2440(9)
Параметри комірки, °	α 90.00 β 98.091(2) γ 90.00
Кількість молекул у комірці	2
R-factor, %	4.47

Таблиця 2

Відстані та кути між сусідніми атомами в
молекулі біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду

Відстань між атомами, Å			Кути між атомами, °			
Co1	N2	2.026(2)	N2	Co1	N1	108.41(8)
Co1	N1	2.037(2)	N2	Co1	C12	109.27(7)
Co1	C12	2.2344(8)	N1	Co1	C12	104.94(7)
Co1	C13	2.2424(8)	N2	Co1	C13	107.09(6)
N2	C3	1.339(3)	N1	Co1	C13	108.11(7)
N2	C10	1.340(3)	C12	Co1	C13	118.68(3)
C2	C30	1.518(3)	C3	N2	C10	116.8(2)
C2	C14	1.521(3)	C3	N2	Co1	122.19(17)
N1	C18	1.336(3)	C10	N2	Co1	120.93(18)
N1	C20	1.341(3)	C30	C2	C14	111.8(2)
C3	C7	1.379(4)	C18	N1	C20	117.0(2)
C4	C6	1.378(4)	C18	N1	Co1	121.40(18)
C4	C7	1.389(4)	C20	N1	Co1	121.56(19)
C4	C30	1.504(4)	N2	C3	C7	123.1(2)
C5	C9	1.380(4)	C6	C4	C7	116.6(2)
C5	C8	1.383(4)	C6	C4	C30	124.1(2)
C6	C10	1.379(4)	C7	C4	C30	119.2(2)
C8	C12	1.390(4)	C9	C5	C8	121.0(3)
C8	C14	1.508(4)	C4	C6	C10	120.3(3)
C16	C20	1.364(4)	C3	C7	C4	120.1(3)
C16	C17	1.385(4)	C5	C8	C12	117.7(3)
C9	C13	1.381(4)	C5	C8	C14	122.0(3)
C11	C13	1.360(4)	C12	C8	C14	120.3(3)
C11	C12	1.383(4)	C20	C16	C17	120.6(3)
C17	C21	1.380(4)	C5	C9	C13	120.2(3)
C17	C22	1.512(4)	N2	C10	C6	123.1(2)
C18	C21	1.372(4)	C13	C11	C12	120.3(3)
C19	C23	1.369(4)	C21	C17	C16	116.5(3)
C19	C28	1.424(5)	C21	C17	C22	121.0(3)
C19	C32	1.485(5)	C16	C17	C22	122.4(3)
C22	C31	1.478(5)	N1	C18	C21	123.3(3)
C23	C24	1.355(4)	C23	C19	C28	116.1(3)
C24	C25	1.333(5)	C23	C19	C32	121.6(4)
C25	C27	1.348(5)	C28	C19	C32	122.4(4)
C27	C28	1.401(5)	N1	C20	C16	122.6(3)
C32	C31	1.568(5)	C18	C21	C17	119.9(3)
			C11	C12	C8	121.1(3)
			C11	C13	C9	119.7(3)
			C8	C14	C2	112.5(2)
			C31	C22	C17	112.5(3)
			C24	C23	C19	122.9(3)
			C25	C24	C23	120.5(4)
			C24	C25	C27	121.1(4)
			C25	C27	C28	119.9(4)
			C27	C28	C19	119.5(3)
			C4	C30	C2	116.5(2)
			C19	C32	C31	113.0(3)
			C22	C31	C32	113.2(4)

Таким чином, як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу (таблиці 1, 2, фігури 1-4) біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид має молекулярну кристалічну ґратку,

характеризується щільною упаковкою (без пор, каналів та порожнин). Гратка додатково стабілізована за рахунок гідрофобних стекінг-взаємодій (фігура 5) - паралельного зміщеного стекінгу (відстань між крайніми атомами водню сусідніх кілець - 3.752 Å) та Т-стекінгу (відстань між атомом водню одного ароматичного кільця та центром сусіднього кільця становить 3.178 Å).

5 Координаційний поліедр кобальту має тетраедричну будову (таблиця 2). Загальна формула координаційної сполуки (біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду - $\text{CoC}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Cl}_2$.

Кількісний аналіз координаційної сполуки, що пропонується, було визначено також за допомогою CHN-аналізатора марки Carlo Erba.

Знайдено, %: C = 64,26, H = 5,85, N = 5,36.

10 Розраховано, %: C = 64,13, H = 5,76, N = 5,34.

Синтезований біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид як індикатор використовували для виготовлення хімічного індикаторного матеріалу, чутливого до тетраоксиду діазоту, діоксиду азоту як продукту дисоціації тетраоксиду діазоту, азотної й азотистої кислот як продуктів взаємодії тетраоксиду діазоту з вологою повітря (водою) таким

15 чином.
Як носій для згаданого індикаторного матеріалу використовували вибілену бавовняну тканину типу бязь або батист, що мала питому поверхню від 0,5 до 1,7 м²/г. Тканину розрізали на стрічки потрібної ширини й довжини з урахуванням габаритів рознімних з'єднань промислової конструкції, її зварних швів тощо як об'єктів контролю на герметичність. Краї стрічок

20 оверлочували з метою запобігання їх розплетенню.
Для просочування стрічок тканини готували розчин біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду в одному з вище згаданих розчинників (в розчиннику спиртової природи або в галогеналкані або в циклічному простому ефірі або в аліфатичному складному ефірі). Кількість розчину, що готували, залежала від кількості стрічкового тканинного носія, що підлягав обробці.

25 Відповідний розчин заливали в затемнену посудину з хімічно стійкого відносно до нього матеріалу. В розчин занурювали стрічку тканини й певний час просочували її розчином при кімнатній температурі. Потім просочену стрічку тканини вилучали з розчину й сушили при кімнатній температурі в повністю затемненій витяжній шафі до повного видалення розчинника.

Найбільш рівномірного розподілу біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду по об'єму матеріалу, й відповідно, однакову реакцію кожної ділянки індикаторного матеріалу на тетраоксид діазоту, діоксид азоту, азотну й азотисту кислоти можна досягти у разі застосування подвійного просочення носія (стрічки вибіленої бавовняної тканини типу бязь або батист що має питому поверхню від 0,5 до 1,7 м²/г) розчином індикатора певної концентрації й обов'язкового його сушіння після кожного просочення. Таким чином одержували однорідний за забарвленням

35 індикаторний матеріал для контролю герметичності з'єднань порожнистих конструкцій, що заповнені тетраоксидом діазоту. До використання індикаторний матеріал зберігали в затемненому герметичному пакеті.

Індикаторний матеріал, що містив біс-4-(3-фенілпропілпіридин) кобальт(II) дихлорид як основний компонент-індикатор, застосовували для контролю герметичності з'єднань

40 конструкцій, що заповнені тетраоксидом діазоту, таким чином індикаторний матеріал приводили в щільний контакт зі з'єднанням промислової порожнистої конструкції, що заповнена тетраоксидом діазоту, й закріплювали на цьому з'єднанні, наприклад за допомогою прозорої клейкої стрічки типу "скотч". У момент забезпечення контакту матеріалу зі з'єднанням конструкції включали секундовимірник. У місцях наскрізних дефектів з'єднання конструкції на

45 матеріалі синього кольору утворювались плями рожевого кольору, діаметр яких з часом збільшувався. Контроль герметичності з'єднання конструкції індикаторним матеріалом здійснювали протягом часу, що необхідний для утворення індикаторних плям на матеріалі такого діаметру, який легко фіксується візуально й піддається вимірюванню з невеликою похибкою. Після закінчення контролю герметичності з'єднання конструкції індикаторним

50 матеріалом останній знімали зі з'єднання. Одночасно зупиняли секундовимірник. Вимірювали діаметри індикаторних плям на матеріалі, що утворилися за час контролю. Шляхом порівняння визначених при певній температурі діаметрів індикаторних плям на матеріалі з попередньо створеним за допомогою каліброваних за пропускну здатністю для тетраоксиду діазоту імітаторів наскрізних дефектів банком даних визначали величини потоків тетраоксиду діазоту

55 крізь наскрізні дефекти з'єднання промислової конструкції.

Оптимальний вміст біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлориду в згаданому індикаторному матеріалі має бути від 0,10 до 0,34 грама на один грам носія (бавовняної тканини типу бязь або батист з питомою поверхнею від 0,5 до 1,7 м²/г).

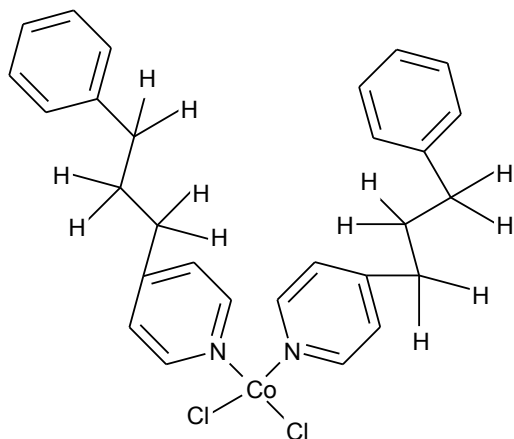
60 Як засвідчили результати промислових випробувань, хімічний індикаторний матеріал, що містить біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид як основний компонент-індикатор,

дозволяє швидко й надійно візуально виявити витoki тетраоксиду діазоту, а також витoki продуктів хімічних перетворень тетраоксиду діазоту крізь наскрізні дефекти з'єднань порожнистих промислових конструкцій величиною не менше порядку $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$ при роботі в різних температурних умовах і при різній вологості повітря.

- 5 Біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид що заявляється, може бути легко синтезований промисловим шляхом і як основний компонент хімічних індикаторних матеріалів забезпечує оперативний високочутливий контроль такими матеріалами витоків тетраоксиду діазоту крізь наскрізні дефекти з'єднань заповнених цією речовиною промислових конструкцій в умовах високої вологості повітря, а також забезпечує високу чутливість згаданих матеріалів до
- 10 продуктів хімічних перетворень тетраоксиду діазоту.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Біс-4-(3-фенілпропілпіридин)кобальт(II) дихлорид структурної формули



15

що проявляє індикаторну дію.

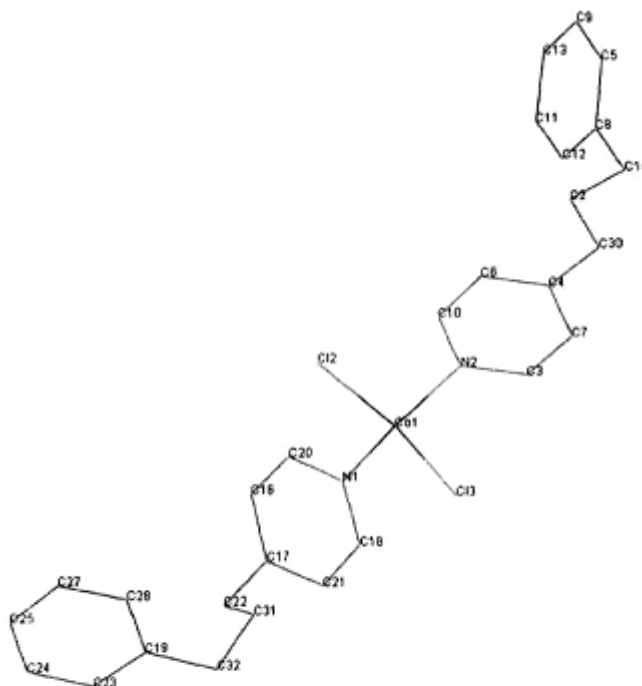


Fig. 1

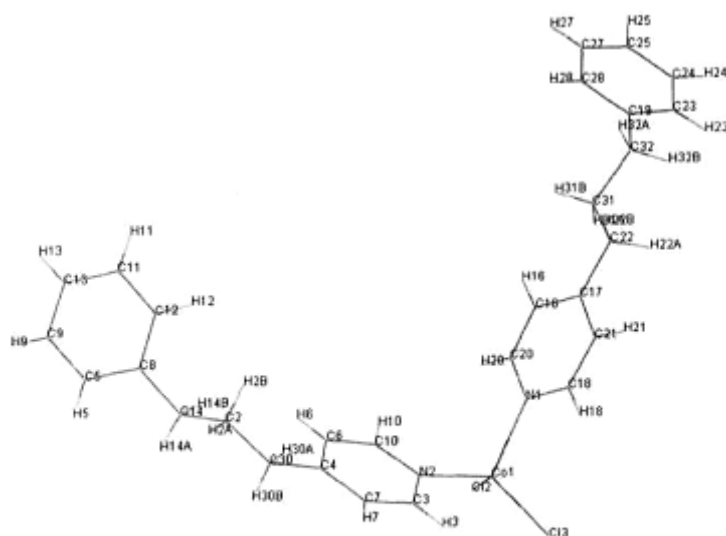


Fig. 2

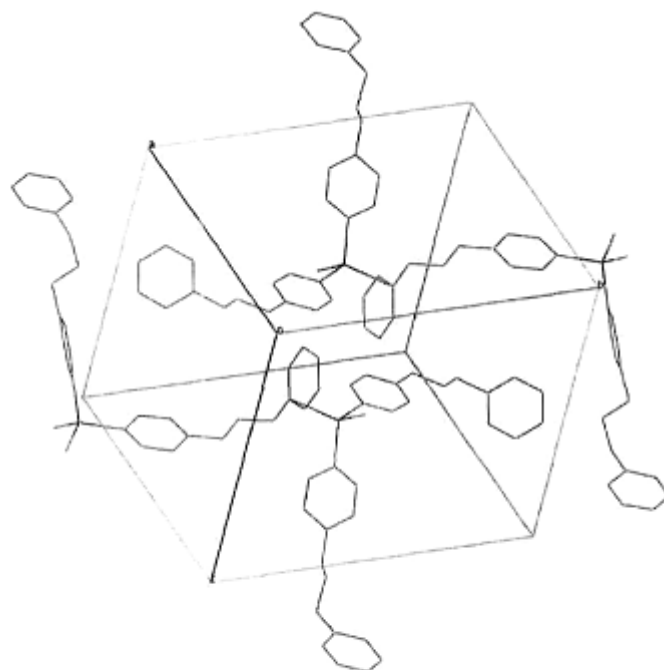


Fig. 3

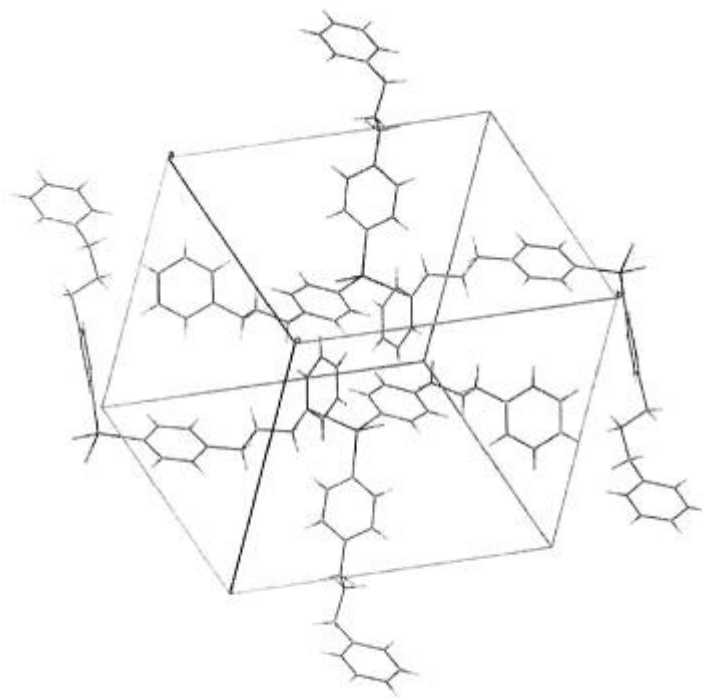


Fig. 4

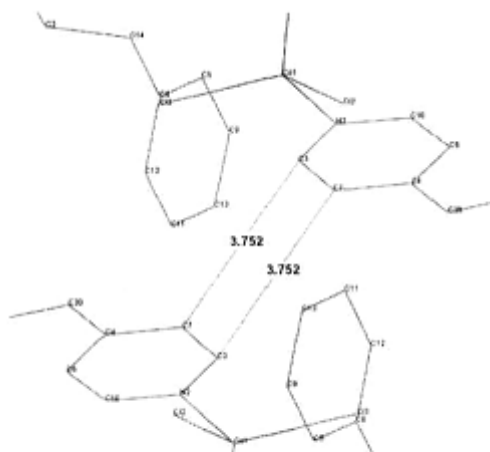


Fig. 5

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601