

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

«На правах рукопису»

УДК 544.526.2

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

_____ Георгій СОКОЛЬСЬКИЙ

_____ 2022 р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньої програми «Хімія і технологія органічних матеріалів»

на тему: «Фотокаталітичний синтез бензальдегіду на допованому солями лужних металів карбон нітриді та його використання у складі віддушки косметичного засобу»

Виконала: студентка 2 курсу, групи ХД-11мп
(шифр групи)

ЦАРЮК Марина Олегівна

(підпис)

Науковий керівник: в.о. зав. кафедри, доцент, д. х. н. Георгій СОКОЛЬСЬКИЙ

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант «Розроблення стартап-проекту» доцент, к.т.н. Олена ПІДЛІСНА

(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент: _____ ст.викладач, к.х.н. Андрій КУШКО

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень
з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2022 року

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Рівень вищої освіти - другий (магістерський)
за освітньо-професійною програмою

«Хімія і технологія органічних матеріалів»

Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача

кафедри

СОКОЛЬСЬКИЙ Г.В.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« __ » _____ 2022 р

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Царюк Марині Олегівні

1. Тема дисертації Фотокаталітичний синтез бензальдегіду на допованому солями лужних металів карбон нітриді та його використання у складі віддушки косметичного засобу
Науковий керівник дисертації Сокольський Георгій Володимирович, д-р хімічних наук, доцент
затверджені наказом по університету від Наказ про затвердження тем магістерських дисертацій
4125 від 09.11.22 « ____ » _____ 2022 р. № ____
2. Строк подання студентом дисертації 15 грудня 2022 року
3. Об'єкт дослідження: фотокаталізатори на основі нітриду вуглецю, доповані солями лужних металів.
4. Предмет дослідження (Вихідні дані – для магістерської дисертації за освітньо-професійною програмою): синтез бензальдегіду з використанням фотокаталізатору на основі нітриду вуглецю, допованого солями лужних металів
5. Перелік завдань, які потрібно розробити
 - провести літературний пошук за обраною темою та визначити особливості впливу процесу допування графітоподібного нітриду вуглецю розплавами солей у реакціях фотокаталізу;

- проаналізувати науково-технічну літературу щодо методик проведення модифікації поверхні нітриду вуглецю та методів дослідження фотокаталітичних властивостей отриманих матеріалів;
 - провести синтез графітоподібного нітриду вуглецю і його допованих похідних солями лужних металів, дослідити успішність допування методами ІЧ-спектроскопії, тервогравіметричного аналізу;
 - дослідити ефективність фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю в реакціях окиснення бензилового спирту до бензальдегіду шляхом фотокаталізу
 - розробити рецептуру косметичного продукту з використанням бензальдегіду в якості віддушки та дослідити його вплив на органолептичні та фізико-хімічні властивості засобу;
 - розробити стартап-проект щодо методу отримання бензальдегіду з використанням фотокаталізатору на основі нітриду вуглецю.
6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: результати експерименту з фотокаталізу (кінетичні залежності фотокаталітичного окиснення бензальдегіду), результати досліджень зразків карбон нітриду фізико-хімічними методами (ІЧ-спектри, дериватограми тощо) 10 рисунків, 3 таблиці, 14 слайдів.
7. Орієнтовний перелік публікацій: 2 тез доповіді
8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Літературний огляд	Сокольський Г. В., в.о. зав. каф..		
Методика експерименту	Сокольський Г. В., в.о. зав. каф.		
Результати та обговорення	Сокольський Г. В., в.о. зав. каф.		
Стартап-проект	Підлісна О. А., доцент		

9. Дата видачі завдання

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Літературний огляд	Лютий 2022	
2	Опрацювання методики	Травень 2022	
3	Виконання експерименту	Вересень 2022	
4	Написання розділу стартапу	Листопад 2022	
5	Оформлення роботи	Грудень 2022	

Студент _____
 Науковий керівник дисертації _____

Марина ЦАРЮК
 Георгій СОКОЛЬСЬКИЙ

РЕФЕРАТ

Проведено літературний огляд щодо фізико-хімічних та фотокаталітичних властивостей графітоподібного нітриду вуглецю та його допованих похідних. Обрано та обґрунтовано методику отримання фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю. Досліджено фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів методами термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, фотонної кореляційної спектроскопії. Показано, що фотокаталітична активність нітриду вуглецю в реакції синтезу бензальдегіду підвищується після термічної обробки в розплавах солей лужних металів. Висвітлено практичне використання бензальдегіду, як запашки косметичного засобу, шляхом додавання його до рецептури емульсійного крему.

Загальний обсяг сторінок – 92, рисунків 33, таблиць 9, літературних джерел 57.

Апробація: результати були представлені на конференціях IX Міжнародна науково-практична конференція “MODERN RESEARCH IN WORLD SCIENCE” та IX Всеукраїнська науково-практична заочна конференція молодих учених і студентів «Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості».

Піблікації:

1. Царюк М. О. Нанокompозити $g-C_3N_4$, доповані металом напівпровідником, у селективному фотоокисленні бензилового спирту // *Modern research in world science. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”*. Lviv, Ukraine. 2022. Pp. 430-433.

2. Царюк М. О., Швалагін В. В. Використання графітоподібного нітриду вуглецю у фотокаталітичному отриманні бензальдегіду // *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях*

промисловості: Матеріали IX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. – Херсон, ХНТУ, 2022. – 19 с.

Ключові слова: графітоподібний нітрид вуглецю, бензальдегід, фотокаталізатор, допущання.

ABSTRACT

A literature review was conducted on the physicochemical and photocatalytic properties of graphite-like carbon nitride and its doped derivatives. The method of obtaining photocatalysts based on carbon nitride was selected and substantiated. The physico-chemical properties of the obtained materials were investigated by the methods of thermogravimetry, IR spectroscopy, and photon correlation spectroscopy. It is shown that the photocatalytic activity of carbon nitride in the benzaldehyde synthesis reaction increases after heat treatment in melts of alkali metal salts. The practical use of benzaldehyde as a cosmetic fragrance by adding it to the formulation of an emulsion cream is highlighted.

The total number of pages is 92, 33 figures, 9 tables, 57 literary sources.

Approbation: the results were presented at the conferences IX International scientific and practical conference "MODERN RESEARCH IN WORLD SCIENCE" and IX All-Ukrainian scientific and practical extramural conference of young scientists and students "Scientific and practical developments of young scientists in the chemical, food and perfumery and cosmetic industries".

Publications:

1. M. O. Tsaryuk. g-C₃N₄ nanocomposites doped with a semiconductor metal in the selective photooxidation of benzyl alcohol // *Modern research in world science. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC "Sci-conf.com.ua"*. Lviv, Ukraine. 2022. pp. 430-433.

2. Tsaryuk M. O., Shvalagin V. V. The use of graphite-like carbon nitride in the photocatalytic production of benzaldehyde // *Scientific and practical developments of young scientists in the chemical, food and perfumery and cosmetic industries: Materials of the IX All-Ukrainian scientific and practical conference of young scientists and students* – Kherson, KhNTU, 2022. – 19 p.

Key words: graphitic carbon nitride, benzaldehyde, photocatalyst, doping.

ЗМІСТ

ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1	12
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	12
1.1. Графітоподібний нітрид вуглецю	12
1.1.1. Хімічна природа, структурні особливості	12
1.1.2. Фізико-хімічні властивості	15
1.1.3. Галузі застосування графітоподібного нітриду вуглецю	22
1.1.4. Методи дослідження фотокаталітичних властивостей	25
1.2. Графітоподібний нітрид вуглецю допований солями	26
1.3. Меламін	28
1.3.1. Хімічна природа, структурні особливості	28
1.3.2. Реакція синтезу меламіну.....	29
1.3.3. Галузі використання	31
1.4. Бензальдегід	31
1.4.1. Хімічна природа, структурні особливості	31
1.4.2. Фізико-хімічні властивості	32
1.4.3. Галузі використання	33
РОЗДІЛ 2	36
МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	36
2.1. Отримання графітоподібного нітриду вуглецю	36
2.2. Отримання g-C ₃ N ₄ допованих солями	36
2.3. Визначення дзета-потенціалу та розміру частинок суспензій у воді	38
2.4. Термогравіметричний аналіз.....	39
2.5. Інфрачервона спектроскопія	39
2.6. Фотокаталітичне окислення	40
2.7. Опис сировини для косметичного засобу за розробленою рецептурою	40

2.8. Визначення органолептичних властивостей косметичного продукту	47
2.9. Визначення показника рН косметичного продукту	47
2.10. Визначення стабільності косметичного продукту	48
РОЗДІЛ 3	50
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	50
3.1. Результати аналізу дзета-потенціалу та розміру частинок суспензії	50
3.2. Результати термогравіметричного аналізу	51
3.3. Результати аналізу інфрачервоної спектроскопії	53
3.4. Результати аналізу фотокаталітичної активності	56
3.5. Розробка рецептури косметичного продукту з використанням бензальдегіду	58
3.6. Органолептичні властивості косметичного продукту	60
3.7. Показник рН косметичного продукту	61
3.8. Стабільність косметичного продукту	61
РОЗДІЛ 4	63
РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП – ПРОЄКТУ	63
ВИСНОВКИ	74
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	75
ДОДАТОК А	83

ВСТУП

Важливим органічним синтезом для промисловості і для лабораторної практики є отримання альдегідів і кетонів методом окиснення спиртів. Класичні методи отримання альдегідів і кетонів базуються на реакціях, які зазвичай проводять при високих температурах, значному тиску та використовуючи токсичні та небезпечні реагенти (перкислоти, оксиди металів та органічні пероксиди) чи дорогі фотокаталізатори, тому великий інтерес становить використання фотокаталітичних реакцій. Оскільки, такі синтези реалізують в м'якіших умовах – за кімнатної температури, атмосферного тиску та з використанням в якості окисника повітря чи молекулярного кисню. Перспективними є фотокаталізатори, які чутливі до видимого світла, в тому числі з використанням в якості джерела енергії сонячного випромінювання [1].

Графітоподібний нітрид вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) є напівпровідниковим фотокаталізатором, який володіє чутливістю до видимого світла, а також нетоксичний, простий і дешевий у синтезі. Має зручне розташування енергетичних рівнів, що дає змогу використовувати його для ініціювання як окиснювальних так і відновних процесів. Дослідження матеріалів на основі графітоподібного нітриду вуглецю показало, що його допущання розплавами солей дозволяє покращити його фотокаталітичні властивості в реакціях отримання молекулярного водню, підвищити кристалічність речовини, поліпшити оптичні характеристики. Такі фотокаталізатори можуть бути застосовані для синтезу важливих альдегідів для косметично-парфумерної галузі (наприклад, бензальдегіду) [3].

Бензальдегід володіє ароматом гірко-мигдалю, тому широко використовується як ароматизатор в харчовій промисловості та ароматична

запашка в косметичних засобах. Він є безпечним та дозволеним до використання у косметичних продуктах в концентрації до 0,5% [57].

Отже, *актуальним напрямком досліджень* є визначення впливу солей лужних металів на фізико-хімічні та структурні властивості графітоподібного нітриду вуглецю під час фотокаталітичного синтезу бензальдегіду, що дозволить покращити методи отримання ароматичних альдегідів, зробить їх безпечнішими та ефективнішими.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є дослідити вплив допування солями лужних металів графітоподібного нітриду вуглецю на його фізико-хімічні та структурні характеристики для підвищення ефективності в реакціях фотокаталітичного отримання бензальдегіду.

Для досягнення поставленої мети сформульовано наступні завдання магістерської дисертації:

- 1) Проведення літературного пошуку за обраною темою та визначення особливостей впливу процесу допування графітоподібного нітриду вуглецю розплавами солей у реакціях фотокаталізу;
- 2) Проаналізувати науково-технічну літературу щодо методик проведення модифікації поверхні нітриду вуглецю та методів дослідження фотокаталітичних властивостей отриманих матеріалів;
- 3) Провести синтез графітоподібного нітриду вуглецю і його допованих похідних солями лужних металів, дослідити успішність допування методами ІЧ-спектроскопії, тервогравіметричного аналізу;
- 4) Дослідити ефективність фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю в реакціях окиснення бензилового спирту до бензальдегіду шляхом фотокаталізу;
- 5) Розробити рецептуру косметичного продукту з використанням бензальдегіду в якості віддушки та дослідити його вплив на органолептичні та фізико-хімічні властивості засобу;

5) Розробити стартап-проект щодо методу отримання бензальдегіду з використанням фотокаталізатору на основі нітриду вуглецю.

Об'єкт дослідження. Фотокаталізатори на основі нітриду вуглецю, доповані солями лужних металів.

Предмет дослідження. Синтез бензальдегіду з використанням фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю, допованих солями лужних металів.

Методи дослідження. Процес допування графітоподібного нітриду вуглецю визначали за допомогою ІЧ-спектрометрії на спектрометрі FT-NIR/MIR SPECTROMETER FRONTIER, термогравіметричного аналізу на TGA 550, розмір частинок та дзета-потенціал на пристрої Zetasizer Nano ZS Malvern. Дослідження ефективності допування графітоподібного нітриду вуглецю, солями лужних металів, визначалось під час фотокаталітичного синтезу бензальдегіду.

Наукова новизна дослідження полягає у тому, що було досліджено вплив допування графітоподібного нітриду вуглецю, солями лужних металів, який призводить до покращення його фотокаталітичних властивостей у реакціях окиснення бензилового спирту. Цей факт надає практичного значення роботі, оскільки такі фотокаталізатори можуть бути застосовані під час фотокаталітичного синтезу бензальдегіду для косметично-парфумерного виробництва.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Графітоподібний нітрид вуглецю

1.1.1. Хімічна природа, структурні особливості

Графітоподібний нітрид вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) проявляє напівпровідникові, фотокаталітичні та люмінісцентні властивості, тому представляє інтерес для практичного використання в якості фотокаталізатору [1]. Графітоподібна форма нітриду вуглецю є досить термодинамічно стабільною. По своїй структурі складається з атомів вуглецю та азоту, що характеризується шаруватою графітоподібною структурою, яка утримується за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

Оскільки графітоподібний нітрид вуглецю складається з поширених у землі елементів вуглецю та азоту, він є універсальним для проведення реакцій, щоб змінити його поверхневу активність без явної зміни структури і складу. Завдяки полімерним властивостям $g\text{-C}_3\text{N}_4$ хімічний склад поверхні можна легко модулювати на молекулярному рівні. Крім того, він має найменшу заборонену зону серед семи фаз C_3N_4 завдяки присутності sp^2 -гібридизованого вуглецю та азоту, що створює π -спряжені електронні структури. У порівнянні з TiO_2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ має помірну ширину забороненої зони 2,7–2,8 eV, що призводить до початкового поглинання видимого світла приблизно при 450–460 нм.

Будучи найбільш стабільним алотропом у всіх структурах нітриду вуглецю, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ є термічно стабільним до 600 °C на п-овітрі. Крім того, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ також є хімічно стабільним і не розчиняється в кислотах, лугах або органічних розчинниках, що робить його міцним матеріалом в умовах навколишнього середовища. Таким чином, з усіма цікавими властивостями, якими володіє $g\text{-C}_3\text{N}_4$, він вважається

перспективним безметалевим напівпровідниковим фотокаталізатором, який може забезпечити значні досягнення у фотокаталітичних реакціях.

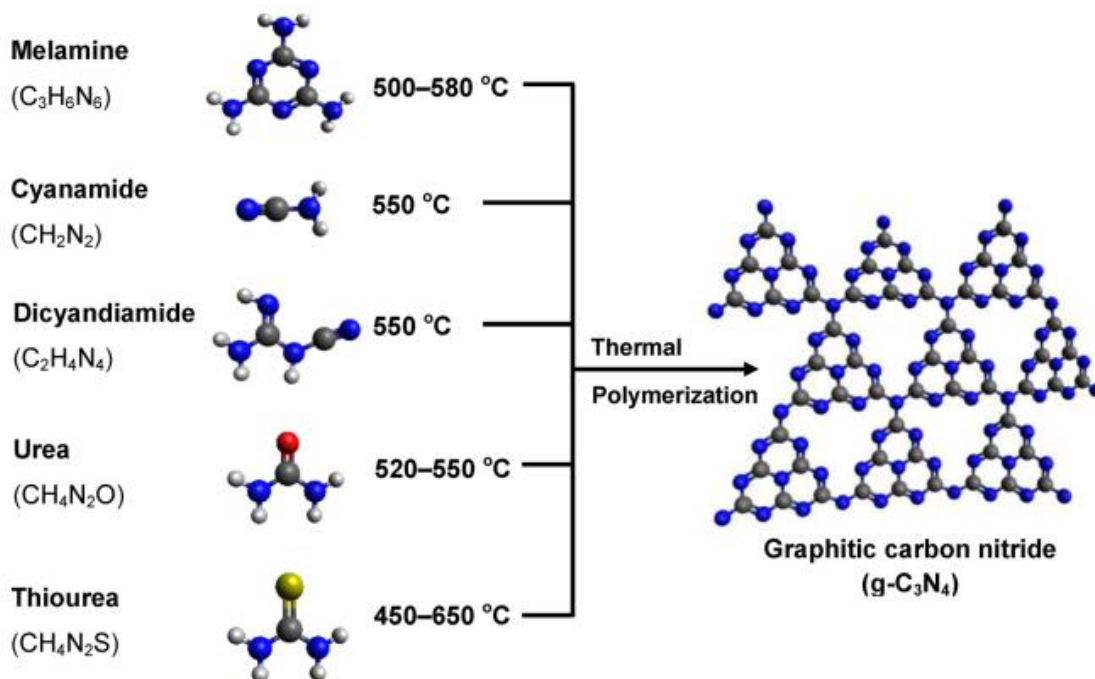


Рисунок 1.1 – Схема отримання g-C₃N₄ з використанням ціанаміду (диціанаміду), сечовини, тіосечовини та меламіну

Як показано на Рисунку 1.1, меламін може утворюватися з сечовини, тіосечовини та ціанаміду (діціанамід), а потім перетворюється на три-*s*-триазинові кільця при температурі 335 і 390 °C, також g-C₃N₄ отримують в результаті полімеризації три-*s*-триазина, нагріванням до 520 °C [2, 3]. Меламін, мелем, мелон містять в своїй структурі гептазин і триазина, що в подальшому стає компланарний три-*s*-триазиновим блоком для формування структури g-C₃N₄.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) ідентифікує у структурі g-C₃N₄ триазинові кільця. Підтвердження структури може відбуватись за рахунок фотолюмінісцентних спектрів та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR) виділяючи піки на 800 см⁻¹, 1310 см⁻¹ і 1610 см⁻¹ [2, 3].

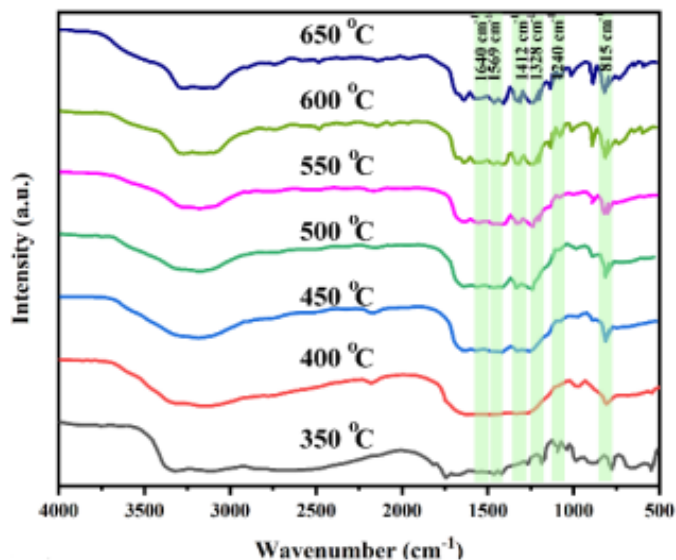


Рисунок 1.2 – FT-IR спектр зразків g-C₃N₄, отриманих при різних температурах прожарювання

Аналіз спектрів FT-IR (Рис. 1.2) графітоподібного нітриду вуглецю показав, що пік при 815 cm^{-1} є характерним та пов'язаний з гетероциклічними структурами C-N у триазиновому кільці. Пікі при 1200–1600 cm^{-1} відносять до специфічних вібрацій ароматичного скелету матеріалу. Досить широкі смуги в проміжку піків 3000-3700 cm^{-1} , зв'язують з водою, яка може бути адсорбована. Це призводить до розтягування -NH₂, неконденсованими амінними групами, чи вібрацій груп -NH на поверхні матеріалу [3].

Значення ширини забороненої зони 2,7 eV, дозволяє поглинати випромінювання видимого діапазону. Тому фотокаталізатори на основі g-C₃N₄ можуть бути використані у реакціях розкладу води, відновленню CO₂, окисненні різних матеріалів. За рахунок високої термічної та хімічної стабільності, простоти отримання та низької вартості даний матеріал приваблює увагу для використання гетерогенному фотокаталізі. Завдяки своїм напівпровідниковим властивостям

сполуки нітриду вуглецю можуть виявляти каталітичну активність у органічних реакціях, активації бензолу, реакціях тримеризації, а також активація вуглекислого газу (штучний фотосинтез) [2]. Проте практичному застосуванню все ще заважає кілька перешкод і недоліків чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Завдяки високій швидкості рекомбінації носіїв заряду, низькій електропровідності та відсутності поглинання понад 460 нм матеріали на основі нітриду вуглецю потребують модифікацій структури для поліпшення фотокаталітичних властивостей.

Щоб покращити властивості графітоподібного нітриду вуглецю, розглядають підходи допущення матеріалу для збільшення питомої поверхні, що в подальшому зможе забезпечити більше ділянок для розділення носіїв заряду, зменшити швидкість рекомбінації носіїв заряду [1,3].

1.1.2. Фізико-хімічні властивості

Термічна стабільність графітоподібного нітриду вуглецю. Термостабільність матеріалів на основі нітриду вуглецю вивчають використовуючи термогравіметричний аналіз. У дослідженні [4] аналіз проводили на пристрої Mettler-Toledo 851TGA. Для цього тигель із платини, завантажений досліджуваними порошками, поміщали в калориметр під потоком інертного азоту за швидкістю газу 30 мл/хв і нагрівали від температури 150 °C до 900 °C (швидкість нагрівання 10 °C/хв).

Результати аналізу (TGA) показують, що досліджуваний матеріал є стабільним і інертним до температури 600 °C. При температурі 450 °C помічено повільну сублімацію $g\text{-C}_3\text{N}_4$, швидкість сублімації збільшується при 650 °C. Повний розклад матеріалу настає при 750 °C [4].

Хімічна стабільність графітоподібного нітриду вуглецю. У дослідженні [5] під час термічного окислення відмічають відмінності при аналізі теплових кривих модифікованих матеріалів C_3N_{4m} і C_3N_{4s} . Крива C_3N_{4m} (Рисунок 1.3) показує, що нижче $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ відмічено незначну втрату ваги, у проміжку $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ прослідковується постійне зменшення ваги, а потім крива знижується з температури $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, що може свідчити про повний розклад матеріалу на вуглець та азотистовмісні гази.

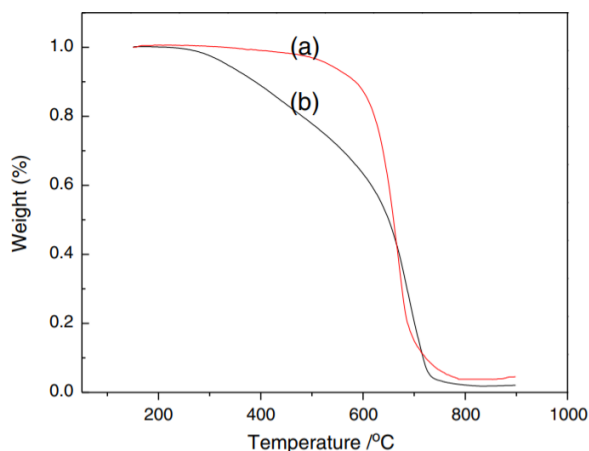


Рисунок 1.3 – Термогравіметричний аналіз нітридів вуглецю а) C_3N_{4m} , б) C_3N_{4s}

Крива b на Рисунку 1.3 демонструє втрату маси на 27% при температурах між $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, що пов'язують з випаровуванням молекул води чи інших легколетких домішок з матеріалу. Найбільша втрата ваги виділяється при $660\text{ }^{\circ}\text{C}$, а повна закінчується при $710\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналіз теплових кривих показує, що хоч C_3N_{4m} є більш термічно стабільним і має вищу чистоту, ніж C_3N_{4s} , але обидва матеріали на основі нітриду вуглецю є достатньо міцними і стабільними під час нагрівання до приблизно $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Це може бути підтвердженням наявності у структурі стабільної конструкції на основі гептазинового кільця.

Хімічна стабільність графітоподібного нітриду вуглецю. Подібно графіту, структура $g\text{-C}_3\text{N}_4$ утворена окремими моношарами нітриду вуглецю, які утримуються між собою за допомогою сил Ван-дер-Ваальса, що призводить до нерозчинності матеріалу у класичних органічних розчинниках. Тому $g\text{-C}_3\text{N}_4$ нерозчинний у воді, спиртах, ДМФ, ТГФ, диетиловому ефірі, толуолі [5].

Для підтвердження стабільності та довговічності матеріалу на основі $g\text{-C}_3\text{N}_4$, графітоподібний нітрид вуглецю 1,0 г диспергували за кімнатної температури у 20 мл різних розчинників – деіонізованій воді, метанолі, етанолі, бензолі, толуолі, хлороформі, ацетоні, ацетонітрилі, диметилсульфоксиді (ДМСО), тетрагідрофурані (ТГФ), етилацетаті, диметилформаміді (ДМФ), тетрахлориді вуглецю, соляній кислоті (1 М), сірчаній кислоті (1М), азотній кислоті (1 М) та у водному розчині NaOH (1 М) [5]. Дисперсії перемішували на магнітній мішалці протягом 15 хв, а потім витримували 25 днів. Отримані суміші фільтрували через мукрофільтраційну мембрану (мукропора розміром 0,1 мкм), осади сушили при 75 °C у вакуумній шафі протягом 11 годин [5].

Синтезовані порошки нітриду вуглецю є нерозчинними або містять невизначену реакційну здатність у звичайних розчинниках (Рис. 1.4). Відмічено легке розчинення матеріалу в ДМСО і реакцію нітриду вуглецю в 1,5 М HNO_3 і 1 М водному розчині NaOH. Що може бути пов'язано з розчиненням, а не хімічних змінами або утворенням нової сполуки.

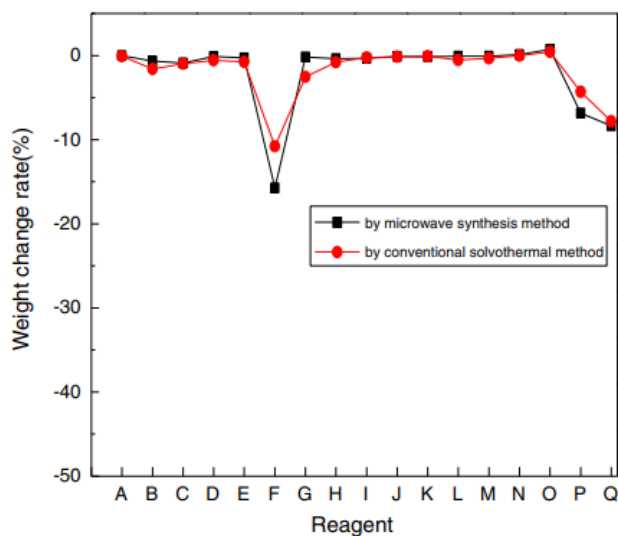


Рисунок 1.4 – Швидкість зміни маси нітриду вуглецю, обробленого різними розчинниками А) вода, В) ацетон, С) ацетонітрил, D) толуол, Е) бензол, F) ДМСО, G) ТГФ, Н) тетрахлорид вуглецю, І) ДМФ, J) етанол, К) хлороформ, L) етилацетат, М) метанол, N) 1 М соляна кислота, О) 1 М сірчана кислота, Р) 1,5 М азотна кислота, Q) 1 М розчин NaOH

Аналіз на спектрометрі Bruker VERTEX 70 [5]. Спектри FT-IR отримували при температурі 25 °C, для цього змішували 500 мг попередньо висушеного KBr з 5 мг аналізованої проби. Спектри визначали в діапазоні від 400 до 4000 cm^{-1} [5].

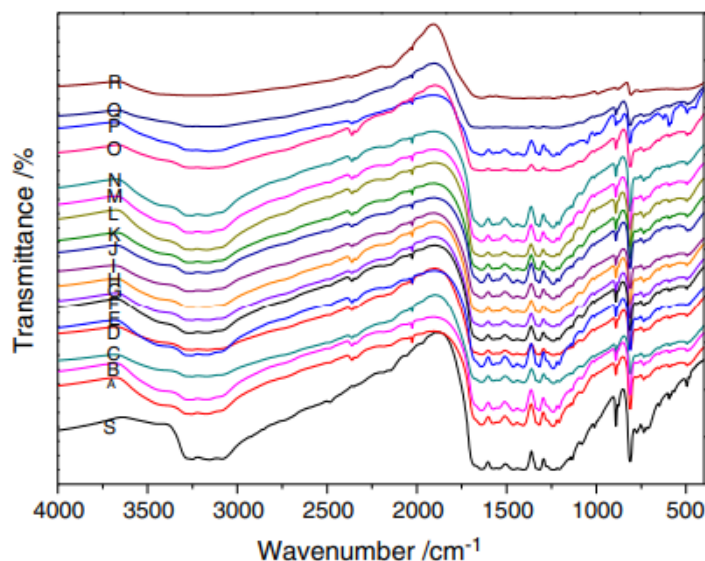


Рисунок 1.5 – Спектри FT-IR графітоподібного нітриду вуглецю, обробленого різними розчинниками А) необроблений C3N4m, В) вода, С) ацетон, D) ацетонітрил, Е) толуол, F) бензол, G) ДМСО, Н) ТГФ, I) тетрахлорид вуглецю, J) DMF, K) етанол, L) хлороформ, M) етилацетат, N) метанол, O) 1 М соляна кислота, P) 1 М сірчана кислота, Q) 1,5 М азотна кислота, R) 1 М NaOH, S) неочищений C3N4s

Спектри FTIR залишаються майже незмінним після обробки в ДМСО і зберігаються його характеристичні піки поглинання через аналіз кривих G і A на Рисунку 1.5. Крім того, спектри зразка після обробки в 1 М сірчаній кислоті (Рис. 1.5, крива P) показує, що сильні піки поглинання при $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ можуть утворюватись, завдяки взаємодії між сульфатом і нітридом вуглецю, що призводить до збільшення ваги порошку. Крім того, в спектрах порошки, змочені 1 М соляною кислотою (Рис. 1.5, крива O), пік інтенсивності при $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, що відноситься до характеристики ароматичних гетероциклів CN, незначно зменшується, що, імовірно, є результатом протонування або листоподібного розчинення [5, 6].

Оптичні та фотоелектричні властивості графітоподібного нітриду вуглецю. Теоретичні розрахунки показують, що графітоподібний нітрид вуглецю володіє типовими напівпровідниковими властивостями, має зазор ширини забороненої зони до 5 еВ в залежності від структурних модифікацій. Криві поглинання типові для органічних напівпровідникових матеріалів з достатньо вираженою абсорбційною смугою при 420 нм, що узгоджується з його світло-жовтим кольором [7].

Оптичні властивості поглинання та фотолюмінісценції графітоподібного нітриду вуглецю аналізували на приборі UV-VIS. Спектри дифузного відбиття g- C_3N_4 УФ-видимого діапазону, отримані при температурах від 400 °С до 550 °С, показують типові напівпровідникові оптичні характеристики. На Рисунку 1.6 показано, що початок оптичного поглинання було зміщено, коли температура реакції підвищувалася. Типовий край поглинання для графітового нітриду вуглецю, отриманого при 550 °С, становив приблизно 455 нм, що вказувало на те, що цей g- C_3N_4 може поглинати сонячну енергію з довжиною хвилі коротше 455 нм. Подальший аналіз спектру поглинання оцінив непряму заборонену зону в 2,47 еВ і пряму заборонену зону в 2,85 еВ [7, 9].

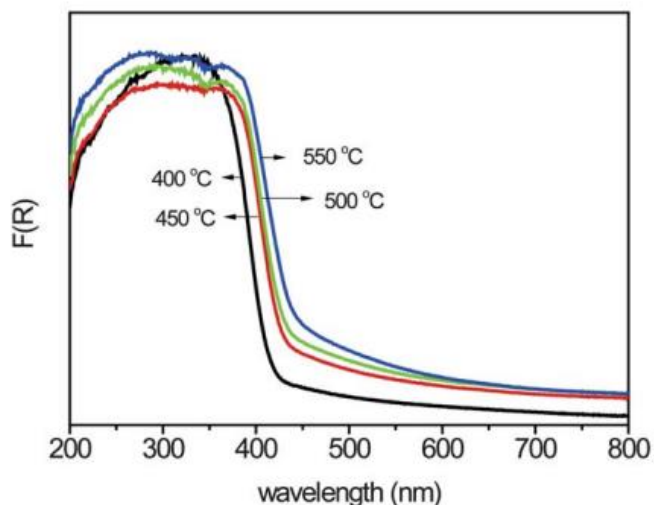


Рисунок 1.6 –Спектри поглинання дифузного відбиття УФ-видимого діапазону $g\text{-C}_3\text{N}_4$, отримані при різних температурах реакції (F(R) - оптичне поглинання порошків на основі рівняння Кубелки-Мунка)

Аналіз спектрів оптичного ститичного поглинання та випромінення проводили при стандартній температурі з використанням спектрофотометра Shimadzu (UV-3600). На Рисунку 1.7 (А) присутні піки поглинання в УФ-діапазоні при 250 нм і 320 нм, у видимому діапазоні (400 до 550 нм) є додаткова смуга. Такі поглинання, пов'язують з $\pi - \pi^*$ або $n - \pi^*$ електронними переходами в системі s-гептазину. З аналізу графіку ширини забороненої зони $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Рис. 1.7, В), видно, що присутні поглинання, як у типових напівпровідників, із забороненою зоною 2,41 еВ та невеликим зміщенням у червону зону від 2,56 еВ до 2,41 еВ [8, 10].

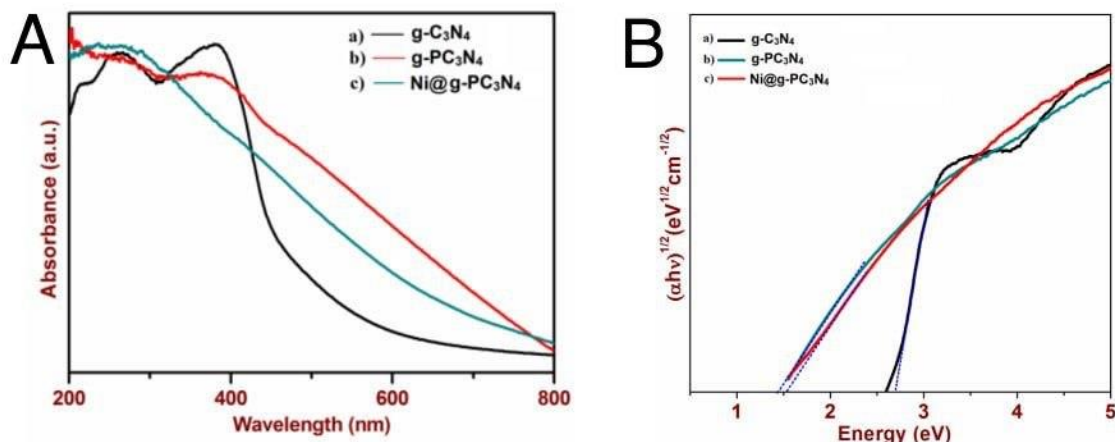


Рисунок 1.7 – Спектр поглинання нітриду вуглецю (А) та Графік розрахованої ширини забороненої зони (В): g-C₃N₄ (а), g-PC₃N₄ (b), 5%Ni@g- C₃N₄ (с)

1.1.3. Галузі застосування графітоподібного нітриду вуглецю

Очищення навколишнього середовища від барвників. Швидка індустріалізація, зростання населення та безперервний розвиток технологій призвели до значного збільшення кількості органічних забруднювачів, наявних у різних природних ресурсах протягом останніх двох десятиліть. Прогнозується, що в усьому світі щорічно в навколишнє середовище потрапляє 0,28 мільйона тон барвників з різних галузей промисловості, таких як текстильна, паперова, косметична, фарбувальна, шкіряна, харчова та побутова електроніка. Основні проблеми пов'язані з несприятливим впливом синтетичних барвників на навколишнє середовище, включаючи їх інгібуючий вплив на фотосинтез у воді, здатність виснажувати розчинений O₂ та токсичність для флори і фауни. Тому дослідження процесів нейтралізації чи розкладу таких забруднень є актуальними.

Метиленовий синій (МВ) — водорозчинний основний барвник, який зазвичай використовується для фарбування бавовни, пластику, вовни, шовку, джуту

та тимчасового фарбування волосся. Він має темно-зелений кристалічний вигляд і також входить до складу тіазинових барвників. Ризиками присутності цього барвника в організмі людини є почастішання серцебиття, блювота, жовтяниця, ціаноз, шок і некроз тканин [13].

Було визначено, що метиленовий синій розкладався нанокompозитами $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ під впливом УФ та видимого світла. Результати свідчать про те, що $\text{g-C}_3\text{N}_4$ відігравав важливу роль у перенесенні фотогенерованого $\text{e}^- \text{-h}^+$ та стримував рекомбінацію пар $\text{e}^- \text{-h}^+$ в TiO_2 , що призвело до тривалого часу життя $\text{e}^- \text{-h}^+$. Композити $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ досягли найвищої фотокаталітичної ефективності 92% при значенні pH 7 у присутності опромінення видимим світлом протягом 160 хв у порівнянні з одним лише TiO_2 (55%) [13].

Фотовідновлення CO_2 . Зростання рівня вуглекислого газу в атмосфері та виснаження запасів викопного палива викликає серйозні проблеми та занепокоєння щодо подальшої залежності від використання викопного палива як для отримання енергії, так і для хімічних речовин, під час якого відбувається фотокаталітичне відновлення CO_2 до легких оксигенатів і вуглеводнів. Зменшення CO_2 є набагато складнішою реакцією в порівнянні з реакцією виділення водню, оскільки відновлення CO_2 вимагає великого надпотенціалу для ведення реакції з достатньою швидкістю. Крім того, селективність зниження CO_2 також є важкою через відносно складні шляхи реакції. У [14] було виготовлено осаджений Pt $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Рис. 1.8а) і досліджено активність фотокаталітичного відновлення CO_2 під час моделювання сонячного опромінення.

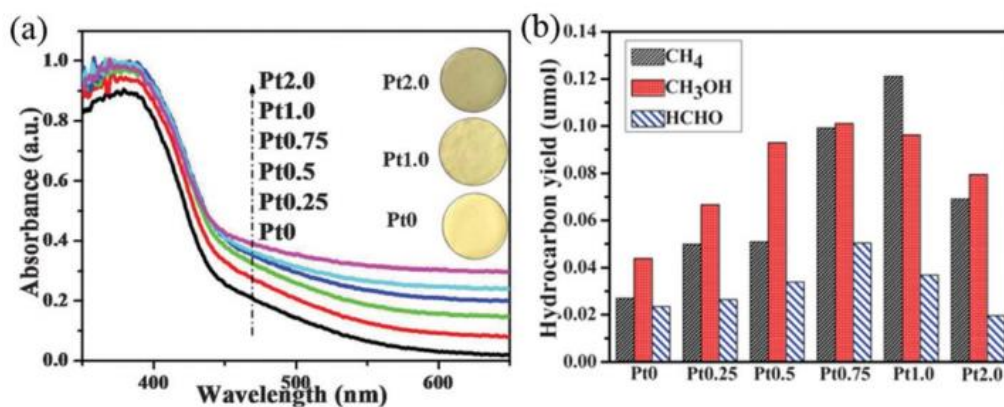


Рисунок 1.8 – (а) Спектри дифузного відбиття ультрафіолетового відображення завантаженого Pt з g-C₃N₄, (x означає кількість завантаженого Pt); (b) фотоперетворення CO₂ до CH₄, CH₃OH та HCHO над g-C₃N₄ із Pt

Вміст Pt показав значний вплив на активність та селективність g-C₃N₄ щодо фотокаталітичного відновлення CO₂ до CH₄, CH₃OH та HCHO (Рис. 1.8b). Pt-сокаталізатор не тільки вплинув на селективність продукту, а й на фотоактивність g-C₃N₄, полегшуючи перенесення електронів на фотокаталітичне відновлення CO₂ [14].

Очищення стічних вод. Очищення стічних вод під впливом видимого світла включає реакцію фотоокислення для руйнування органічних забруднювачів або інактивації бактерій, а також реакцію фотовідновлення та видалення важких металів.

g-C₃N₄ використовувався [15] як ефективний фотокаталізатор при очищенні стічних вод. Активні форми кисню, що утворює g-C₃N₄, беруть участь у деградації органічних забруднювачів, у тому числі органічних барвників (MB, MO, RhB та ін.), антибіотиків (карбамазепін, тетрациклін) та органічних сполук (фенол, щавлева кислота, гумінова кислота). Слідом за окислювальним домінуючим отвором шляху, бактерії, такі як *Escherichiacoli* (E. coli) і *Staphylococcus aureus* (S. aureus), можуть

бути інактивованим ефективним пористим фотокаталізатором $g\text{-C}_3\text{N}_4$, який можна переробляти.

Останнім часом розробка 3D пористих гідрогелів або аерогелів на основі $g\text{-C}_3\text{N}_4$ має потенційний підхід до підвищення ефективності очищення стічних вод фотокаталізаторами. Збереження диспергування $g\text{-C}_3\text{N}_4$ у гелях запобігає накопиченню між шарами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, що утворює високу пористу і провідну мережу. З одного боку, пориста мережа забезпечує рясні шляхи для ефективної міграції заряду, поділу фотоіндукованих носіїв та дифузії дірок, а також покращує контакт між $g\text{-C}_3\text{N}_4$ та забруднювачами. З іншого боку, 3D-структура робить каталізатор легким для переробки [16].

1.1.4. Методи дослідження фотокаталітичних властивостей

Експеримент фотокаталітичної деградації представлений у [17]. В ході аналізу 10 мг/л^{-1} метиленового синього та 1 г/л^{-1} $g\text{-C}_3\text{N}_4$ було використано в експерименті, їх перемішували при швидкості 800 об/хв в темряві 30 хв. Потім суміш переміщали в сонячний симулятор для фотокаталітичного експерименту при тій же швидкості перемішування. Після кожного визначеного інтервалу (5 хв, 5 хв, 10 хв, 10 хв, 20 хв, 20 хв, 40 хв), 1 мл зразка збирають у центрифужну пробірку об'ємом 2 мл і центрифугують протягом 10 хв зі швидкістю 14 650 об/хв. Потім спектри поглинання UV-VIS надосадової рідини реєстрували за допомогою Lambda 950 спектрофотометр при кімнатній температурі.

Фотокаталітичні властивості $g\text{-C}_3\text{N}_4$, представлені у [18], досліджували щодо деградації метиленового синього (МВ). Експеримент проводили в скляному циліндричному реакторі Ругех з діаметром 50 мм і ефективним об'ємом 100 мл, 50 мг $g\text{-C}_3\text{N}_4$ диспергували у водному розчині МВ (50 мл, 50 мг/л-1). Фотодеградацію

МБ проводили під лампою 300 W Хе з водяним фільтром і відсікаючим фільтром для видимого світла (420 нм). Через годинний інтервал 2 мл суспензії видаляли, а потім аналізували концентрацію МВ за допомогою УФ-видимого спектрофотометра при 648 нм.

Окиснення бензилового спирту до бензальдегіду з використанням фотокаталізатору g-C₃N₄ у [19] проводилось за таких умов: реакційна установка, яка використовувалася для фотокаталітичного перетворення бензилового спирту в бензальдегід, складалася з круглого плоского скляного реактора (діаметр 5 см; товщина 1,5 см; загальний об'єм 30 мл), розташований на відстані 6,5 см від джерела опромінення, наповненого 28 мл водного бензилового спирту і 28 мг каталізатора. Систему безперервно продували аргоном (10 мл хв-1) і витримували в темних умовах протягом 15 хв. Після цього періоду, опромінення ініціювали за допомогою ультрафіолетового світлодіода, що випромінює на 390 нм. Проби періодично відбирали для визначення бензилового спирту та бензальдегіду концентрації за ВЕРХ-DAD. Інтенсивність світла, що досягає реактора за допомогою UV-LED становила 220 Втм-2, визначена за допомогою спектрорадіометра UV-vis (OceanOptics USB2000 +).

1.2. Графітоподібний нітрид вуглецю допований солями

Графітовий нітрид вуглецю (g-C₃N₄) є одним із найперспективніших фотокаталізаторів і привертає багато уваги завдяки своїй високій хімічній стабільності, привабливій електронній забороненій зоні та оптичним властивостям як безметалевого напівпровідникового фотокаталізатора. Проте g-C₃N₄ все ще має невелику площу поверхні та високу швидкість рекомбінації фотогенерованих електронів і дірок, що призводить до недостатньої фотокаталітичної активності.

Одним із варіантів покращення властивостей графітоподібного нітриду вуглецю, як фотокаталізатору, є додаткова обробка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ солями.

Отриманий з меламіну $g\text{-C}_3\text{N}_4$ піддають обробці солями LiCl та KCl . Хлорид літію та хлорид калію додають завдяки їх термостабільності, стійкості до корозії та температурі плавлення, яка є нижчою від точки поліконденсації s-гептазину [11]. Отже, матеріал отримують при прокалюванні у трубчастій печі $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2 грами) з порошками LiCl (4,5 грамів) та KCl (5,5 грамів), промивають та висушують перед аналізом. Отриманий матеріал володіє високою здатністю для поглинання видимого світла, меншою агломерацією вуглецевої сітки, що призводить до підвищення фотокаталітичних властивостей.

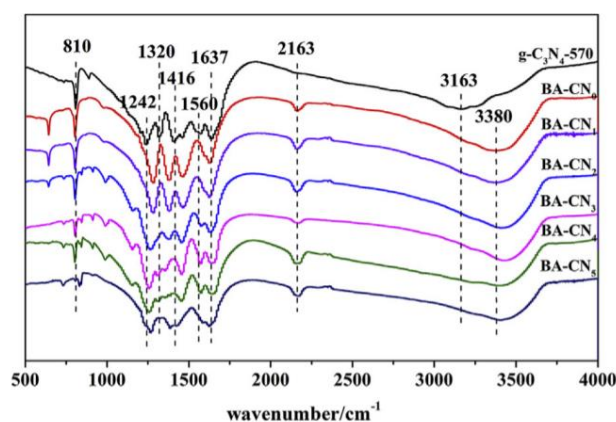


Рисунок 1.9 - Спектри FT-IR $g\text{-C}_3\text{N}_4$ та матеріалів додатково оброблених LiCl і KCl

Спектри перетворення Фур'є (FT-IR) отримували за допомогою моделі спектрометру MX-1E (Nicolet) при $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. На Рисунку 1.9 представлені спектри FT-IR діапазоні довжин хвиль $500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Пік при 810 cm^{-1} характерний для три-s-триазин. В діапазоні хвиль при $1242\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ смуги є типовими для гетероцилів CN, які зміщуються завдяки обробкою LiCl та KCl . Пік при 3165 cm^{-1} характерний для зв'язку N-H, що пов'язано з присутністю водневого зв'язку в

площині та між площиною, а піки при 3390 см^{-1} за наявності $-\text{NH}_2$ та $-\text{NH}$. Пік при 2168 см^{-1} відносять до вібраційного коливання смуги $\text{C}\equiv\text{N}$. Причиною цього може бути деформація гетероцилів CN, при обробці за високих температур і солями LiCl та KCl [11].

У літературному джерелі [12] g- C_3N_4 сплавляли з сіллю KCl при температурі $540\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунку 1.10 показані спектри поглинання UV-VIS для g- C_3N_4 та матеріалу обробленого KCl. Аналіз кривих показує сильне поглинання у видимій зоні при 469 нм, а розрахована ширина забороненої смуги 2,64 еВ. Для обробленого g- C_3N_4 помічено зсув більше до червоної частини спектру (спектральні лінії зміщуються в бік довших довжин хвиль), а також відмічають збільшення поглинання видимого світла зі збільшенням кількості KCl. Ширина забороненої зони (Рис. 1.10, b) для матеріалів з різним вмістом KCl становлять 2,53, 2,43 та 2,38 еВ відповідно. З цього можна зробити висновок, що збільшення кількості KCl при допуванні графітоподібного нітриду вуглецю призводить до зменшення ширини забороненої зони, а отже розширяє діапазон світлової реакції [12].

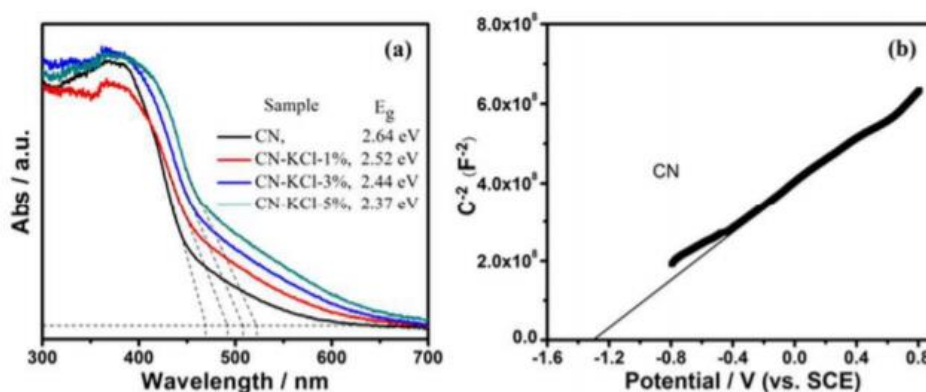


Рисунок 1.10 – Спектри поглинання UV-VIS для g- C_3N_4 обробленого KCl

1.3. Меламін

1.3.1. Хімічна природа, структурні особливості

Меламін - це органічна сполука з формулою $C_3H_6N_6$. Ця біла тверда речовина є тримером ціанаміду з 1,3,5-триазиновим скелетом. Як і ціанамід, він містить 67% азоту за масою, а його похідні мають вогнезахисні властивості завдяки вивільненню газоподібного азоту під час спалювання або обвуглювання [21]. Меламін також міститься в деяких харчових продуктах і напоях як забруднювач. Поглинання високих рівнів меламіну може призвести до ниркової недостатності та смерті тварин.

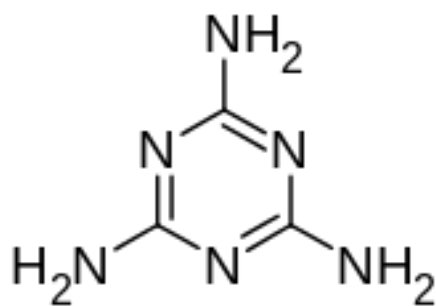


Рисунок 1.11 – Структурна формула меламіну

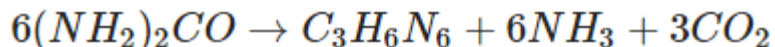
Молекула меламіну — це біла тверда речовина, яка розчиняється у воді та має основну структуру аміаку, з'єднаного з трьома атомами вуглецю. Молекула меламіну нетоксична і не має шкідливих впливів на людину.

Меламін — білий кристалічний порошок, нерозчинний у воді. Молекулярна маса: 126,09. Він нетоксичний і має низьку точку горіння [22].

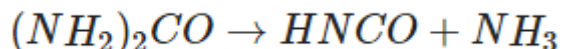
1.3.2. Реакція синтезу меламіну

Меламін вперше був синтезований німецьким хіміком Юстусом фон Лібіхом у 1834 році. На початку виробництва ціанамід кальцію спочатку перетворювався на диціандіамід, який нагрівали вище температури плавлення для отримання

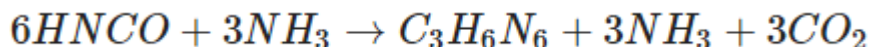
меламіну. Сьогодні більшість промислових виробників використовують сечовину в наступній сумарній реакції для отримання меламіну:



На першому етапі сечовина розкладається на ціанову кислоту та аміак:



Ціанова кислота полімеризується до ціанурової кислоти, яка конденсується з вивільненим аміаком, утворюючи меламін. Вода, що виділяється, реагує з ціановою кислотою, яка сприяє реакції:



Вищевказану реакцію можна здійснити одним із двох методів: каталізоване газофазне виробництво або рідкофазне виробництво під високим тиском. В одному способі розплавлену сечовину вводять у киплячий шар з каталізатором для реакції. Гарячий газ аміак також присутній для псевдозрідження шару та інгібування деамонізації. Потім стічні води охолоджуються. Аміак і вуглекислий газ у вихідному газі відокремлюються від суспензії, що містить меламін. Суспензію додатково концентрують і кристалізують, щоб отримати меламін. Основні виробники та ліцензіари, такі як Orascom Construction Industries, BASF і Eurotecnica розробили деякі запатентовані методи [23].

Відхідний газ містить велику кількість аміаку. Тому виробництво меламіну часто інтегрується у виробництво сечовини, для якого в якості сировини використовується аміак.

Кристалізація та промивання меламіну генерує значну кількість стічної води, яка може бути сконцентрована в тверду речовину (1,5–5% ваги) для легшої утилізації. Тверда речовина може містити приблизно 70% меламіну, 23% окситриазинів (аммелін, аммелід і ціанурова кислота), 0,7% поліконденсатів (мелем, мелем і диня). У процесі Eurotecnica, однак, немає твердих відходів, а забруднювачі розкладаються на аміак і вуглекислий газ і відправляються як

вихідний газ до сечовини. Відповідно, стічні води можуть бути перероблені на самому заводі з виробництва меламіну або використані для підживлення чистої охолоджувальної води.

Меламін реагує з кислотою та спорідненими сполуками, утворюючи ціанурат меламіну та пов'язані з ним кристалічні структури, які вважаються забруднювачами або біомаркерами фальсифікацій китайського білка [24].

1.3.3. Галузі використання

Меламін можна комбінувати з формальдегідом та іншими агентами для отримання меламінових смол. Такі смоли є особливо міцним термореактивним пластиком, який використовується в декоративних ламінатах під високим тиском, меламіновому посуді, ламінованих підлогах і дошках для сухого стирання. Меламінова піна використовується як ізоляційний, звукоізоляційний матеріал і в полімерних миючих засобах. Молекула зазвичай використовується в пластмасах і смолах, а також міститься в деяких харчових продуктах на основі білка [21].

1.4. Бензальдегід

1.4.1. Хімічна природа, структурні особливості

Бензальдегід – це органічна сполука, що складається з бензольного кільця з формильним замісником. Це найпростіший ароматичний альдегід і один з найбільш промислово корисних.

Це безбарвна рідина з характерним мигдальним запахом. Основний компонент олії гіркої мигдалю, бензальдегід, можна видобути з ряду інших природних джерел. Синтетичний бензальдегід є ароматизатором імітації екстракту

мигдалю, який використовується для ароматизації тортів та інших хлібобулочних виробів [25].

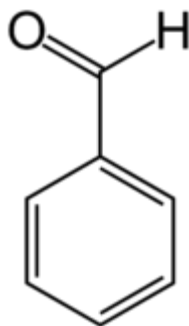


Рисунок 1.12 – Структурна формула бензальдегіду

1.4.2. Фізико-хімічні властивості

Бензальдегід — органічна сполука, що складається з бензольного кільця заміщеного формільною групою. Він є найпростішим ароматичним альдегідом та одним з найбільш промислово корисних. Ця безбарвна рідина має характерний приємний запах, схожий на запах мигдалю.

Бензальдегід та подібні хімічні речовини природним чином містяться в багатьох продуктах харчування. Більшість бензальдегіду, який люди споживають, походить із натуральних рослинних продуктів, таких як мигдаль.

Мигдаль, абрикоси, яблука та ядра вишні містять значну кількість амігдаліну. Цей глікозид розпадається під дією ферментного каталізу (Рис. 1.13) на бензальдегід, ціаністий водень і два еквіваленти глюкози [26].

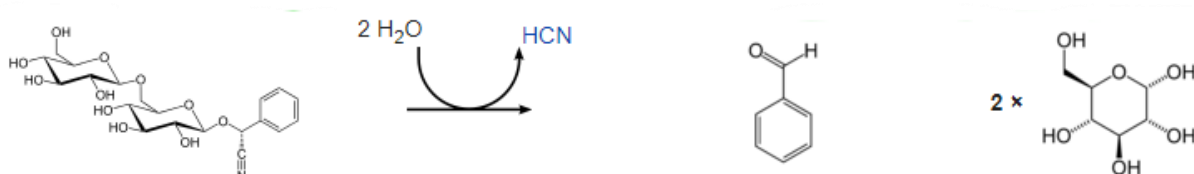


Рисунок 1.13 – Реакція ферментного каталізу глікозиду до бензальдегіду

Бензальдегід може бути окислений до бензойної кислоти; фактично бензальдегід легко піддається автоокисленню з утворенням бензойної кислоти під час дії повітря при кімнатній температурі, викликаючи загальну домішку в лабораторних зразках. Оскільки температура кипіння бензойної кислоти набагато вища, ніж температура бензальдегіду, її можна очистити дистиляцією. Бензиловий спирт можна утворити з бензальдегіду шляхом гідрування. Реакція бензальдегіду з безводним ацетатом натрію та оцтовим ангідридом дає коричну кислоту, тоді як спиртовий ціанід калію може бути використаний для каталізації конденсація бензальдегіду до бензоїну. Бензальдегід піддається диспропорціонуванню при обробці концентрованим лугом (реакція Канніцаро): одна молекула альдегіду відновлюється до бензилового спирту, а інша молекула одночасно окислюється до бензойної кислоти (Рис. 1.14).

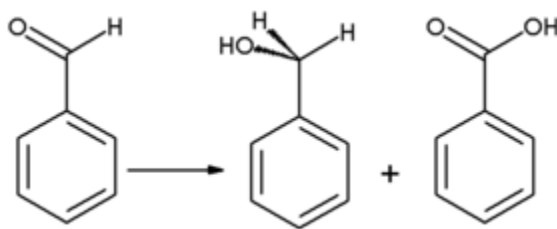


Рисунок 1.14 – Відновлення альдегіду до бензилового спирту

З діолами, включаючи багато цукрів, бензальдегід конденсується з утворенням бензиліденацеталів [27].

1.4.3. Галузі використання

Бензальдегід зазвичай використовується для додавання мигдального смаку харчовим продуктам і ароматичним продуктам, включаючи рідини для електронних сигарет. Іноді використовується в косметичних продуктах.

Основні сфери застосування:

- харчова промисловість (виступає в якості ароматизатора);
- парфумерна галузь (входить до складу запашної есенції з ароматом гіркою мигдалю);
- виробництво косметики, головним чином, мила і лосьйонів. Надає косметичним засобам приємного запаху мигдалю. Добре показує себе в тандемі з піпероналлем, ваніліном і кумарином;
- синтез інших запашних речовин, зокрема коричної кислоти, бензилбензоату;
- синтез барвників, передусім трифенілметанових.

У промислових умовах бензальдегід використовується в основному як прекурсор для інших органічних сполук, починаючи від фармацевтичних препаратів і закінчуючи добавками до пластмас. Аніліновий барвник малахітовий зелений готують з бензальдегіду і диметиланіліну. Бензальдегід також є попередником деяких акридинових барвників. Через альдольну конденсацію бензальдегід перетворюється на похідні коричневого альдегіду та стиролу. Синтез мигдальної кислоти починається з приєднання синильної кислоти до бензальдегіду представлений на Рисунку 1.15.

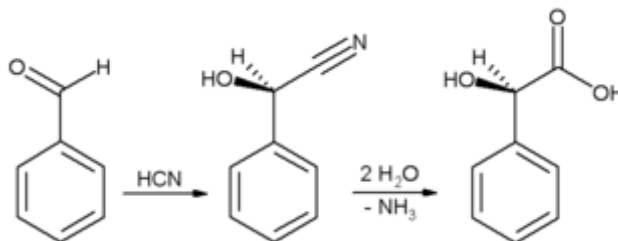


Рисунок 1.15 – Гідроліз ціаногідрину до мигдальної кислоти

Отриманий ціаногідрин гідролізується до мигдальної кислоти. (Схема вище зображує лише один із двох утворених енантіомерів) [28].

Відповідно до Міжнародного словника та довідника косметичних інгредієнтів, бензальдегід використовується в косметичних продуктах як денатурант, ароматизатор (Pere et al. 2002). Найвища концентрація бензальдегіду в парфумах була 0,5%. Низькі рівні використання відповідають використанню бензальдегіду як денатуранта, ароматизатора або маскувальника запаху. Бензальдегід не заборонений як інгредієнт, які не можна поєднувати в косметичних продуктах, що продаються в Японії (Міністерство охорони здоров'я, праці та соціального забезпечення [MHLW] 2001a), або до списку обмежених інгредієнтів для косметичних продуктів, які продаються в Японії. (MHLW 2001b).

Висновки до розділу 1. В розділі розглянуті хімічна будова та структурні особливості графітоподібного нітриду вуглецю та його похідних, допованих солями лужних металів. Описані хімічна та термічна стабільність досліджуваних матеріалів, а також методи дослідження їх фотокаталітичних властивостей. Наведено приклади практичного застосування фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю. Також розглянуто структуру та фізико-хімічні властивості вихідної сировини – меламіну та цільового продукту – бензальдегіду. На основі проведеного літературного огляду, зроблено висновок, що графітоподібний нітрид вуглецю потребує додаткової модифікації для покращення його фотокаталітичних властивостей у реакціях отримання бензальдегіду.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Отримання графітоподібного нітриду вуглецю

Синтез графітоподібного нітриду вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) проводили шляхом термічної обробки порошку меламіну. Було використано меламін фірми Sigma-Aldrich Inc з чистотою 99%. У круглодонну термостабільну колбу об'ємом 100 см³ поміщали 10 г меламіну та піддавали термічній обробці у лабораторній печі протягом двох годин при постійній температурі $540 \pm 5^\circ\text{C}$ [29]. Використовували лабораторну піч СНО-5.5.5/12,5 фірми Bortek. Колба з меламіном протягом всього синтезу знаходилась у підвішеному стані для забезпечення рівномірного прогріву речовини. Після прогріву, отриманий матеріал охолоджували до температури 20°C та перемелювали до порошкоподібного стану у кульовому млині IBMU-100-2 HT Machinery. Отримана речовина світло-жовтого кольору, що збігається з літературними джерелами. Вихід $g\text{-C}_3\text{N}_4$ складає 4,1 грами.

На Рисунку 2.1 наведена реакція отримання графітоподібного нітриду вуглецю ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) з меламіну [30].

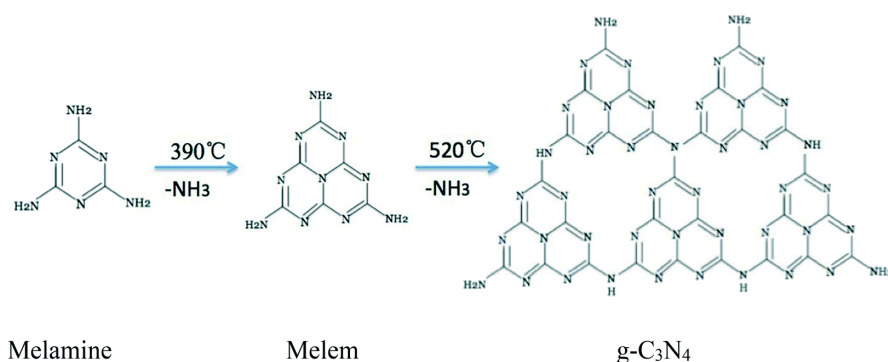


Рисунок 2.1 – Реакція отримання $g\text{-C}_3\text{N}_4$ з меламіну

2.2. Отримання $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допованих солями

Отримання $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допованого KCl та LiCl. Для отримання допованих похідних нітриду вуглецю використовували попередньо отриманий $g\text{-C}_3\text{N}_4$, хлорид калію (KCl) виробництва Sigma-Aldrich® з чистотою 99,9% та хлорид літію (LiCl) виробництва Sigma-Aldrich® з чистотою 99,8%. Суміш $g\text{-C}_3\text{N}_4$, KCl, LiCl у масовому співвідношенні компонентів 1:4,5:5,5 попередньо перемелювали у шаровому млині до однорідного порошкоподібного стану [33]. Суміш переміщали у круглодонну термостабільну колбу об'ємом 100 см³ та піддавали термічній обробці у лабораторній печі протягом чотирьох годин при постійній температурі $550 \pm 5^\circ\text{C}$. Колба протягом всього синтезу знаходилась у підвішеному стані для забезпечення рівномірного прогріву суміші. Після отриманий матеріал охолоджували до температури 25°C та перемелювали до порошкоподібного стану.

Отримання $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допованого KCl та NaCl. Для синтезу використовували попередньо отриманий $g\text{-C}_3\text{N}_4$, хлорид калію (KCl) виробництва Sigma-Aldrich® з чистотою 99,9% та хлорид натрію (NaCl) з чистотою 98,9% виробництва Merck. Для синтезу було взято солі у відсотковому відношенні NaCl: KCl 76:24 моль %. Попередньо зважені зразки 1,2 г $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 4,28 г NaCl, 1,72 г KCl, подрібнювали до однорідного порошкоподібного стану та поміщали у термостабільну круглодонну колбу об'ємом 100 см³. Скляний посуд прогрівали у лабораторній печі протягом чотирьох годин при постійній температурі $560 \pm 5^\circ\text{C}$. Ємність з сумішшю в печі тримали в підвішеному стані для рівномірного прогріву. Після нагріву отриману речовину охолоджували до кімнатної температури та перемелювали до порошкоподібного стану. Отриманий порошок має світло-жовтий колір.

Отримання $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допованого LiCl та NaCl. Для синтезу використовували попередньо отриманий $g\text{-C}_3\text{N}_4$, хлорид літію (LiCl) виробництва Sigma-Aldrich® з чистотою 99,8% та хлорид натрію (NaCl) з чистотою 98,9% виробництва Merck. Для синтезу було взято солі у відсотковому відношенні NaCl:LiCl 28:72 моль %.

Попередньо зважені зразки 1,2 г $g-C_3N_4$, 2,09 г NaCl, 3,91 г LiCl, подрібнювали до однорідного порошкоподібного стану та поміщали у термостабільну круглодонну колбу об'ємом 100 см³ [32]. Скляний посуд прогрівали у лабораторній печі протягом чотирьох годин при постійній температурі $550 \pm 5^\circ C$. Ємність з сумішшю в печі тримали в підвішеному стані для рівномірного прогріву. Після нагріву отриману речовину охолоджували до кімнатної температури та перемелювали до порошкоподібного стану. Отриманий порошок має світло-жовтий колір.

Відмивка отриманих сумішей від солей. Отримані суміші відмивали від солей використовуючи промивку дистильованою водою, а потім етиловим спиртом. Для цього матеріал поміщали до центрифужної пробірки об'ємом 10 см³, додавали довільну кількість дистильованої води, перемішували та центрифугували на лабораторній центрифугі ОПн-3.02 при швидкості при 3000 об/хв протягом 10-15 хв. Процедуру повторювали 6 разів. Після відмивки водою, суміш промивали етиловим спиртом 96% та центрифугували за тих самих умов [31, 33].

Відмиті від солей суміші висушували на чаші Петрі при температурі $65^\circ C$ протягом двох годин у сушильній шафі СНОЛ 20/350 VARIO. Отримані речовини мають характерний жовтуватий колір та порошкоподібний вигляд.

2.3. Визначення дзета-потенціалу та розміру частинок суспензій у воді

Розмір частинок суспензії у воді визначали методом динамічного розсіювання світла на пристрої Zetasizer Nano ZS Malvern при температурі $25^\circ C$ у скляній кюветі з товщиною стінки 1 мм.

Значення дзета-потенціалу проводили методом електрофоретичного розсіювання світла на пристрої Zetasizer Nano ZS Malvern при температурі $25^\circ C$ у ω -кюветі.

Для проведення аналізу було підготовлено розчини досліджуваних матеріалів у воді з концентрацією речовини 0,1%. Для цього 0,01 г досліджуваної речовини змішували з 10 г дистильованої води та поміщали в ультразвукову баню з частотою 40000 Hz і потужністю 120 Вт на 8-10 хвилин безпосередньо перед аналізом, для стабілізації суспензії [34].

2.4. Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз зразків проводили на пристрої TGA 550 у атмосфері азоту, швидкість нагріву складала 2 °C/хв, а швидкість потоку газу 25 мл/хв. Для аналізу g-C₃N₄ було обрано нагрів до температури 600 °C, для всіх інших зразків до 700 °C [17, 35].

Ємність для аналізу (Sample pan) попередньо промивали дистильованою водою та прокалювали у полум'ї вогню (Рисунок 2.2). Для дослідів використовували 10 мг досліджуваної речовини.

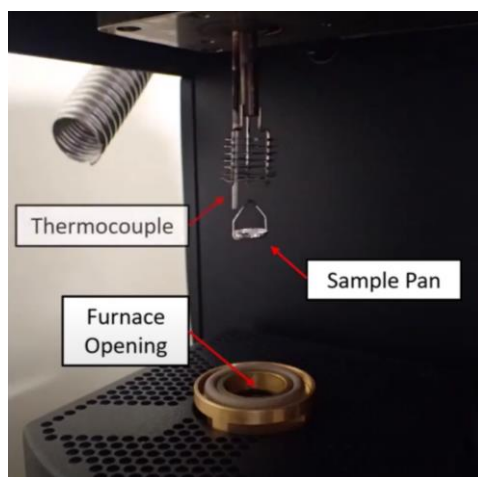


Рисунок 2.2 – Зовнішня будова пристрою TGA 550

2.5. Інфрачервона спектроскопія

Аналіз проводили з використанням пристрою FT-NIR/MIR SPECTROMETER FRONTIER. Для аналізу зразки змішували з порошком KBr, подрібнювали в ступці до однорідного стану та пресували у таблетки. Таблетки для аналізу висушували у сушильній шафі протягом доби при постійній температурі 60 °C для усунення зайвої вологи.

2.6. Фотокаталітичне окислення

Для визначення фотокаталітичної активності отриманих зразків використовували ультрафіолетову ртутно-ксенонову лампу ДРШ-1000 з додатковим світлофільтром для виділення області $\lambda > 400$ нм довжини хвилі.

Для аналізу 50 мг досліджуваних фотокаталізаторів пресували на опорі із металу розміром 10×30 мм, яку поміщали в скляний циліндричний термостатований реактор об'ємом 150 см³ з мембраною для вводу і відбору проб. До реактору також поміщали 8 мл водного розчину бензилового спирту марки «х.ч.» виробництва Хімлаборреактив з концентрацією 25 мМ у воді. Реактор з субстратом і фотокаталізатором перемішували на магнітній мішалці та нагрівали при температурі 80 °C до випаровування спирту та встановлення адсорбційної рівноваги [2]. Концентрація вихідної речовини і продукту реакції визначалась газовою хроматографією.

2.7. Опис сировини для косметичного засобу за розробленою рецептурою

Для відображення практичного використання отриманого бензальдегіду для парфумерно-косметичної промисловості, досліджувану речовину додавали до

рецептури емульсійного крему для тіла, як доповнення до ароматичної композиції косметичної запашки.

Під час розробки формули емульсійного крему важливо раціонально підібрати тип емульсійної системи, природу та відсотковий вміст компонентів. У косметичних емульсіях типу о/в вода є дисперсійним середовищем, а її вміст у формулі складає 70-90%. Масляна фаза складає 10-30% [39].

Аналізуючи ринок сировини для косметичної промисловості, для розробки емульсійного крему, було обрано комплексний неіоногенний емульгатор Plantasens HP30 виробництва Clariant, який підходить для створення емульсій типу «олія у воді», не містить у складі поліетиленгліколів (ПЕГ), може утримувати до 30% полярних та неполярних олій в складі та підходить для концепцій натуральних засобів. Plantasens HP30 складається з гліцерил стеарату, цетеарилового спирту і натрій стеароїл лактилату (INCI: Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol, Sodium Stearoyl Lactylate). Така комбінація емульгаторів дозволяє створювати емульсії у широкому діапазоні pH від 3 до 9. Показник HLB 9. Натрій стеароїл лактилату (Рис. 2.3) це натрієва сіль стеаринової кислоти з димером молочної кислоти. Завдяки своїй структурі, яка споріднена з амінокислотним складом шкіри, емульгатор утворює рідкокристалічні емульсії (Рис. 2.4), які добре поглинаються шкірою та мають гарні сенсорні властивості [42]. Зволожуючі властивості рідкокристалічних емульсій обумовлені тим, що більша частина молекул води приєднана в упорядковану кристалічну структуру емульгатору [40].

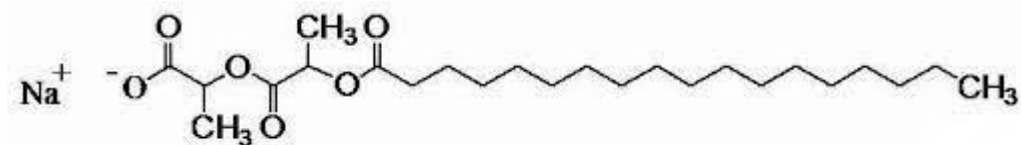


Рисунок 2.3 – Натрій стеароїл лактилат



Рисунок 2.4 – Рідкокристалічні структури 3% розчину Plantasens HP30 у воді
(Мікроскоп з поляризованим світлом)

В якості со-емульгатору та загущувачу обрано гліколь пальмітат (торгова назва Lanol P) виробництва Seppic. Цей компонент рослинного походження, володіє здатністю до стабілізації емульсійних систем типу «олія у воді». Температура плавлення 60 - 65 °С, розчинність в маслі. Структурна формула наведена на Рисунку 2.5 [41].

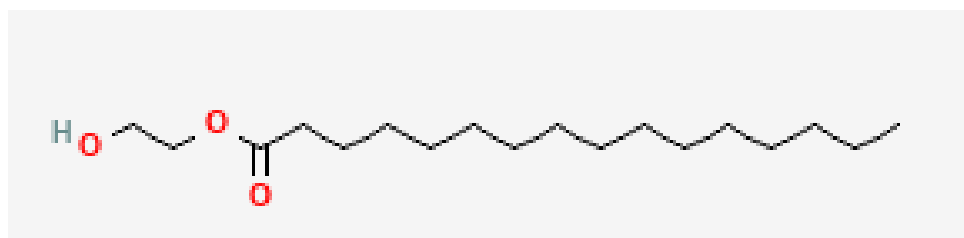


Рисунок 2.5 – Структурна формула гліколь пальмітату

Для зменшення оклюзивності крему та досягнення необхідної консистенції було обрано емомент каприк-каприлік тригліцерид виробництва «Bang&Bonsomer» та нерафіновану олію авокадо виробництва «LekoStyle».

Каприк-каприлік тригліцерид (INCI: Caprylic/Capric Triglyceride) – це високополярний емомент, який отримують із кокосової олії. Він є змішаним

триєфіром гліцерину, каприлової та капринової кислот. Має натуральне походження, дозволений для використання у косметичі до 100%, здатен пом'якшувати та кондиціонувати шкіру, а також попереджати транс епідермальній втраті вологи з епідермісу. Масляниста безбарвна рідина з характерним кокосовим запахом [43].

Нерафіновану олію авокадо отримують із м'якоті плодів авокадо шляхом механічного пресування. Олія на 85% складається з ненасичених жирних кислот, з особливо високим вмістом олеїнової та лінолевої кислоти. Жирно-кислотний склад олії авокадо включає олеїнову (50-74 %), пальмітинову (5-25 %), лінолеву (6-20 %), пальмітолеїнову (1-12 %) та ліноленову (до 3 %) кислоти. Олія авокадо має йодне число 75-80, тому може бути використана в жирній фазі крему, оскільки стабільна при короткочасному нагріві [44].

У [45] було досліджено антисептичні властивості алантоїну, як функціонального активу. Використовувався алантоїн виробництва «Bang&Bonsomer». Алантоїн (INCI: Allantoin) — це низькомолекулярна гетероциклічна сполука, порошкоподібна, з гарною розчинністю у воді. Алантоїн широко застосовується в косметичній промисловості в складі різних продуктів. Він стимулює регенерацію тканин (надає загоюючу дію), використовується для догляду за роздратованою і пошкодженою шкірою, в тому числі після обмороження чи сонячних опіків. Алантоїн стабільний при рН від 3.0 до 8.0. Рекомендовано вводити в водну або активну фазу при температурі близько 40-50 °С. Структурна формула алантоїну наведена на Рисунку 2.6. Рекомендований відсоток вводу 0,1-1% у косметичних засобах.

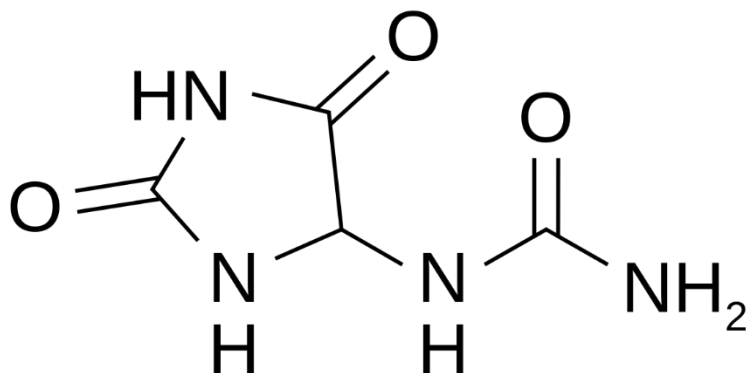


Рисунок 2.6 – Структурна формула аланоїну

При дослідженні функціональних активних компонентів в доглядових косметичних засобах було вирішено використати синергічну комбінацію антиоксидантів ферулової кислоти, вітаміну С та вітаміну Е [46]. Така комбінація чистих природних антиоксидантів з низькою молекулярною масою забезпечує сильний синергетичний захист від окислювального стресу в шкірі та може бути корисною для захисту від фотостаріння. Використовували ферулову кислоту виробництва «Ecochem Specialities», вітамін С з торговою назвою AMITOSE DGA виробництва «SEIWA» та вітамін Е виробництва «DSM».

Ферулова кислота (INCI: Ferulic Acid) – гідроксицінамова кислота, є потужним антиоксидантом, представляє собою жовтуватий порошок з характерним неприємним запахом. Натуральна ферулова кислота видобувається та рафінується з рисових висівок. Володіє протизапальною, антиалергічною, антибактеріальною діями, що обумовлено її здатністю бути антиоксидантом – гальмувати окислення ліпідів і пригнічувати вільнорадикальні стадії синтезу простагландинів. Нерозчинна у воді, тому для розчинення рекомендується вводити гліколі в якості розчинників. Рекомендований відсотковий вміст в косметичці 0,2-5% [47].

При вивченні різних форм вітаміну С для косметичних засобів та впливу різних факторів (температурний вплив, рН середовища) на їх стабільність було

вирішено використати нову форму біс-гліцерил аскорбат з торговою назвою Amitose DGA.

Amitose DGA (INCI: Bis-Glyceryl Ascorbate, Glycerin, Water) – це компонент в складі якого 50% активної форми вітаміну С у вигляді біс-гліцерил аскорбату (Рис. 2.7). Представляє собою прозору жовтувату рідину, яка добре розчиняється у воді. Рекомендований рН продукту 3-6 для збереження активності вітаміну С. За рахунок зв'язування гліцерину з молекулою аскорбінової кислоти, даний компонент проявляє зволожуючі властивості, інгібуючу дію на вироблення меланіну та надає внутрішньоклітинну антиоксидантну дію.

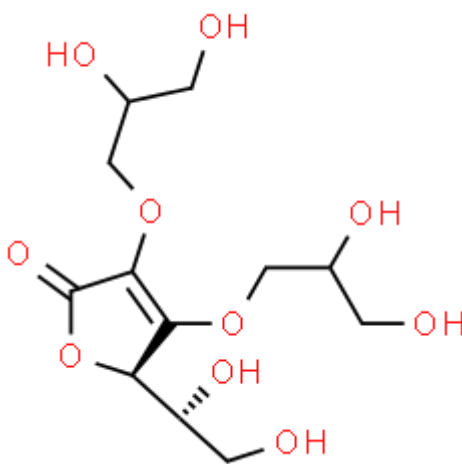


Рисунок 2.7 – Структурна формула біс-гліцерил аскорбату

Вітамін Е у формі токоферолу ацетату (INCI: Tocopheryl Acetate) - є синтетичною формою вітаміну Е, це складний ефір оцтової кислоти та α - токоферолу. Він не окислюється і може проникати через шкіру в живі клітини, де близько 5% перетворюється на вільний токоферол. Заявляють про корисні антиоксидантні властивості α -токоферол ацетату використовується як альтернатива самому токоферолу, оскільки фенольна гідроксильна група блокується, що забезпечує менш кислий продукт із довшим терміном зберігання [50]. Вважається,

що ацетат повільно гідролізується після вбирання в шкіру, регенеруючи токоферол і забезпечуючи захист від ультрафіолетових променів сонця. Токоферол ацетат є жиророзчинним компонентом, тому розчиняється в оліях, полісорбатах, емоленгах та солубілізаторах.

Для регулювання показника рН готового косметичного продукту до формули було додано розчин лактату натрію з концентрацією активної речовини 60% виробництва «Jungbunzlauer International AG». Лактат натрію виступає в ролі стабілізатора емульсії, для регулювання рН, а також володіє антимікробними та консервуючими властивостями [41].

В якості консервуючої системи для емульсійного продукту було обрано комплексний консервант, який складається з феноксіетанолу, як основного консерванту, та етилгексилгліцерину, як допоміжної добавки. Ці дві речовини працюють в синергії, покращуючи антимікробні властивості один одного [51]. Даний консервант працює в широкому діапазоні рН від 3 до 11, а також не впливає на зміну рН готового косметичного продукту. Торгова назва консерванту Sharomix EG10 виробництва «Sharon Laboratories acts».

Бензальдегід – найпростіший ароматичний альдегід, безбарвна рідина із запахом гірко-мигдалю. У промисловості бензальдегід застосовується як розчинник, як харчовий ароматизатор, для синтезу барвників та запашних речовин у парфумерно-косметичних композиціях, а також, як речовина для маскування інших запахів. Бензальдегід зазвичай вважається безпечною (GRAS) харчовою добавкою в Сполучених Штатах і прийнятий як смакова речовина в Європейському Союзі. Оскільки бензальдегід швидко метаболізується в бензойну кислоту в шкірі, наявні дані про подразнення шкіри та сенсibiliзацію, що демонструють відсутність побічних реакцій на бензойну кислоту, вважаються підтвердженням безпеки бензальдегіду. Використання бензальдегіду в концентрації до 0,5% дозволено [57].

Додавання бензальдегіду до косметичного крему було здійснено з метою покращення органолептичних характеристик готового косметичного продукту, а також для маскуванню специфічного запаху ферулової кислоти. Використовували бензальдегід виробництва «LekoStyle».

2.8. Визначення органолептичних властивостей косметичного продукту

Визначення органолептичних властивостей емульсійного крему проводили за ГОСТ 29188.0-2014 за кімнатної температури 20 ± 5 °C. Зовнішній вигляд і колір емульсії визначали огляданням проби, яку наносили тонким шаром на предметне скло чи аркуш білого паперу. Однорідність (відсутність грудок і вкраплень) визначали на дотик легким розтиранням крему [52].

Запах виробу визначали органолептичним методом з використанням паперової смужки, яку занурювали на 3–4 см в ємність з кремом [52].

2.9. Визначення показника рН косметичного продукту

Визначення показника кислотності емульсії проводили за ГОСТ 29188.2 91. Для визначення водневого показника (рН) готового засобу, пробу поміщували у чистий, сухий, продезинфікований лабораторний стакан та робили водну витяжку. Для цього 10 грамів проби розводили додаванням 90 см³ дистильованої води (рН - 6,2-7,0). Суміш при ретельному перемішуванні нагрівали до 80 °C до повного руйнування емульсії. В охолодженій до 25 °C водній витяжці вимірювали рН крему [53].

Для аналізу використовували рН метр KL-025M фірми «Kelilong Electron» (Китай) з виносним змінним електродом BNC. Діапазон виміру кислотності складає

0-14 рН, похибка: $\pm 0,1$. Прилад, який використовувався для аналізу, був відкалібрований попередньо.

Норма водневого показника (рН) є індивідуально визначеною та зазначеною для кожного косметичного продукту окремо. Для косметичних емульсій показник рН має бути в межах 4-9 [53].

2.10. Визначення стабільності косметичного продукту

Визначення термостабільності косметичного крему проводили за ГОСТ 29188.3-91. Для цього досліджуваний продукт поміщали у три лабораторні термостабільні пробірки об'ємом 25 см³, заповнюючи їх на 2/3 від всього об'єму пробірки. Герметично закривали та поміщували у термостат СТ-20С фірми «UOSlab» при постійній температурі 45 °С та витримували в такому стані протягом 4 годин. Після визначали візуально термостабільність емульсії. Якщо після термостатування у досліджуваної емульсії не було виявлено розшарування на водну та масляну фазу, така емульсія вважається термостабільною. Дозволено виділення масляної фази не більше чим 0,3 см [54].

Колоїдну стабільність крему визначали за за ГОСТ 29188.3-91 за кімнатної температури 20 ± 5 °С. Для цього досліджуваний крем поміщали у центрифужну пробірку заповнюючи на 2/3 від всього об'єму, а також наповнювали ще одну пробірку для балансу в центрифuzі. Центрифугування проводили протягом 10 хвилин використовуючи лабораторну центрифугу М-8.10 фірми MICROmed, частота обертів складала 10000 об/хв. Якщо після центрифугування у досліджуваної емульсії не було виявлено розшарування на водну та масляну фазу, така емульсія вважається стабільною [54].

Висновки до розділу 2. Було описано методики отримання графітоподібного нітриду вуглецю, обрано умови для синтезу допованих похідних. Визначено методи для дослідження фізико-хімічних та фотокаталітичних властивостей отриманих фотокаталізаторів. Запропоновано сировину для створення рецептури емульсійного крему для тіла з використанням бензальдегіду в якості віддушки засобу. Наведено методи дослідження характеристик крему для визначення впливу бензальдегіду на косметичний продукт.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Результати аналізу дзета-потенціалу та розміру частинок суспензії

Таблиця 3.1 – Результати аналізу дзета-потенціалу та розміру частинок

Назва досліджуваної речовини	Дзета-потенціал, мВ	Розмір частинок, нм
g-C ₃ N ₄ (графітоподібний нітрид вуглецю)	-27,5	918,8
		1206
		1031
g-C ₃ N ₄ , допований солями KCl та LiCl	-41,7	117,9
		108,4
		126,2
g-C ₃ N ₄ , допований солями KCl та NaCl	-37,7	160,2
		130,7
		200,6
g-C ₃ N ₄ , допований солями LiCl та NaCl	-38,2	111
		38,85
		78,82

Аналіз результатів розміру частинок у суспензії методом динамічного розсіювання світла (Табл. 3.1) показав, що додаткова обробка солями графітоподібного нітриду вуглецю призводить до зменшення розміру частинок у 5-

10 разів. Найменший розмір має зразок g-C₃N₄, допований солями LiCl та NaCl для якого усереднене значення розміру частинок складає 76,22 нм, в порівнянні з середнім значенням 1052 нм для необробленого g-C₃N₄.

3.2. Результати термогравіметричного аналізу

Аналіз результатів дзета-потенціалу методом електрофоретичного розсіювання світла (Табл. 3.1) показав, що частинки всіх досліджуваних зразків мають негативний заряд на поверхні. Допування солями графітоподібного нітриду вуглецю призводить до зменшення значення дзета-потенціалу, в порівнянні з необробленим зразком, що означає збільшення стабільності колоїдної системи. Оскільки для g-C₃N₄ без додаткової обробки значення дзета-потенціалу суспензії складає -27,5 мВ, така колоїдна система може бути нестабільною, бо результат є більшим за -30 мВ. В такій системі можуть спостерігатись явища осадження частинок, флокуляції, коагуляції. Найменше значення дзета-потенціалу досягається у g-C₃N₄, допованого солями KCl та LiCl.

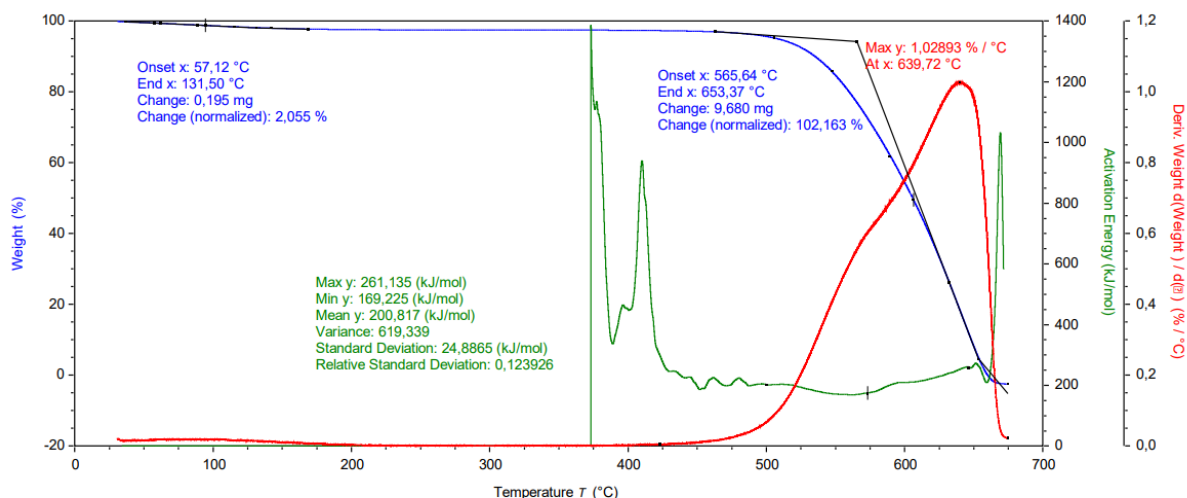


Рисунок 3.1 – Результати термогравіметричного аналізу g-C₃N₄

Аналіз термогравіметричних кривих (Рисунок 3.1) досліджуваного зразку g-C₃N₄ показує, що наявні піки при температурах 131,4 °C та 653,5 °C. Пік при температурі 131,5 °C може означати відщеплення легколетких молекул та води, оскільки зміна маси досліджуваної речовини складає 2,06 % ($\Delta m = 2,06$ %). Пік при температурі 653,5 °C характеризує розкладання вихідної сполуки, оскільки маса зразку зменшується на 102,2 % ($\Delta m = 102,2$ %). Найбільша швидкість розпаду речовини досягається при температурі 639,7 °C. Значення енергії активації складає $200,8 \pm 25$ кДж/моль в діапазоні температур 450-650 °C. Температура розкладу графітоподібного нітриду вуглецю узгоджується з літературними даними [4, 5].

Результати термогравіметричного аналізу подано у таблиці 3.2. Найбільша втрата маси, тобто повний розклад зразку спостерігається у g-C₃N₄ при температурі 639,7 °C. Хоча для допованих зразків температури розкладу є дещо меншими в порівнянні з необробленим зразком, це не означає, що досліджувані доповані матеріали є менш термостікими, оскільки не досягається повний розклад речовини ($\Delta m \leq 100$ %). Аналіз допованих похідних проводили при рівномірному нагріві до

700 °C, можливо необхідно збільшити температурний діапазон нагріву для подальших досліджень, щоб досягти більш точних результатів температури розпаду.

Таблиця 3.2 – Результати термогравіметричного аналізу

Назва досліджуваної речовини	$T_{max}, ^\circ C$	$T_{onset}, ^\circ C$	Втрата маси, %	Енергія активації, кДж/моль
g-C ₃ N ₄ (графітоподібний нітрид вуглецю)	639,7	565,64	102,2	200,8±25
g-C ₃ N ₄ , допований солями KCl та LiCl	523,8	449,7	76,159	147,9±40
g-C ₃ N ₄ , допований солями KCl та NaCl	572,1	522,2	62,018	662,854±25
g-C ₃ N ₄ , допований солями LiCl та NaCl	610,9	539,21	49,679	128,696±30

3.3. Результати аналізу інфрачервоної спектроскопії

Аналіз коливального спектру графітоподібного нітриду вуглецю (Рис. 3.2), підтверджує отриману гетероциклічну структуру три-s-триазинового кільця g-C₃N₄, яку характеризує коливання C-N груп (пік при 807 см⁻¹). Піки в діапазоні 1200 - 1600 см⁻¹ при 1239 см⁻¹ та 1406 см⁻¹ є симетричними та виникають за рахунок C-N

коливань в гептазиновій структурі. В діапазоні $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ є широка смуга, зумовлена коливання Н–зв’язаних адсорбованих молекул води та залишкових аміногруп. Присутність залишкових аміногруп підтверджує наявність деформаційних коливань при 886 см^{-1} [3, 11].

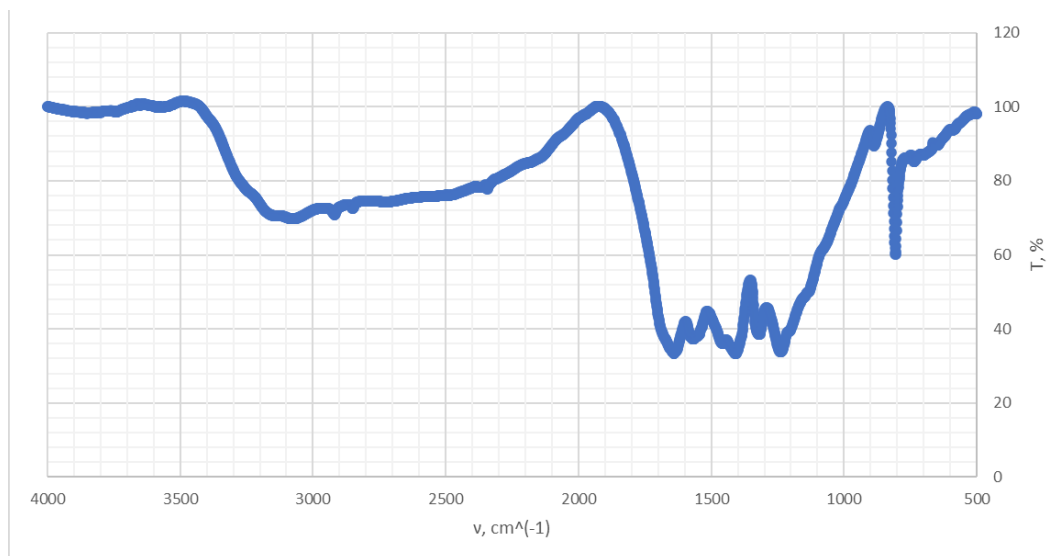


Рисунок 3.2 – Коливальний спектр g-C₃N₄

В коливальному спектрі графітоподібного нітриду вуглецю, допованого KCl та LiCl (Рис. 3.3), з’являється пік при 2171 см^{-1} , що може бути пояснений додатковим впливом допування на структуру і відповідає коливанням кінцевих груп C-N, що виникають внаслідок втрати аміаку під час термічної обробки в розплавлі солей [2, 12]. Також пік при 992 см^{-1} пояснюється зниженням взаємодії між атомами в C-N групах і характеризує вплив катіонів металів на утворення структури допованого g-C₃N₄.

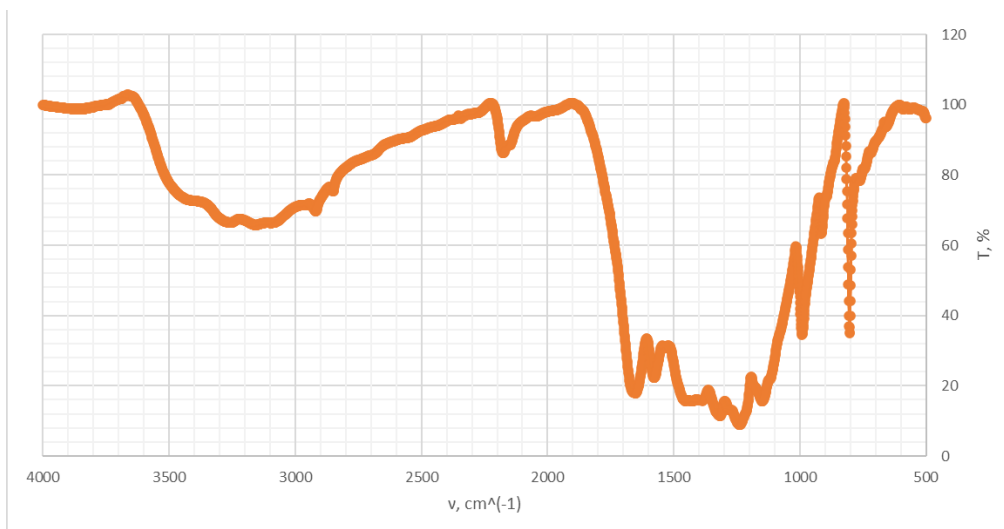


Рисунок 3.3 – Коливальний спектр g-C₃N₄, допований KCl та LiCl

Допування g-C₃N₄ солями KCl та NaCl призводить до появи додаткових піків при 2180 см⁻¹ та 994 см⁻¹, причиною яких є вплив катіонів металів на групи C-H та послаблення взаємодій на між атомами цих груп (Рис. 3.4) [12].

Аналогічно, при обробці нітриду вуглецю розплавом солей LiCl та NaCl з'являються додаткові піки (Рис. 3.5) при 2167 см⁻¹, а також піки при 671 см⁻¹ і 997 см⁻¹ причина появи яких може бути деформація гетероцилів CN, при високотемпературній обробці з додаванням розплавів солей.

У всіх коливальних спектрах графітоподібного нітриду вуглецю та його допованих похідних присутні характеристичні піки для гетероциклічних триазинових структур, що узгоджується з літературними даними [11]. Обробка розплавами солей не призводить до руйнування гетероциклів чи суттєвої зміни їх структури.

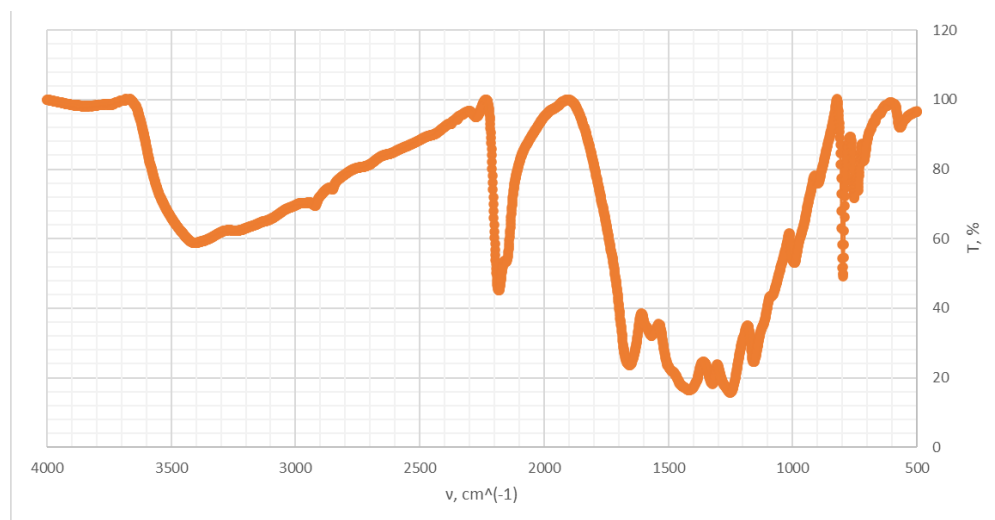


Рисунок 3.4 – Коливальний спектр $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допований KCl та NaCl

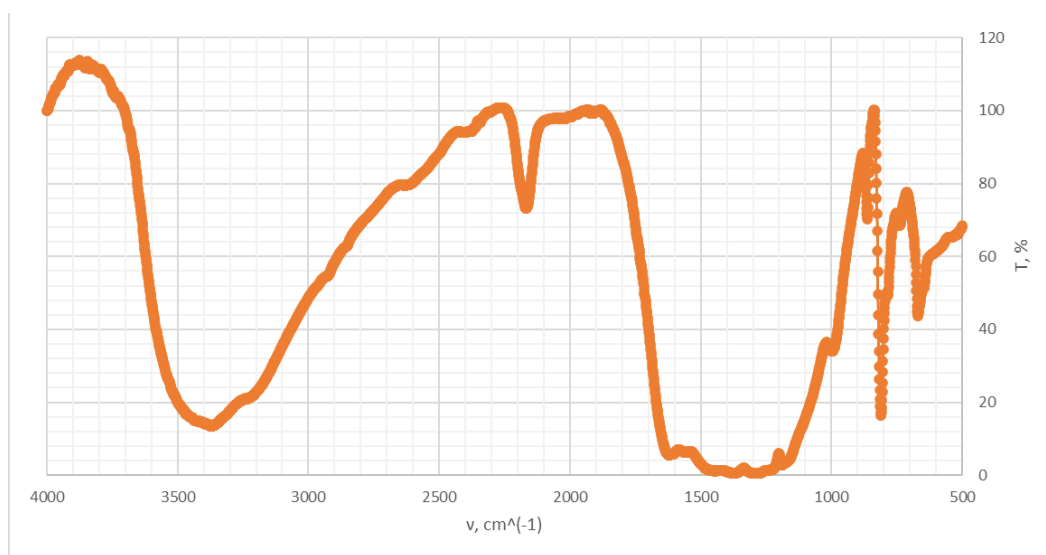


Рисунок 3.5 – Коливальний спектр $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допованого LiCl та NaCl

3.4. Результати аналізу фотокаталітичної активності

Фотокаталітичне окиснення дисперсій водного розчину з бензиловим спиртом з використанням $g\text{-C}_3\text{N}_4$, як фотокаталізатора, світлом з довжиною хвилі

більше 400 нм, призводить до поступового зменшення вмісту спирту і збільшенням (накопиченням) бензилового альдегіду в суміші.

Порівнюючи графіки (Рис. 3.6 — 3.8) кінетичних кривих фотокаталітичного окиснення бензилового спирту до бензальдегіду, можна відмітити, що активність графітоподібного нітриду вуглецю, як фотокаталізатору, є недостатньо високою. Найбільш ефективне та стабільне фотоокиснення спостерігалось за участі $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допованого KCl та LiCl. Хоча на кінетичних кривих з використанням $g\text{-C}_3\text{N}_4$, допованого LiCl та NaCl, максимальна концентрація бензальдегіду досягається швидше, після крива йде на спад, тобто концентрація зменшується. Причини, що сповільнюють даний процес не були розглянуті у роботі.

Збільшення фотокаталітичної активності допованих зразків, в порівнянні з необробленим нітридом вуглецю, можна пояснити тим, що покращуються процеси адсорбції. Також зменшується розмір частинок допованого матеріалу, що може слугувати причиною ефективнішого виходу генерованих зарядів на поверхню фотокаталізатору. Покращуються здатність до поглинання світла видимого діапазону [19].

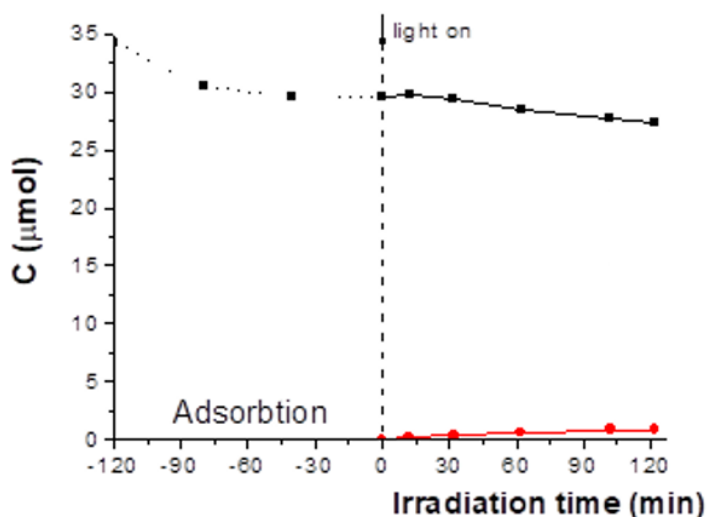


Рисунок 3.6 – Кінетичні криві фотокаталітичного окиснення бензилового спирту киснем повітря за участю $g\text{-C}_3\text{N}_4$

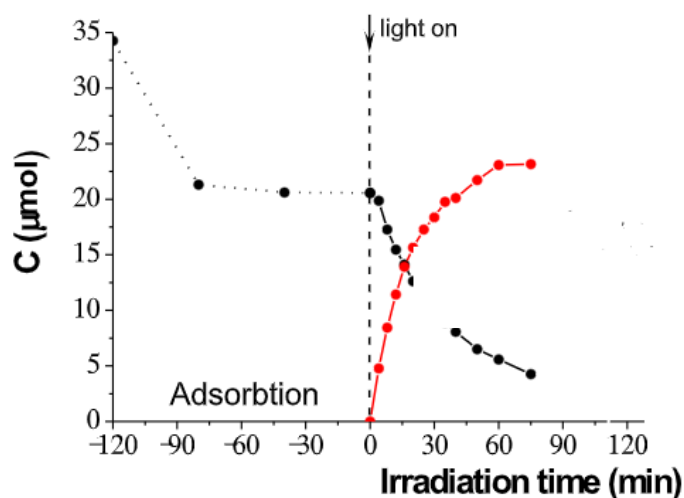


Рисунок 3.7 – Кінетичні криві фотокаталітичного окислення бензилового спирту киснем повітря за участю g-C₃N₄, допованого KCl та LiCl

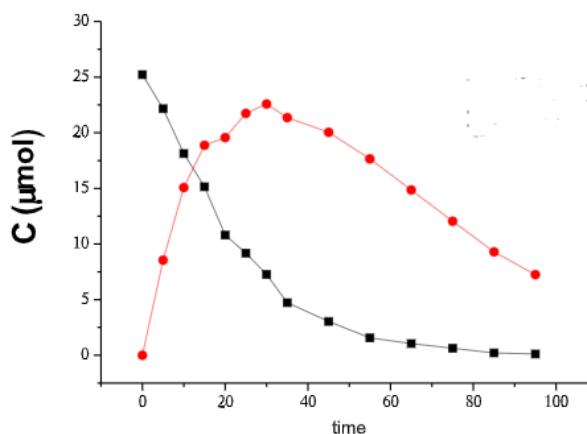


Рисунок 3.8 – Кінетичні криві фотокаталітичного окислення бензилового спирту киснем повітря за участю g-C₃N₄, допованого LiCl та NaCl

3.5. Розробка рецептури косметичного продукту з використанням бензальдегіду

Крем для тіла це емульсійний продукт, який виготовляють способом, при якому окремо готують і нагрівають дві фази – масляну (Фаза А) та водну (Фаза Б).

Нагрівання фаз повинно бути рівномірним до досягнення відносно однакової температури, різниця температур не повинна перевищувати $\pm 5-7$ °C. Компоненти кожної з фаз повинні бути добре розчиненими чи розплавленими. Для отримання крему, суміш емульгується з використанням гомогенізатору, при цьому фазу А порційно додають до фази Б. Час емульгування складає 10-15 хвилин на високих оборотах гомогенізатору, після утворення білої емульсійної суміші, обороти гомогенізатору зменшують та перемішують ще певний час до повного охолодження суміші та забезпечення рівномірного теплообміну між фазами [41]. Такий процес утворення емульсії є оптимальним для забезпечення досягнення стабільності та необхідної консистенції.

Консервування емульсійної системи, додавання активних речовин і ароматичних композицій здійснюється при температурі нижче 45 °C [39]. Для полегшення введення ферулової кислоти до емульсії, її попередньо розчиняють у пентиленгліколі при короткочасному нагріві.

Правильний підбір співвідношення між емульгаторами, емолендами, співемульгаторами, загущувачами та водою обумовлює утворення структури крему. Нами було обрано жирну фазу у розмірі 15%, це є середнім значенням на ринку для створення крему з легкою неоклюзивною текстурою і зволожуючими властивостями. Більшість компонентів у складі мають сертифікати COSMOS/ECOCERT, що говорить про їх повністю натуральне походження. Всі вони є гіпоалергенними та повністю безпечними для людини. Антиоксидантні, протимікробні, протизапальні, запобігання фотоокисленню та фотостарінню шкіри властивості досягаються за рахунок синергії вітаміна Е, С та ферулової кислоти. Загоюючі і зволожуючі властивості забезпечує алантоїн. Бензальдегід використано в якості запашною речовини для перекриття специфічного аромату ферулової кислоти.

Концентрація бензальдегіду 0,1% обрана з міркувань безпеки, оскільки при високих концентраціях він може викликати подразнення шкіри та алергічну реакцію, як і всі ефірні та ароматичні речовини.

Рецептура емульсійного крему для тіла наведена у таблиці 3.3

Таблиця 3.3 Рецептuru емульсійного крему для тіла

	Назва компоненту	Відсоток вводу, %
фаза А	Plantasens HP30	5,00%
	Lanol P	1,00%
	Масло авокадо	4,00%
	Каприк-каприлік тригліцериди	7,00%
фаза В	Лактат натрію	1,00%
	Алантоїн	0,40%
	Вода	74,20%
фаза С	Пентиленгліколь	2,00%
	Вітамін С	2,00%
	Вітамін Е	0,50%
	STRONGGUARD EG10	0,80%
	Віддушка	1,00%
	Бензальдегід	0,10%
	Ферулова кислота	1,00%

3.6. Органолептичні властивості косметичного продукту

Отриманий крем має вигляд білої емульсії з не текучою консистенцією, без видимих вкраплень. При додаванні бензальдегіду до готового емульсійного крему, не відмічено різкої зміни консистенції чи кольору (Рис. 3.9). Продукт має запах солодкого мигдалю.



Рисунок 3.9 – Консистенція емульсійного крему (А) без додавання бензальдегіду, (Б) з додаванням бензальдегіду

3.7. Показник рН косметичного продукту

Отриманий показник готового емульсійного крему з додаванням бензальдегіду складає 5,2, що відповідає нормі для емульсійних продуктів за ГОСТ 29188.3-91 [54]. Таке значення рН допустиме для зберігання властивостей всіх активних речовин крему та забезпечення зволожувальної дії на шкіру [40]. Слабокислий рН продукту пов'язаний з додаванням ферулової кислоти до формули, але оскільки в формулі також присутній лактат натрію, як регулятор рН, отримане значення рН є оптимальним для збереження стабільності крему.

3.8. Стабільність косметичного продукту

Отриманий крем перевіряли на стабільність емульсійної системи перед додаванням бензальдегіду та після. Продукт є стабільним в обох випадках, оскільки не спостерігалось зміни структури, розшарування емульсії чи виділення крапель масляної фази (Рис. 3.10). З цього можна зробити висновок, що емульгатор та співвідношення масляної та водної фази є правильним. А також те, що бензальдегід, як ароматична добавка, не призводить до видимої зміни стабільності емульсії.

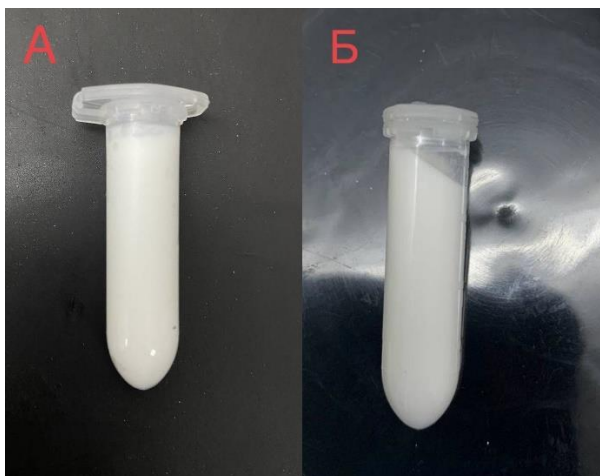


Рисунок 3.10 – Колоїдна стабільність емульсійного крему (А) без додавання бензальдегіду, (Б) з додаванням бензальдегіду

Висновки до розділу 3. Було проведено аналіз по визначенню дзета-потенціалу та розміру частинок суспензії у воді для визначення впливу допуючих складових на графітоподібний нітрид вуглецю. Представлено результати термогравіметричного аналізу, які відображують термічні властивості отриманих матеріалів. Наведено результати ІЧ-спектроскопії для визначення структури фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю, а також дослідження фотокаталітичної активності матеріалів у парціальному окисненні бензилового спирту до бензальдегіду. Для висвітлення можливостей практичного застосування бензальдегіду у косметичній галузі, було розроблено рецептуру крему для тіла та визначено органолептичні показники, рН та стабільність отриманого засобу.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП – ПРОЄКТУ

Об'єктом розробки є концепція – фотокаталізатори на основі нітриду вуглецю для отримання промислово важливих альдегідів.

Для зручності резюме проекту представлене у вигляді таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Резюме проекту

Показник	Характеристика
Продукт	Розробка методу синтезу фотокаталізатору на основі графітоподібного нітриду вуглецю
КВЕД, до якого може належати дане виробництво	72.19 Дослідження й експериментальні розробки у сфері інших природничих і технічних наук
Група товарів, до яких буде належати розробка -у вітчизняній класифікації -у міжнародній класифікації -у міжнародній класифікації за потребами споживача	 - товар проміжного споживання - хімікати - товари економії часу та енергії
Потреба яку задовольнить розробка: -у споживача; - у виробника.	 -необхідність збільшення швидкості реакцій окислення сполук важливих для парфумерного і косметичного ринку; -наукових інтерес, комерційний інтерес;
Категорія споживачів	Хімічна, косметична, фармацевтична, промисловості

Продовження таблиці 4.1

Вітчизняні конкуренти	ІФХ, КФФ Трейд, Індар, Держ. Підприємство «КАТЕК», Макрохім.
Ключові фактори успіху	Тривалість виготовлення, фотокаталітична активність, фізико-хімічні показники, малоагресивність та нетоксичність фотокаталізатору, доступність сировини.
Ключові партнери (постачальники сировини та комплектуючих матеріалів)	Макрохім, Лекостайл, Біохім.
Планове місце реалізації результату розробки	Інтернет ресурс: https://ukrpatent.org/uk
Техніко-економічні показники	
Капіталовкладення, грн.	1343100
Відсоток роялті, %	5
Термін надання ліцензії, років	5
Вартість ліцензії, грн	10500000
Ефективність комерціалізації	7,49

Діяльність організації залежить від різноманітних факторів впливу. За середовищем впливу виокремлюють: фактори внутрішнього середовища організації (формують організацію із середини) та фактори зовнішнього середовища організації (пов'язані з розглядом організації як відкритої системи).

Залежно від особливостей та стану виробничо-господарської діяльності на підприємстві, фактори внутрішнього та зовнішнього середовища можуть виявляти як позитивний, так і негативний вплив.

У таблицях 4.2 та 4.3 наведені аналіз загроз та можливостей зовнішнього та внутрішнього середовищ відповідно. Для кожної з них зазначені ймовірності їх настання у відсотках.

Таблиця 4.2 – Аналіз загроз та можливостей зовнішнього середовища

Фактор зовнішнього середовища	Ризики			Можливості		
	Сутність загрози	Ймовірність настання, %	Вплив настання ризику на очікуваний дохід, %	Сутність можливості	Ймовірність настання, %	Вплив настання на очікуваний дохід, %
Політика	Несприятливі соціально-політичні зміни у країні та регіоні	25	85	Онлайн співпраця з постачальниками та споживачами	50	85
Економіка	Нестабільність економічної ситуації в країні (зміна цін, валютних курсів, інфляція)	40	95	Отримання додаткових коштів за рахунок різниці у курсах валют; знецінювання довгострокових кредитів і виплат за ними.	50	85
Географія	Стихійні лиха (землетруси, повінь та інші природні катаклізми)	20	85	Отримання відшкодування збитків	40	30
Демографія	Зменшення кількості висококваліфікованих працівників	20	75	Допомога молодим кадрам у навчанні	30	70

Продовження таблиці 4.2

Соціально-культурний	Зниження попиту на продукт; відсутність споживачів товарів та послуг	30	70	Розробка нового виду продукту, на який буде попит на ринку	50	85
Науково-технічний прогрес (НТП)	Зміна технології виконання робіт; помилкові технологічні рішення	10	95	Модернізація технології	50	95

Найбільшого негативного впливу мають ризики, що пов'язані із економікою, політика та НТП, а позитивного – науково-технічний прогрес, оскільки саме він сприятиме подальшому розвитку технології.

Таблиця 4.3 – Аналіз загроз та можливостей внутрішнього середовища

Фактор зовнішнього середовища	Ризики			Можливості		
	Сутність загрози	Ймовірність настання, %	Вплив настання ризику на очікуваний дохід, %	Сутність можливості	Ймовірність настання, %	Вплив настання на очікуваний дохід, %
Цілі	Постановка помилкової цілі, невизначеність ситуації	10	70	Найняти спеціалістів, які проведуть маркетингове дослідження і сформулюють технічне завдання на розробку	90	95

Продовження таблиці 4.3

Завдання	Відхилення у процесі реалізації рішень від цілей, передбачених проектом; досягнення помилкового результату; виникнення несприятливих наслідків у ході реалізації проекту	50	95	Провести заходи для контролю над дотриманням поставлених цілей та завдань	50	75
Персонал	Нестача робочої сили; недостатня кваліфікація персоналу	40	75	Забезпечити достатній рівень заробітної плати	50	80
Виробничо-технологічні	Аварії в ході проведення лабораторних досліджень; поломки обладнання	10	95	Забезпечити безпеку в лабораторії	85	90
Ресурси	Збої у постачанні матеріалів; низька якість сировини	50	95	Необхідність детальної перевірки сировини при отриманні; співпраця з перевіреними постачальниками	50	100

Найбільш негативного впливу мають ризики, що пов'язані із виробничими технологіями, завданнями та ресурсами, а позитивного – ресурси. Оскільки запропонований метод синтезу фотокаталізатору дозволяє використовувати

сертифіковану сировину, що сприяє виходу на ринок якісного та конкурентоспроможного продукту.

За допомогою метода Шонфільда було визначено ключові фактори успіху розробки. Для порівняння обрано три підприємства, які займаються розробкою виробництва фотокаталізаторів: ІФХ, КФФ Трейд та Індар. Отримані результати занесені до Таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Оцінка факторів успіху методом Шонфільда

Характеристика	Вагомість характеристики для споживача	Оцінка характеристики розробки для конкурентів			
		Моя розробка	ІФХ	КФФ Трейд	Індар
Ціна товару, грн	0,15	4	3	5	2
Безпечність	0,2	5	4	3	3
Фотокаталітична активність	0,35	5	3	4,5	4
Площа поверхні, м ² /г	0,3	5	3	3	4

Отримані дані для наочності представлені на графіку Рисунок 4.1.

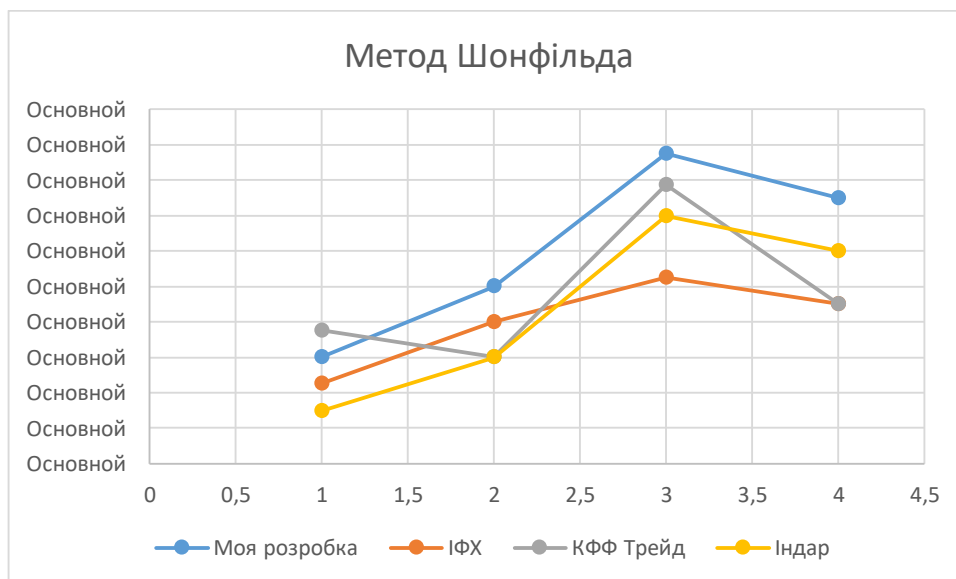


Рис. 4.1 – Візуалізація результатів за методом Шонфільда

За даними діаграми видно, що ключовими факторами успіху є безпечність, фотокаталітична активність та площа поверхні фотокаталізатору. Отже, запропонована розробка є досить конкурентно спроможною на українському ринку. Вона має гарну перспективу та може покращити існуючі методи виготовлення деяких речовин та швидкість їх отримання. При подальших дослідженнях необхідно звернути увагу на зменшення вартості фотокаталізатору для кращого успіху розробки.

Для розуміння кількості витрат на запуск проекту розроблено карту бізнес-процесів (Таблиці 4.5). З її допомогою можна спрогнозувати необхідні капіталовкладення для реалізації розробки.

Таблиця 4.5 – Карта бізнес-процесів

Прогнозована стаття/ елемент витрат	Період потреб у даному виді витрат, календарний час	Прогнозована сума витрат за даним елементом і періодом, грн	Джерело фінансування витрат
Аналіз ринкової перспективності ідеї	1 тиждень (14.09.22-21.09.22)	3750 грн	Власні кошти
Патентний пошук	2 тиждень (21.09.22-28.09.22)	5000 грн	Власні кошти
Розробка методики синтезу	3 тиждень (28.09.22-05.10.22)	3750 грн	Власні кошти

Продовження таблиці 4.5

Придбання необхідних реагентів для випробовування методики: 1. Реагенти 2. Розчинники	4-5 тиждень (05.10.22-19.10.22)	1. 50000 грн 2. 10000 грн	Власні кошти
Виготовлення та випробування дослідних зразків	6-10 тиждень (19.10.22-16.11.22)	10000 грн	Власні кошти
Оплата праці працівників, що будуть приймати участь в дослідженні 1. Завідуючий лабораторією 2. Хімік-синтетик 3. Хімік-хроматографіст + соц. відрахування(22%) за рік	11 тиждень (16.11.22-23.11.22)	3п місяць 1. 35000 2. 15000 3. 15000 Разом: 65000 + соц відрахування - 951600 грн/рік	Кошти лабораторії
Отримання охоронних документів	12-13 тиждень	6000 грн	Власні кошти
Комерціалізація назви розробки	14-15 тиждень	3000 грн	Власні кошти
Комунальні послуги		300000 грн/рік	Кошти лабораторії

Отже, для реалізації ідеї необхідно витратити 1343100 грн капіталовкладень на 1 рік.

В перспективі ліцензію на запропоновану розробку можуть придбати хімічні підприємства, то потрібно провести розрахунки щодо ціни ліцензії.

У сучасній практиці укладання договорів про трансфер технологій застосовуються такі види виплат як – паушальний платіж, періодичні роялті, мінімальні роялті, роялті зі змінною ставкою. Паушальний платіж є фіксованою сумою та може сплачуватися як одноразово, так і частками. Проте періодичні роялті – найбільш розповсюджений вид платежу [1]. Під роялті розуміють суму виплат ліцензіата ліцензіарові у вигляді компенсації за передачу прав на розробку. Дійсна вартість роялті визначається за формулою:

$$PV = \sum_{t=1}^n C_t \cdot \frac{R_t}{100}, \text{ грн} \quad (4.1)$$

де PV – дійсна вартість грошових потоків роялті (вартість ліцензії), грн.; C_t – очікувані грошові потоки роялті в період t , грн.; t – час (періоди), років; R_t – ставка роялті в періоді t , %.

Розмір ставок роялті за даними спеціальної літератури коливається від 0,5 до 14%. Для орієнтовних розрахунків зазвичай приймається значення 5%.

Термін дії угоди – це період часу, на який розраховується обсяг виробництва продукції за ліцензією для визначення розміру ліцензійної винагороди. Міжнародна практика ліцензійної торгівлі показує, що термін дії угод, в основному, не перевищує 10 років, а в середньому становить 5 років.

Величина грошових потоків залежить від прийнятої бази роялті. За базу роялті зазвичай приймають вартість продажів виробленої за ліцензією продукції, її собівартість чи отриманий прибуток. Якщо за базу прийнята вартість продажів виробленої за ліцензією продукції, то величина грошового потоку в періоді t визначається за формулою [2]:

$$C_t = V_t \cdot Z_t, \text{ грн} \quad (4.2)$$

де V_t – кількість виготовленого товару в натуральних одиницях; Z_t – ціна одиниці виготовленого товару або його собівартість, грн.

Припустимо, що виробництво за потужністю є середнім, і вироблятиме 2000 одиниць продукту (об'ємом 1 кг) на рік, протягом 5 років. На хімічну ринку ціна на аналоги коливається в діапазоні 40000-85000 грн за 1 кг, приймемо, що наш продукт продаватиметься за ціною 21000 грн за 1 кг. Підставимо данні у формулу 4.2 і розрахуємо суму очікуваних грошових потоків:

$$C_t = 2000 \cdot 21000 = 42000000 \text{ грн}$$

Тоді справжня вартість ліцензії становитиме:

$$PV = \left(420000000 \cdot \frac{5}{100} \right) * 5 = 105000000 \text{ грн}$$

Розрахуємо ефективність комерціалізації розробки за формулою 4.3:

$$E = \frac{PV}{\text{Витрати}}$$

$$E = \frac{105000000}{1343100} = 7,8$$

Згідно отриманого значення ефективності, можна зробити висновок, що комерціалізація розробки є вигідною.

Бізнес-модель Остервальда-Кристенсона допомагає провести аналіз конкурентів та визначення перспектив розвитку бізнесу (Таблиця 4.6). Спрощений підхід у шаблоні дозволяє побачити загальну стратегічну картину бізнесу та чітко прописати тактичні кроки.

Таблиця 4.6 – Бізнес-модель комерціалізації розробки методу отримання фотокаталізаторів на основі нітриду вуглецю

Ключові партнери	Ключові види діяльності	Цінна пропозиція	Взаємовідносини з клієнтами	Споживчі сегменти
Постачальники сировини: ІБОНХ ООО "РосКосметика", ООО «ФЛОРЕСАНС-ПАРФЮМ»	Наукова діяльність	Доступність сировини, фотокаталітичні властивість. Розроблені фотокаталізатори сприятимуть збільшенню швидкості реакцій окислення сполук важливих для парфумерного і косметичного ринку на 32%.	Персональна підтримка	Заводи з виробництва віддушок 50%; косметичні виробництва 10%; виробництво органічних речовин 40%
	Ключові ресурси		Канали збуту	
	Інтелектуальні – 35% Людські – 35% Фінансові- 40%		Інформування Оцінка Продаж ліцензії	

Продовження таблиці 4.6

Структура собівартості	Потоки надходження доходу
Фінансові затрати: постійні витрати: заробітна плата комунальні послуги – 981600 грн – 70,9%; змінні витрати: на сировину та документи – 391500 грн – 29,1%.	Продаж ліцензії на розробку – 10500000 грн; Джерела фінансування – власні кошти (розробника) – 6,8% та кошти лабораторії – 93,2%.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено за результатами аналізу літературних джерел щодо методик синтезу та фізико-хімічних властивостей матеріалів на основі нітриду вуглецю, що фотокаталізатори на основі графітоподібного нітриду вуглецю можуть бути використані у фотокаталітичному синтезі бензальдегіду шляхом окиснення бензилового спирту.
2. Було синтезовано ряд допованих матеріалів на основі $g\text{-C}_3\text{N}_4$, шляхом його термічної обробки в розплавах солей NaCl , LiCl та KCl . Методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу доведено, що допування призводить до зменшення розміру частинок суспензії у воді, а також покращення термічної стабільності речовин, зміну розподілу функціональних груп на поверхні.
3. Досліджено активність отриманих фотокаталізаторів в реакції окислення бензилового спирту при дії видимого світла. Представлені кінетичні криві фотокаталітичного синтезу бензальдегіду підтверджують ефективність допування графітоподібного нітриду вуглецю солями KCl/LiCl та LiCl/NaCl .
4. Для доведення практичної цінності та можливостей використання бензальдегіду для косметично-парфумерної галузі в якості ароматичної добавки, розроблено рецептуру косметичного крему для тіла з концентрацією бензальдегіду 0,1%. Досліджено органолептичні властивості та стабільність отриманого продукту.
5. Розроблено план комерціалізації ліцензії на розробку фотокаталізаторів для отримання промислового. Вартість ліцензії — 10 500 000 грн, а капіталовкладення — 1 343 100 грн на рік, таким чином ефективність комерціалізації ліцензії складає 7,8.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Pandikumar A., Vinoth S. Nanoscale Graphitic Carbon Nitride. 2021: Elsevier, 2021.
2. Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y. H., Yong, S.-T., & Chai, S.-P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews*, 116(12), 7159–7329. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00075
3. Alaghmandfard, A., Ghandi, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials* 2022, 12, 294. <https://doi.org/10.3390/nano12020294>
4. Yongqian S., Saihua J., Keqing Z. Influence of g-C₃N₄ Nanosheets on Thermal Stability and Mechanical Properties of Biopolymer Electrolyte Nanocomposite Films: A Novel Investigation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. T. 8, №6 p. 429-437.
5. Hongzhe, D., Xuchun, G., & Enzhou, L. (2013). Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition. *Diamond and Related Materials*, 38, 109-117. Режим доступу до пецыцы: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.06.012>
6. Miller T., Belen Jorge A., Suter T. Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. T. 24, № 4. C. 15613-15638.
7. Kasibhatta K. Highly Crystalline and Conductive Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon with Graphitic Walls and Its Electrochemical Performance / K. Kasibhatta, V. Balasubramanian, D. Veerappan // *Chem. Eur. J.*. — 2011. — № 17. — C.3390-3397. — Режим доступа: <https://doi.org/10.1002/chem.201002419>

8. Anurag K., Pawan K., Chetan J. 7. Nickel Decorated on Phosphorous-Doped Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Reduction of Nitrobenzenes. *Nanomaterials*. 2016. T. 6, № 3. C. 69.
9. Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398-14401. <https://doi.org/10.1039/c1jm12620b>
10. M. Deifallah, P. F. McMillan, F. Cora, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 5447 – 5453.
11. Han Z., Xuehua Y., Jie R. Photocatalytic activity enhancement of modified g-C₃N₄ by ionothermal copolymerization. *Journal of Materiomics*. 2015. Vol. 1, № 4. P. 340-347.
12. Ting X., Hong W., Ying Z. KCl-mediated dual electronic channels in layered g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic NO removal. *Nanoscale*. 2018. T. 10, № 21. C. 9449 - 9892.
13. Sze-Mun L. A review on photocatalytic application of g-C₃N₄/semiconductor (CNS) nanocomposites towards the erasure of dyeing wastewater / L. Sze-Mun, S. Jin-Chung, M. Abdul Rahman. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – C. 62–84.
14. S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Applied Surface Science* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>
15. Dong, J.; Zhang, Y., Hussain, M.I.; Zhou, W.; Chen, Y., Wang, L.-N. g-C₃N₄: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* 2022, 12, 121. <https://doi.org/10.3390/nano12010121>
16. Wang, X.; Liang, Y.; An, W.; Hu, J.; Zhu, Y.; Cui, W. Removal of Chromium (VI) by a Self-Regenerating and Metal free gC₃N₄/Frphene Hydrogel System

via the Synergy of Adsorption and Photo-catalysis under Visible Light. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 219, 53–62

17. Yuan Y, Zhang L, Xing J, et al. High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄. *Nanoscale*. 2015 Aug;7(29):12343-12350. doi: 10.1039/c5nr02905h

18. Gang Xin, and Yali Meng. "Pyrolysis Synthesized g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue" *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2012. doi:10.1155/2013/187912

19. Maria J. Lima, Pedro B. Tavares, Adrián M.T. Silva, Cláudia G. Silva, Joaquim L. Faria, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C₃N₄ photocatalysts, *Catalysis Today*, Volume 287, 2017, Pages 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.023>

20. Mircescu, N. E., Oltean, M., Chiş, V., & Leopold, N. (2012). FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 165–171. doi:10.1016/j.vibspec.2012.04.008

21. Haynes, William M., ed. (2011). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92-е видання). CRC Press. стор. 3,516.

22. Hongfei Wang, Qiaobo Liao, Kai Xi, Synthesis of melamine-based crystalline porous polymers and its silver-doped composites with one-pot approach for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 346, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112297> .

23. Scholl, Peter F.; Bergana, Marti Mamula; Yakes, Betsy Jean; Xie, Zhuohong; Zbylut, Steven; Downey, Gerard; Mossoba, Magdi; Jablonski, Joseph; Magaletta, Robert; Holroyd, Stephen E.; Buehler, Martin (July 19, 2017). "Effects of the Adulteration Technique on the Near-Infrared Detection of Melamine in Milk Powder". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 65 (28): 5799–5809.

24. Melamine". *The American Heritage Dictionary of the English Language* (Fourth ed.). 2000. Archived from the original on December 1, 2008. Retrieved September 28, 2008.

25. V. Sathya, R. Jagatheesan, D. Gopi, S. Sambathkumar, A simple salt mediated electrooxidative method for the synthesis of benzaldehydes from benzyl alcohols, *Synthetic Communications*, 2022, <https://doi.org/10.1080/00397911.2022.2081812>.
26. K. Cerdan, W. Ouyang, J.C. Colmenares, M.J. Munoz-Batista, ~ R. Luque, A.M. Balu, Facile mechanochemical modification of g-C₃N₄ for selective photo-oxidation of benzyl alcohol, *Chem. Eng. Sci.* 194 (2019) 78–84, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.001>.
27. Innovation in food engineering : new techniques and products. Passos, Maria Laura., Ribeiro, Claudio P. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2010. p. 87. ISBN 9781420086072. OCLC 500683261.
28. Brühne, Friedrich and Wright, Elaine (2002) “Benzaldehyde” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a03_463
29. Pedro Chamorro-Posada, Roberto C. Dante, José Vázquez-Cabo, Denisse G. Dante, Pablo Martín-Ramos, Óscar Rubiños-López, Francisco M. Sánchez-Arévalo, From urea to melamine cyanurate: Study of a class of thermal condensation routes for the preparation of graphitic carbon nitride, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 310, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123071>
30. Yu, S., Webster, R. D., Zhou, Y., & Yan, X. (2017). Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with hexagonal CuS nanoplates as a novel composite photocatalyst under solar light irradiation for H₂ production. *Catalysis Science & Technology*, 7(10), 2050–2056. doi:10.1039/c7cy00110j
31. Shvalagin, V., Kuchmiy, S., Skoryk, M., Bondarenko, M., & Khyzhun, O. (2021). Acid treated crystalline graphitic carbon nitride with improved efficiency in photocatalytic ethanol oxidation under visible light. *Materials Science and Engineering: B*, 271, 115304. doi:10.1016/j.mseb.2021.115304

32. G. Marci, E.I. García-Lopez, ' L. Palmisano, Polymeric carbon nitride (C₃N₄) as heterogeneous photocatalyst for selective oxidation of alcohols to aldehydes, *Catal. Today*. 315 (2018) 126–137, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.038>
33. N. Andryushina, V. Shvalagin, G. Korzhak, G. Grodzyuk, S. Kuchmiy, M. Skoryk, Photocatalytic evolution of H₂ from aqueous solutions of two-component electron donor substrates in the presence of g-C₃N₄ activated by heat treatment in the KCl + LiCl melt, *Appl. Surf. Sci.* 475 (2019) 348–354, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.287>
34. Pablo Isaí Jiménez-Calvo. Synthesis, characterization, and performance of g-C₃N₄ based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications. Theoretical and/or physical chemistry. Université de Strasbourg, 2019
35. Caux, M., Fina, F., Irvine, J. T. S., Idriss, H., & Howe, R. (2017). Impact of the annealing temperature on Pt/g-C₃N₄ structure, activity and selectivity between photodegradation and water splitting. *Catalysis Today*, 287, 182–188. doi:10.1016/j.cattod.2016.11.007
36. P. Praus, A. Smýkalov' a, K. Foniok, V. Mat'ejka, M. Kormunda, B. Smetana, D. Cvejn, The presence and effect of oxygen in graphitic carbon nitride synthesized in air and nitrogen atmosphere, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147086, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147086>.
37. S. Hu, F. Li, Z. Fan, F. Wang, Y. Zhao, Z. Lv, Band gap-tunable potassium doped graphitic carbon nitride with enhanced mineralization ability, *Dalt. Trans.* 44 (3) (2015) 1084–1092, <https://doi.org/10.1039/C4DT02658F>.
38. G. Zhang, G. Li, T. Heil, S. Zafeiratos, F. Lai, A. Savateev, M. Antonietti, X. Wang, Tailoring the Grain Boundary Chemistry of Polymeric Carbon Nitride for Enhanced Solar Hydrogen Production and CO₂ Reduction, *Angew. Chemie Int. Ed.* 58 (11) (2019) 3433–3437, <https://doi.org/10.1002/anie.201811938>.
39. Bancroft W. D. The theory of emulsification. VI / W. D. Bancroft // *Journal of Physical Chemistry*. 1915. Vol. 19. p. 275–309

40. Chudinova N. B. Control of some colloid-chemical behaviors when developing cosmetic creams / N. B. Chudinova, K. I. Kienskaya, G. V. Avramenko // Proceedings of the XXV-th International Symposium Physicochemical Methods of Separation «Ars Separatoria» (19-23 April 2010, Torun). Torun, 2010. p. 254–256
41. Fernando Calvo, Jorge M. Gómez, Oscar Alvarez, Luis Ricardez-Sandoval, Effect of emulsification parameters on the rheology, texture, and physical stability of cosmetic emulsions: A multiscale approach, Chemical Engineering Research and Design, Volume 186, 2022, Pages 407-415, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.08.011>
42. Karina, S., & Stephen, R. E. (2019). Sustainable microbial biosurfactants and bioemulsifiers for commercial exploitation. Process Biochemistry. doi:10.1016/j.procbio.2019.06.027
43. Fanun, M. (2007). Structure probing of water/mixed nonionic surfactants/caprylic-capric triglyceride system using conductivity and NMR. Journal of Molecular Liquids, 133(1-3), 22–27. doi:10.1016/j.molliq.2006.05.010
44. Handbook of cosmetic science and technology. – Information health eave. USA.- 2009. – 877 p.
45. Haojiang Xie, Qiao Bai, Fankai Kong, Yang Li, Xiaoying Zha, Lingqin Zhang, Yiming Zhao, Shasha Gao, Ping Li, Qifeng Jiang, Allantoin-functionalized silk fibroin/sodium alginate transparent scaffold for cutaneous wound healing, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 207, 2022, p. 859-872, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.147>
46. Lin, F.-H., Lin, J.-Y., Gupta, R. D., Tournas, J. A., Burch, J. A., Angelica Selim, M., Pinnell, S. R. (2005). Ferulic Acid Stabilizes a Solution of Vitamins C and E and Doubles its Photoprotection of Skin. Journal of Investigative Dermatology, 125(4), 826–832. doi:10.1111/j.0022-202x.2005.23768.x
47. Khatkar, A., Nanda, A., Kumar, P. et al. Synthesis and antimicrobial evaluation of ferulic acid derivatives. Res Chem Intermed 41, 299–309 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1192-2>

48. Yin X, Chen K, Cheng H, Chen X, Feng S, Song Y, Liang L. Chemical Stability of Ascorbic Acid Integrated into Commercial Products: A Review on Bioactivity and Delivery Technology. *Antioxidants* (Basel). 2022 Jan 13;11(1):153. doi: 10.3390/antiox11010153
49. Yamamoto K, Ioroi T, Harada K, Nishiyama S, Nishigori C, Yano I. Safety and Efficacy of Bis-Glyceryl Ascorbate (Amitose DGA) to Prevent Hand-Foot Skin Reaction in Patients With Renal Cell Carcinoma Receiving Sunitinib Therapy: Protocol for a Phase I/II, Uncontrolled, Single-Arm, Open-Label Trial. *JMIR Res Protoc*. 2019 Aug 12;8(8):e14636. doi: 10.2196/14636
50. Mayer, H., Schudel, P., Rüegg, R., & Isler, O. (1963). Über die Chemie des Vitamins E. 3. Mitteilung. Die Totalsynthese von (2R, 4'R, 8'R)- und (2S, 4'R, 8'R)- α -Tocopherol. *Helvetica Chimica Acta*, 46(2), 650–671. doi:10.1002/hlca.19630460225
51. Dréno, B., Zuberbier, T., Gelmetti, C., Gontijo, G., & Marinovich, M. (2019). Safety review of phenoxyethanol when used as a preservative in cosmetics. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 33(S7), 15–24. doi:10.1111/jdv.15944
52. ГОСТ 29188.0-2014 Продукция парфюмерно-косметическая. Правила приемки, отбор проб, методы органолептических испытаний. [Введен в действие 2017.07.01]. Москва, 2017. 15 с.
53. Изделия косметические. Метод определения водородного показателя pH. ГОСТ 29188.2 91.[Дата введения 01.01.93].М.: Госстандарт СССР, 1993, 56 с.
54. ГОСТ 29188.3-91 Изделия косметические. Методы определения стабильности эмульсии. [Введен в действие 1993.01.01]. Москва, 1993. 5 с.
55. Рекомендації щодо визначення ставок роялті у міжнародних договорах про передачу технологій / Трансфер технологій та охорона інтелектуальної власності в наукових установах / Ю.М. Капіца, К.С. Шахбазян, Д.С. Махновський, І.І. Хоменко / За ред. Ю.М. Капіци.— К.: Центр інтелектуальної власності та передачі технологій НАН України , 2015.— С. 202–236.

56. Цибульов П.М., Бутнік-Сіверський О.Б., Економіка інтелектуальної власності: Підручник. - К.: ДПІВ, 2008.- 408 с.

57. Final Report on the Safety Assessment of Benzaldehyde¹. (2006). International Journal of Toxicology, 25(1_suppl), 11–27. doi:10.1080/10915810600716612

ДОДАТОК А

SCI-CONF.COM.UA

**MODERN RESEARCH
IN WORLD SCIENCE**



**PROCEEDINGS OF IX INTERNATIONAL
SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE
NOVEMBER 28-30, 2022**

**LVIV
2022**

НАНОКОМПОЗИТИ G-C₃N₄, ДОПОВАНІ МЕТАЛОМ НАПІВПРОВІДНИКОМ, У СЕЛЕКТИВНОМУ ФОТООКИСЛЕННІ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТУ

Царюк Марина Олегівна

магістрант

Національний технічний університет України

Київський політехнічний інститут

імені Ігоря Сікорського

м. Київ, Україна

Вступ. / Introduction. Отримання бензальдегіду є важливою реакцією для косметично-парфумерної галузі. Традиційно альдегіди отримують під час окиснення спиртів при високій температурі, тиску, використовуючі дорогавартісні каталізатори, пероксиди чи перкислоти [1]. Фотокаталітичні реакції є економічно вигіднішими та безпечнішими, оскільки проходять за більш м'яких умов, при нижчих температурах. Фотокаталізатори на основі графітоподібного нітриду вуглецю (g-C₃N₄) володіють низкою переваг нетоксичні, прості в отриманні, чутливі до видимого світла, володіють зручним розташуванням енергетичних рівнів, тому вони є перспективними матеріалами для отримання альдегідів [2].

Мета роботи. / Aim. Розробка методів отримання наноккомпозитів на основі графітоподібного нітриду вуглецю, а також дослідження фотокаталітичних властивостей отриманих матеріалів в реакціях парціального окислення бензилового спирту до бензальдегіду при дії видимого світла.

Матеріали та методи. / Materials and methods. Для експерименту було використано ряд розчинників та реагентів:

Розчинники:

- Дистильована вода
- Етиловий спирт

Реагенти:

- Меламін
- LiCl
- KCl
- Бензиловий спирт

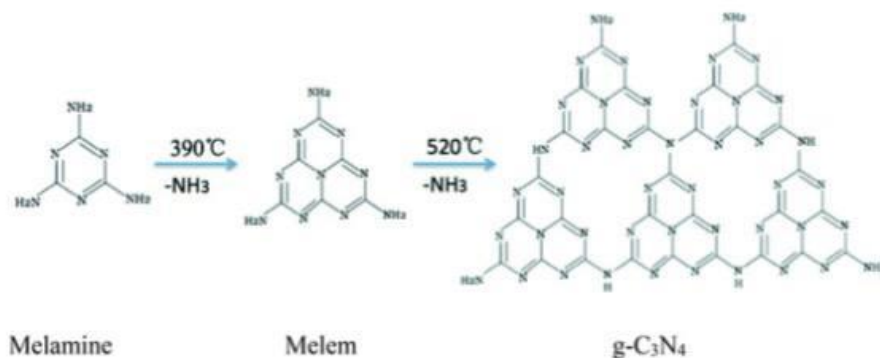


Рис. 1. Реакція отримання g-C₃N₄ з меламіну

На рис. 1 зображено стадії отримання графітоподібного нітриду вуглецю з меламіну шляхом термічної обробки.

Графітоподібний нітрид вуглецю отримували шляхом прокалювання 10 г меламіну у муфельній печі при температурі 520 °C протягом двох годин [2, 3].

g-C₃N₄ допований KCl/LiCl отримували шляхом термічної обробки нітриду вуглецю з сумішшю KCl, LiCl з масовим співвідношенням компонентів 1:4,5:5,5. Для цього суміш порошків поміщали у муфельну піч та прокалювали протягом чотирьох годин при температурі 550 °C. Після цього, охолоджували отриману суміш до кімнатної температури, та відмивали від солей дистильованою водою 5-6 разів та центрифугували 10-15 хвилин при 4000 об/хв. Потім відмивали етиловим спиртом 2 рази і центрифугували за таких самих умов. Відмиту від солей суміш поміщали на чашу Петрі та висушували при температурі 60 °C у сушильній шафі. Отриманий фотокаталізатор має світло-жовтий колір [3].

Активність синтезованих фотокаталізаторів визначали під час газофазного окиснення бензилового спирту. Для цього зразок з нанесеним фотокаталізатором і бензиловим спиртом поміщали в скляний реактор, який

підігрівали та опромінювали ртутною лампою ДРШ-1000 з фільтром (область з довжиною хвилі 400 нм) протягом двох годин. Концентрацію вихідної речовини і продукту визначали газовою хроматографією [4].

Результати та обговорення. / Results and discussion. Аналіз кривих (Рис. 2, Рис. 3) фотокаталітичного окиснення бензилового спирту з використанням графітоподібного нітриду вуглецю допованого солями LiCl/KCl як фотокаталізатору показує, що швидкість фотокаталітичної реакції в порівнянні з чистим нітридом вуглецю зростає. Це можна пояснити зменшенням розміру часток отриманого фотокаталізатору, що покращує ефективність виходу фотогенерованих зарядів на поверхні матеріалу.

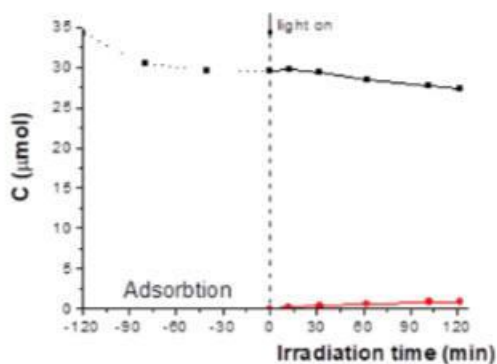


Рис. 2. Кінетичні криві фотокаталітичного окиснення бензилового спирту киснем повітря за участю $g\text{-C}_3\text{N}_4$

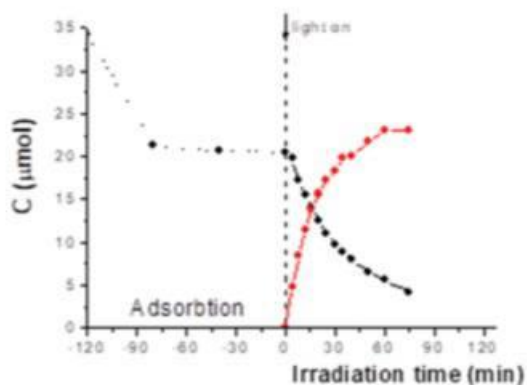


Рис. 3. Кінетичні криві фотокаталітичного окиснення етанолу киснем повітря за участю $g\text{-C}_3\text{N}_4$ допованого KCl/LiCl

Висновки. / Conclusions. Було синтезовано матеріали на основі графітоподібного нітриду вуглецю та додатково оброблені сумішшю солей лужних металів, які володіють фотокаталітичними властивостями та можуть бути використані для отримання альдегідів.

Дослідження фотокаталітичної активності отриманих матеріалів показало, що додаткова модифікація графітоподібного нітриду вуглецю солями KCl/LiCl збільшує швидкість фотокаталітичної реакції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gang Xin, and Yali Meng. "Pyrolysis Synthesized g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue" Journal of Chemistry, vol. 2013, 2012. doi:10.1155/2013/187912
2. Швалагин В. В. Фотокаталитическая активность g-C₃N₄ в реакции парциального окисления бензилового спирта при действии видимого света / В. В. Швалагин, М. А. Компанец, С. Я. Кучмий // Теорет. и эксперим. химия. 2020. — № 56 (2). — С.105-110.
3. Anurag K., Pawan K., Chetan J. 7. Nickel Decorated on Phosphorous-Doped Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Reduction of Nitrobenzenes. Nanomaterials. 2016. T. 6, № 3. С. 69.
4. Maria J. Lima, Pedro B. Tavares, Adrián M.T. Silva, Cláudia G. Silva, Joaquim L. Faria, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C₃N₄ photocatalysts, Catalysis Today, Volume 287, 2017, Pages 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.023>



*IX Всеукраїнська науково-практична заочна
конференція молодих учених і студентів*

*«Науково-практичні розробки молодих учених
в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній
галузях промисловості»*



*2 грудня 2022 року
м. Херсон*

володіє вищою швидкістю полімеризації, та дозволяє отримати полімери з більшою молекулярною масою. Мономер на основі кокосової олії показав потенціал як кандидат для кополімеризації з комерційними мономерами з утворенням кополімерів із регульованими фізико-хімічними та термомеханічними властивостями.

Література:

1. Demchuk, Z.; Shevchuk, O.; Tarnavchuk, I.; Kirianchuk, V.; Kohut, A.; Voronov, S.; Voronov, A., Free Radical Polymerization Behavior of the Vinyl Monomers from Plant Oil Triglycerides. *ACS Sustainable Chemistry&Engineering* 2016.
2. Demchuk, Z.; Shevchuk, O.; Tarnavchuk, I.; Kirianchuk, V.; Lorensen, M.; Kohut, A.; Voronov, S.; Voronov, A., Free-Radical Copolymerization Behavior of Plant-Oil-Based Vinyl Monomers and Their Feasibility in Latex Synthesis. *ACS Omega* 2016, 1(6), 1374-1382.

УДК 544.526.2

ЦАРЮК М.О., ШВАЛАГІН В.В.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИКОРИСТАННЯ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ ВУГЛЕЦЮ У ФОТОКАТАЛІТИЧНОМУ ОТРИМАННІ БЕНЗАЛЬДЕГІДУ

Вступ. / Introduction. Бензальдегід широко використовується у косметичній та парфумерній галузі, тому реакції отримання альдегідів представляють великий інтерес для органічного синтезу та промисловості. На відміну від класичних реакцій окиснення спиртів, які проводять при високих температурах і тисках, використовують токсичні реагенти, фотокаталітичні реакції протікають в м'яких умовах, при нижчих температурах та є економічно вигіднішими [1]. Останнім часом досліджують матеріали на основі графітоподібного нітриду вуглецю, які володіють рядом переваг, таких як простота отримання, нетоксичність, чутливість до видимого світла, фотокаталітичні властивості [2]. Такі фотокаталізатори можуть бути використані для отримання альдегідів та кетонів в реакціях окиснення спиртів.

Мета роботи. / Aim. Розробка методів отримання фотокаталізаторів на основі графітоподібного нітриду вуглецю, дослідження їх структури та властивостей, використання їх в реакціях фотокаталітичного отримання бензальдегіду.

Матеріали та методи. / Materials and methods. Для експерименту було використано ряд розчинників та реагентів:

Розчинники:

- Дистильована вода
- Етиловий спирт 96%

Реагенти:

- Меламін (Sigma-Aldrich®, чистота 99%)
- LiCl (Sigma-Aldrich®, чистота 99,8%)
- NaCl (Merck, чистота 98,9%)
- Бензиловий спирт (Хімлаборреактив, марки «х. ч.»)

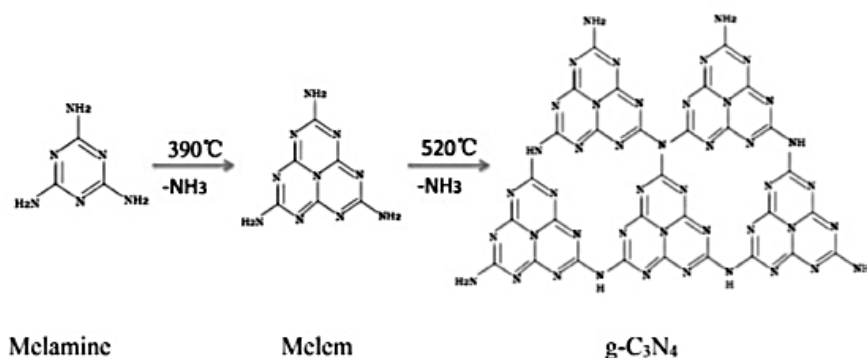


Рис. 1. Реакція отримання графітоподібного нітриду вуглецю з меламіну

На рис. 1 зображено реакції отримання графітоподібного нітриду вуглецю (g-C₃N₄) з меламіну шляхом термічної обробки.

Графітоподібний нітрид вуглецю отримували шляхом прокалювання 10 г меламіну у муфельній печі при температурі 520 °C протягом двох годин [2, 3].

Отримання g-C₃N₄, допованого LiCl/NaCl, проводили шляхом термічного прокалювання суміші 1,2 г g-C₃N₄, 2,09 г NaCl, 3,91 г LiCl у муфельній печі при температурі 550 °C протягом чотирьох годин. Для прокалювання використовували скляну круглодонну колбу. Потім отриману суміш промивали дистильованою водою 5-6 разів з подальшим центрифугуванням при 4000 об/хв. Останнім етапом є промивка суміші етанолом 2 рази та подальше центрифугування за тих самих умов. Вологу суміш переміщують на чашу Петрі та сушать у сушильній шафі при температурі 60 °C протягом 1-1,5 годин. Отримана речовина має жовтуватий порошкоподібний вигляд [3].

Активність синтезованих фотокаталізаторів визначали під час газофазного окиснення бензилового спирту. Для цього зразок з нанесеним фотокаталізатором і бензиловим спиртом поміщали в скляний реактор, який підігрівали та опромінювали ртутною лампою ДРШ-1000 з фільтром (область з довжиною хвилі 400 нм) протягом двох годин. Концентрацію вихідної речовини і продукту визначали газовою хроматографією [4].

Результати та обговорення. / Results and discussion. Аналіз кривих (Рис. 2, Рис. 3) фотокаталітичного окиснення бензилового спирту з використанням

графітоподібного нітриду вуглецю допованого солями LiCl/NaCl як фотокаталізатору показує, що швидкість фотокаталітичної реакції в порівнянні з чистим нітридом вуглецю зростає. Це можна пояснити зменшенням розміру часток отриманого фотокаталізатору, що покращує ефективність виходу фотогенерованих зарядів на поверхні матеріалу.

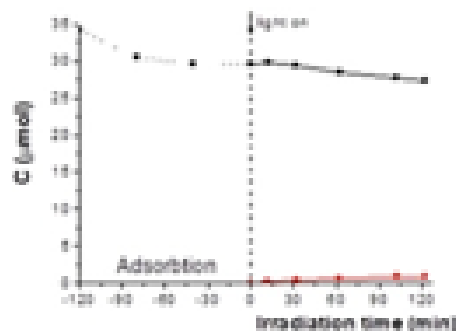


Рис. 2. Кінетичні криві фотокаталітичного окислення бензилового спирту з використанням g-C₃N₄

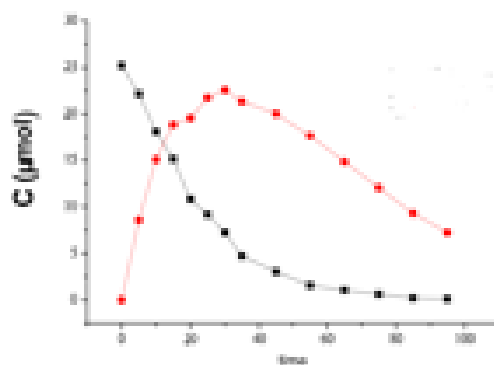


Рис. 3. Кінетичні криві фотокаталітичного окислення етанолу киснем повітря за участю g-C₃N₄ допованого LiCl/NaCl

Висновки. / Conclusions. Було синтезовано матеріали на основі графітоподібного нітриду вуглецю та додатково оброблені сумішшю солей лужних металів, які володіють фотокаталітичними властивостями та можуть бути використані для отримання альдегідів.

Дослідження фотокаталітичної активності отриманих матеріалів показало, що додаткова модифікація графітоподібного нітриду вуглецю солями LiCl/NaCl збільшує швидкість фотокаталітичної реакції.

Литература:

1. Gang Xin, and Yali Meng. "Pyrolysis Synthesized g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue" *Journal of Chemistry*, vol. 2013, 2012. doi:10.1155/2013/187912
2. Швалагин В.В. Фотокаталитическая активность g-C₃N₄ в реакции парциального окисления бензилового спирта при действии видимого света / В.В. Швалагин, М.А. Компанец, С.Я. Кучмий // Теорет. и эксперим. химия. — 2020. — № 56 (2). — С.105-110.
3. Anurag K., Pawan K., Chetan J. 7. Nickel Decorated on Phosphorous-Doped Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Reduction of Nitrobenzenes. *Nanomaterials*. 2016. T. 6, № 3. С. 69.
4. Maria J. Lima, Pedro B. Tavares, Adrián M.T. Silva, Cláudia G. Silva, Joaquim L. Faria, Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C₃N₄ photocatalysts, *Catalysis Today*, Volume 287, 2017, Pages 70-77, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.023>