

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"

УДК

546.(824+831+832):667.287:

547(442+565.2+587.2+269.3)

«До захисту допущено»

в/о завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.

“___” грудня 2019 р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

на тему: Виробництво фталоціанінових пігментів та барвників

Виконала: студентка групи ХН-381 мп

Федосова Наталія Миколаївна

(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доцент Толстопалова Н.М.

(підпис)

Консультант Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях

к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.

(підпис)

Консультант з економіко-організаційних рішень

к.е.н., доц. Тюленєва Ю.В.

(підпис)

Рецензент

(підпис)

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

Студент _____

Київ – 2019

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»

Факультет хіміко-технологічний

Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність (спеціалізація) 161 Хімічні технології та інженерія (Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення) _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Н.М. Толстопалова

“___” грудня 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Федосовій Наталії Миколаївні

1. Тема дисертації Виробництво фталоціанінових пігментів та барвників
науковий керівник дисертації Толстопалова Наталія Михайлівна
затверджені наказом по університету від «___» _____ 2019 р. № _____
2. Строк подання студентом дисертації 10 грудня 2019 _____
3. Об'єкт дослідження: фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію.

4. Вихідні дані: для синтезу фталоціанінових барвників.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: провести огляд літератури за темою дисертації, розробка методик синтезу пігментів і барвників на основі фталоціанінів цирконію і гафнію, дослідження їх реакційної здатності та дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих сполук.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного (графічного) матеріалу: презентація, що містить предмет і об'єкт дослідження, опис методів і методик, основні експериментальні дані і результати, їх обробка та висновки.
7. Орієнтовний перелік публікацій
8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Полукаров Ю.О., доцент		
з економіко-організаційних рішень	Тюленєва Ю.В., доцент		

9. Дата видачі завдання 10 вересня 2019 року

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел з теми науково-дослідної роботи		
2	Підбір реагентів і планування експерименту		
3	Експериментальні дослідження		
4	Дослідження ІЧ-, ПМР-, ЕСП-спектрів		

5	Узагальнення результатів дослідів		
6	Оформлення пояснювальної записки і презентації		

Студент _____ Н.М. Федосова

Науковий керівник дисертації _____ Н.М. Толстопалова

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: стор.; рис.; табл.; посилань.

Об'єкт дослідження – фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію.

Предмет дослідження – синтез та гідролітична стійкість дихлорфталоціанінатів цирконію та гафнію, реакційна здатність дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію, їх спектральна поведінка.

Мета роботи – аналіз літературних джерел, розробка методик синтезу пігментів і барвників на основі фталоціанінів цирконію і гафнію дихлоридів, дослідження їх гідролітичної стійкості, реакційної здатності та дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих сполук.

Метод дослідження – експериментальний, фізико-хімічний аналіз

Наукова новизна: розроблено методи одержання дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію та встановлено їх реакційну здатність. Показано, що реакція дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію з ізопропілацетоацетатом приводить до утворення відповідних комплексів з значно більшим виходом, чим описано у літературі.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію пропонується використовувати як високостабільні та відносно не дорогі органічні пігменти. Їх перевага у порівнянні з іншими галогенвмісними металофталоціанінами полягає у тому, що в процесі використання не відбувається гідроліз, який супроводжується виділенням агресивного хлороводню; використання дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію як стартових матеріалів для синтезу нових пігментів та барвників.

ФТАЛОЦІАНІНИ, СИНТЕЗ, ПІГМЕНТИ, БАРВНИКИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ, ЕКОЛОГІЯ, СТАРТАП-ПРОЕКТ, ОХОРОНА ПРАЦІ.

ABSTRACT

Explanatory note: pages; figures; tables; appendixes; references.

The subject of the study – phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium.

Aim of the study – synthesis and hydrolytic stability of zirconium and hafnium dichlorophthalocyanines, reactivity of zirconium and hafnium dihydroxophthalocyanates, their spectral behavior.

The purpose of the work – analysis of literature sources, development of methods of synthesis of pigments and dyes based on zirconium and hafnium dichloride phthalocyanines, study of their hydrolytic stability, reactivity and study of the physicochemical properties of the compounds obtained.

Research methods – experimental, physicochemical analysis.

Scientific novelty: methods for the production of zirconium and hafnium dihydroxophthalocyanates were developed and their reactivity was established. It has been shown that the reaction of zirconium and hafnium dihydroxophthalocyanates with isopropylacetoacetate results in the formation of corresponding complexes with much greater yield than is described in the literature.

In regards to furtherance of the research – zirconium and hafnium dihydroxophthalocyanates are suggested to be used as highly stable and relatively expensive organic pigments. Their advantage over other halogenated metal phthalocyanines is that no hydrolysis occurs in the process of use, which is accompanied by the release of aggressive hydrogen chloride; use of zirconium and hafnium dihydroxophthalocyanates as starting materials for the synthesis of new pigments and dyes.

PHthalocyanines, SYNTHESIS, PIGMENTS, DYES, RESEARCH METHODS, ECOLOGY, START-UP PROJECT, LABOR PROTECTION.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	10
ВСТУП	11
1 ОСНОВНА ЧАСТИНА	13
1.1 Відкриття фталоціанінів та встановлення їх будови	
1.2 Методи синтезу фталоціанінових комплексів	
1.3 Модифікації фталоціанінових комплексів	
1.4 Спектральні властивості фталоціанінів	
2 ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1 Характеристика об'єкту дослідження	
2.2 Вихідні речовини та допоміжні реагенти	
2.3 Фізико-хімічні методи аналізу і дослідження	
2.3.1 Інфрачервона спектроскопія	
2.3.2 Спектроскопія ядерного магнітного резонансу	
2.3.3 Електронна спектроскопія поглинання	
2.3.4 Елементний аналіз на метал	
2.4 Синтез дихлоридофталоціанінатів цирконію та гафнію	
2.5 Синтез дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію	
2.6 Реакція гідролізу дихлоридофталоціанінатів металів	
2.7 Синтез позаплощинно координованих фталоціанінатів цирконію та гафнію	
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ	
3.1 Методи одержання фталоціанінових комплексів	
3.2 Методи одержання позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів	
3.3 Синтез гідроксоформ фталоціанінів цирконію та гафнію з алкоксидів металів та шляхом гідролізу фталоціанінів цирконію та гафнію дихлоридів	
3.4 Реакційна здатність дигідроксо фталоціанатів цирконію та гафнію	
3.5 ПМР спектроскопія позаплощинно координованих фталоціанінових	

комплексів цирконію та гафнію

3.6 Електронна спектроскопія позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію

4 ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ВОД БАРВНИКАМИ

4.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод

4.2 Існуючі методи очищення стічних вод від барвників

4.2.1 Хімічні методи

4.2.2 Фізичні методи

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

5.1 Охорона праці

5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково – дослідної роботи. Заходи з охорони праці

5.1.1.1 Повітря робочої зони

5.1.1.2 Виробниче освітлення

5.1.1.3 Виробничий шум

5.1.1.4 Електробезпека

5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

5.2.1 Атестація робочих місць

5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

5.2.3 Пожежна безпека

5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту

6 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЄКТУ

6.1 Загальна характеристика розробки

6.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

6.3 Ключові фактори успіху проекту

6.4 Джерела фінансування НДР

6.5 Розрахунок техніко-економічних показників

6.6 Оцінка ризиків

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Додаток А

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Рс	фталоціаніновий ліганд
ВЗМО	вища зайнята молекулярна орбіталь
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФ	диметилформамід
ЕСП	електронний спектр поглинання
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
КЧ	координаційне число
НВМО	нижня вільна молекулярна орбіталь
ПМР	протонний магнітний резонанс
РЗЕ	рідкоземельні елементи
РСА	рентгено-структурний аналіз
ТМС	тетраметилсилан
ЦА	центральний атом
ЯМР	ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Фталоціаніни і особливо їх комплексні сполуки в останні роки привертають дедалі більшу увагу багатьох дослідників, завдяки яскраво вираженим електрохромним і напівпровідниковим властивостям, а також унікальним спектральним характеристикам, що відкриває нові сфери їх застосування.

Фталоціанінові пігменти універсальні, мають високу хімічну стійкість, світло- і термостійкість, з красивими і чистими відтінками, що робить їх одною з основних груп органічних пігментів, придатних для фарбування будь-яких полімерних матеріалів. Виняткова стійкість і відносно низька вартість забезпечують їм широке застосування і тенденцію до витіснення інших синіх і зелених пігментів.

Багато фталоціанінів металів використовуються як барвники, напівпровідники і фотопровідники в електрофотографії та при створенні сонячних елементів (батарей). Фталоціаніни є також ефективними каталізаторами сіркоочистки (комплекси з Fe, Co, Mn і ін.), окиснення органічних сполук, деяких електрохімічних процесів - відновлення O_2 і CO_2 , окиснення SO_2 і ряду фотохімічних процесів (наприклад перетворення сонячної енергії) за допомогою молекулярних фотокаталітичних систем. Фталоціаніни сітчастої структури - основа термостійких поліефірних і поліамідних матеріалів. Водорозчинні похідні фталоціанінів, здатні селективно накопичуватися в пухлинах, їх застосовують в медицині для фотодіагностики і фототерапії ракових захворювань. Фталоціанінові барвники використовують також в різних областях техніки: як просвітлюючі барвники в пасивних лазерних затворах, в системах запису інформації тощо.

Фталоціанінові пігменти застосовуються в лакофарбовій промисловості; у виробництві фарб для поліграфічного друку (флексграфічного, глибокого, високого, трафаретного, офсетного); для товарів побутової хімії; для виробництва емалей; для фарби гуми, паперу, пластмас, хімічних волокон в масі, лінолеуму; виготовлення паст для текстильного друку; для виробництва олівців і художніх

фарб; фарбування виробів зі штучних шкір; в будівництві для фарбування декоративних бетонних плит тощо. У різних країнах фталоціанінові пігменти дозволені для застосування у виробництві харчових продуктів, іграшок і споживчих товарів.

Мета магістерської дисертації полягала у аналізі літературних джерел, розробці методик синтезу пігментів і барвників на основі фталоціанінів цирконію і гафнію дихлоридів, дослідженні їх гідролітичної стійкості, реакційної здатності та дослідженні фізико-хімічних властивостей отриманих сполук.

1 ОСНОВНА ЧАСТИНА

Фталоціаніни (тетраазатетрабензопорфіни) - макроциклічні сполуки, що є синтетичними аналогами порфіринів. Основою молекули фталоціаніну (Pc) є плоский шістнадцятичленний тетраазапорфіновий макроцикл, утворений з чотирьох залишків ізоіндолів, пов'язаних чотирма атомами азоту азаметинових груп. Міжатомні відстані між внутрішньоциклічними атомами азоту дозволяють утворюватися стійким металокомплексам фталоціанінів.

Фталоціаніни є ароматичними системами: число π -електронів у спряженій системі відповідає правилу Хюкеля ($4n+2$), 38 π -електронів (19 подвійних зв'язків) і дві пари електронів імінових атомів азоту складають 42 електрони. Ароматичний характер фталоціанінів підтверджується близькістю довжин зв'язків у молекулі: довжина всіх шістнадцяти зв'язків (C-N) у макроциклі (1.34 Å) дуже близька до довжини всіх двадцяти чотирьох зв'язків у бензольних ядрах (1.39 Å). У той же час довжина всіх восьми зв'язків (C-C) між макроциклом і бензольними залишками істотно більша, вона становить 1.49 Å, що наближається до довжини σ -зв'язку (1,54 Å). Це свідчить про те, що зв'язок між π -електронними системами макроциклу та чотирьох бензольних ядер – низький. Таким чином, у молекулі співіснують квазіавтономні ароматичні системи чотирьох бензольних ядер і ароматична система макрокілця [1]. π -Електронна система молекули фталоціаніну настільки велика, що різниця рівнів енергії ВЗМО і НВМО відповідає енергії фотонів довгохвильової частини спектру, що й обумовлює глибокий синій колір цих сполук.

Ароматичністю фталоціанінових сполук пояснюється їх висока термічна стабільність, леткість при низькому тиску, висока хімічна стійкість, дуже низька схильність до розмикання спряженої системи макроциклу [2]. Завдяки специфічній електронній будові фталоціанінові сполуки проявляють унікальні хімічні, оптичні, електронні й фотохімічні властивості. Це створює передумови

для їх широкого практичного застосування як пігментів, каталізаторів, напівпровідників, сенсорів, біологічно активних сполук, тощо [3].

1.1 Відкриття фталоціанінів та встановлення їх будови

Перша згадка про фталоціаніновий макроцикл датується 1907 роком [4]. При спробі одержати ціанобензамід А. Браун та Й. Черняк отримали речовину насиченого синього кольору (рисунок 1.1, А). Через 20 років Дісбах та Вейд отримали синій пігмент шляхом нагрівання піридинового розчину фталонітрилу з бромідом міді (І) (рисунок 1.1, Б), проте вони не оцінили значення свого відкриття і не встановили хімічний склад отриманої сполуки [5].

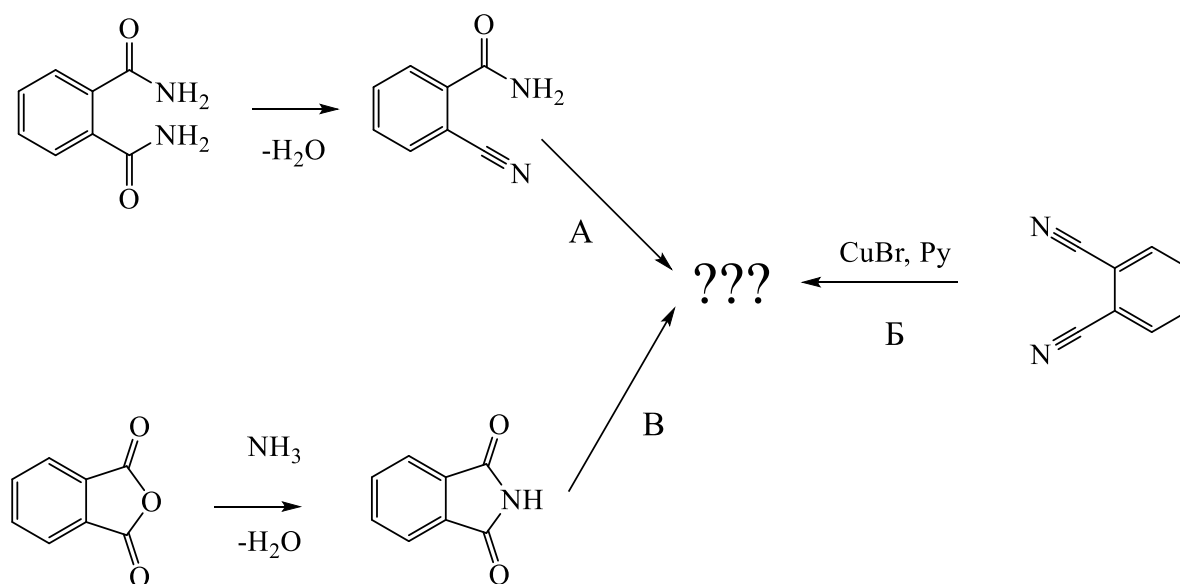


Рисунок 1.1 – Схема реакцій, при яких спостерігали утворення синіх пігментів, в подальшому названих фталоціанінами

У своїй публікації вони звернули увагу на перспективні властивості нового хромофору, проте робота не привернула уваги наукової спільноти. Існувала вірогідність, що про новий хромофор забудуть, але у 1928 році хіміки Дендрідж, Данворс, Дрешер і Томас із шотландської фірми “Scottish Dyes Ltd.” змінили умови процесу синтезу фталіміду, виходячи із фталевого ангідриду і аміаку

(рисунок 1.1, В). Ними була отримана речовина темно-синього кольору, надзвичайно стійка по відношенню до кислот і лугів. Отримана сполука за всіма ознаками була хімічним аналогом забарвлених домішок невстановленої будови, про утворення яких повідомлялось в роботах [4, 5]. Стало зрозуміло, що цей пігмент являє собою новий, невідомий клас органічних барвників, також було відомо, що один з барвників містив у своєму складі атом заліза.

Цього разу пігмент привернув до себе увагу і викликав великий інтерес. Концерн ICI доручив установлення будови, а також розробку методів синтезу нового класу барвників англійському хіміку Лінстеду. Він встановив, що ці барвники, названі ним фталоціанінами (від грецьких нафта - синій і ціанін - забарвлений) утворюються при високих температурах (від 130°C) з похідних фталевої кислоти. Ним було встановлено, що реакція обов'язково проходить через стадію утворення фталодинітрилу (рисунок 1.2), а сам пігмент є його тетрамером, та може містити іон металу [6].

Наступні дослідження дали змогу описати механізм перебігу реакції і визначити структурну формулу фталоціанінів (рисунок 1.2). Було встановлено, що у реакції тетрамеризації фталодинітрилу визначальну роль відіграє атом металу, на якому власне і збирається тетрапірольний макроцикл. У подальшому, такий тип реакцій, у яких іон металу відіграє роль шаблону для самоорганізації комплексів було названо «темплатним синтезом».

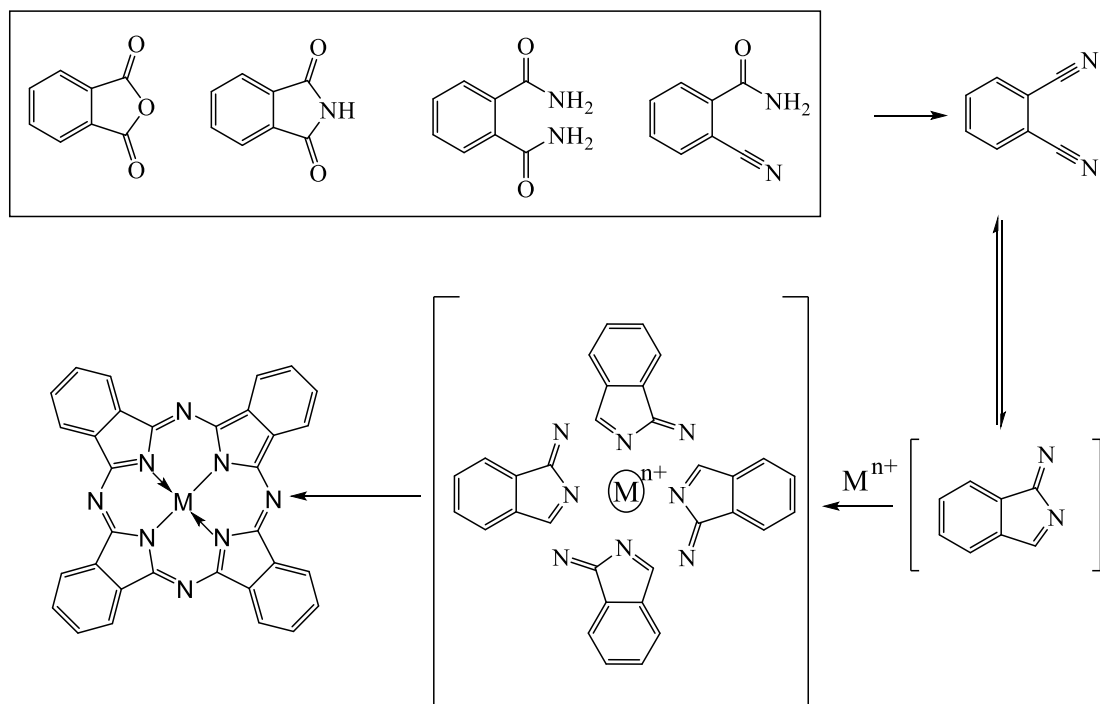
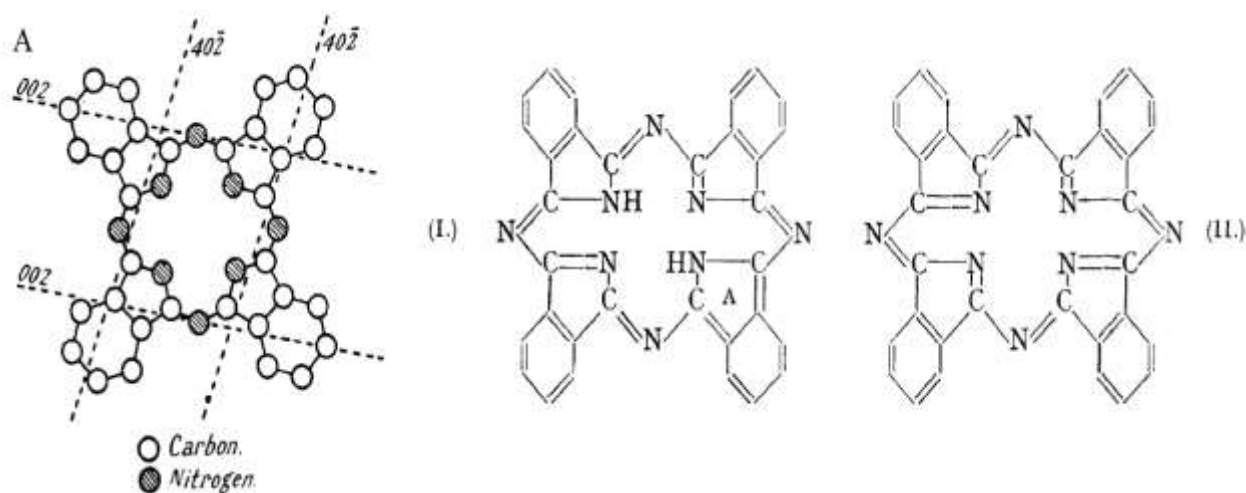


Рисунок 1.2 – Прекурсори фталоціанінів та схема його утворення

У 1934 році Робертсон [7] остаточно підтвердив формулу запропоновану Лінстедом шляхом повного рентгеноструктурного аналізу (РСА) **безметального** фталоціаніну та його нікелевого, мідного та платинового комплексів. При цьому автор зіткнувся з наступною проблемою: визначивши групу симетрії та розташування атомів один відносно одного (**рисунок 1.3, А**), потрібно було визначити, у якій формі існує молекула – протонованій (**рисунок 1.3, І**), чи депротонованій (**рисунок 1.3, ІІ**). Зважаючи на хімічні властивості відомих на той час фталоціанінів, автор довів, що правильною є структура, представлена на **рисунок 1.3, І**.

Потрібно відмітити, що це був один з перших експериментів по визначенню будови хімічної речовини методом РСА. Таким чином, у 30-х роках минулого сторіччя наука поповнилася трьома новими відкриттями: ароматичними тетрапірольними макроциклічними системами - фталоціанінами, темплатним синтезом, а в практику фізичних методів дослідження було введено рентгеноструктурний аналіз.



I – протонувана та II – депротонована форми

Рисунок 1.3 – Структура безметального фталоціаніну та можлива будова молекули [7]

1.2 Методи синтезу фталоціанінових комплексів

Механізм реакції синтезу фталоціанінових сполук досить детально розглянутий у літературі [8,9]. Синтез здійснюють шляхом тетрамеризації фталодинітрилу, або інших похідних фталевої кислоти **рисунок 1.4**. Іон металу виконує роль темплату, навколо якого групуються іміноаміноізоіндоленінові фрагменти, які і замикаються в макроцикл. Синтез комплексів фталоціанінів проводять або в розплаві суміші сухих реагентів (метод спікання) при температурі 150-300°C, або в середовищі високо киплячого розчинника (хлорбензоли, етиленгліколь, вищі спирти й ін.). Найкращі результати дає використання о-фталодинітрилу та аміноіміноізоіндоленіну. Виходячи з вказаних сполук можна одержувати фталоціанінові комплекси більшості металів.

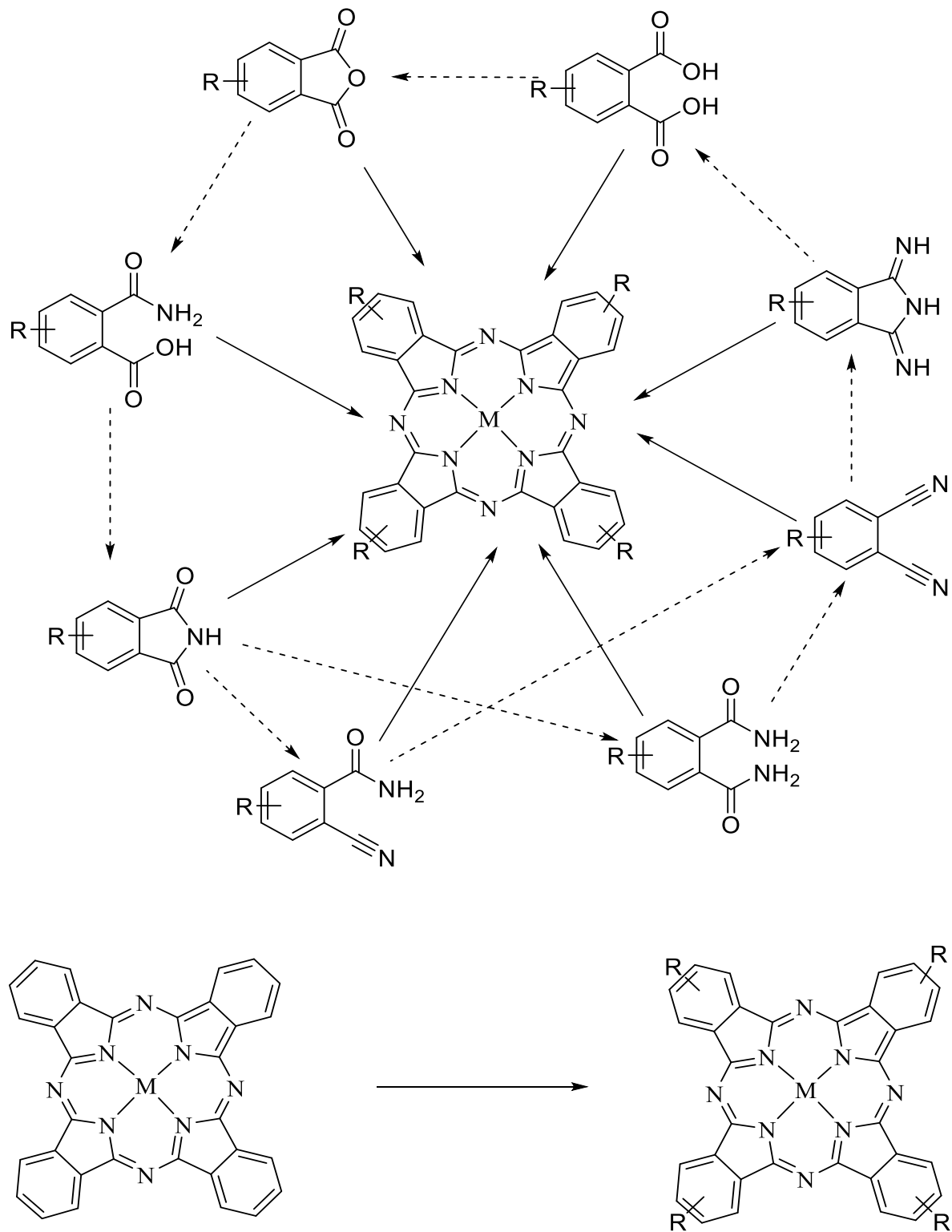


Рисунок 1.4 – Схема традиційних методів синтезу фталоціанінів

При використанні фталевих кислот або їх похідних, як реагентів, у реакційну суміш необхідно вводити аміак або сечовину (яка при високих

температурах є донором аміаку), а також каталізатор (молібдат амонію, борну кислоту, оксид миш'яку). Іон металу в реакційну суміш вводять у формі хлоридів, йодидів, ацетатів, форміатів, алкоксидів, оксидів, карбонілів, або вільних металів. Безметальні фталоціаніни найчастіше одержують шляхом деметалювання фталоціанінів лужних або лужноземельних металів. Видалення металу проводять при обробці продуктів реакції водою або мінеральними кислотами.

Відомі також полімерні комплекси фталоціанінів [10,11]. Поліфталоціаніни являють собою високомолекулярні сполуки, що містять тетраазапорфінові макроцикли, що чергуються в певному порядку. Сполучення мономерних ланок у полімер може відбуватися як через бензольні кільця, без порушення спряження в ароматичній системі (синтез ведуть виходячи з похідних 1,2,4,5-тетраціанобензолу), так і через місткові групи, такі як $-\text{CH}_2$, $-\text{O}-$, $-\text{N}-$ і т.п. (виходячи з різноманітних димерних 1,2-диціанобензолів).

У літературі описані способи одержання фталоціанінів при температурах більш низьких, ніж у класичних методах синтезу. У роботі [12] фталоціанін одержують конденсацією фталонітрилу з 1-пентанолятом літію при кип'ятінні в 1-пентанолі (135°C). 1,3-диіміноізоіндоленіни легко конденсуються до фталоціанінів при кип'ятінні в 2-N,N-диметиламіноетанолі, (135°C) [13,14]. Більш низьких температур синтезу можна досягти при кип'ятінні в 1-бутанолі в присутності 1,8-діазабіциклоундек-7-ену (ДБУ) [15, 16]. Описані також інші методики з використанням 1,3,3-трихлорізоіндолінів [17], 1-іміно-3-метилтіо-6-неопентоксиізоіндолінів. Використання цих прекурсорів дозволяє значно понизити температуру проведення реакції. Недоліками вищеописаних методів є не високі виходи, високі вимоги до чистоти вихідних матеріалів та низька доступність вихідних реагентів.

1.3 Модифікації фталоціанінових комплексів

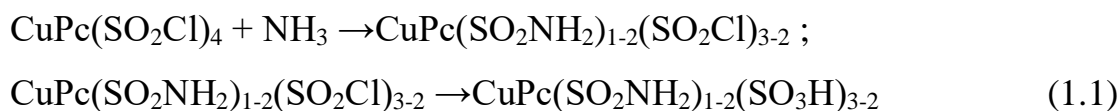
Фталоціаніни утворюють комплекси майже з усіма металами періодичної системи. При цьому гетероцикл є екваторіальним лігандом, а інші, пов'язані з

атомом металу, ліганди розташовуються перпендикулярно площині циклу (займають аксіальні або трансаксіальні положення). Sn, Ce, Hf, Zr і деякі інші метали здатні також до утворення комплексів типу $PcMX_2$, де Pc фталоціанін, $X = NaI, OAc$ і інші, і двоядерні сендвічеві комплекси типу Pc_2M . Міцність зв'язку $M-X$ залежить від природи металу, зокрема, від величини його іонного радіусу.

Фталоціаніни мають властивості ароматичних сполук. Вступають до деяких реакцій електрофільного заміщення - галогенування, сульфування, нітрування, хлорметилування. Хлорування фталоціаніну міді в жорстких умовах, наприклад, в розплаві $AlCl_3$ і $NaCl$ або в суміші $SOCl_2$ і $AlCl_3$ ($180^\circ C$, 20 годин), - промисловий спосіб отримання пігменту зеленого фталоціанінового, що містить до 15-16 атомів хлору, сульфування - спосіб отримання водорозчинних сульфокислот.

При сульфуванні фталоціаніну міді ($CuPc$) 25%-вим олеумом утворюється дисульфокислоти (положення сульфогруп не встановлено), натрієва сіль якої $[CuP(SO_3Na)_2; Pc\text{-залишок фталоціаніну}]$ випускається під назвою «Прямий бірюзовий світломіцний». Барвник застосовується для фарбування бавовни, віскози, напіввовни і шовку, а також для виготовлення Лаку бірюзового (барієва сіль, осаждена на гідроксиді алюмінію), який використовується у виробництві шпалер, поліграфічній та паперовій промисловості [18].

При взаємодії фталоціаніну міді з хлорсульфоною кислотою в присутності тіонілхлориду утворюється тетрасульфоніл-хлорид $CuPc(SO_2Cl)_4$, який є вихідним продуктом для отримання ряду барвників. Наприклад, обробка отриманого тетрасульфонілхлориду аміаком призводить до отримання суміші моно- і дисульфонамідів; залишкові сульфонілхлоридні групи гідролізують до сульфогруп. При цьому виходить суміш фарбників, що випускається під назвою «Прямий бірюзовий світломіцний К»; він дає забарвлення більш чистого відтінку і більш світлостійкий, ніж «Прямий бірюзовий світломіцний». Механізм перетворень представлено реакцією (1.1):



Найдешевший фталоціаніновий барвник - пігмент блакитний фталоціаніновий - отримують із фталевого ангідриду, сечовини і Cu_2Cl_2 методом запікання; в якості каталізатору при цьому зазвичай використовують борну кислоту. Замість фталевого ангідриду, підібравши відповідний каталізатор, можна застосовувати о-ксилол, який, окиснюючись у фталевий ангідрид, відразу реагує з аміаком з утворенням фталодинітрилу. Через токсичність і високу вартість фталодинітрилу часто вважають за краще отримувати фталоціаніни безпосередньо з фталевого ангідриду. При цьому, незважаючи на те, що при проведенні реакції в середовищі розчинника (наприклад трихлорбензолу) процес протікає більш гладко і продукт виходить кращої якості, нерідко вважають за краще обходитися без розчинника (методом затікання), так як при нагріванні трихлорбензолу в умовах реакції можуть утворюватися токсичні продукти.

Частковим хлоруванням фталоціаніну міді, отриманого з фталевого ангідриду або додаванням до нього моноклорвмісного фталоціаніну міді, можна отримати вихідні продукти для виробництва пігментів в стійкій α -модифікації. Вичерпним хлоруванням фталоціаніну міді в розплаві хлоридів алюмінію і натрію або тіонілхлориду і хлориду алюмінію з наступним переосадженням продукту хлорування з 100%-вої сульфатної кислоти отримують відповідно «Пігмент зелений фталоціаніновий» і «Пігмент яскраво-зелений фталоціаніновий». В обох випадках у складі молекули міститься від 14 до 16 атомів хлору. Зелені фталоціанінові пігменти по хімічній стійкості і стійкості забарвлень дещо поступаються блакитним (вплив великого числа атомів хлору), але, тим не менш, є найціннішими зеленими пігментами для поліграфії, лакофарбової промисловості, фарбування пластичних мас і гумових виробів. Практичний інтерес в якості пігментів представляють арильовані фталоціаніни, тому що на відміну від хлорвмісних барвників, таких, як Пігмент зелений фталоціаніновий,

вони стійкі до дії лугів при нагріванні. Представником арильованого фталоціаніну є «Геліоген зелений П», який отримують шляхом нагрівання 3,4-диціанодифенілу з Cu_2Cl_2 . При цьому утворюється суміш ізомерів $\text{CuPc}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, що розрізняються положенням фенільних залишків [18].

Особливу цінність мають прямі барвники, отримані на основі арильованих фталоціанінів. Виключно світломіцний прямий барвник «Сіріус яскраво-зелений ФФГЛ» отримують нагріванням дифенілтрикарбонової-2,3,5 кислоти з сечовиною і CuCl_2 .

Таким чином, при промисловому використанні фталоціанінових барвників дуже часто не важливо які саме ізомери утворюються. Також, як було показано вище, не важливо скільки тих чи інших атомів (наприклад хлору при хлоруванні) входить до складу фталоціанінового макроциклу. Точне виконання промислових регламентів та дотримання певних умов синтезу завжди приводить до одних і тих самих продуктів з однаковим забарвленням. При цьому дані продукти дуже часто є багатокомпонентними сумішами що містять різну кількість замісників та ізомерів. У деяких випадках така ситуація є неприпустимою і потрібно отримувати чисті індивідуальні комплекси.

Наприклад, було відомо [19], що в процесі синтезу фталоціанінатів цирконію та гафнію, який ґрунтується на методі спікання реагентів, утворюються не чисті фталоціанінати (PcMCl_2), а сполуки складу PcMCl_3 . При їх гідролізі один атом хлору завжди залишається в складі комплексу. Це свідчить про те, що один атом хлору зв'язаний ковалентно з атомом вуглецю бензольного ядра макроциклу (рисунок 1.5). Отже, має місце утворення не фталоціанінату дихлориду металу, а його хлорованого у макроцикл аналогу.

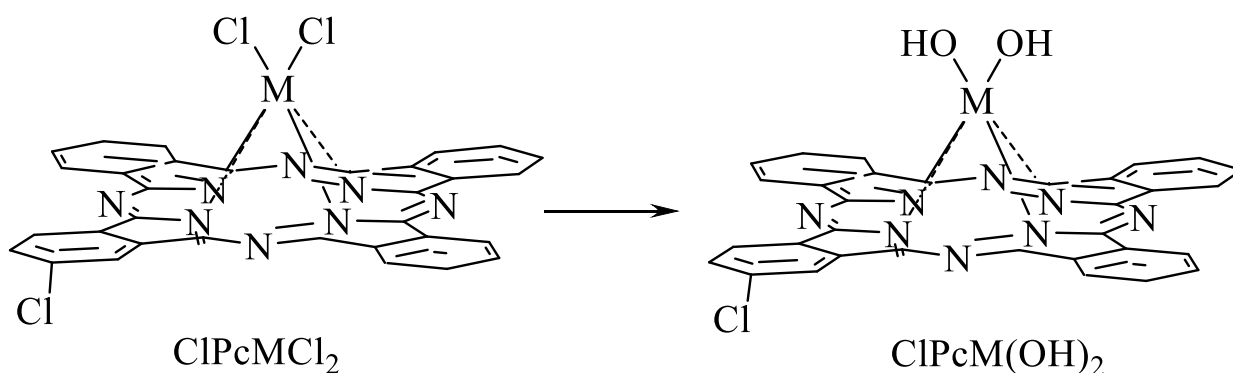


Рисунок 1.5 – Схема реакції гідролізу PcMCl_3 з утворенням $\text{ClPcM}(\text{OH})_2$, що ілюструє хлорування фталоціанінового макроциклу [19]

Більш детальні дослідження цієї реакції показали що в дійсності картина значно складніша. Авторами [20, 21] доведено, що у результаті цього синтезу утворюється статистична суміш хлорованих макроциклічних продуктів (рисунок 1.6). У цьому випадку дані елементного аналізу суміші будуть відповідати брутто формулі PcMCl_3 .

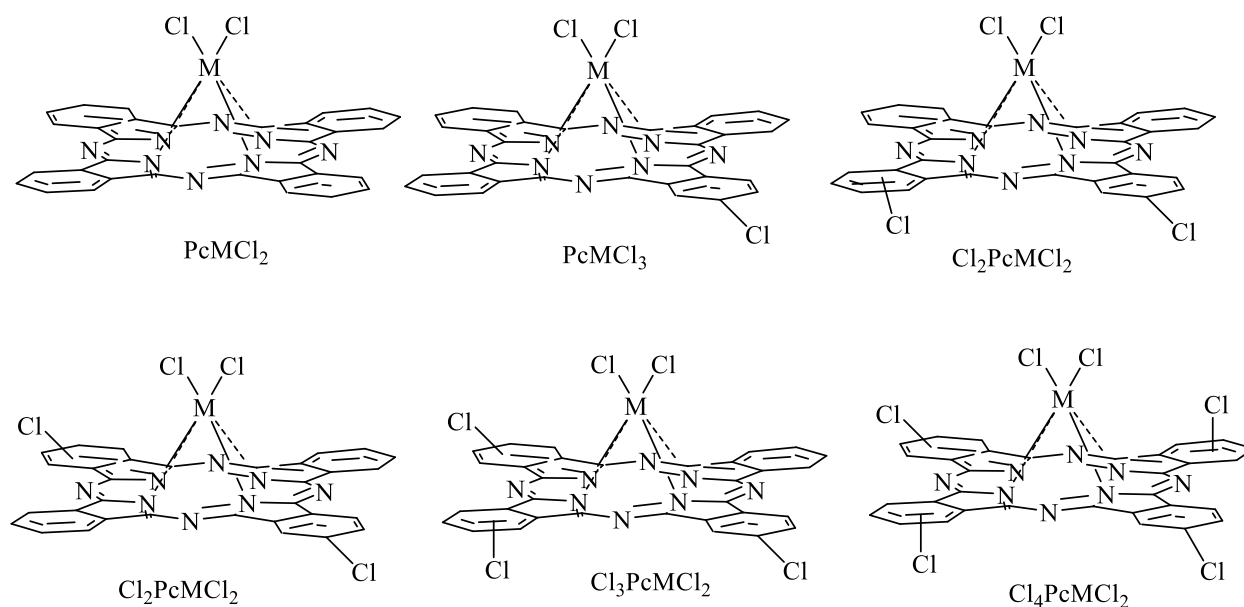
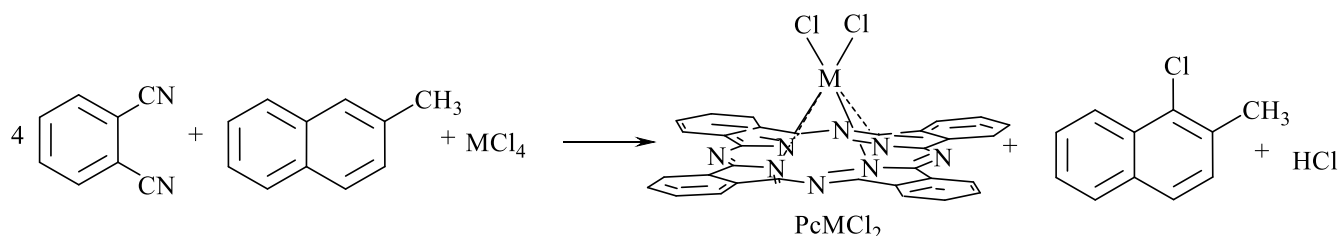


Рисунок 1.6 – Продукти, які утворюються при синтезі дихлор фталоціанінів цирконію та гафнію методом спікання реагентів

Для запобігання такого перебігу реакції було запропоновано [20-22] додавати у реакційну суміш сполуку здатну легко хлоруватись, наприклад, 2-метилнафталін. Він є реакційно здатною сполукою, що легко вступає в реакції електрофільного заміщення і виконує роль акцептора атомів хлору, а продукти його хлорування легко видаляються з реакційної суміші в процесі реакції. У даному випадку реакція протікає за схемою представленою на **рисуюнок 1.7**.



Рисуюнок 1.7 – Схема синтезу дихлоридних фталоціанінів цирконію та гафнію в присутності 2-метилнафталіну

1.4. Спектральні властивості фталоціанінів

Особливості будови фталоціанінів найбільш чітко проявляються в ЕСП. Мономерний фталоціанінат металу має характерний спектр поглинання [7, 23] що складається з смуги Core (або В смуги) при 325-350 нм, коливального супутника близько 600 нм і вузького, дуже інтенсивний піку поглинання Q-смуги в області 600-750 нм з молярним коефіцієнтом екстинкції порядку $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**рисуюнок 1.8**).

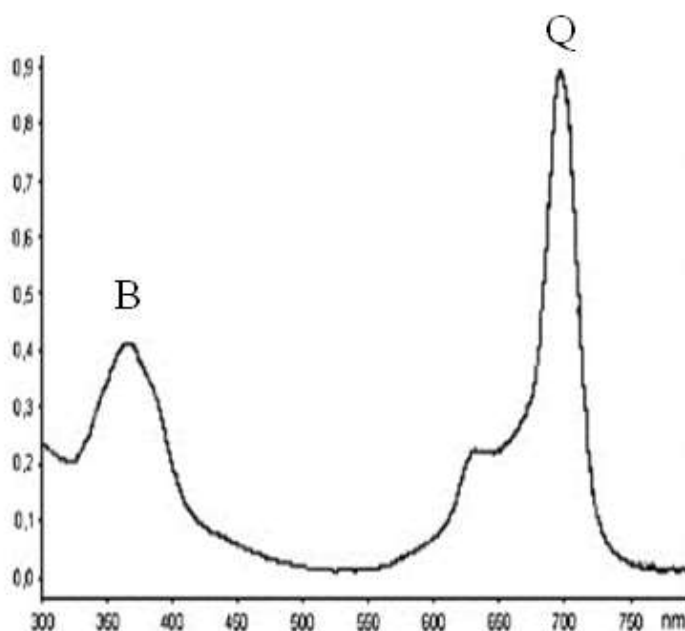


Рисунок 1.8 – Типовий електронний спектр поглинання металофталоціанінів у мономерній формі [2]

Заміна центрального іону металу, наявність (чи відсутність) аксіальних лігандів, введення замісників у макроцикл, різні окисно-відновні процеси, агрегація та ін. впливають на положення та характер основних смуг поглинання в ЕСП, що обумовлено різними внесками атомних орбіталей у ВЗМО, що приймають участь у відповідних електронних переходах.

Для пояснення походження та природи смуг поглинання фталоціанінів використовують модель Гаутермана [24, 25]. За допомогою розширеного методу Хюкеля було розраховано енергії переходів смуг, які спостерігалися в ЕСП у газовій фазі для фталоціанінових комплексів d-металів та безметального фталоціаніну. Представлену модель на якісному рівні підтверджують розрахунки, проведені в роботах [26 -28]. Як видно з діаграми (рисунок 1.9) [29] найменшу енергію мають два π - π^* переходи, яким у видимій області ЕСП відповідає Q-смука.

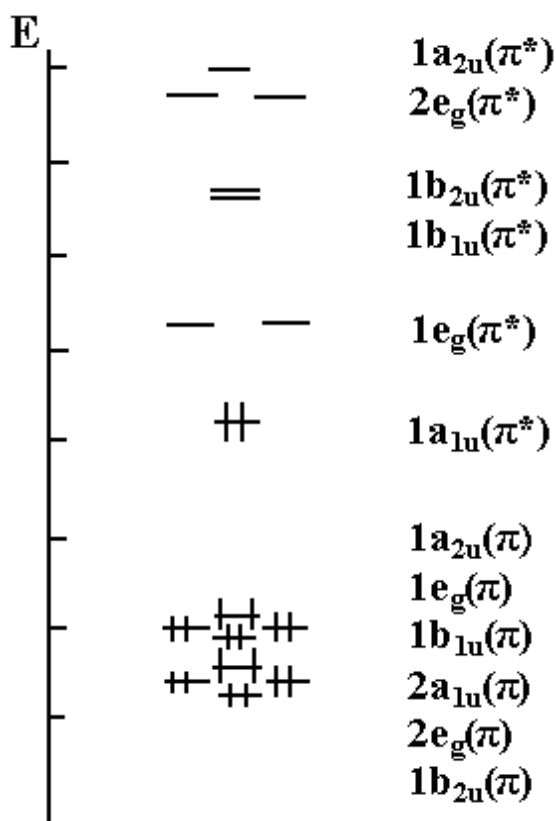


Рисунок 1.9 – Енергії вищих зайнятих (ВЗМО) і нижніх вільних (НВМО) молекулярних орбіталей Pc^2-M^{n+} [29]

В спектрі безметального фталоціаніну ця смуга розщеплена в дублет. Це відбувається через пониження симетрії молекули. В ЕСП фталоціанінів присутня також смуга Core (В-смуга), яка, як правило, значно ширша за з Q-смугу, що пов'язано з накладенням смуг інших електронних переходів. Спектральні властивості фталоціаніну і його комплексів добре вивчені та представлені в науковій літературі [30, 31].

Агрегація фталоціанінових сполук у розчині сильно впливає на їх оптичні властивості. Під агрегацією, як правило, мають на увазі об'єднання кілець макроциклів, починаючи з димеру і до олігомерів. Число ланок може сягати до 10–15. Такий процес викликано посиленням Ван-Дер-Ваальсових сил взаємодії, що виникають між фталоціаніновими кільцями й/або утворенням водневих зв'язків. В агрегованому стані електронна структура зв'язаних фталоціанінових кілець суттєво змінюється. В ЕСП агрегованих структур спостерігається сильний

спектральний зсув та/або розщеплення смуг поглинання відносно смуг поглинання мономерних часток, що є результатом зняття виродження збудженого стану [32]. В електронних спектрах в залежності від взаємного розташування мономерів в агрегованих ансамблях можуть спостерігатися зсуви смуг поглинання як у червону, так і в синю області спектру [33]. Частіше за все при агрегації відбувається гіпсохромний зсув Q-смуги й зменшення її інтенсивності (рисунок 1.24) [34].

Агрегація фталоціанінових сполук у розчині значно впливає також на фотохімічні властивості. При збудженні світлом агрегованих фталоціанінових комплексів значна частина фотохімічних реакцій не ініціюються, оскільки час життя триплетного стану агрегованого комплексу значно менший, ніж в мономері [35]. Викликати руйнування агрегатів можна заміною розчинника, або використовуючи суміші розчинників, а також взаємодією з детергентами. Константи рівноваги, що описують димеризацію знаходяться в межах 10^5 - 10^7 M^{-1} і залежать від природи ЦА металу, й замісників на периферії фталоціанінового ліганду. Ступінь агрегації в ряду деяких металів зменшується в наступному порядку: $Cu > H > Fe > VO > Zn > Co > Al$ [36]. Агрегатну поведінку деяких заміщених фталоціанінів цинку в органічних розчинниках та біологічних середовищах вивчали в [37].

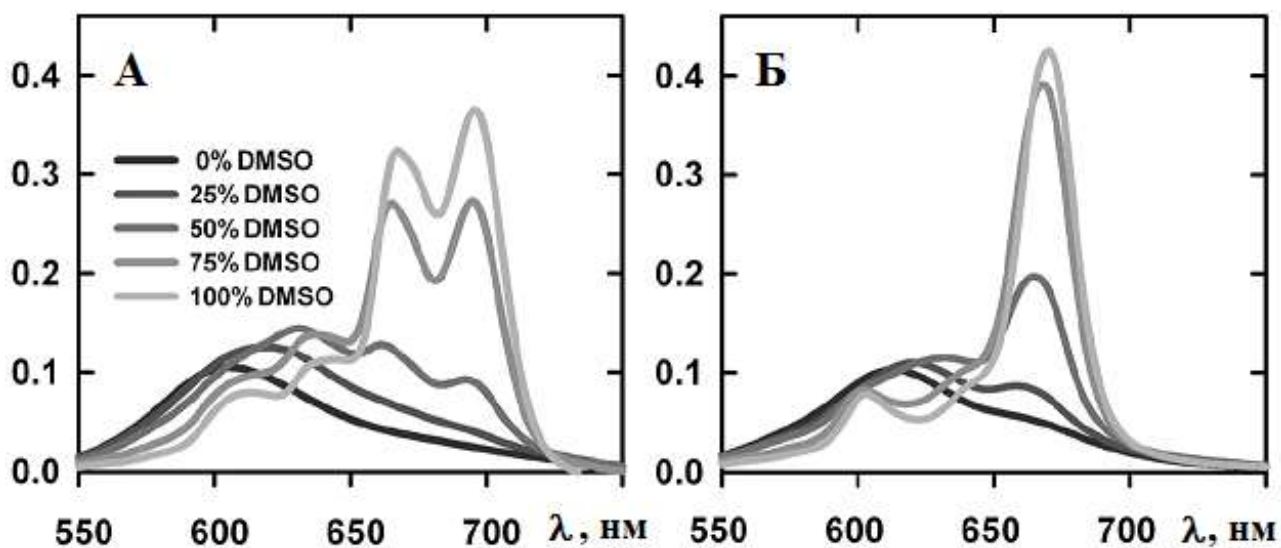


Рисунок 1.20 – Зміна профілів Q-смуги безметального фталоціаніну тетрасульфонату (А) та фталоціанінату нікелю тетрасульфокислоти (Б) у системі вода-ДМСО [34]. Спектри неагрегованих комплексів відповідають 100% ДМСО.

Встановлено, що спектральні характеристики також пов'язані з наявністю замісників різної природи, їх кількістю та положенням у молекулі. Вигляд ЕСП заміщених на периферії металофталоціанінатів за своїм характером аналогічний спектрам незаміщених комплексів. У роботі [38] показано, що при введенні однакових замісників в ідентичні положення кожного бензольного кільця у фталоціаніновому макроциклі Q-смука може бути адитивно зсунута. У роботі [38] вивчено ефект введення декількох замісників у кожену бензольну одиницю макроциклу і їх вплив на енергію та інтенсивність ЕСП і спектрів флуоресценції PcH_2 і $PcZn$. У роботі [39] вивчено вплив позаплощинних лігандів, координованих до центрального іону металу на фізико-хімічні, спектральні та фотоелектричні властивості комплексів $PcML_n$, що різняться ступенем окиснення центрального іону металу (M^{3+} , M^{4+} , M^{5+}), природою (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), числом і розташуванням лігандів. Найбільш чутлива до структурних змін у молекулі фталоціаніну є довгохвильова Q-смука. Позаплощинний ліганд, який взаємодіє з центральним іоном металу, “витягає” його з площини координаційного вузла MN_4 [40]. Це призводить до деякого ослаблення σ -зв'язків метал-азот і зменшення електростатичного впливу катіону металу на атоми азоту фталоціанінового ліганду, що позначається на положенні Q-смуги. Ступінь віддалення металу з координаційного вузла $[MN_4]$ залежить від його геометричних розмірів і сили зв'язування з позаплощинним лігандом.

Таким чином, було розглянуто відкриття фталоціанінових барвників, їх методів синтезу та модифікації. Наведено приклади одержання та використання фталоціанінових пігментів та барвників у промисловості. Також наведено спектральні властивості фталоціанінів.

На основі аналізу літературних джерел обрано об'єкти дослідження,

методики синтезу та методи фізико-хімічних досліджень

2 ОБ'ЄКТ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика об'єкту дослідження

Сьогодні у всьому світі фталоціанінові пігменти виробляють 35 країн, серед яких лідером є Німеччина (фірма BASF). Потребу ринку України в пігментах на основі фталоціанінів важко встановити. Однак відомо, що практично всі виробни, пофарбовані в синій або блакитний колір, використовують у своїй основі фталоціанінові пігменти. Особливо у великих кількостях фталоціаніни використовуються в лакофарбовій і поліграфічній промисловості.

Властивості фталоціанінових пігментів

- дані барвники відрізняються високим ступенем насиченості кольору;
- є стійкими до світла;
- є стійкими до перепадів температури;
- не розчиняються в жирах, воді і більшій частині органічних розчинників;
- стійкі до негативного впливу кислотних і лужних середовищ;
- частки фталоціанінових пігментів можуть мати різні форми і розміри, в залежності від призначення;
- коштують недорого, так як їх виробництво не вимагає великих вкладень.

Призначення фталоціанінів залежить від розмірів частинок. Наприклад, для друкарської фарби, за допомогою якої можна отримати прозоро пофарбовані шари світло-блакитного відтінку, використовують пігмент з розміром частинок в 0,2 мкм. А для того, щоб створити непрозорий шар, в автоемалі додають пігмент з розміром частинок 0,5 мкм. Від кристалічної модифікації залежить також відтінок пігменту.

Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію були синтезовані в 1964 році шляхом взаємодії **відповідних тетрахлоридів металів** з фталодинітрилом [41]. Необхідно відмітити, що в процесі сплавлення тетрахлоридів цирконію та гафнію з фталонітрилом утворюється фталоціанін, у якому один атом водню макроциклу

заміщується на атом хлору, у той час, як проведення реакції в розчині 1-хлорнафталіну призводить до отримання комплексу переважно з незаміщеним макроциклом [42].

Можливість швидкої та легкої модифікації фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію через координаційно ненасичений центральний атом металу, який має певні хімічні властивості, та висока стійкість комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію роблять можливим їх застосування у якості пігментів і барвників, фотоелектрокаталізаторів, електрохромних речовин та інших матеріалів. Однією з основних умов синтезу фталоціанінів є досить жорсткі умови синтезу: високі температури реакції, наявність активних та агресивних реагентів, таких як алкоксида лужних та лужноземельних металів, кислоти Льюїсу, токсичні розчинники тощо [3].

На даний час будова фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію досліджена недостатньо.

2.2 Вихідні речовини та допоміжні реагенти

В процесі виконання роботи використовували наступні вихідні речовини та реагенти: фталодинітрил (Fluka, 95%), 2-метилнафталін (ABCR, 95%), β -дикетони та кетоестери, а саме: 4,4,4-трифтор-1-феніл-1,3-бутандіон (Aldrich, 95-97%), дибензоїлметан (Aldrich, 98%), ізопропіл 3-оксобутаноат (Aldrich, 95%), деканова кислота (Aldrich, 97%), карбамід, тетрахлорид цирконію (ABCR, 99,5%), та тетрахлорид гафнію (Aldrich, 98%).

Як розчинники використовували дистильовану воду, метанол, ізопропанол, бутанол, пентанол, гептанол, нонанол, 1,2-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, ксилол, гексан, бензол, хлористий метилен, метилтретбутиловий ефір. Всі розчинники очищували за стандартними методами [43].

Як каталізатори використовували борну кислоту та молібдат амонію без

додаткової очистки.

Комерційний фталодинітрил додатково очищували шляхом перекристалізації з ізопропанолу, після чого сушили протягом 12 годин при 70⁰С на повітрі. Також у реакціях гідролізу використовували піридин, триетиламін та аміак, комерційно доступні, без додаткової очистки.

2.3 Фізико-хімічні методи аналізу і дослідження

Для встановлення складу та будови отриманих комплексів застосовано методи електронної (ЕСП), інфрачервоної (ІЧ) та ЯМР спектроскопії, а також елементний аналіз. Метод ЯМР, як правило, використовують для визначення будови фталоціанінових сполук, вивчення швидкості й механізму обміну лігандів. ІЧ спектроскопія - в основному для ідентифікації частот коливань атомів у лігандах та зв'язків метал-ліганд. Оскільки всі фталоціанінові комплекси інтенсивно забарвлені, за допомогою електронної спектроскопії можна отримати ряд важливих даних щодо будови комплексів, їх симетрії, здатності до агрегації та ряду інших характеристик.

2.3.1 Інфрачервона спектроскопія

ІЧ-спектри реєстрували в діапазоні 4000 – 400 см⁻¹ на спектрометрі «Specord М-80». Похибка визначення хвильового числа становить ± 0.8 см⁻¹ при 4000 см⁻¹, ± 0.3 см⁻¹ при 400 см⁻¹, ± 0.2 см⁻¹ при 200 см⁻¹. Відтворення хвильових чисел 0.05 см⁻¹. Роздільна здатність не менше 0.5 см⁻¹ в області 4000-400 см⁻¹ та 0.8 см⁻¹ в області 400-200 см⁻¹. Зразки готували методом пресування таблеток з бромідом калію. Концентрація зразків становила 1-1.5 мг на 150 мг броміду калію.

2.3.2 Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

^1H - ЯМР спектри записували на ЯМР спектрометрі "Varian" з тактовою частотою для протонів 300 МГц. Розчинником був CDCl_3 . В якості внутрішнього стандарту використовували тетраметилсилан (ТМС). Відношення сигналів розраховували по відношенню до ТМС за стандартними методами. Концентрація зразків становила 30 мг/мл.

2.3.3 Електронна спектроскопія поглинання

Електронні спектри поглинання записували на приладі «Specord» М-40, технічний опис якого наведений у таблиці 2.1. Діапазон вимірювання приладу становить 185-900 нм. Похибка визначення довжини хвилі при 185 нм становить 0.03 нм, а при 900 нм - 0.1 нм. Точність вимірювання оптичної густини дорівнює 0.005. Роздільна здатність 0.06 нм при 250 нм та 0.12 нм при 500 нм. Детальні характеристики спектрофотометра «Specord» М-40 наведено у таблиці 2.1. Спектри записували в розчинах при концентраціях комплексів 10^{-5} - 10^{-6} моль/л в інтервалі 300-800 нм. В якості розчинників використовували ДМСО, хлороформ, ксилол.

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики Specord M40

Параметр	Характеристики
1	2
Тип	двопроменевий
Оптика	Подвійний монохроматор для УФ-діапазону
	Попередній монохроматор: дифракційна решітка 1302 штрихів/мм

Оптика	Основний монохроматор: дифракційна решітка 1302 штрихів/мм
	Монохроматор для видимого діапазону: дифракційна решітка 651 штрихів/мм
	Фільтри: Інтерферентні фільтри: : 31000... 25000 см^{-1}
	Кольорове скло WK 36: 25000 ... 19500 см^{-1}
	Кольорове скло GA 48: 19500 - 14000 см^{-1}
	Кольорове скло RA 67: 14000 - 11000 см^{-1}
Джерело випромінювання	Дейтерієва лампа D2E – УФ діапазон
	Галогенова лампа 6В 20Вт – видимий діапазон (попереднє вирівнювання)
Детектор	Фотомножник
Точність хвильового числа	3 см^{-1} (0.25 нм) для 11000 см^{-1} 10 см^{-1} (0.03 нм) для 54000 см^{-1}
Відтворюваність хвильового числа	5 см^{-1} (0.02 нм) для 54000 см^{-1} 1.5 см^{-1} (0.1 нм) для 11000 см^{-1}
Фотометрична точність	0.005 при E=1 (20000 см^{-1} , час інтег.=10 с, G=5)
Розсіювання світла	<0.01% для 45 454 см^{-1} (220 нм) (1% розчин NaI)

2.3.4 Елементний аналіз на метал

Елементний аналіз на метал виконували титриметричним методом із застосуванням трилону Б [44]. Середньо квадратична похибка дорівнює $\pm 0.5\%$.

2.4 Синтез дихлоридофталоціанінатів цирконію та гафнію

Всі вихідні комплекси отримували за схемою, представленою на **рисунку**

2.1.

Синтез дихлоридофталоціанінату цирконію. В плоскодонну колбу ємністю 500 мл з магнітною мішалкою та холодильником розміщують 26 г (0.20 моль) фталодинітрилу, 20 г (0.14 моль) 2-метилнафталіну та 100 мл 1,2,-дихлорбензолу. Суміш нагрівають до кипіння, охолоджують та додають два каталізатори: борну кислоту та молібдат аммонію, після чого додають 9 г (0.05 моль) тетрахлориду цирконію, реакційна суміш миттєво закипає (відбувається бурхливе виділення HCl). Через 30 хвилин кип'ятіння суміш загусла і стала чорного кольору, суміш кип'ятять протягом 2 годин при температурі 200 °С, охолоджують та додають 100 мл ксилолу, кип'ятять ще 10 хвилин та фільтрують гарячим. Отриманий осад промивають кип'ячим толуолом, потім гексаном. Продукт сушили при кімнатній температурі. Вихід 25 г (98%). Розраховано: Zr 13.52%. Знайдено: Zr 13.60%.

Синтез дихлоридофталоціанінату гафнію. 5.50 г (0.043 моль) фталодинітрилу та 1.42 г (0.01 моль) 2-метилнафталіну розчиняли при нагріванні в 20 мл 1,2,4-трихлорбензолу, після чого додавали 3.20 г (0.01 моль) тетрахлориду гафнію. Реакційну суміш протягом 2-2.5 годин нагрівали при 200°C. Потім давали охолонути до кімнатної температури, додавали 30 мл бензолу, перемішували та фільтрували. Отриманий осад промивали бензолом, а потім метанолом до безбарвного фільтрату. Продукт сушили при кімнатній температурі. Вихід 5.56 г (73%), Розраховано: Hf 23.43%. Знайдено: Hf 23.40%.

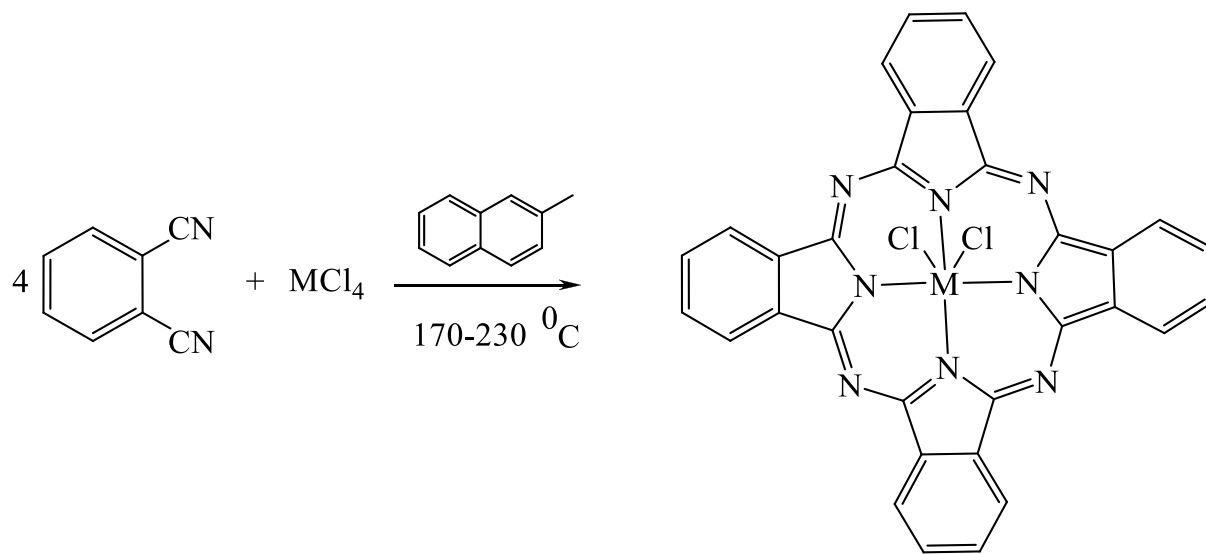


Рисунок 2.1 – Схема синтезу дихлоридофталоціанінатів цирконію та гафнію

2.5 Синтез дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію

Дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію синтезували за приведеними нижче реакціями (рисунок 2.2) різними методами:

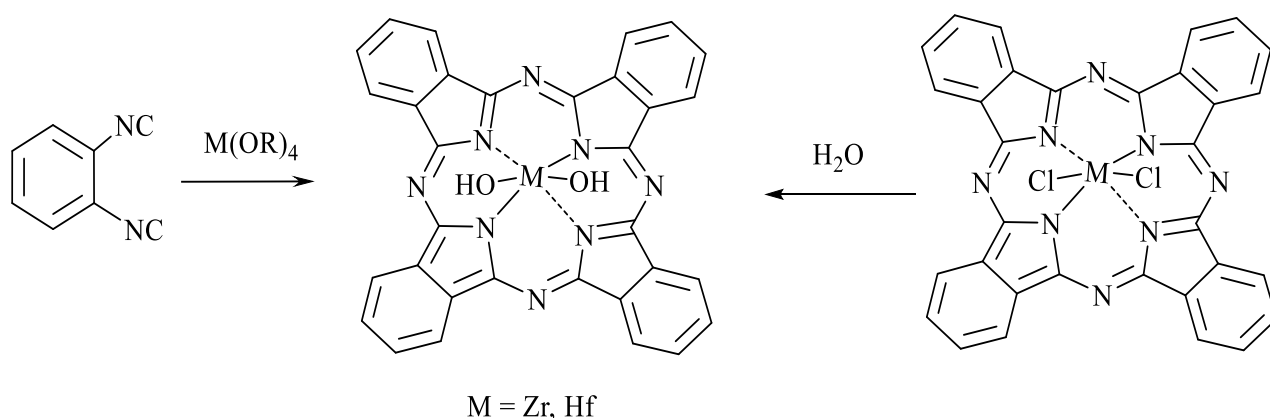


Рисунок 2.2 – Схема синтезу дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію

Метод 1а. 2.8 г (0,012 моль) ZrCl_4 змішували з н-пентанолом (20 мл), нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 6.10 г (0.048 моль) фталодинітрилу, після повного розчинення додавали 1.40 г (0.023 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 140°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім протягом 4 годин екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу ZrCl_4 . Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 2.9 г (38%). Розраховано: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.26%; знайдено: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.30%.

3.8 г (0,012 моль) HfCl_4 змішували з н-пентанолом (20 мл), нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 6.10 г (0.048 моль)

фталодинітрилу, після повного розчинення додавали 1.40 г (0.023 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 140°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім протягом 4 годин екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу HfCl_4 . Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 1.9 г (25%). Розраховано: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.62%; знайдено: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.55%.

Метод 1б. 2.3 г (0.01 моль) ZrCl_4 змішували з гептиловим спиртом (20 мл), нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 5.12 г (0,04 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додавали 1.20 г (0,02 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 180°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу ZrCl_4 протягом 4 годин. Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 2.5 г (40%). Розраховано: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.26%; знайдено: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.30%.

3.2 г (0.01 моль) HfCl_4 змішували з гептиловим спиртом (20 мл), нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 5.12 г (0,04 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додавали 1.20 г (0,02 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 180°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу HfCl_4 протягом 4 годин. Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 1.7 г (27%). Розраховано: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.62%; знайдено: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.60%.

Метод 1в. 2.3 г (0.01 моль) ZrCl_4 змішували з нониловим спиртом (20 мл),

нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 5.12 г (0.04 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додавали 1.20 г (0.02 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 220°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім протягом 4 годин екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу ZrCl_4 . Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 2.5 г (40%). Розраховано: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.26%; знайдено: для $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ - Zr 14.30%.

3.2 г (0.01 моль) HfCl_4 змішували з ноніловим спиртом (20 мл), нагрівали до кипіння (спостерігали виділення HCl), а потім додавали 5.12 г (0.04 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додавали 1.20 г (0.02 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівали до 220°C і витримували при даній температурі протягом 3 годин. Після охолодження розчин фільтрували, отриманий осад промивали толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім протягом 4 годин екстрагували метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу та продуктів можливого гідролізу HfCl_4 . Отриманий продукт сушили на повітрі. Вихід 1.7 г (27%). Розраховано: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.62%; знайдено: для $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ - Hf 24.60%.

2.6 Реакція гідролізу дихлоридофталоціанінатів металів

Реакцію гідролізу дихлоридофталоціанінатів цирконію та гафнію проводили різними методами. Синтез проводили по схемі, приведеній на **рисунку 2.3.**

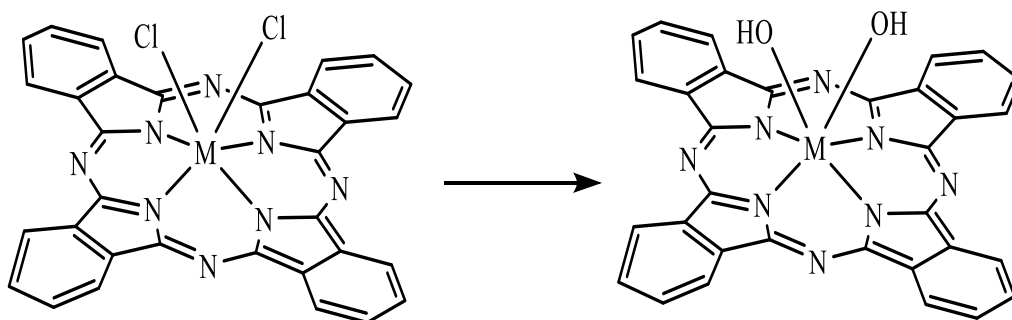


Рисунок 2.3 – Реакція гідролізу дихлоридофталочіанінів **цирконію та гафнію**

Метод 2а. 3.4 г (0.005 моль) PcZrCl_2 кип'ятили протягом 6 год в бутанолі насиченому водою. За даними аналізу на хлоридний іон гідроліз не відбувається взагалі.

3.8 г (0.005 моль) PcHfCl_2 кип'ятили протягом 6 год в бутанолі насиченому водою. За даними аналізу на хлоридний іон гідроліз не відбувається взагалі.

Метод 2б. 3.4 г (0.005 моль) PcZrCl_2 протягом 6 годин кип'ятили у водному піридині (5% води), спостерігався частковий гідроліз близько 50%.

3.8 г (0.005 моль) PcHfCl_2 протягом 6 годин кип'ятили у водному піридині (5% води), спостерігався частковий гідроліз близько 50%.

Метод 2в. 3.4 г (0.005 моль) PcZrCl_2 протягом 6 годин кип'ятили у водному триетиламіні (5% води), спостерігався частковий гідроліз близько 50%.

3.8 г (0.005 моль) PcHfCl_2 протягом 6 годин кип'ятили у водному триетиламіні (5% води), спостерігався частковий гідроліз близько 50%.

Метод 2г. 3.4 г (0.005 моль) PcZrCl_2 **перемішували** у водному розчині аміаку (25%) протягом 72 годин при кімнатній температурі. Спостерігався лише частковий гідроліз дихлоридного комплексу, близько 75%.

3.8 г (0.005 моль) PcHfCl_2 у **перемішували** у водному розчині аміаку (25%) протягом 72 годин при кімнатній температурі. Спостерігався лише частковий гідроліз дихлоридного комплексу, близько 75%.

Метод 2д. PcZrCl_2 3.4 г (0.005 моль) протягом 4 годин кип'ятили у водному розчині аміаку (25%), спостерігався практично повний гідроліз, але хлорид іон був присутній. Вихід близько 90%.

PcHfCl_2 3.8 г (0.005 моль) протягом 4 годин кип'ятили у водному розчині аміаку (25%), спостерігався практично повний гідроліз, але хлорид іон був присутній. Вихід близько 90%.

Всі вище перераховані методи гідролізу не приводять до одержання чистих кінцевих продуктів.

Гідроліз дихлоридофталатоціанінату цирконію. PcZrCl_2 5 г (0.007 моль) кип'ятили при температурі 95°C протягом 12 годин у 25 мл водного розчину аміаку (25%) після чого реакційну суміш охолоджували, фільтрували, промивали дистильованою водою, метанолом та МТБЕ. Продукт сушили при кімнатній температурі. У результаті отримано 4.15 г (88%).

Гідроліз дихлоридофталатоціанінату гафнію. 2.26 г (0.003 моль) PcHfCl_2 кип'ятили при температурі 95°C протягом 12 годин у 15 мл водного розчину аміаку (25% води) після чого реакційну суміш охолоджували, фільтрували, промивали дистильованою водою, метанолом та хлористим метиленом. Продукт сушили при кімнатній температурі. У результаті отримано 1.63 г (76%).

2.7 Синтез позаплощинно координованих фталатоціанінатів цирконію та гафнію

Всі вихідні комплекси отримували за схемою, представленою на рисунку 2.4

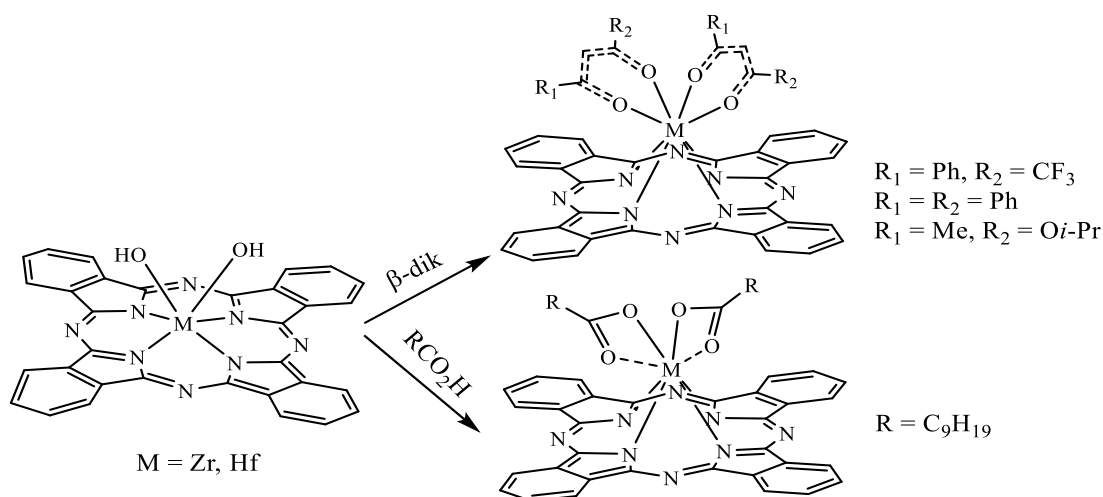


Рисунок 2.4 – Схема синтезу позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію виходячи з їх дигідроксокомплексів.

Синтез біс(1-феніл-4,4,4-трифторо-1,3-бутандіонато) фталоціані-нату цирконію. 160мг (0.0003моль) $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ суспендували в 5 мл толуолу, після чого додавали 130мг (0.0007 моль) 4,4,4-трифтор-1-феніл-1,3-бутандіону і кип'ятили при температурі 110°C протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t=100\text{-}110^\circ\text{C}$), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли 15 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через 3 години утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60°C . Вихід 200 мг (77%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.58 – 9.40 (m, 2H), 9.31 (dd, $J = 7.6, 1.9$ Hz, 2H), 9.15 (dd, $J = 5.6, 3.0$ Hz, 1H), 9.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.92 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.31 – 8.16 (m, 2H), 8.16 – 8.09 (m, 2H), 8.01 (tt, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 2H), 7.97 – 7.87 (m, 2H), 7.47 – 7.34 (m, 2H), 7.14 – 6.98 (m, 4H), 6.85 – 6.76 (m, 1H), 6.76 – 6.69 (m, 3H), 5.15 (s, 2H).

Синтез біс(1-феніл-4,4,4-трифторо-1,3-бутандіонато) фталоціані-нату гафнію. $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ 180мг (0.0002моль) суспендували в 5 мл толуолу, після чого додавали 130мг (0.0007 моль) 4,4,4-трифтор-1-феніл-1,3-бутандіону і кип'ятили при температурі 110°C протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t=100\text{-}110^\circ\text{C}$), твердий залишок промивали гарячим толуолом та

розбавляли в 15 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через 3 години утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60°C. Вихід 130 мг (50%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.54 – 9.43 (m, 2H), 9.31 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 9.14 (dd, $J = 5.6, 3.0$ Hz, 1H), 9.09 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.92 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.19 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.15 – 8.06 (m, 2H), 8.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.95 – 7.87 (m, 2H), 7.45 – 7.32 (m, 2H), 7.11 – 6.96 (m, 4H), 6.75 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 1H), 6.70 (dd, $J = 8.3, 1.1$ Hz, 3H), 5.08 (s, 2H).

Синтез біс(дибензоїлметанато)фталоціанінату цирконію. 160мг (0.0003моль) $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ суспендували в 15 мл толуолу, після чого додавали 130мг (0.0007 моль) дибензоїлметану і кип'ятили при температурі 110 °C протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t=100\text{-}110$ °C), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли в 2 рази гексаном. Фільтрат охолоджували, через 2 години утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60 °C. Вихід 140 мг (53%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.37 (dd, $J = 5.7, 3.0$ Hz, 4H), 9.12 (dd, $J = 5.5, 3.1$ Hz, 4H), 8.29 (dd, $J = 5.7, 2.9$ Hz, 4H), 8.03 (dd, $J = 5.8, 2.9$ Hz, 4H), 7.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.22 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 7.06 – 6.99 (m, 8H), 5.71 (s, 2H).

Синтез біс(дибензоїлметанато)фталоціанінату гафнію. $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ 180мг (0.0002моль) суспендували в 15 мл толуолу, після чого додавали 130мг (0.0007 моль) дибензоїлметану і кип'ятили при температурі 110°C протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t=100\text{-}110$ °C), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли в 2 рази гексаном. Фільтрат охолоджували, через 2 години утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60°C. Вихід 101 мг (36%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.28 (dd, $J = 5.6, 3.0$ Hz, 4H), 9.04 (dd, $J = 5.6, 3.0$ Hz, 4H), 8.21 (dd, $J = 5.7, 2.9$ Hz, 4H), 7.96 (dd, $J = 5.7, 2.9$ Hz, 4H), 7.45 – 7.32 (m, 4H), 7.16 – 7.05 (m, 8H), 6.97 – 6.89 (m, 8H), 5.58 (s, 2H).

Синтез біс(ізопропіл 3-оксобутаноато) фталоціанінату цирконію (суміш cis- і trans- ізомерів). 160мг (0.0003моль) $\text{PcZr}(\text{OH})_2$ суспендували в 5 мл толуолу,

після чого додавали 80мг (0.007 моль) ізопропіл 3-оксобутаноату і кип'ятили при температурі 110⁰С протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою (t=100-110⁰С), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли 15 мл гексану і 2 мл метанолу. Фільтрат охолоджували, через 2 години отриманий розчин випаровували на ротаційному випаровувачі та осаджали 10 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через добу утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60⁰С. Вихід 185 мг (85%). ¹H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.51 – 9.13 (m, 8H), 8.31 – 7.75 (m, 8H), 4.03 (p, *J* = 6.3 Hz, 1H), 3.86 (p, *J* = 6.3 Hz, 1H), 3.47 (s, 1H), 3.42 (s, 1H), 1.40 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.19 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.79 (s, 3H), 0.11 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 0.01 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H).

Синтез біс(ізопропіл 3-оксобутаноато) фталоціанінату гафнію (суміш *cis*- і *trans*- ізомерів). РсНf(OH)₂ 180мг (0.0002моль) суспендували в 5 мл толуолу, після чого додавали 80мг (0.007 моль) ізопропіл 3-оксобутаноату і кип'ятили при температурі 110⁰С протягом 5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою (t=100-110⁰С), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли 15 мл гексану і 2 мл метанолу. Фільтрат охолоджували, через 2 години отриманий розчин випаровували на ротаційному випаровувачі та осаджали 10 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через добу утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60⁰С. Вихід 146 мг (60%). ¹H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.48 – 9.16 (m, 8H), 8.15 – 7.82 (m, 8H), 4.02 (p, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.85 (p, *J* = 6.3 Hz, 1H), 3.50 – 3.36 (m, 2H), 1.52 – 1.38 (m, 3H), 1.20 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.80 (s, 3H), 0.19 – -0.03 (m, 6H).

Синтез біс(деканато)фталоціанінату цирконію. 160мг (0.0003моль) РсZr(OH)₂ суспендували в 5 мл толуолу, після чого додавали 104мг (0.0007 моль) деканової кислоти і кип'ятили при температурі 110⁰С протягом 2 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою (t=100-110⁰С), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли 15 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через добу утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в

вакуумі при 60°C. Вихід 150 мг (63%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.20 (s, 8H), 8.02 (s, 8H), 1.19 (h, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.07 (dt, $J = 13.8, 7.0$ Hz, 4H), 0.97 (dt, $J = 14.7, 6.9$ Hz, 4H), 0.88 – 0.72 (m, 10H), 0.51 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 0.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 0.20 (p, $J = 7.6$ Hz, 4H), -0.00 (p, $J = 7.6$ Hz, 4H).

Синтез біс(деканато)фталоціанінату гафнію. $\text{PcHf}(\text{OH})_2$ 180мг (0.0002моль) суспендували в 5 мл толуолу, після чого додавали 103мг (0.0007 моль) деканової кислоти і кип'ятили при температурі 110°C протягом 2 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t=100\text{-}110^\circ\text{C}$), твердий залишок промивали гарячим толуолом та розбавляли 15 мл гексану. Фільтрат охолоджували, через добу утворилися кристали, які фільтрували, промивали гексаном та сушили в вакуумі при 60°C. Вихід 190 мг (73%). ^1H NMR (400 MHz, Хлороформ-*d*) δ 9.42 – 9.11 (m, 8H), 8.03 (dd, $J = 5.8, 2.9$ Hz, 8H), 1.12 (p, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.02 (dq, $J = 9.3, 6.7$ Hz, 4H), 0.92 (dt, $J = 15.0, 6.9$ Hz, 4H), 0.80 – 0.68 (m, 10H), 0.48 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H), 0.40 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 0.18 (p, $J = 7.4$ Hz, 4H), -0.00 (p, $J = 7.5$ Hz, 4H).

Таким чином у розділі описано методи отримання дигідроксо та позаплощинно координованих фталоціанінатів цирконію та гафнію. Наведено характеристику об'єкту дослідження, вихідні речовини та допоміжні реагенти, фізико-хімічні методи аналізу і дослідження, які використовували в роботі, а також основні технічні характеристики приладів, умови проведення ІЧ, ЕСП, ЯМР спектроскопії.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

3.1 Методи одержання фталоціанінових комплексів

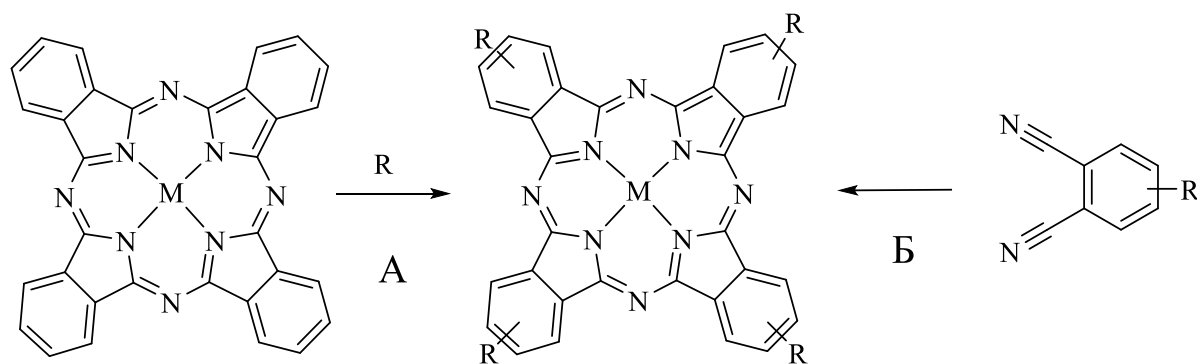
Як зазначалось у огляді літератури, існує багато методів одержання фталоціанінових комплексів. У випадку одержання нерозчинних пігментів синтез здійснюють шляхом тетрамеризації фталодинітрилу або інших похідних фталевої кислоти. Іон металу виконує роль темплату, навколо якого групуються іміноаміноізоіндоленінові фрагменти, які і замикаються в макроцикл. Синтез комплексів фталоціанінів проводять або в розплаві суміші сухих реагентів (метод спікання) при температурі 150-300°C або в середовищі високо киплячого розчинника (хлорбензоли, етиленгліколь, вищі спирти й ін.). Найкращі результати дає використання о-фталодинітрилу та аміноіміноізоіндоленіну. Виходячи з вказаних сполук можна одержувати фталоціанінові комплекси більшості металів. При використанні фталевих кислот або їх похідних, як реагентів, у реакційну суміш необхідно вводити аміак, або сечовину (яка при високих температурах є донором аміаку), а також каталізатор (молібдат амонію, борну кислоту, оксид миш'яку). Іон металу в реакційну суміш вводять у формі хлоридів, йодидів, ацетатів, форміатів, алкоксидів, оксидів, карбонілів, або вільних металів.

Використання фталодинітрилу приводить до утворення продуктів з високими виходами та високої чистоти, проте це самий дорогий метод синтезу. Використання фталевої кислоти або її амідів значно здешевлює виробництво, але і ускладнює очистку кінцевих продуктів. Тому не існує єдиного «найліпшого» методу, у кожному окремому випадку необхідно знаходити баланс між швидкістю процесів, чистотою продуктів та ціною виробництва.

Стратегія одержання розчинних фталоціанінів базується на іншому підході. У складі кінцевого продукту мусять міститись групи, які забезпечують розчинність. Це можуть бути сульфо- чи аміногрупи (якщо необхідно забезпечити

розчинність у воді), алкільні, арильні, алкоксильні групи (забезпечують розчинність у органічних розчинниках) та інші.

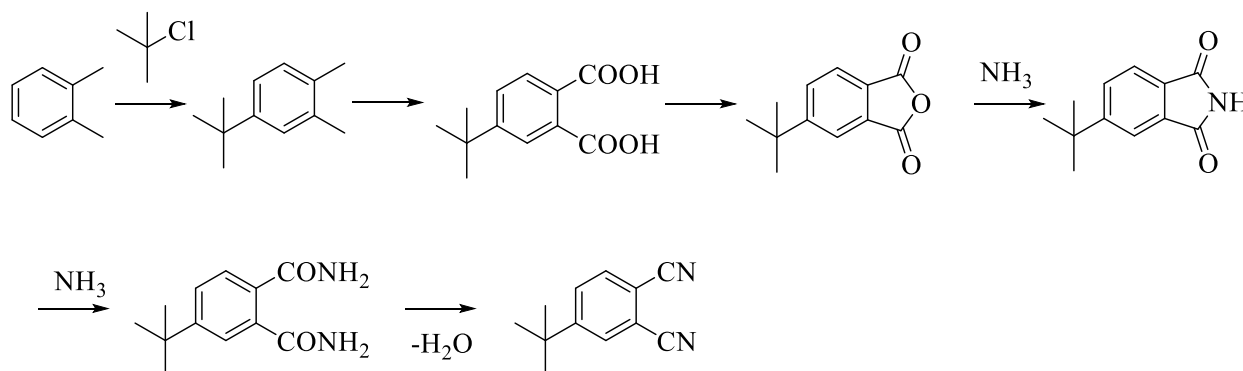
Існує два шляхи отримання таких фталоціанінових комплексів. Перший шлях полягає в реакціях електрофільного заміщення ядра вже існуючого макроциклу (**рисуюк 3.1 А**). Він має ряд недоліків. По-перше, у результаті цих реакцій, як правило, утворюються сполуки нестехіометричного складу. По-друге, коло цих реакцій досить вузьке – це хлорування, бромовання, сульфохлорування та сульфування. При сульфуванні іноді може спостерігатися деметалювання макроциклу.



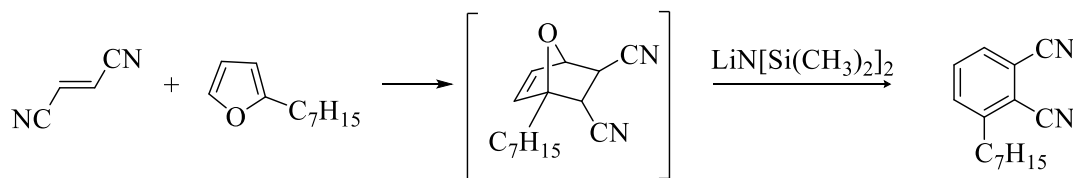
Рисуюк 3.1 – Методи одержання фталоціанінових комплексів з замісниками на периферії макроциклу

Другий полягає в синтезі функціоналізованих прекурсорів фталоціанінів – о-динітрилів, чи похідних фталевої кислоти з певними замісниками з яких далі одержують фталоціанінові комплекси. Для цього, як правило, використовують реакції Дільса-Альдера, Роземунда-Брауна, чи нуклеофільного заміщення NO_2 -, або рідше Br- груп введених у фталеву кислоту, чи орто- фталодинітрил. Єдиним і дуже важливим недоліком такого методу є багатостадійність процесів синтезу і, як наслідок, низький вихід функціоналізованого динітрилу. Так синтез 4- третбутилфталодинітрилу з орто- ксилолу складається з 6 стадій (**рисуюк 3.2 А**) і сумарний вихід кінцевого продукту становить всього 25%, а двостадійна

реакція циклоприєднання (рисунок 3.2 Б) приводить до утворення 3-заміщених фталодинітрилів з виходом близьким до 28% [45].



А



Б

Рисунок 3.2 – Схема синтезу 4-третбутилфталодинітрилу з орто-ксилолу (А) та 3-гептилфталодинітрилу за реакцією циклоприєднання фумародинітрилу до 2-гептилфурану (Б)

3.2 Методи одержання позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів

Проте існує ще один метод одержання високорозчинних фталоціанінових комплексів. Він ґрунтується на зміні лігандного оточення центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. Формально цей метод можна описати схемою, представленою на **рисунку 3.3**. Перевагою методу є можливість досить легкої модифікації фталоціанінових комплексів функціональними замісниками. Такий підхід надає унікальну можливість змінювати фізико-хімічні властивості

комплексів за рахунок введення груп різної хімічної природи, зберігаючи при цьому властивості фталоціанінового макроциклічного ліганду.

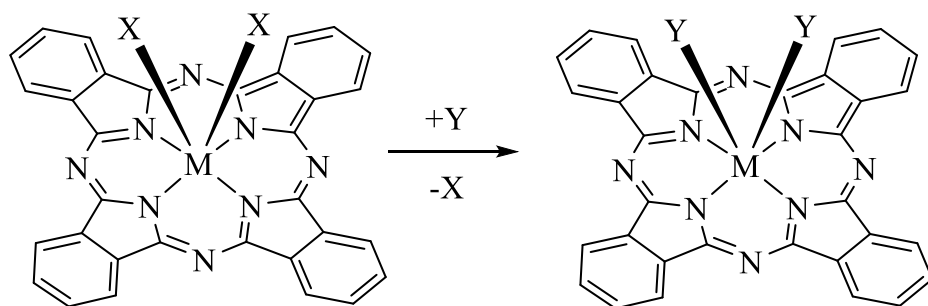


Рисунок 3.3 – Зміна лігандного оточення при центральному атомі металу фталоціанінового макроциклу

Проте не всі метали здатні утворювати подібні комплекси. Оскільки безметальний фталоціанін є двохосновною, чотирьохдентатною кислотою, то при взаємодії з металом макроцикл понижує “вільний” заряд та координаційне число (КЧ) цього металу. Результат такої взаємодії, на прикладі деяких іонів металів представлено в **таблиці 3.1**.

Таблиця 3.1 – Властивості катіонів деяких металів у вільному стані та у фталоціанінових комплексах

Іон металу	У вільному стані		У Рс макроциклі		Приклади
	Заряд	КЧ	Заряд	КЧ	
Cu	2+	4	0	0	PcCu
Ni	2+	4	0	0	PcNi
Al	3+	6	1+	2	PcAlCl, PcAlOH
Si	4+	6	2+	2	PcSiCl ₂ , PcSi(OH) ₂
Sn	4+	6	2+	2	PcSnCl ₂ , PcSn(OOCR) ₂
Ti	4+	6	2+	2	PcTiCl ₂ , PcTiO
Zr	4+	8	2+	4	PcZrCl ₂ , PcZr(OH) ₂

Hf	4+	8	2+	4	PcHfCl ₂ , PcHf(OH) ₂
----	----	---	----	---	---

З таблиці 3.1 видно, що центральні атоми (ЦА) фталоціанінів міді та нікелю є координаційно насиченими, тому вони не можуть утворювати змішанолігандні фталоціанінові комплекси. Серед іонів металів, здатних утворювати позаплощинно координовані фталоціанінові комплекси особливий інтерес представляють цирконій та гафній, комплекси яких є високостабільними, діамагнітними та редокс неактивними. Високі координаційні числа іонів цих металів дозволяють синтезувати та досліджувати складні молекулярні структури з широким рядом функціональних лігандів. Це в свою чергу надає можливість провести аналіз впливу природи центрального атому металу та позаплощинних лігандів на фізико-хімічні властивості фталоціанінових комплексів.

3.3 Синтез гідроксоформ фталоціанінів цирконію та гафнію з алкоксидів металів та шляхом гідролізу фталоціанінів цирконію та гафнію дихлоридів

Одним з методів синтезу дигідроксоформ фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію є використання як розчинників висококиплячих спиртів та відповідних тетрахлоридів металів (рисунок 3.4 А) [46]. В результаті реакції спочатку утворюється алкоксид металу і тільки після повного виділення хлороводню він реагує з фталодинітрилом.

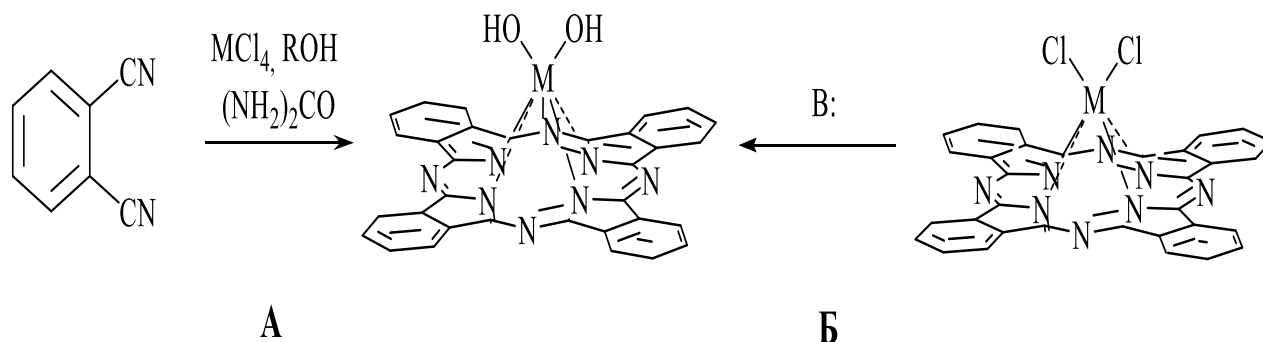


Рисунок 3.4 – Схема одержання дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію з алкоксидів металів (А) та шляхом гідролізу дихлоридних комплексів (Б)

Усі реакції проводились у присутності карбаміду, оскільки автори роботи [46] показали на прикладі синтезу фталоціаніну титанілу за відсутності донору аміаку в значній кількості утворюється безметальний фталоціанін. Встановлено роль температурного фактору на перебіг даної реакції оскільки реакція проходить в середовищі відповідного киплячого спирту, данні наведенні в таблиці 3.2. Згідно з нею підвищення температури реакційної суміші не приводить до збільшення виходів кінцевих продуктів. Синтез дигідрокси-фталоціанінів цирконію та гафнію за таким методом протікає з досить низькими виходами, за даними ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу на метал їх чистота не висока. Також спостерігався значно нижчий вихід дигідроксофталоціанінату гафнію в порівнянні з цирконієвим аналогом. У випадку проведення даної реакції без карбаміду, або в присутності піридину ця реакція взагалі не протікає. Такий результат відрізняється від реакції синтезу фталоціаніну титанілу виходячи з його алкоксиду – не залежно від присутності карбаміду вихід реакції становить близько 60% [47].

Таблиця 3.2. – Умови проведення синтезу дигідроксофталоціанінів цирконію та гафнію з алкоксидів металів та шляхом гідролізу відповідних дихлоридних комплексів

Синтез з алкоксидів металів					Гідроліз дихлоридних комплексів			
Метал	Спирт	Т, °С	Час, год.	Вихід, %	Реагент	Т, °С	Час, год.	Вихід, %
Zr	C ₅ H ₁₁ OH	140	10	38	C ₄ H ₉ OH	120	8	0
	C ₇ H ₁₅ OH	180	8	40	NH ₄ OH	20	72	*
	C ₉ H ₁₉ OH	220	8	40	NH ₄ OH	95	12	88

Hf	C ₅ H ₁₁ OH	140	10	25	C ₄ H ₉ OH	120	8	0
	C ₇ H ₁₅ OH	180	8	27	NH ₄ OH	20	72	*
	C ₉ H ₁₉ OH	220	8	28	NH ₄ OH	95	12	76

* - Лише частковий гідроліз.

Другим методом одержання дигідроксо фталоціанінатів цирконію та гафнію є гідроліз відповідних дихлоридних комплексів (рисунок 3.4 Б). Як зазначають автори [48], дихлоридні фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію нестабільні і в процесі очистки гідролізуються до продуктів загальної формули $PcM(OH)_2$, де $M = Zr, Hf$. Нами встановлено, що дихлоридні фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію більш гідролітично стійкі, ніж вважали автори [48]. Так при кип'ятінні протягом 8 год в бутанолі насиченому водою гідроліз не відбувається взагалі, а при взаємодії з 10% водним розчином аміаку протягом 72 годин при кімнатній температурі спостерігався лише частковий гідроліз дихлоридних комплексів. Також неповний гідроліз спостерігається при використанні систем вода-піридин чи триетиламін.

Шляхом реакції дихлоридних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з 25% водним розчином аміаку при кип'ятінні протягом 12 год (таблиця 3.2) було одержано відповідні дигідроксофталоціанінові комплекси та досліджено їх реакційну здатність.

Отримані дигідроксофталоціанінові комплекси представляють собою дрібнокристалічні речовини синього або синьо-зеленого кольору не розчинні у більшості органічних розчинників. Для них, та вихідних дихлоридних комплексів, було записано ІЧ спектри, у яких спостерігаються смуги поглинання коливань характерні для металофталоціанінів (рисунок 3.5).

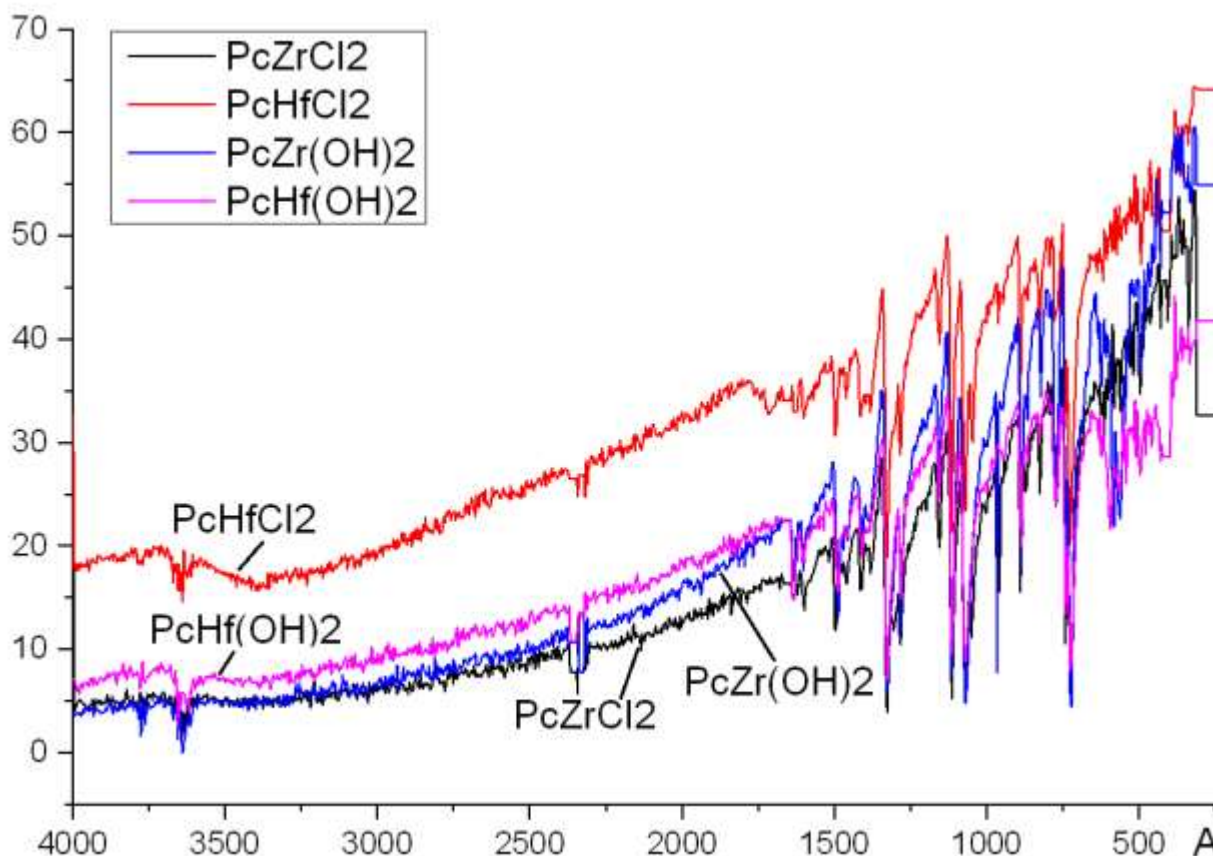


Рисунок 3.5 – ІЧ спектри дихлоридів та дигідроксо фталоціанатів цирконію та гафнію

3.4 Реакційна здатність дигідроксо фталоціанатів цирконію та гафнію

Відомо, що фталоціанінові комплекси титану, цирконію та гафнію дихлориди містять досить рухливі атоми хлору, які легко можуть бути заміщені іншими позаплощинними лігандами у складі яких присутні орто-дигідрокси, β -дикарбонільні або аналогічні групи. Центральні атоми металів таких сполук мають координаційне число рівне шести або восьми. Для фталоціанінатів цирконію та гафнію, на відміну від титану, можливо отримати позаплощинні комплекси з координаційним числом центрального атома металу вісім, тоді як для титану максимально можливим є координаційне число шість.

В якості позаплощинних лігандів, які можуть забезпечити утворення подібних комплексів, обрано β -дикарбонільні сполуки (β -дикетони та

β -кетоефіри). Вони являють собою таутомерні системи. У індивідуальному стані і в розчинах у рівновазі перебувають декілька таутомерних форм – дикарбонільна форма (СН – кислота) і одна або декілька єнольних форм (ОН - кислоти). У єнолів і їх аніонів може бути різна просторова будова. β -дикарбонільні сполуки з відкритим ланцюгом можуть утворювати щонайменше дві єнольні форми – цис- і транс-. У цис-формі утворюється міцний внутрішньомолекулярний водневий зв'язок. Так, наприклад, пентандіон-2,4 (ацетилацетон) містить біля 76% єнольної форми в газовій фазі та близько 80% у чистій речовині при 25⁰С. Транс-єнол має два поворотних ізомери. У випадку несиметричних дикетонів може бути виявлено два структурно ізомерних єноли. Електроноакцепторні групи збільшують стійкість кетоєнольної форми в порівнянні з дикетонною. Навпаки, алкільні та об'ємні замісники її знижують. Як цис- так і транс-єнол представляють собою спряжену поляризовану систему, що складається з 4 π -електронів карбонільної групи та С=С зв'язку та з неподіленої електронної пари атому кисню. Це пояснює легкість з якою β -дикетони утворюють з багатьма металами стійкі комплексні сполуки. Також досліджено подібні реакції з аліфатичними карбоновими кислотами. Механізм цієї реакції представлено на **рисунку 3.6**.

Як зазначалось вище, **дихлоридофталоціанінати цирконію та гафнію досить легко реагують з β -дикетонами, β -кетоефірами, карбоновими кислотами тощо [49,50,51,52] з утворенням відповідних заміщених позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів. У результаті даної реакції виділяється хлороводень, який може негативно впливати на утворення кінцевих продуктів (наприклад, може відбуватись частковий гідроліз β -кетоефірів). Дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію, у свою чергу, позбавлені даного недоліку, у процесі даної реакції замість хлороводню виділяється вода, пороте ці методи одержання комплексів раніше не описані, а реакційна здатність дигідроксо форм фталоціанінів цирконію та гафнію раніше також не досліджувалась.**

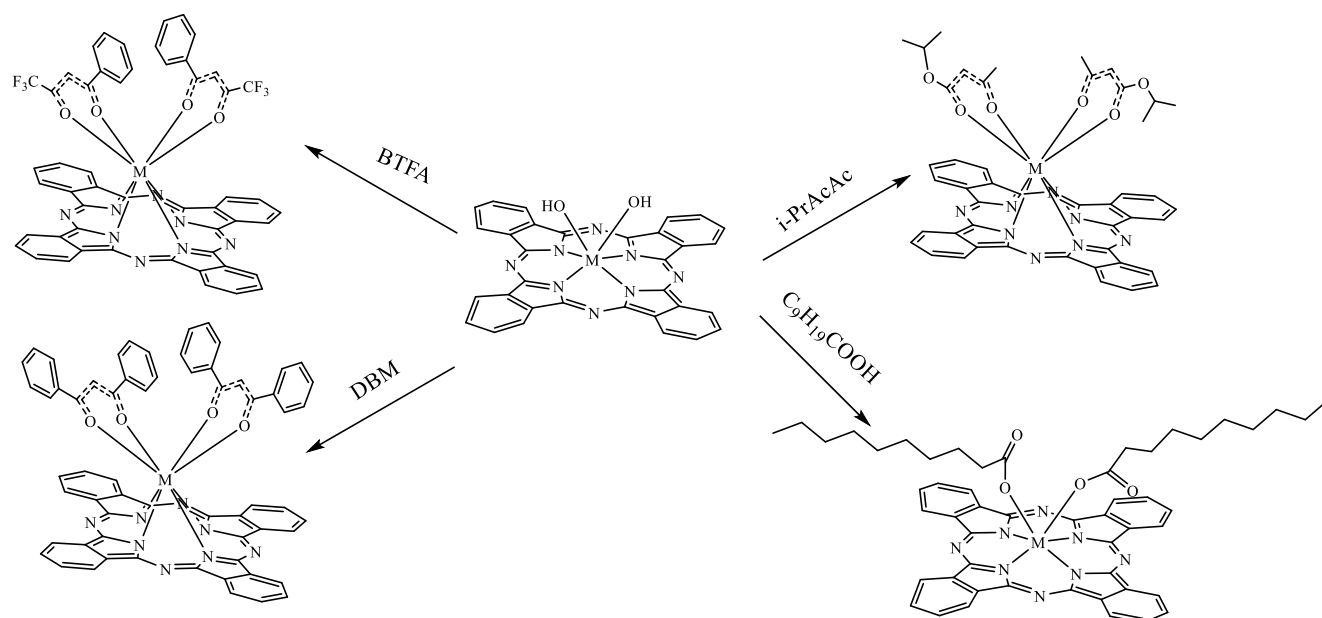
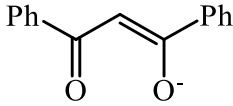
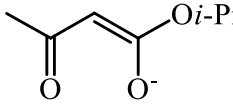


Рисунок 3.6 – Схема синтезу позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію виходячи з їх дигідроксокомплексів

Тому було досліджено реакційну здатність отриманих дигідроксофталоціанінових комплексів цирконію та гафнію у реакціях з β -дикетонами та аліфатичними карбоновими кислотами. Реакція відбувається за схемою, представленою на рисунок 3.6. Були отримані позаплощинно координовані комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з бензоїлтрифторацетоном, дибензоїлметаном, ізопропіловим ефіром ацетооцтової кислоти та декановою кислотою (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3 – Умови проведення реакцій та виходи позаплощинно координованих комплексів отриманих з відповідних дихлоридів та дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію

Ліганд	Вихідний фталоціанін	Час реакції, год	Вихід реакції, %	Література
	PcZrCl ₂	4	57	Inorganica Chimica Acta 361 (2008) 2569–2581 [49]
	PcHfCl ₂	4	61	
	PcZr(OH) ₂	5	77	

	PcHf(OH) ₂	5	50	
	PcZrCl ₂	5-6	70	Dyes and Pigments 94 (2012) 187-194 [50]
	PcHfCl ₂	5-6	75	
	PcZr(OH) ₂	5	53	
	PcHf(OH) ₂	5	36	
	PcZrCl ₂	3-5	30	Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 1493–1501[51]
	PcHfCl ₂	3-5	28	
	PcZr(OH) ₂	5	85	
	PcHf(OH) ₂	5	60	
C ₉ H ₁₉ COO ⁻	PcZrCl ₂	5	68	Dyes and Pigments 75 (2007) 67-72[52]
	PcHfCl ₂	5	62	
	PcZr(OH) ₂	2	63	
	PcHf(OH) ₂	2	73	

Вибір лігандів ґрунтувався на тому, що дані комплекси були отримані іншими методами та описані у літературі [49-52]. Це дало змогу шляхом порівняння визначити який метод одержання ліпший – з дихлоридних чи з дигідроксо комплексів.

Встановлено, що реакційна здатність дигідроксофталатоціанінатів цирконію та гафнію досить близька до їх дихлоридних аналогів (таблиця 3.3). Так у випадку дикетонів виходи порівняно однакові, проте у випадку дибензоїлметану ліпше виходити з дихлоридних комплексів. У випадку ізопропілацетоацетатних комплексів фталатоціанінів цирконію та гафнію спостерігався значно більший вихід реакції виходячи з дигідроксо комплексів у порівнянні з вихідними дихлоридними комплексами. Це може пояснюватись тим, що у процесі реакції не виділяється хлороводень та не відбувається гідроліз складноефірної групи. У випадку деканоатних комплексів виходи також порівняно близькі, проте вдалось скоротити час реакції з п'яти до двох годин.

Відмінність між дихлоридами фталоціанінів цирконію та гафнію та їх дигідроксо формами також полягає у наступному. Перші, не зважаючи на те, що іон гафнію координовано фталоціаніновим макроциклом, є кислотами Льюїса. Вони досить легко реагують з водою, слабкими кислотами (наприклад аліфатичними) та diketонами з виділенням хлороводню. Така поведінка є типовою для кислот Льюїса. Дигідроксифталоціанінати цирконію та гафнію можна розглядати як слабкі основи (гідроксиди). З кислотними субстратами (а всі ліганди використані у роботі можна розглядати як слабкі кислоти) вони вступають у реакцію, аналогічну реакції нейтралізації, з утворенням відповідних комплексів. Це може пояснювати легкість утворення карбоксилатних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію.

3.5 ПМР спектроскопія позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію

Оскільки всі одержані позаплощинно координовані фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію мають високу розчинність у органічних розчинниках, їх будову було встановлено методом ПМР спектроскопії (рисунк 3.7-3.9).

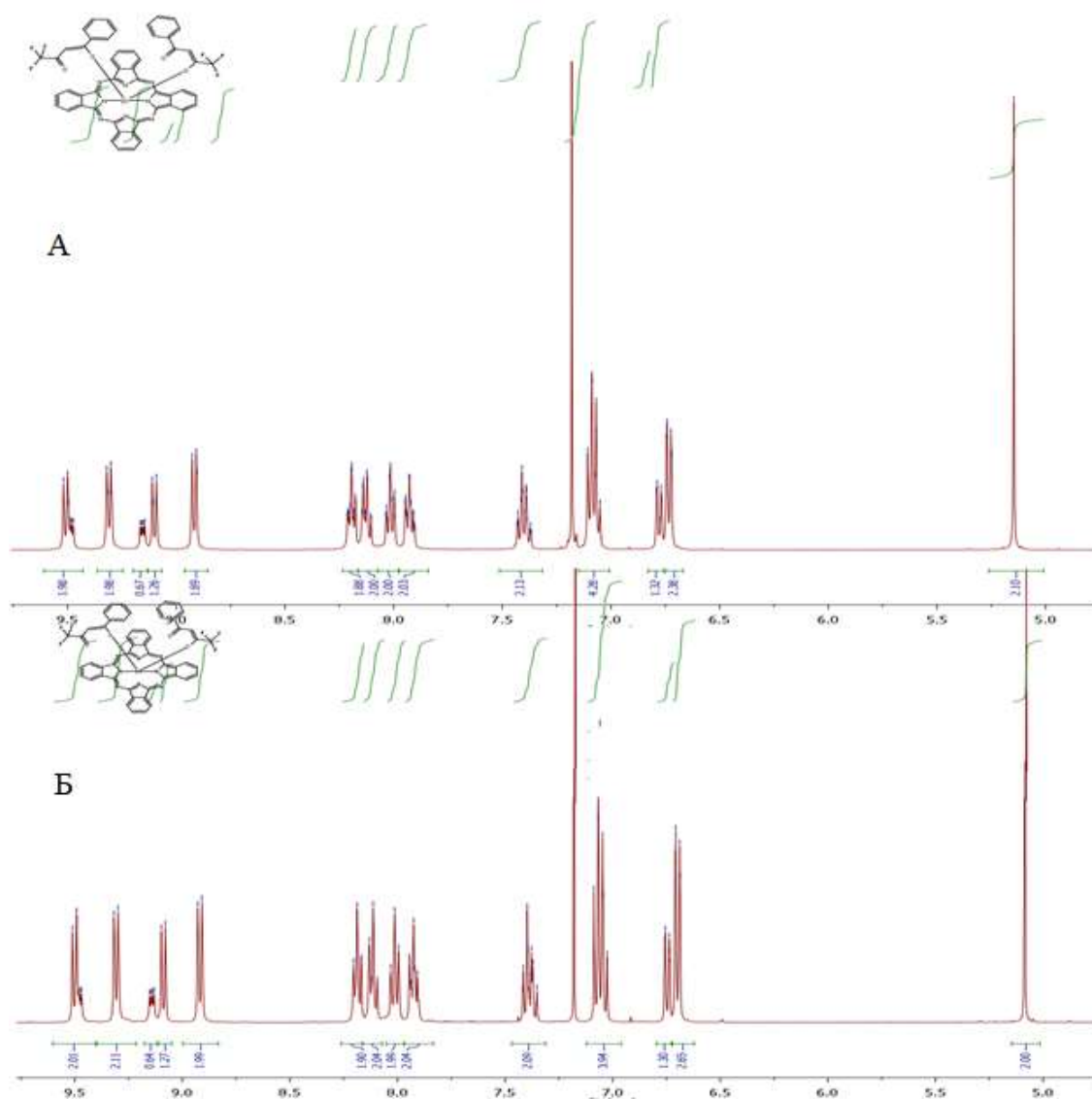


Рисунок 3.7 – ПМР спектри біс-(бензоїлтрифторацетонато)фталоціанінату цирконію (А) та гафнію (Б)

У випадку β -дикарбонільних комплексів (рисунок 3.7-3.9) у спектрах присутні сигнали протонів фталоціанінового кільця в області 9.5-9.0 та 8.5-7.5 м.ч. Ці сигнали є характеристичними, для всіх фталоціанінів вони знаходяться приблизно у цій області. В області 7.5-6.5 м.ч. знаходяться сигнали фенільних груп позаплощинних лігандів бензоїлтрифторацетону та дибензоїлметану. В області 5.2 м.ч. спостерігається синглет метинових протонів лігандів.

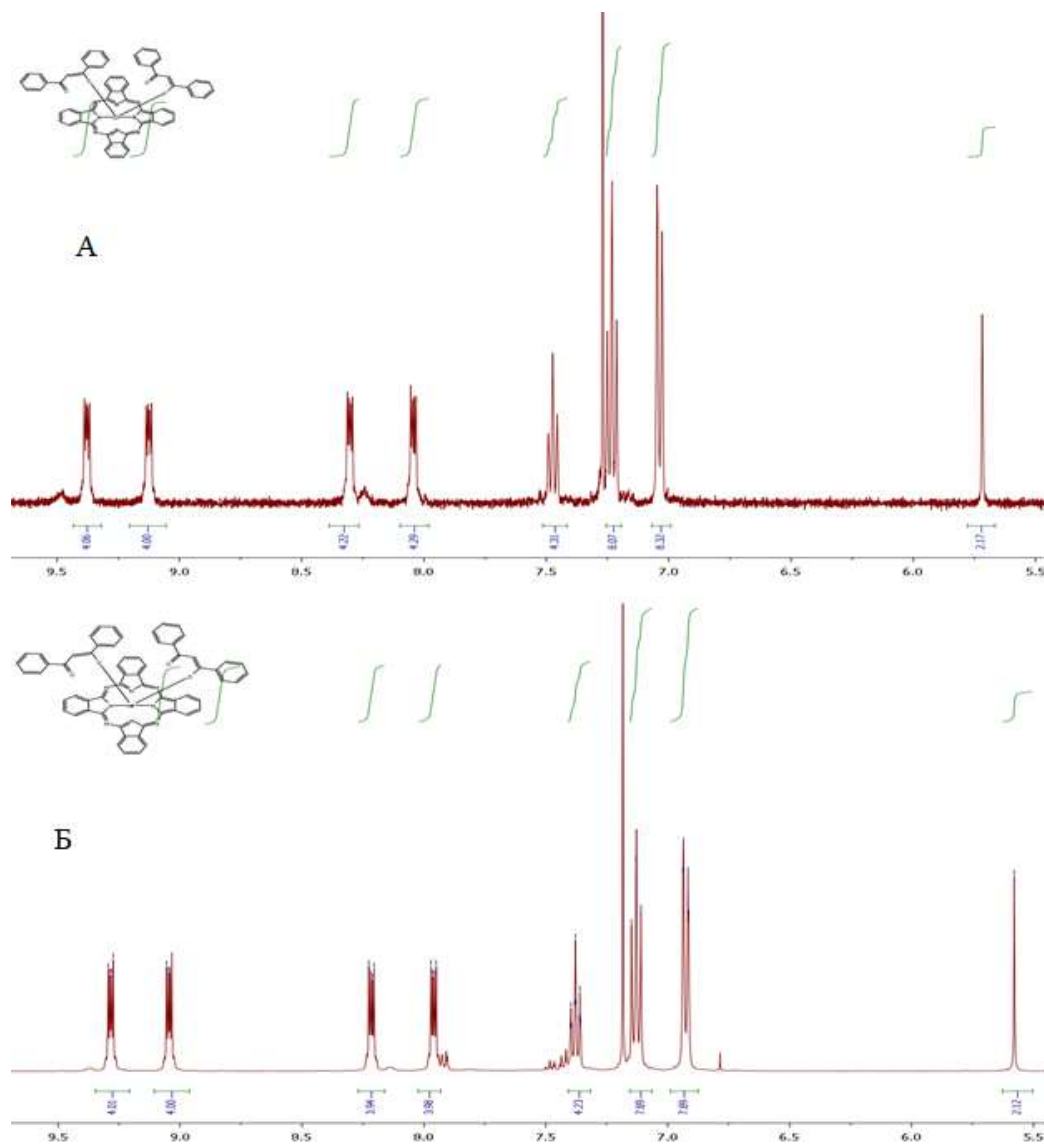


Рисунок 3.8 – ПМР спектри біс-(добензоїлметанато)фталоціанінату цирконію (А) та гафнію (Б)

ПМР спектри ізопропілацетоацетатних комплексів (**рисунок 3.9**) дещо відрізняються від вищенаведених спектрів. Окрім сигналів фталоціанінового макроциклу спостерігаються сигнали протонів позаплощинних лігандів досить складної морфології. Це свідчить про наявність у системі цис-транс ізомерії позаплощинних лігандів один відносно одного.

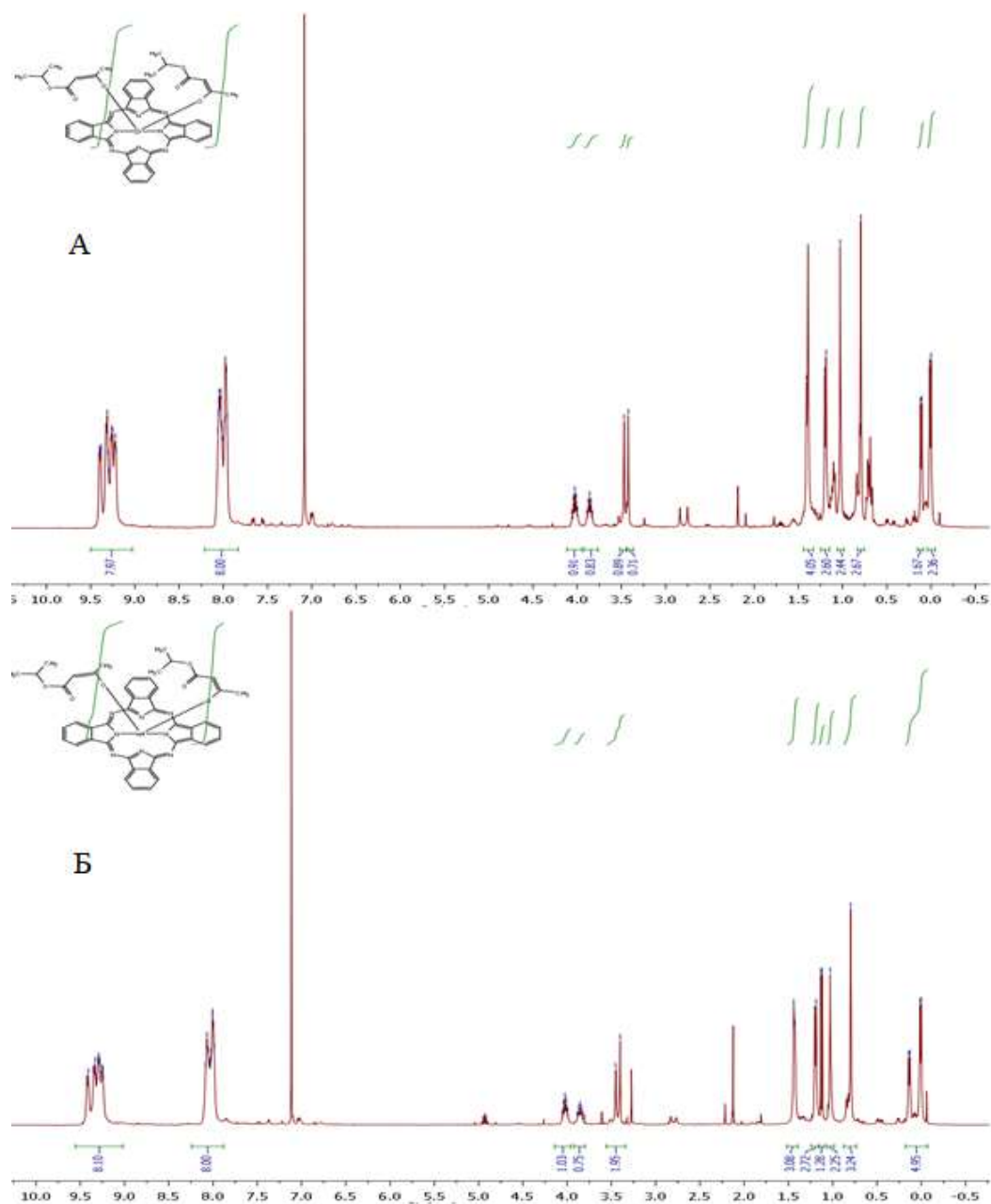


Рисунок 3.9 – ПМР спектр біс-(ізопропілацетоацетато)фталоціанінату цирконію (А) та гафнію (Б)

У ПМР спектрах біс-(деканоато)фталоціанінатів цирконію та гафнію спостерігаються сигнали протонів фталоціанінового макроциклу та деканоатних позаплощинних лігандів (рисунок 3.10).

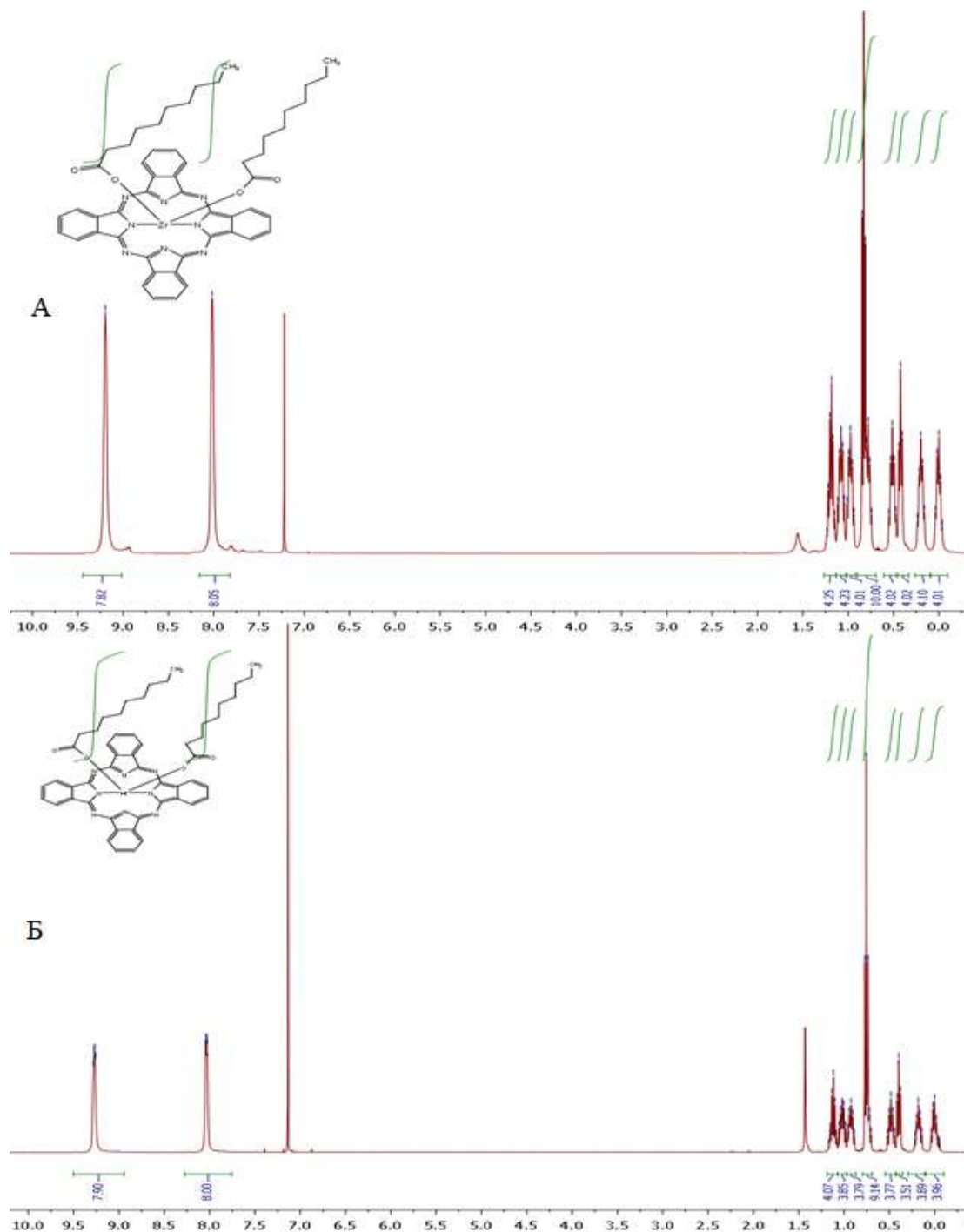


Рисунок 3.10 – ПМР спектр біс-(деканато)фталочіанілату цирконію (А) та гафнію (Б)

Сигнали лігандів знаходяться у сильних полях у порівнянні з вільними кислотами, кінцева метильна група розташована в області 0.0 м.ч. Така спектральна поведінка пояснюється тим, що ліганди знаходяться у конусі магнітної анізотропії фталочіанінового макроциклу. Це є додатковим свідченням утворення комплексів.

Аналіз інтегральних інтенсивностей для всіх отриманих комплексів свідчить про приєднання двох позаплощинних лігандів до центрального атому металу фталоціанінового макроциклу.

3.6 Електронна спектроскопія позаплощинно координованих фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію

Більшість незаміщених фталоціанінових комплексів мають надзвичайно низьку розчинність. Це накладає певні обмеження на вибір фізико-хімічних методів при дослідженні їх будови. Тому, у певних випадках ЕСП спектроскопія є достатнім методом, за допомогою якого можна дослідити будову отриманих комплексів. У випадку наявності позаплощинних лігандів розчинність комплексів зростає.

Для всіх одержаних комплексів було досліджено спектральну поведінку у розчинах. Фталоціаніни цирконію та гафнію дихлориди та їх гідроксоформи мало розчинні у більшості органічних розчинників, їх спектри було записано у сульфатній кислоті та диметилформаміді. Спектри високорозчинних позаплощинно координованих комплексів – β -дикетонатних та деканоатних – реєстрували у розчинах хлористого метилену.

Електронні спектри поглинання $PcMCl_2$, записані в сульфатній кислоті, характеризуються типовими для фталоціанінових комплексів металів, смугами поглинання: В-смуги, в області 340 нм, та Q-смуги, в області 790-810 нм (рисунки 3.11). Потрібно відмітити, що параметри електронних спектрів для $PcZrCl_2$ та $PcHfCl_2$ записані в однакових розчинниках співпадають (таблиця 3.4). При переході від сірчаної кислоти до апротонного диметилформаміду положення максимумів Q-смуг цих фталоціанінатів близьке, проте зміщується з 800 до 678 нм. ЕСП дигідрокси- похідних цирконію та гафнію також записані в сірчаній кислоті, є типовими для фталоціанінових комплексів металів, містять В- та Q-смуги поглинання близько 340 й 800 нм відповідно. Їх спектри і поведінка в

різних розчинниках подібні до відповідних дихлоридних комплексів (таблиця 3.4).

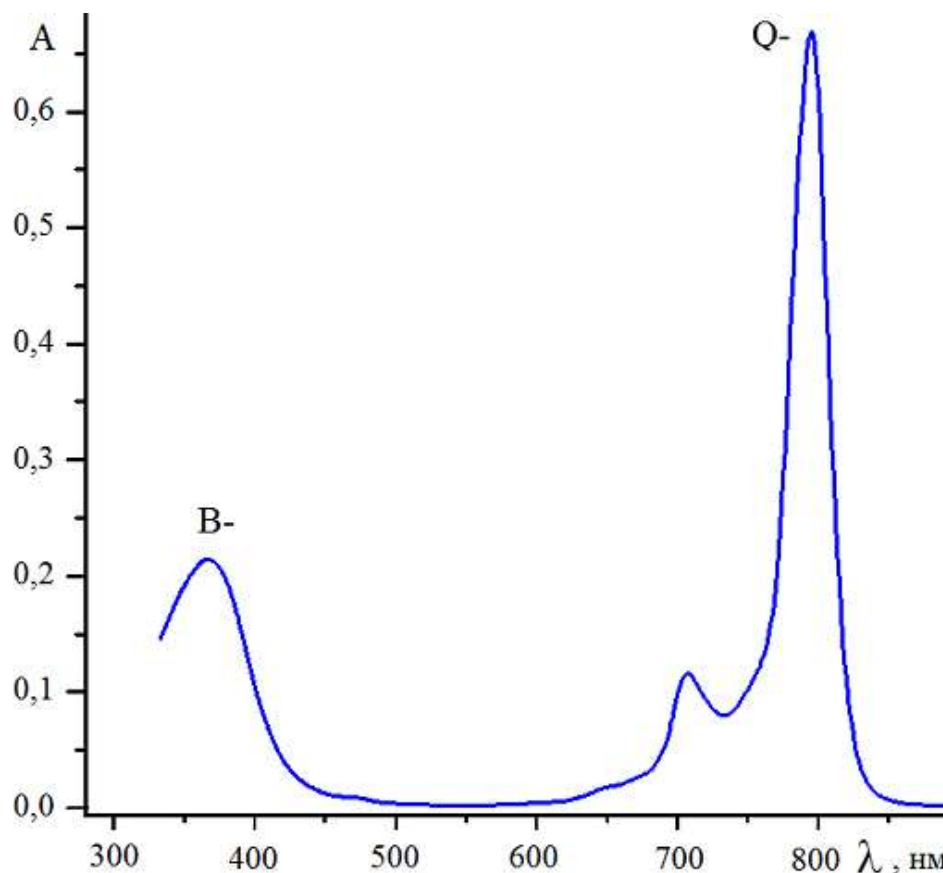


Рисунок 3.11 – ЕСП фталоціанінату цирконію дихлориду записаний у сульфатній кислоті

Відомо, що комплекси $PcMCl_2$, їх дигідроксо- похідні, не є планарними, центральний атом металу виходить з площини макроциклу, а сам макроцикл дещо вигнутий. Тобто макроциклічна система у цілому досить напружена і за своєю будовою, подібна до фталоціанінатів **РЗЕ**. Але на відміну від останніх, які легко деметалюються навіть у присутності оцтової кислоти, $PcMCl_2$ мають набагато вищу стабільність. **За даними електронної спектроскопії, $PcMCl_2$ та їх дигідроксо- форми у сульфатній кислоті не деметалюються, тобто, ЕСП розчинів залишаються незмінними протягом тривалого періоду часу. Це свідчить про**

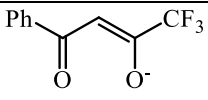
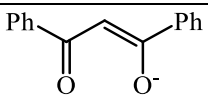
високу стабільність отриманих сполук у агресивних умовах та дає можливість пропонувати їх як високостабільні пігменти.

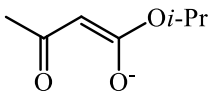
Таблиця 3.4 – Дані електронної спектроскопії для PcZrCl_2 та PcHfCl_2 та їх дигідрокси- похідних

Сполука	ЕСП (нм)			Розчинник
	B-	Кол. суп.	Q-	
PcZrCl_2	310	445	800	H_2SO_4
PcZrCl_2	-	-	678	ДМФ
PcHfCl_2	309	445	798	H_2SO_4
PcHfCl_2	-	-	678	ДМФ
PcZr(OH)_2	309	445	797	H_2SO_4
PcHf(OH)_2	308	442	793	H_2SO_4

Біс- β -дикетонатні та деканоатні комплекси фталоціанінатів цирконію та гафнію демонструють значно вищу розчинність, ніж попередньо описані комплекси. ЕСП всіх отриманих комплексів фталоціанінатів цирконію та гафнію також мають типовий вигляд для фталоціанінатів металів та характеризуються B- та Q- смугами поглинання в області 340-350 і 680-690 нм, відповідно, та містять коливальний супутник в області 615 нм у видимій області спектру (**таблиця 3.5**).

Таблиця 3.5 – Дані електронної спектроскопії поглинання високорозчинних комплексів фталоціанінатів цирконію та гафнію в хлористому метилені

Ліганд	Метал	λ , нм ($\lg \varepsilon$)		
		B-	Кол.суп.	Q-
	Zr	345.5 (4.84)	618.6 (4.45)	684.1 (5.16), 691.9 (5.18)
	Hf	349.0 (4.83)	617.9 (4.48)	683.4 (5.19), 692.2 (5.21)
	Zr	340.0 (5.05)	617.0 (4.56)	656.0 (4.48), 683.0 (5.31)
	Hf	340.0 (5.05)	617.0 (4.54)	655.0 (4.48), 683.0 (5.30)

	Zr	341.7 (4.85)	618.1 (4.52)	686.9 (5.27)
	Hf	339.5 (4.78)	616.2 (4.42)	684.1 (5.22)
C ₉ H ₁₉ COO ⁻	Zr	343.0 (4.95)	621.0 (4.75)	688.0 (5.43)
	Hf	344.0 (5.07)	620.0 (4.93)	689.0 (5.53)

Також для високорозчинних позаплощинно координованих комплексів цирконію та гафнію було встановлено їх відповідність закону Бугера-Ламберта-Бера у концентраціях $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в розчинах хлористого метилену. На [рисунку 3.12-3.13](#) для прикладу наведено спектри концентраційних залежностей біс-(добензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію ([рисунок 3.12](#)) та гафнію ([рисунок 3.13](#)), а також їх коефіцієнти кореляції.

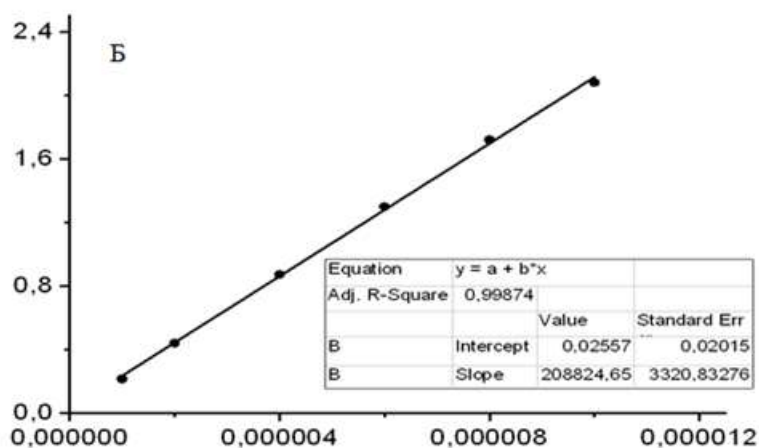
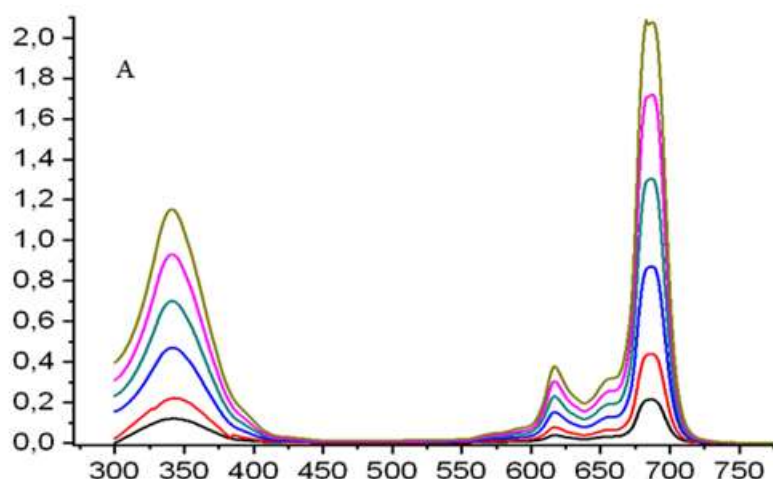


Рисунок 3.12 – ЕСП спектри біс-(добензоїлметанато)фталоціанінату цирконію (А) та коефіцієнти кореляції (Б)

Як видно з **рисунку 3.12-3.13** екстинкція лінійно зростає з ростом концентрації комплексів у розчині. Коефіцієнт кореляції складає 99.87% для цирконієвого та 99.90% для гафнієвого комплексу. Всі інші високорозчинні комплекси ведуть себе подібним чином.

Ці дані показують, що у діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для досліджених комплексів відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера не спостерігається.

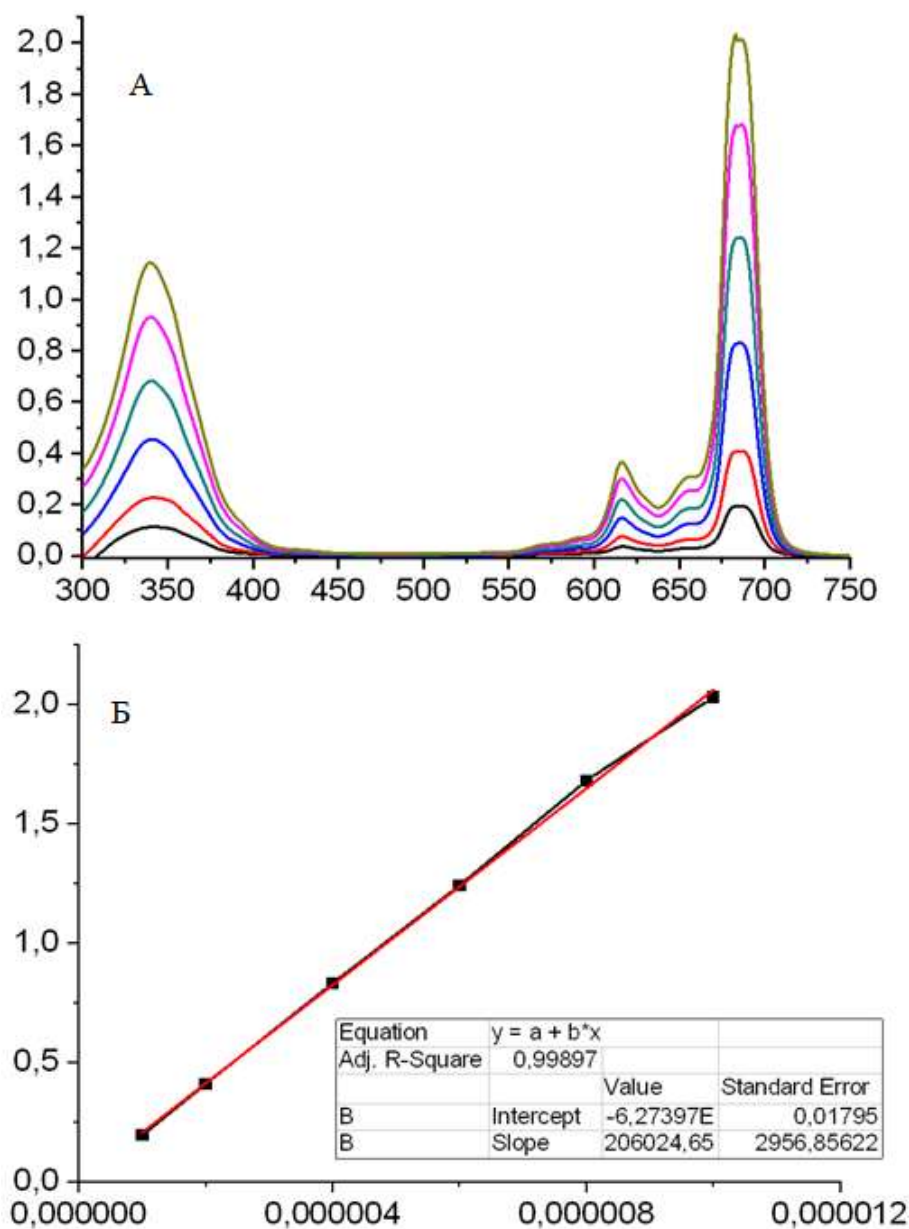
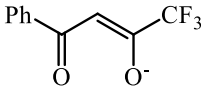
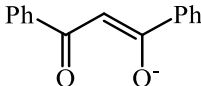
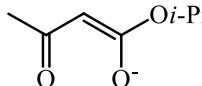


Рисунок 3.13 – ЕСП спектри біс-(добензоїлметанато)фталоціанінату гафнію (А) та коефіцієнти кореляції (Б)

Було досліджено розчинність отриманих комплексів у різноманітних органічних розчинниках (таблиця 3.6). Встановлено, що розчинність фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з однаковими лігандами близька між собою.

Таблиця 3.6 – Розчинність позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію у органічних розчинниках

Розчинник	PcML ₂ (L – ліганд)					
	Cl	OH				C ₉ H ₁₉ COO ⁻
CH ₃ CN	0	0	0	0	0	0
ДМФ	-	-	+	+	+	+
ДМСО	-	-	+	+	+	+
CH ₃ OH	0	0	0	0	0	0
CH ₂ Cl ₂	0	0	+	+	+	+
C ₆ H ₆	0	0	+	+	+	+
C ₆ H ₄ Cl ₂	-	-	+	+	+	+
C ₉ H ₂₀	0	0	0	0	0	0

Примітка:

+ високорозчинний

- низькорозчинний (розчинність достатня для фіксації ЕСП)

0 не розчинний

З таблиці 3.6 можна зробити наступні узагальнюючі висновки. Фталоціаніни цирконію та гафнію дихлориди та їх дигідроксо- форми мають високий ступінь насиченості кольору та є стійкими до світла і перепадів температури. Вони не розчиняються в воді і більшості органічних розчинників, не деградують під впливом кислотних і лужних середовищ, а також мають низьку собівартість та їх виробництво не вимагає великих витрат. Все це дає можливість пропонувати їх для використання у якості високостабільних пігментних барвників синього або синьо-зеленого кольору.

У випадку позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію встановлено їх високу розчинність у апротонних розчинниках, таких як ДМФ, ДМСО, хлористий метилен та у ароматичних розчинниках. Це робить їх перспективними як барвники для лаків та фарб, а також для фарбування полімерів та полімерних волокон у сині або синьо-зелені кольори.

4 ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАБРУДНЕННЯ СТІЧНИХ ВОД БАРВНИКАМИ

4.1 Основні джерела утворення забарвлених стічних вод

Велика кількість стічних вод містить різноманітні барвники, які є токсичними та небезпечними для оточуючого середовища. До них слід віднести стічні води (СВ) заводів, на яких ці барвники виготовляють, а також фарбувальних цехів різних промислових підприємств.

Основними джерелами забруднення барвниками є підприємства легкої, хімічної, целюлозно-паперової та фармацевтичної промисловостей. За певними оцінками припускається, що втрата барвників в ході їх виробництва становить близько 1 – 2%, а для активних барвників – 4% від обсягу виготовлених [53]. Ймовірно, дані втрати є наслідком розчинення барвників у воді, що використовувалась для їх синтезу, питома витрата за якою не деяких підприємствах сягає 225 м³ води на виробництво, в середньому, 1 т барвника. В текстильній же промисловості питома витрата води досягає 400 м³ на тонну виготовленої продукції, відповідно, об'єм стічних вод зростає до 50...400 м³. В залежності від класу барвника, виду текстильного матеріалу, що підлягає фарбуванню, до стічних вод переходить від 5 до 50% вихідної кількості барвника [54, 55].

Області застосування органічних барвників дуже численні і різноманітні. Їх застосовують для фарбування пряжі і тканин різноманітних видів: бавовняних, лляних, вовняних, шовкових, зі штучних і синтетичних волокон. Органічними барвниками забарвлюють шкіру, хутро, папір, дерево, різні види пластмас, гуму, харчові продукти тощо. Органічні барвники застосовуються для виготовлення лакофарбових матеріалів, художніх фарб, кольорових олівців, чорнила і друкарських фарб. При цьому потрібно врахувати, що для фарбування різних матеріалів необхідні різні за хімічними властивостями барвники.

4.2 Існуючі методи очищення стічних вод від барвників

Оскільки СВ, забруднені синтетичними барвниками, не можуть бути ефективно освітлені на міських очисних спорудах біохімічного очищення, було розроблено велику різноманітність методів для очищення стічних вод від барвників, що передбачають їх вилучення чи деструкцію, і відрізняються між собою за ефективністю, економічністю та екологічністю. Виділяють три категорії найбільш широко розповсюджених методів вилучення барвників із водної фази: хімічні (коагуляція, окисні: процеси з посиленням окисненням AOPs, озонування, фотохімічні реакції; електрохімічна деструкція; електрохімічна коагуляція), фізичні (адсорбція, мембранне розділення, йонний обмін, радіаційне опромінення) і біологічне очищення [56].

4.2.1 Хімічні методи

Традиційним методом для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод, забруднених барвниками, є коагуляція-флокуляція, що супроводжується седиментацією. В ході коагуляції відбувається злипання частинок з утворенням більш крупних агрегатів, що відбувається за умови зниження агрегативної стійкості частинок настільки, що їх співударення призводить до злипання. При флокуляції ж відбувається укрупнення пластівців для прискорення процесів пластівцеутворення. При цьому зростає швидкість осадження пластівців і покращується якість очищеної води [57].

Оскільки коагулянтами є агенти, що підвищують агрегацію колоїдних частинок дестабілізацією рівноваги електростатичних сил, бажано, щоб вони мали йонну природу. Найчастіше в якості коагулянтів застосовують солі металів – алюмінію і феруму (алюмінію сульфат, феруму (II,III) сульфат і хлорид та алюмінію хлоргідрати), які утворюють внаслідок гідролізу малорозчинні гідроксиди. Як флокулянти використовують полімерні сполуки з високою

молекулярною масою: поліакрилонітрил, поліакрилат натрію, лігносульфанати, сополімери вінілу і піридину ВА-2, ВА-102, поліакриламід та інші [57]. Головною перевагою технології коагуляція-флокуляція є знебарвлення водних потоків за рахунок видалення з них молекул барвника, а не завдяки їх частковому розкладанню, яке може навіть спричиняти появу ще більш токсичних і потенційно шкідливих ароматичних сполук. Недоліками даного методу є необхідність емпіричного підбору реагентів, труднощі при їх дозуванні, утворення значної кількості осадів, що викликає необхідність їх знешкодження, поховання або складування.

Для розкладання барвників часто використовуються окисні процеси, що пояснюється переважною простотою їх реалізації, високою ефективністю і технологічністю, компактністю обладнання, простотою автоматизації і керування. До того ж, в більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади [58].

Одним із найбільш розповсюджених деструктивних методів є озонування. Використання озону здатне руйнувати барвники, хлоровані вуглеводні, феноли, пестициди і ароматичні вуглеводні. Доза озону, що використовується для забруднених барвниками СВ, залежить від кольоровості та величини залишкового хімічного споживання кисню (ХСК). При озонуванні не утворюються шлами чи токсині метаболіти, в результаті розчин знебарвлюється і характеризується низьким ХСК, придатним для спуску до природних водойм [56].

Недоліком даного методу є короткий період напіврозпаду, зазвичай 20 хв. Також слід додати, що генерування озону є досить коштовним процесом за рахунок його значної енергоємності. До того ж, застосування озонування раціональне лише при комбінуванні його з іншими методами очищення, як перед стадією озонування, так і після неї [58].

Часто головним окисним агентом виступає пероксид водню (H_2O_2), який потребує активації, наприклад УФ-променями. В ході окисних процесів барвник вилучається з водної фази окисненням, результатом якого є розщеплення ароматичного кільця молекули барвника, яке зумовлене продукуванням у великій

кількості гідроксильних радикалів, які в подальшому взаємодіють з молекулами політанта. УФ-промені є активаторами H_2O_2 , а швидкість розкладу барвника залежить від інтенсивності випромінювання, рН, структури і складу барвника. Метод є достатньо ефективним, не передбачає утворення шламів, ймовірність появи поганих запахів також зведена до мінімуму. Проте недоліком є те, що в залежності від виду політантів на вході та ступеню процесу деградації, можуть створюватись побічні продукти: органічні і неорганічні кислоти, альдегіди.

Нещодавно поширення набула практика використання процесів з посиленням окисненням (AOPs-технологій) при освітленні води. Дані технології, характеризуються високою швидкістю реакцій та неселективним окисненням, що дає змогу обробляти багато забруднювачів одночасно. Різні співвідношення складових AOPs-процесів дає змогу досягати необхідної глибини очищення [57].

Підходящими для видалення як розчинних, так і нерозчинних барвників є системи Фентона і Раффа. Це гомогенно-каталітичні системи H_2O_2 з йонами Fe^{2+} чи $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$. Головним недоліком використання реактивів Фентона і Раффа є утворення шламу за рахунок флокуляції реагентів і молекул барвника. Даний шлам містить підвищену концентрацію політанта і викликає складнощі при утилізації. Перебіг процесів суттєво залежить від кінцевого утворення флокул і характеру седиментації, а катіонні барвники при цьому не коагулюють взагалі. Кислотні, прямі, кубові, протравні та активні барвники піддаються коагуляції, але в ході процесу утворюються неякісні флокули, які не осідають належним чином, не забезпечуючи, таким чином, ефективного очищення [56].

Останнім часом з'являються все нові підходи до використання УФ випромінювання, яке інтенсифікує процеси окиснення. Так, для освітлення СВ також використовують фотохімічне очищення, яке дає змогу розкласти барвники на CO_2 та H_2O . В ході фотокаталітичних процесів більшість органічних сполук можуть бути повністю мінералізовані. Дані процеси характеризуються достатньо високою швидкістю, але за умови, що забезпечено велику площу розділу фаз. Фотокаталітичні процеси є досить коштовними, чимало механізмів деструкції

полютантів є не вивченими, оскільки структура сполуки суттєво впливає на механізм. Для них властиві також необхідність ретельного підтримування оптимальних умов та ймовірність утворення побічних продуктів, токсичність яких ще потребує оцінки.

В останні роки значна увага почала приділятися ще одній доволі новій технології освітлення СВ – посиленій електрохімічній деструкції (ПЕД). Даний метод не передбачає використання реагентів, оскільки OH^+ -радикали утворюються безпосередньо в ході окиснення води. Хоча інколи все ж використовують хімічні реагенти, проте в дуже невеликих кількостях. Також не спостерігається утворення вологовмісних осадів. Продукти розкладу, в цілому, є не шкідливими, тому спуск очищеної води до природних водойм є безпечним. Посилене електрохімічне розкладання є ресурсозберігаючим і характеризується високою ефективністю знебарвлення і розкладу стійких полютантів. Проте високі об'ємні продуктивності по стічній воді зумовлюють пряме зниження ступеню вилучення барвника, до того ж метод вимагає досить високого споживання електроенергії, ціна якої співставна з вартістю хімічних реагентів.

Також для видалення барвників можна використовувати флотацію. Проте недоліками її є: не достатньо високий ступінь очищення; громіздкість обладнання; велика кількість флотошламу, необхідність його зневоднення, і складування або захоронення.

4.2.1 Фізичні методи

Досить широкого застосування набули і фізичні (сепаративні) методи. Останнім часом все більше користуються адсорбційні технології, що пояснюється їх високою ефективністю при вилученні органічних забруднювачів. В основі процесу очищення лежать два механізми: знебарвлення і йонного обміну. Процес зазнає впливу численних фізико-хімічних факторів: взаємодії молекул барвника з сорбентом, площі поверхні сорбенту, розміру частинок, рН і часу контакту.

Специфікою адсорбції органічних речовин із водних розчинів на вуглецевій поверхні є те, що глибоке очищення води від органічних поллютантів можливе лише, якщо енергія Ван-дер-Вальсової взаємодії молекул органіки з атомами вуглецю суттєво перевищує енергію взаємодії органічних молекул з молекулами води. Адсорбцію проводять на таких сорбентах, як: активоване вугілля, торф, силікагель, природні смоли, відходи деревообробної промисловості та інші.

Промисловим адсорбентом є активоване вугілля, за рахунок високої адсорбуючої здатності та сильнорозвинутої внутрішньої поверхні, проте його використання дуже коштовне, проте для здешевлення даної технології вивчається можливість використання в якості сорбентів біовідходів.

Практикують також вилучення барвників за допомогою мембранного розділення. Для мембранної технології характерними є здатність освітлювати, концентрувати і, що найголовніше, безупинно відділяти барвник від водної фази. Мембранне відділення барвників від водної фази найчастіше реалізують у вигляді баромембранних процесів: зворотного осмосу та нанофільтрації. Інколи використовують ультрафільтрацію. Рушійною силою баромембранних процесів є різниця тисків з обох сторін мембрани.

Нанофільтрація – це баромембранний метод розділення речовин (при робочих тисках 1...2 МПа) з молекулярними масами до 300...500 дальтон. У процесі нанофільтрування органічні сполуки (спирти, барвники, цукри, пестициди) затримуються практично повністю (98...99,9%) [56].

Зворотний осмос – процес фільтрування розчинів під тиском крізь напівпроникні мембрани, які пропускають воду і повністю або частково затримують молекули чи йони розчинених речовин.

До переваг мембранних методів належать: відсутність фазових перетворень при розділенні розчинів; простота конструкції установок та отримання необхідного ступеню очищення води. Проте, має ряд недоліків: використання мембран потребує ретельної попередньої водопідготовки: вода не повинна

містити активного хлору, а очищення є ефективним при невисокій вихідній концентрації барвника.

Вилучення барвників також можна здійснювати за допомогою йонного обміну, проте наразі він не набув широкого використання у даній сфері, в основному, через припущення, що йонні смоли не можуть реагувати з різноманітними барвниками. Переваги технології йонного обміну: мінімальні енергозатрати, відсутність втрат іонообмінного матеріалу при регенерації, низькі об'єми відходів, відсутність вимоги ретельної попередньої водопідготовки. Одними з ключових недоліків методу є: висока витрата реагентів, більшість з яких є агресивними, не достатньо високі ступені видалення органічних поллютантів, зокрема барвників, за рахунок ефекту відштовхування їх молекул від аніонообмінної матриці, необхідність утилізації відпрацьованих іонітів та утворення великих об'ємів відпрацьованих вод після зрихлення, регенерації та відмивання іоніту.

Одним з перспективних методів очищення стічних вод від барвників є метод флотоекстракції.

Флотоекстракція – технологія, що вперше була представлена як удосконалений метод йонної флотації, який виключає можливість піноутворення. Даний метод забезпечує одночасне розділення і концентрування і є ефективним при очищенні стічних вод від органічних та неорганічних поллютантів. Флотоекстракція має наступні переваги: висока ефективність розділення; високий концентраційний коефіцієнт; 3) низька доза органічного розчинника; м'якість процесу сепарації; простота обладнання. До недоліків цього методу відносять нижчу, у порівнянні із флотацією, продуктивність за рахунок невеликої витрати газу, що не руйнує верхнього шару органічної рідини в розподільному апараті.

Таким чином, незважаючи на різноманіття існуючих методів очищення стічних вод від барвників, і досі залишається потреба у застосуванні ефективної, економічної та ресурсозберігаючої технології.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Експериментальну частину даної науково-дослідної роботи виконано в хімічній лабораторії з використанням шкідливих, подразнюючих, пожежо- і вибухонебезпечних речовин та матеріалів, що можуть бути джерелами шкідливих і небезпечних факторів.

В науково-дослідній роботі використовувались:

- електрична енергія;
- механічне та теплове обладнання;
- скляний та керамічний посуд.

В даному розділі на основі аналізу небезпечних та шкідливих факторів розроблено засоби і заходи, які направлені на вдосконалення безпечних умов праці, пожежної профілактики та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

5.1 Охорона праці

5.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів в умовах виконання експериментальної частини науково – дослідної роботи. Заходи з охорони праці

5.1.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99, роботи в лабораторії відносяться до категорії II б (середньої важкості). У таблиці 5.1 наведено оптимальні значення параметрів мікроклімату та їх фактичні значення.

Згідно з нормативами температура поверхні приладів повинна складати не більше $t_{onm} = +2\text{ }^{\circ}\text{C}$, тобто не більше $24\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 5.1 - Санітарні норми параметрів мікроклімату в хімічній лабораторії

Період року	Температура, °C		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	17 - 19	16	40-60	50	0,2	0,2
Теплий	20 – 22	21	40-60	50	0,3	0,3

З параметрів, які зазначені в таблиці 5.1, можна зробити висновок, що температура повітря в приміщенні лабораторії не відповідає нормам в холодний період року (згідно ДСН 3.3.6.042-99), що пояснюється економією коштів на опалення.

Для забезпечення нормативних метеорологічних умов та чистоти повітря в лабораторії використовується місцева механічна витяжна вентиляційна система. Стисла санітарна характеристика лабораторії наведена в таблиці 5.2.

У якості місцевої вентиляції використовують витяжні зонти та витяжні шафи з забезпеченням п'ятикратного повітрообміну за годину та загальнообмінна припливна механічна система вентиляції (забір повітря знизу, видалення повітря з верхньої частини будівлі).

Контроль температури в лабораторії проводиться з допомогою спиртового термометра, відносна вологість вимірюється з допомогою крильчатого анемометра. Вимірювання параметрів мікроклімату здійснюється 1 раз протягом робочого дня. У таблиці 5.2 представлено стислу санітарну характеристику лабораторії.

Таблиця 5.2 - Стисла санітарна характеристика лабораторії.

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причинних виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливого впливу	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м3	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, стандарт	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас лабораторії згідно з СН 245-71	Санітарна група лабораторного процесу згідно зі СНиП 2.09.04-87
Хімічна лабораторія	Барвники органічні фталоціанінові	Запиленість робочого місця	0,1	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри	Провітрювання робочого місця	Візуальний контроль	V	1a
	Фталевий ангідрид	Подразнює органи дихання та слизові оболонки	0,1	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри, захисні рукавиці	Вихід із зони отруєної атмосфери			
	Ксилол	Подразнює шкіру та органи дихання	0,0007	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри, захисні рукавиці				
	2-метилнафталін	Нервова, дихальна, ендокринна системи,	0,02	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри,	При вдиханні свіже повітря, ротову порожнину			

		шлунково-кишковий тракт, очі (помутніння кристалика)			захисні рукавиці	прополоскати водою, на шкіру та очі- рясно змити проточною водою	Візуальний контроль		
	Диметилф ормамід	Токсична дія загального характеру, ураження внутрішніх органів та систем організму	10	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри, захисні рукавиці				
	Карбамід	Запиленість робочого місця	10	III	Халат ГОСТ 12.4.103-83, захисні окуляри, захисні рукавиці	Провітрювання робочого місця			
	Аміачна вода Внаслідок розлиття	Токсична, по дразнююча дія, викликає хімічні опіки, запалення верхніх та глибинних органів дихання.	20	IV	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	Промивання місця ураження водою і 2 %-вим розчином оцтової кислоти.			
	Сульфатна кислота,	Викликає опіки з	0,3	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83,	Промивання місця			

	внаслідок розлиття	великою глибиною пошкодження, подразнює слизові оболонки			напівмаска ГОСТ 12.4.034-85, захисні окуляри	потрапляння реактиву водою. Свіже повітря			
--	--------------------	--	--	--	--	---	--	--	--

У лабораторії передбачено систему водяного центрального опалення для підтримки необхідної температури і вологості повітря.

Для нормалізації цих параметрів, рекомендовано збільшити температуру теплоносія (в опалювальний період) в системі опалення.

5.1.1.2 Виробниче освітлення

Згідно ДБН В.2.5-28:2018 роботи, які виконуються в даній лабораторії, відносяться до розряду зорової діяльності IVa, тобто робіт середньої точності. Значення норм освітлення приміщення для розряду IVa представлено в таблиці 5.3. В лабораторії передбачено бокове природне освітлення (1 вікно розміром 2x2), штучне освітлення, а також суміщене. Норми освітлення і фактичні значення приведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 - Санітарні норми і фактичні значення параметрів освітлення

Характеристика зорової роботи	Розряд зорової роботи	Штучне освітлення	Природне освітлення	Суміщене освітлення
		Освітленість, лк	КПО, D _н , %	
		При системі комбінованого освітлення		

		Всього	У т.ч. від загального	Фактичне значення	При системі загального освітлення	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні	При верхньому або комбінованому освітленні	При боковому освітленні
Середньої точності	Va	750	200	300	300	4	1,5	2,4	0,9

Фактичне значення штучного освітлення в лабораторії складає 200 лк, що відповідає вимогам.

В лабораторії для створення сприятливих умов праці передбачено природне і штучне освітлення, за функціональним призначенням передбачено робоче, аварійне, ремонтне, евакуаційне освітлення.

В якості джерел світла при загальному штучному освітленні світильники ВОД з люмінесцентні лампи білого світла ЛБ-40, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою є захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Контроль освітленості проводиться один раз на півріччя та після кожного ремонту системи освітлення за допомогою люксметра Ю-116 (ГОСТ 8.014-72).

Згідно СН 181-70, стіни й стелі в лабораторії пофарбовано у світлі насичені тони з високою відбиваючою здатністю. Устаткування пофарбовано у світлі кольори.

Для покращення освітленості передбачено чистку плафонів та віконного скла від пилу та заміну ламп, які відпрацювали свій ресурс.

5.1.1.3 Виробничий шум

Джерелом шуму в лабораторії є: витяжні шафи, центрифуга, магнітні мішалки, ротаційний випарювач R-100, розсіювальний прилад РЛУ-3. Допустимий рівень шуму становить 60 дБА, згідно з ДСН 3.3.6.037-99. Фактичний рівень шуму в лабораторії становить 58 дБА, а отже не перевищує норму. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

5.1.1.4 Електробезпека

Згідно з ПУЕ, у відповідності до ступеня небезпеки ураження електричним струмом лабораторія належить до приміщень 2 категорії – особливо небезпечні приміщення через наявність фактичного агресивного середовища. У лабораторії використовується електрообладнання, яке живиться від трифазної чотирьохпровідної електромережі змінного струму з частотою 50 Гц та напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю. Споживачами електричної енергії є аналітичні ваги, сушильна шафа, магнітні мішалки, центрифуга, ротаційний випарювач.

Ураження людей електричним струмом можливе при порушенні електроізоляції, коли під напругою можуть опинитися струмопровідні елементи обладнання. У цьому випадку заходом запобігання ураження людей електричним струмом є ізоляція струмопровідних частин. Ураження людини електричним струмом в умовах робочої зони може виникнути з умов дотику до металевих корпусів обладнання та незаземлених металевих предметів, які опинилися під напругою.

Джерелами ураження електричним струмом є випрямлячі, струмопровідники, а також металевий корпус лінії. Причиною ураження може бути перехід напруги мережі 220 В в ланцюг живлення лінії в результаті порушення цілісності ізоляції. Розраховуємо силу струму, що проходить крізь

тіло людини при одно- і двофазному дотику до струмопровідних елементів, що перебувають під напругою[59]:

$$I_{\text{люд}} = \frac{U_{\text{ф}} \times 1000}{R_{\text{л}} + R_{\text{о}}}$$

де $U_{\text{ф}} = 220$ – фазова напруга, В; $R_{\text{л}} = 2000$ – опір людини в самих несприятливих умовах, не враховуючи опір підлоги, Ом; $R_{\text{о}} = 4$ – опір заземлення нейтралі, Ом.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-84, в нормальному режимі роботи електрообладнання $I = 0,3$ мА, $U = 2$ В, при аварійному – $I = 6$ мА, $U = 36$ В.

$$I_{\text{люд}} = \frac{220 \times 1000}{2000 + 4} = 109,79$$

Напруга дотику:

$$U_{\text{л}} = I_{\text{л}} \times R_{\text{л}} = 110 \times 2000 = 220 \text{ В}$$

Отже, як бачимо розраховані значення $I_{\text{л}}$ і $U_{\text{д}}$ значно перевищують наведені вище нормативні значення. Це свідчить про те, що при порушенні вимог правил будови електрообладнання у приміщенні лабораторії можливі електротравми з тяжкими наслідками.

Для попередження електротравматизму при виконанні науково - дослідної роботи було передбачено наступні організаційно-технічні заходи:

- перевірялась цілісність з'єднувальних проводів та ізоляції при підключенні приладів;
- використовувалися прилади заводського виготовлення з використанням малих напруг;
- для колективного захисту від ураження електричним струмом в аварійних випадках в лабораторії використовуються занулення корпусів електроустаткування, гумові килимки, ізолюючі підставки, спецодяг.

Для захисту людей від ураження електричним струмом передбачені наступні заходи: занулення корпусів електрообладнання, захисне вимикання, малі

напруги, наявність засобів індивідуального захисту (гумові діелектричні рукавиці), подвійна ізоляція електроустаткування, електричний поділ мережі.

Як організаційні заходи проводяться: інструктаж і перевірка знань правил безпеки, інструкцій, правил надання долікарняної допомоги.

5.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

5.2.1 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці дослідника проводяться за даними атестації робочого місця і спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені у карті умов праці робочого місця дослідника (таблиця 7.4).

Карта умов праці на робочому місці

Підприємство: Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України Національної академії наук України.

Лабораторія: № 426

Відповідальний за заповнення карти: Федосова Наталія Миколаївна

Дата заповнення: 20.11.2019

Таблиця 5.4 – Карта умов праці на робочому місці

п/п	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДК у робочій зоні	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, бали
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :					
	Барвники органічні фталоціанінові (III клас безпеки)	0,1	-	1	0,5	0,5
	Фталевий ангідрид (II клас безпеки)	0,1	-	1	0,2	0,2
	Ксилол (IV клас безпеки)	0,0007	-	1	0,2	0,2

	2-метилнафталін (IV клас небезпеки)	0,02	-	1	0,1	0,1
	Диметилформамід (II клас небезпеки)	10	-	1	0,2	0,2
	Карбамід (III клас небезпеки)	10	-	1	0,1	0,1
	Аміачна вода (IV клас небезпеки)	20	-	1	0,1	0,1
	Сульфатна кислота (II клас небезпеки)	0,3	-	1	0,1	0,1
Мікроклімат у приміщенні:						
2	Температура повітря, °С	17-19	16	-	1	-
	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
	Відносна вологість повітря, %	60-40	50	-	1	-
Напруженість праці:						
3	Увага (% часу зміни)	70	70	-	0,7	-
4	Освітленість в приміщенні, лк	200	200	-	0,5	-
5	Виробнича і локальна вібрація	60	58	-	0,3	-

Сумарна фактична шкідливість становить 1,5 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити 7 %.

Згідно з даними карти умов праці на робочому місці воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

5.2.2 Безпека проведення експериментальної частини

Експериментальна частина НДР виконувалася в лабораторії відділу хімії комплексних сполук Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України Національної академії наук України.

Переважаюча частина експерименту НДР в лабораторії пов'язана з використанням скляного посуду. При порушенні правил роботи з ним можливі мікротравми. В першу чергу – це порізи рук при розбиванні скляного посуду.

Особливо небезпечні порізи розбитими частинами посуду, забрудненими хімічними реактивами, оскільки в таких випадках токсичні речовини можуть потрапляти безпосередньо в кров. Важкі травми (потребують тривалого

лікування), що можуть призвести до інвалідності, можуть бути викликані потраплянням скла в очі.

Порядок допуску персоналу до самостійної роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які досягли 18-річного віку, пройшли медичний огляд, професійно навчені, пройшли вступний первинний інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки, засвоїли методики виконання науково-дослідної роботи [51].

З метою забезпечення безпеки працівника при проведенні експериментів передбачені наступні заходи:

- 1) всі роботи проводяться в спеціальному халаті;
- 2) всі дослід з концентрованими речовинами проводяться в витяжній шафі при наявності спеціального одягу і захисних окулярів, перед початком роботи перевіряється наявність руху повітря у витяжній шафі;
- 3) реактиви та хімічний посуд зберігаються в окремих шафах;
- 4) в кінці робочого дня вимикають електроенергію і воду;
- 5) обов'язково передбачені медичні аптечки.

Всі хімічні реактиви, що використовуються у науково-дослідній роботі, зберігаються безпосередньо в приміщенні лабораторії. Хімічно чисті реактиви зберігаються в скляній тарі у витяжній шафі. Хімічні реактиви, що піддаються дії світла, зберігаються в склянках, виготовлених з темного скла або обгорнутих чорним папером, в затемненій частині лабораторії. Хімікати в дрібній тарі зберігаються на стелажах відкритого типу. Хімічні реактиви зберігаються в щільно закритих банках та інших сосудах з наклеєними на них етикетками, на яких вказані точна назва речовини та її характеристика (вогнебезпека, концентрація).

У медичних аптечках на робочому місці передбачені препарати, що застосовуються при опіках, ураженням електричним струмом. Медична аптечка знаходиться на видному місці, на столі завідуючого лабораторією.

При проведенні дослідів у вечірній час, або при проведенні небезпечного експерименту у лабораторії знаходяться не менше двох чоловік, причому один з них старший.

З метою попередження травм та отруєнь хімічними речовинами:

- для проведення роботи використовуються керамічний та скляний посуд, що не має дефектів, його марка відповідає характеру виконуваної роботи;
 - на посуді з реактивами є етикетки з розбірливими написами, які містять назву реактиву, його хімічну формулу, дату та дані про токсичність;
 - відходи реактивів зберігаються у спеціальних ємностях.

Верхній одяг зберігається в спеціальній шафі.

Під час обіду їжа приймається в спеціально відведеному приміщенні.

5.2.3 Пожежна безпека

При виконанні НДР в лабораторії пожежа може виникнути з наступних причин:

- горіння електроізоляції обладнання в результаті виникнення короткого замикання;
- пошкодження електромережі, в тому числі механічне;
- перенапруження електрообладнання;
- невиконання правил пожежної безпеки;
- прямий удар блискавки у будинок.

В зв'язку з високою ймовірністю пожежі, будівля інституту споруджено з негорючого матеріалу (бетон, цегла) та відноситься до другого ступеня пожежної стійкості.

Для забезпечення пожежної безпеки в лабораторії виконуються наступні заходи:

- електропроводи захищені в труби;
- для запобігання перевантаження системи використовують плавкі запобіжники;

- в приміщенні лабораторії на випадок пожежі встановлені два ручних вуглекислотних вогнегасники типу ВВ-8 та вогнегасник порошковий ВП-2 та ящик з піском об'ємом 1 м³;
- лабораторію забезпечено автоматичною електричною пожежною сигналізацією з тепловими оповісниками та, згідно з ГОСТ 12.1.004 - 85, внутрішнім пожежним краном;
- легкогорючі та горючі рідини зберігаються в товстостінних пляшках з притертими пробками в спеціальному підсобному приміщенні в металічному ящику;
- витяжна шафа на 90 % виконана із негорючих матеріалів;
- для забезпечення блискавкозахисту на будівлі, згідно СН 305-17, встановлено декілька блискавковідводів стрижньового типу;
- використання засобів колективного захисту від статичної електрики, згідно з ГОСТ 12.4.124-83, а саме використовується відвід зарядів за допомогою заземлення;

З метою оптимізації процесу пожежогасіння у випадку виявлення полум'я в лабораторії знаходяться первинні засоби пожежогасіння (пожежний інвентар: покривала з негорючого теплоізоляційного полотна, грубововняні тканини або повсті, ящики з піском, бочки з водою, пожежні відра, совкові лопати; пожежний інструмент: гаки, лом, сокири тощо; вогнегасники) у спеціально відведеному місці, про місцезнаходження якого інструктують всіх працівників лабораторії.

Для запобігання загоряння електрообладнання, електропроводка розташовується в недоступному для механічного пошкодження місці. Для запобігання перевантаження встановлені запобіжники. Засоби пожежогасіння, протипожежний інвентар повинні знаходитися в справному стані і має бути пофарбовані в червоний колір. Усі приміщення забезпечено необхідними і безпечними шляхами евакуації людей.

Показники пожежної та вибухонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Показники пожежо- і вибухонебезпечних речовин і матеріалів

Назва приміщення	Речовини	Агрегатний стан речовин.в нор. умо.	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухонебезпечності, °С			Вибухонебезпечні суміші з повітрям		Вогнегасні засоби	Категорія приміщення за ЗНТП 24-86	Клас приміщення/зони/ї зовнішніх установок згідно з ПУФ	Категорія об'єкта і тип зони захисна і влаштування блискавкозахисту згідно з СН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	категорія	група				
Хімічна лабораторія ІЗНХ НАНУ	Гума	Тв	Г	-	220	-	T3	ІА	ОУ-5	В	І	ІІІ
	Папір	Тв	Г	170	230	100	T6	ІА	Вода, ВП-1			
	Деревина	Тв	Г	270	300	330	T3	ІА	ВПП ВП--1			

5.2.4 Аналіз небезпеки об'єкту

Згідно Положення «Про план локалізації і ліквідації аварійних ситуацій» (ПЛАС) дана лабораторія належить до категорії Б (при виникненні аварії вона переходить за межі структурного підрозділу і розвивається в межах підприємства).

До потенційних видів небезпеки на нашому об'єкті (категорія Д пожежонебезпеки) належать:

- пожежа;

- вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі);

- розрив або зруйнування обладнання;
- викиди шкідливих речовин;
- сполучення перелічених видів небезпеки.

При проведенні експериментів, можуть виникнути такі аварійні ситуації:

- розгерметизація обладнання та тари з викидом продукту, його пари та пилу у виробниче та зовнішнє середовище;

- загоряння обладнання, матеріалів, речовин;
- відключення електропостачання, яке живить засоби захисту, обривання і коротке замикання електрообладнання;

- руйнування лабораторного обладнання;
- пролиття кислот, лугу та інших хімікатів.

При виникненні аварійної ситуації потрібно негайно відключити всі споживачі від джерел живлення, огородити небезпечну зону, не допускати в неї сторонніх осіб; повідомити про те, що сталося, керівника робіт. Якщо є потерпілі, надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу.

Одним з найпоширеніших заходів для запобігання можливості розповсюдження пожежі на сусідні будівлі та споруди є протипожежні відстані, які, крім того, створюють сприятливі умови для забезпечення маневрування, встановлення, розгортання пожежної техніки та підрозділів пожежної охорони.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, які зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння, застосовуючи відповідні для даного випадку засоби гасіння (пісок, порошкові та інші вогнегасники); - негайно вимкнути вентиляцію, пальники і нагрівальні прилади; - винести з приміщення посудини з вогнебезпечними речовинами. Якщо є потерпілі надавати їм першу медичну допомогу; при

необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки.

Оцінювання захисних споруд за своєчасним укриттям робітників і службовців.

Вихідні дані:

- відстань від місця роботи до сховищ (l);
- час на безаварійну зупинку роботи $t_{зуп} = 2$ хв;
- час для заповнення сховища $t_3 = 3$ хв;
- установлений час на укриття $t_{вст} = 10$ хв;
- швидкість руху людей $V = 80$ м/хв.

1. Розподіляємо робітників і службовців за захисними спорудами. Критерій – мінімальна відстань до сховища: – у сх. № 1: лаб. 426 ІЗНХ – 4 ос. Всього: 4 ос.

2. Визначаємо відстань від місця роботи до закріплених захисних споруд: – до сх. № 1: $l = 500$ м (біля корпусу ІЗНХ НАНУ).

3. Визначаємо час на рух людей до захисних споруд:

$$\text{до сх. № 1 } t_{рух} = \frac{500}{80} = 4 \text{ хв}$$

4. Визначаємо потрібний час на укриття людей в захисних спорудах:

$$t_{укр} = t_{зуп} + t_{рух} + t_3 = 2 + 3 + 4 = 9 \text{ хв}$$

5. Порівнюємо потрібний час на укриття зі встановленим ($t_{вст} = 10$ хв). Для всіх людей, що укриваються у сховищах $t_{укр} < t_{вст}$

Розташування сховища дозволяє своєчасно укрити усіх робітників і службовців.

6 РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЄКТУ

6.1 Загальна характеристика розробки

Резюме

Тема: розробка впровадження виробництва фталоціанінового барвника.

Мета наукової розробки - це розробка методик синтезу високостабільних пігментних барвників перспективних для використання у якості лаків та фарб, а також для фарбування полімерів та полімерних волокон у сині або синьо-зелені кольори.

Суб'єктами замовлення можуть бути юридичні особи.

Об'єктом дослідження є фталоціанінові пігменти.

Місце розробки в інноваційному ланцюжку цінностей: оскільки теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження були проведені, необхідно залучення інвесторів для впровадження розробки.

Бізнес-модель стартапу: B2B2C. Виробництво спрямоване на покращення умов впровадження кінцевого продукту.

Технологія: виробництво органічних пігментів та барвників шляхом органічного синтезу з рециркуляцією розчинників, що приводить до зменшення собівартості кінцевої продукції.

Доступність сировинної бази: на території України наявні усі реагенти.

Ринок збуту: хімічні підприємства, лакофарбова промисловість, поліграфічні комбінати, будівництво та ін.

Кваліфікація персоналу: провідний інженер, інженер-технолог, допоміжні спеціалісти.

Конкурентні переваги: низька собівартість, висока стабільність у агресивних середовищах.

Таблиця 6.1 – Резюме стартап-проєкту

Показник	Характеристика
1. Сутність ідеї	Для задоволення потреб в лакофарбовій промисловості, у виробництві фарб для поліграфічного друку, в будівництві, для фарбування гуми, полімерів та ін
2. Наявність аналогів або прототипів ідеї	Закордонні аналоги
3. Основна потреба, яку задовольнить реалізований стартап	Багато функціональна
4. Ступінь розробленості технології реалізації	Відсутня
5. КВЕД, до якого може належати дане виробництво	С
6. Очікувана потужність стартапу	Мале підприємство
7. За масштабом виробництва	Серійне
8. За рівнем спеціалізації	Вузькопрофільне
9. За ресурсами, що споживатимуться	Працемістке, матеріаломістке
10. За чисельністю персоналу	Мале
11. Органи управління при реалізації стартапу	Національні
12. Бажане географічне розташування - потужностей стартапу; - офісу стартапу; - збутової мережі; - постачальників комплектуючих.	Україна Київ Україна Україна
13. Місце ідеї у ланцюжку цінностей інноваційного процесу	Впровадження (юридична особа)
14. Бізнес-модель стартапу	B2B2C
15. Конкуренти вітчизняні (ціна, на якому етапі реалізації знаходяться, основні конкурентні переваги, фактори успіху)	Відсутні
16. Конкуренти іноземні (ціна, на якому етапі реалізації знаходяться, основні конкурентні переваги, фактори успіху)	BASF, Degussa (ціна значно вища, повний цикл виробництва)
17. Ключові фактори успіху стартапу	Відсутність конкуренції на

Показник	Характеристика
	ринку України
18. Споживачі (основні на етапі впровадження, групи, орієнтовна чисельність)	Юридичні особи (підприємства)
19. Планова кількість продукту розробки для першого етапу реалізації (у рік)	69
20. Мінімальна кількість виробництва за методом точки беззбитковості (у рік)	56
21. Споживачі на етапі розвитку	Юридичні особи (підприємства)
22. Споживачі на етапі зрілості	Юридичні особи (підприємства)
23. Конкурентна ціна на продукт стартапу	
24. Плановий рівень рентабельності при реалізації продукту	52%
25 Капіталовкладення в проект	100%
26 Період повернення капіталовкладень у проект	2,4 р
27 Джерела фінансування	Внутрішні, національне
28 Основні компоненти продукції стартапу (їх доля у готовому товарі, ступінь готовності компонентів у наявному виробництві)	Сировина
29 Потенційні постачальники складових компонентів розробки (виділити вітчизняних і закордонних, плановий обсяг замовлень, наявна потужність постачальника)	Українські постачальники: Хімлаборреактив, Укроргсинтез забезпечують 100% сировини
30 Планове місце реалізації результату розробки (місце, планова доля реалізації продукту через це місце)	Мале підприємство, повна реалізація
31 Наявність посередників при реалізації (так, ні, орієнтовні посередники, форми оплати їх діяльності)	Ні
32 Методи просування результатів розробки на ринок	Реклама, консультації спеціалістів

6.2 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища стартапу

Середовище діяльності будь-якого підприємства можна охарактеризувати за допомогою наступної схеми:



Рисунок 6.1 – Зовнішнє, зовнішнє оперативне і внутрішнє середовище підприємства

Представлена схема є зручною для оцінки потенційних можливостей, що надає зовнішнє середовище, а також загроз, які можна від нього чекати.

Таблиця 6. 2 – Аналіз загроз і можливостей зовнішнього середовища

	Загрози	Можливості
Економіка		
1.	Нестабільна економічна ситуація може негативно відобразитись на чистому прибутку компанії, і, як наслідок на подальшому розширенні та удосконаленні виробництва	Стабільна економічна ситуація та допомога розвитку малого бізнесу позитивно відобразиться на розробці стартапу особливо на початкових етапах

2.	Встановлення державою завеликих податків на виробництво	Низькі податки для стартапів дадуть змогу швидкому розвитку бізнес ідеї та її впровадженню в виробництво
Політика		
1	Нестабільна політична ситуація може негативно відобразитись на впровадженні та виробництва в цілому	Стабільна політична ситуація дасть змогу до дострокового планування та розвитку промислового виробництва
Науково-технічний прогрес		
1	Розвиток конкурентоспроможних технологій може призвести до появи більш ефективного методу	Розвиток науки та техніки може здешевити процес виробництва та вдосконалити характеристик у порівнянні з конкурентними аналогами
Культура		
1	Занепад культурних центрів, відповідно, негативно відобразиться на розвитку виробництва	Розвинуті культурні центри із розгалуженою інфраструктурою дадуть можливість швидкому розвитку бізнес ідеї та її впровадженню в виробництво
	Загрози	Можливості
2	Прихильники зелених	Високотехнологічне виробництво з повним циклом очистки та регенерації усуває екологічні проблеми
Демографічна		
1	Низький технологічний освітній рівень персоналу унеможливіть впровадження та розвиток виробництва	Високий освітній рівень персоналу збільшить можливість якості та асортименту продукції
2	Зменшення народжуваності	Міста із великою чисельністю, особливо із близьким розташуванням індустріальних або наукових центрів забезпечать високий рівень розвитку виробництва
Географія		

1	Невдале, по відношенню до великих міст розташування негативно відобразитись на впровадженні	Розташування поряд із містами, що стрімко розвиваються забезпечить високий рівень виробництва
2	Невдале географічне розташування негативно відобразиться на вартості постачання хімічних речовин, а також на постачанні готової продукції, що, в свою чергу, негативно відобразиться на собівартості товару	Вигідне географічне розташування може зменшити витрати на транспорт, що зменшить собівартість товару

Таблиця 6. 3 – Аналіз факторів зовнішнього оперативного середовища

Фактор	Переваги	Недоліки
Конкуренти 1	За рахунок конкретних технологічних рішень в використанні продукції, проведених для споживача	Складний технологічний процес використання продукції приведе до відтоку покупців
2	Перехід від конкурентів за рахунок нового технічного рішення	Недовіра до нового продукту
Постачальники 1	Конкуренція між постачальниками, як можливість знизити ціну на вихідні матеріали	Збої постачання вихідних матеріалів внаслідок погодних умов, непередбачених ситуацій або локальних проблем на підприємстві із виробництва вихідних матеріалів
2	Вихідні матеріали широкодоступні і можуть постачатися іншим постачальником	Підвищення ціни на вихідні матеріали
Споживач 1	Ефективність нашого методу, перспективні властивості та простоту використання, а також після продажна підтримка та консультації споживача дозволить швидко запевнити клієнтів в доцільності співробітництва з нами.	Недовіра споживачів до нових компаній, перехід споживача на інший продукт із аналогічними функціями
Посередник 1	Знайти нових більш вигідних посередників	Втрати прибутку у випадку недобросовісності посередника
2	Можливість взаємовигідної співпраці із великими корпораціями	

Таблиця 6. 4 – Переваги і недоліки внутрішнього середовища

	Переваги	Недоліки
--	----------	----------

Маркетинг	Пошук нових споживачів. які будуть користуватися нашою продукцією	Високі витрати на забезпечення конкурентоздатності у порівнянні із великими компаніями
Фінанси	Достатні фінансові ресурси	Інфляційне знецінювання накопичень, кредит у банку
Виробництво	Однотипне виробництво як наслідок призводить до розширення виробничих потужностей і т.д без особливих затрат	Розширення виробництва може привести до зміни ціни на вихідні речовини
Персонал	Невелика база персоналу	Необхідність постійного підвищення професійного рівня персоналу
Організація управління	Рациональна організаційна структура виробництва	Відсутність дублюючого персоналу у разі термінової необхідності

Проаналізувавши вказані фактори внутрішнього і зовнішнього оперативного середовищ можна зрозуміти, в якому напрямку треба рухатися для досягнення успіху в розробці нашого продукту.

6.3 Ключові фактори успіху проекту

Використовуючи метод Шонфільда будуюмо таблицю підприємств та показників, за якими визначатимуться ключові фактори успіху проекту.

Таблиця 6. 5 – Метод Шонфільда

Характеристика	Коефіцієнт вагомості характеристики	Оцінка характеристик		
		Наша продукція	Конкурент А	Конкурент Б
			(поширений)	(універсальний)
Ефективність	0,5	5	5	3
Ціна	0,5	5	4	3
Трудомісткість	0,2	3	2	3
Практичність	0,2	4	4	2
Термін виконання	0,5	5	3	4

З урахуванням коефіцієнту вагомості характеристики визначається бальна оцінка кожної характеристики для нашої продукції і для конкурентів, яку приведено у таблиці 6.6.

Таблиця 6.6 – Бальна оцінка характеристик продукції з урахуванням коефіцієнту вагомості

Характеристика	Бальна оцінка характеристик		
	Наша продукція	Конкурент А	Конкурент Б
Ефективність	$0,5 \cdot 5 = 2,5$	$0,5 \cdot 5 = 2,5$	$0,5 \cdot 3 = 1,5$
Ціна	$0,5 \cdot 5 = 2,5$	$0,5 \cdot 4 = 2,0$	$0,5 \cdot 3 = 1,5$
Трудомісткість	$0,2 \cdot 3 = 0,6$	$0,2 \cdot 2 = 0,4$	$0,2 \cdot 3 = 0,6$
Практичність	$0,2 \cdot 4 = 0,8$	$0,2 \cdot 4 = 0,8$	$0,2 \cdot 2 = 0,4$
Термін виконання	$0,5 \cdot 5 = 2,5$	$0,5 \cdot 3 = 1,5$	$0,5 \cdot 4 = 2,0$

На підставі отриманих бальних оцінок будується графік порівняння конкурентних переваг нашого підприємства з конкурентами.

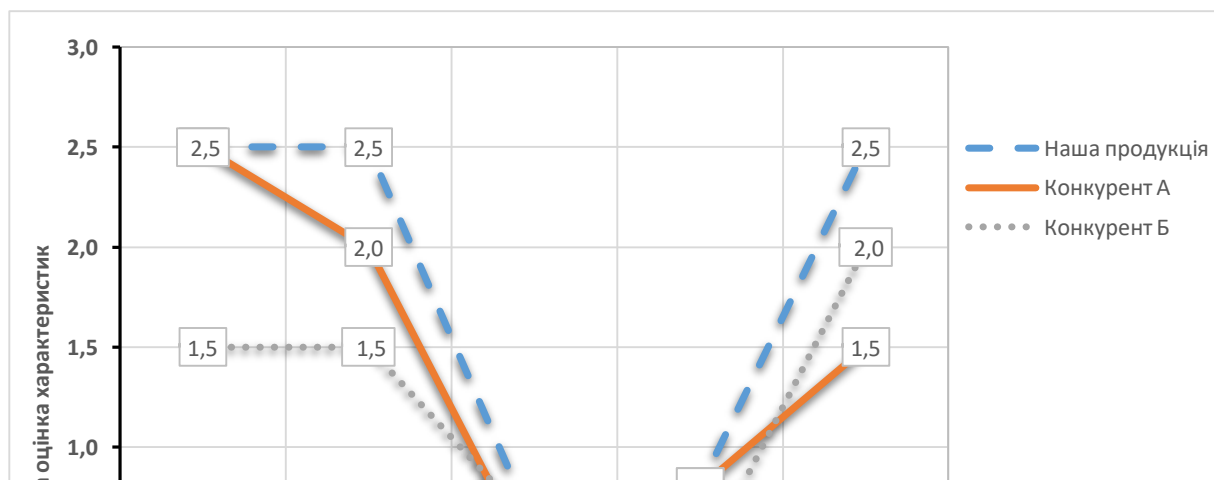


Рисунок 6.2 – Графік порівняння конкурентних переваг нашого підприємства з конкурентами.

Як висновок можна зазначити, що основними факторами успіху проекту є ефективність і термін виконання. За діаграмою можна помітити, що обидва ці показники в запропонованій інновації є вищими за конкурентів.

6.4 Джерела фінансування НДР

Враховуючи, що обрана інновація може використовуватися як у приватних, так і у державних підприємствах – потенційними джерелами фінансування можуть виступити:

Таблиця 6.8 – Джерела фінансування НДР

№ п/п	Джерело фінансування	Пріоритет
1	Система наукових проєктів НАН (напрямок - наукові основи перспективних технологій)	1
2	Державні фонди спеціального призначення	2
3	Держбюджет	3
4	Приватні підприємства	4

5	Власні кошти	5
---	--------------	---

6.5 Розрахунок техніко-економічних показників

Амортизаційні відрахування. Здійснюються за прийнятими методами і нормами.

Таблиця 6.9 – Сумарні Вартість основних фондів

№	Найменування	Кількість, шт	Вартість, грн	Норма амортиза ції, %	Амортизацій ні відрахування, грн
1	Оренда приміщення (склад, лабораторія, виробниче приміщення)	1	500 000	20	100 000
2	Транспорт	1	100 000	20	20 000
3	Обладнання	2	700 000	20	140 000
4	Виробничий інвентар		50 000	20	10 000
5	Загальна вартість		1 350 000		270 000

Сума амортизаційних відрахувань за рік визначається за формулою

$$\sum A_p = \frac{O_{Фп} * H_p}{100\%} \text{ (грн)}$$

де $\sum A_p$ - сума амортизаційних відрахувань за рік; $O_{Фп}$ - повна початкова вартість об'єкта.

H_p - річна норма амортизації до первісної (відновлювальної) вартості об'єкта амортизується майна (у відсотках);

Сума амортизаційних відрахувань за рік складе:

$$\frac{500000 * 20\%}{100\%} = 100000 \text{ грн}$$

$$\frac{100000 * 20\%}{100\%} = 20000 \text{ грн}$$

$$\frac{700000 * 20\%}{100\%} = 140000 \text{ грн}$$

$$\frac{50000 \cdot 20\%}{100\%} = 10000 \text{ грн}$$

На підприємстві обов'язковими працівниками, які необхідні для виконання відповідного обсягу робіт і повної комплектації робочих місць протягом зміни, є: начальник цеху, провідний інженер, лаборант.

Таблиця 6.10 – Персонал підприємство

Посада	Кількість штатних одиниць, осіб	Зарплата 1 на працівника, грн	Зарплата, грн
Начальник цеху	1	12 000	12 000
Провідний інженер	2	9 000	18 000
Технолог	2	5 500	11 000
Бухгалтер	1	9 000	9 000
Прибиральниця	1	4 200	4 200
Сума		39 700	54 200

Розрахуємо фонд оплати праці:

$$\text{ФОП} = 12 \cdot \text{ЗП} = 12 \cdot 54\,200 \cdot 1,22 = 793\,488 \text{ грн/рік}$$

де 1,22 – це нарахування на заробітну плату в розмірі 22 %.

Очікується, що підприємство буде виконувати 69 кг в рік. Витрати на електроенергію. Розрахуємо витрати на електроенергію за нерегульованим тарифом, тариф за приєднану потужність: $T_{\text{пр}} = 2,5 \text{ грн/кВт}$; Потужність обладнання: $H_{\text{об}} = 60 \text{ кВт/добу}$; Освітлення цілодобове: $H_{\text{ос}} = 1 \text{ кВт/добу}$.

Підприємство працює 8 годин на добу, 250 днів на рік. Річні витрати на електроенергію:

$$Z_{e/e} = P_{\text{пр}} \times T_{\text{пр}} + T_{\text{нерег}} \times (H_{\text{об}} \times 734,864 + H_{\text{ос}} \times 250) = 2000 \times 2,5 + 1 \times (60 \times 734,864 + 1 \times 250) = 72\,348,67 \text{ грн/рік}$$

Витрати на опалення приміщення. Загальна площа: 50 м²; тарифна ставка на опалення: 33 грн/м² міс; Сезон опалення: 6 місяців.

$$Z_{\text{опал.}} = 50 \cdot 33 \cdot 6 = 9\,900 \text{ грн/рік}$$

Вартість сировини вказана на таблиці 6.11.

Таблиця 6.11 – Витрати сировини на кілограм продукції

Сировина	Кількість, кг	Ціна,грн	Вартість, грн	Річна вартість, грн
Фталодинітрил	1,01	250	252,5	17422,5
Цирконію тетрахлорид	0,35	375	131,25	9056,25
Метилнафталін	0,77	50	38,5	2656,5
Хлорбензол	4	25	100	6900
Всього			522,25	36 035,25

Сумарні офісні витрати наведено у таблиці 6.12

Таблиця 6.12 – Сумарні затрати підприємства

Статті затрат	Затрати на річний випуск, грн /рік
Електроенергія	72 348,67
Опалення	9 900
Сировина	36 035,25
Фонд оплати праці	793 488
Амортизація	270 000
Всього (собівартість)	1 181 771,92

Розрахунок ціни за основними методами ціноутворення:

Метод, орієнтований на витрати (витратний метод):

$$Ц = \frac{C}{69} + C \times 1\% = \frac{1\,181\,771,92}{69} + 11\,817,72 = 28\,944,85 \text{ грн/кг}$$

Баловий метод.

Визначимо ціна одного балу:

$$\Pi' = \frac{\text{Ц базов.моделі}}{\sum(\text{Ббі} \cdot V)_i} = \frac{21\,000}{7,2} = 2\,916,7$$

Визначимо ціну нової продукції:

$$\Pi = \sum(\text{Б}_{\text{Ні}} \times V)_i \times \Pi' = 8,9 \times 2\,916,7 = 25\,958,6 \text{ грн/кг}$$

Ціна реалізації кінцевих послуг, розрахуємо ціну річного випуску продукції:

$$V_{\text{рік/грн}} = \Pi \times B_{\text{рік}} = 25\,958,6 \times 69 = 1\,791\,145,47 \text{ грн}$$

Визначаємо прибуток підприємства:

$$\Pi = V_{\text{рік/грн}} - C = 1\,791\,145,47 - 1\,181\,771,92 = 609\,373,55 \text{ грн}$$

Рентабельність підприємства:

$$P = \frac{\Pi}{C} \times 100\% = \frac{609\,373,55}{1\,181\,771,92} \times 100 = 52\%$$

Коефіцієнт економічної ефективності:

$$E = \frac{\Pi}{K} = \frac{\Pi}{O\Phi + O\Phi\Phi} = \frac{609\,373,55}{1\,350\,000 + 118\,283,9} = 0,415$$

$$O\Phi\Phi = C - A - 3\Pi = 1\,181\,771,92 - 270\,000 - 793\,488 = 118\,283,9 \text{ грн}$$

Період повернення капіталовкладень:

$$T_{\text{пов}} = \frac{1}{E} = \frac{1}{0,415} = 2,4 \text{ р}$$

Фондовіддача основних засобів виробництва:

$$\Phi B = \frac{V_{\text{рік/грн}}}{O\Phi} = \frac{1\,791\,145,47}{1\,350\,000} = 1,32$$

Фондоємність:

$$\Phi\epsilon = \frac{1}{\Phi B} = \frac{1}{1,32} = 0,76$$

Точка беззбитковості:

$$T_{\text{бз}} = \frac{O\Phi}{\Pi - O\Phi\Phi_1} = \frac{1\,350\,000}{25\,958,6 - 1\,714,3} = 55,7$$

$$O\Phi\Phi_1 = \frac{O\Phi\Phi}{69} = \frac{118\,283,9}{69} = 1\,714,3$$

Точка беззбитковості – 56 кг/рік

Таблиця 6.13 – Техніко-економічні показники підприємства

№	Показники	Значення
1	Вартість основних фондів	1 350 000 грн
2	Річна кількість продукції	69 кг
3	Чисельність персоналу	7 осіб
4	Собівартість	1 181 771,92 грн/рік
5	Ціна продукції	25 958,6 грн/кг
6	Прибуток	609 373,55 грн
№	Показники	Значення
7	Рентабельність	52%
8	Коефіцієнт економічної ефективності	0,415
9	Період повернення капіталовкладень	2,4 р
10	Фондовіддача ОЗ виробництва	1,32
11	Фондоємність	0,76

6.6 Оцінка ризиків

Стартап як нововведення має багато ризиків на різних стадіях планування, розробки та реалізації проекту. Головне в аналізі ризиків – вміння підприємства заздалегідь передбачити всі типи ризиків, визначення джерела цих ризиків і момент їх виникнення, а також розробка заходів щодо скорочення цих ризиків і мінімізації втрат, які вони можуть викликати.

6.14 – Оцінка ризиків

№	Ризик	Ймовірність настання	Вплив на результат
1	відсутність або недостатність коштів для самофінансування	висока	зупинка процесу впровадження
2	утрата джерела фінансування проекту в процесі його реалізації	висока	Зупинка процесу впровадження
3	недостатнє забезпечення виробництва ресурсами	середня	зменшення прибутку, сповільнення
№	Ризик	Ймовірність настання	Вплив на результат
4	Некоректна організація робочого циклу	мінімальна	Неправильно організований робочий цикл зменшує отримання кількісного та якісного кінцевого продукту
5	невідповідність цін, передбачених бізнес-планом, та реальних ринкових цін	низька	зменшення прибутку/збільшення прибутку
6	створення продуктів-замінників	висока	зменшення вартості кінцевого продукту, можливе витіснення розробки з ринку
7	низький рівень патентного захисту	середня	втрата інтелектуальної власності
8	низький рівень збереження комерційних таємниць	середня	втрата інтелектуальної власності
9	непередбачене збільшення ринкових цін на ресурси	висока	зменшення прибутку
10	витрати на непередбачені бізнес планом заходи	низька	зменшення прибутку
11	недосягнення бажаних	висока	зменшення прибутку

	економічних результатів у процесі розробки та впровадження інновацій		
12	виникнення небажаних економічних наслідків у процесі реалізації інноваційних проектів	середня	зменшення прибутку
13	виникнення нових конкурентів	середня	витіснення з ринку

У розділі був розроблений стартап-проект, суб'єкт замовлення та об'єкт дослідження. Проаналізоване зовнішнє, оперативне та внутрішнє середовище стартапу, описані фактори, недоліки та переваги. Визначені ключові фактори успіху, проведено порівняння конкурентів. Проведена оцінка ризиків. Розраховані основні техніко-економічні показники, визначена ціна та проаналізовані результати розрахунків.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методи одержання дигідроксофталатоціанінатів цирконію та гафнію з алоксидів металів та шляхом гідролізу фталатоціанінатів цирконію та гафнію дихлоридів. Встановлено, що їх одержання шляхом гідролізу відповідних фталатоціанінатів приводить до цільових продуктів з більш високим виходом – 88% проти 40% у випадку синтезу з алоксидів металів.

2. Досліджено реакційну здатність дигідроксофталатоціанінатів цирконію та гафнію. Встановлено, що вони вступають в реакції з β -карбонільними сполуками та аліфатичними карбоновими кислотами. Показано, що їх реакційна здатність близька до реакційної здатності відповідних дихлоридних комплексів. У випадку реакцій дигідроксофталатоціанінатів з кетоефірами виходи кінцевих сполук вдвічі вищі ніж при використанні відповідних дихлорфталатоціанінатів.

3. Будову вихідних сполук – дихлоридо- та дигідроксофталатоціанінатів цирконію та гафнію підтверджено методом ІЧ спектроскопії. Будову та чистоту позаплощинно координованих β -карбонільних та карбоксилатних комплексів підтверджено ПМР спектроскопією.

4. Низька розчинність та висока стабільність дигідроксофталатоціанінатів цирконію та гафнію у агресивних середовищах дає можливість їх використання як високостабільних пігментів синього кольору. Високорозчинні позаплощинно координовані β -карбонільні та карбоксилатні комплекси запропоновано як перспективні барвники для лаків та фарб, а також для фарбування полімерів та полімерних волокон у сині або синьо-зелені кольори.

5 Розроблено стартап проект на тему: «Розробка впровадження виробництва фталатоціанінового барвника»

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. – М.: Наука, 1978. – 280 с.
2. Moser F.H. The Phthalocyanines / F.H. Moser, A.L. Thomas // CRC Press, Boca Raton, Fla., 1983. – 428 p.
3. Третьякова И.Н., Черний В.Я., Томачинская Л.А., Волков С.В. Прикладные аспекты фталоцианиновых комплексов // Укр. хим. журн. – 2005. – Т.71, № 11-12. – С. 85–92.
4. Braun A. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid / A. Braun, J. Tcherniac // Chem.Ber. – 1907. – V. 40. – P.2709–2713.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей / Венкатараман К. – Л.: ГНТИХЛ, 1957. – Т. 2. – 1278 с.
6. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters / R.P. Linstead // J. Chem. Soc. – 1934. – № 9. — P. 1016—1028.
7. Robertson J.M. An X-Ray study of the structure of the Phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds / J.M. Robertson // J. Chem. Soc. — 1935. – № 1. — P. 615—621.
8. Бородкин В.Ф. Синтез фталоцианина из фталонитрила / В.Ф. Бородкин // Журн. прикл. химии. – 1958. – Т.31, № 5. – С.813–816.
9. Sander A. Die Phthalocyaninfarbstoffe / A. Sander // Angew. Chem. – 1942. – V. 55, № 33–34. – S. 255 – 260.
10. Woehrle D. Polymeric phthalocyanines and their precursors. 1. Reactive octafunctional phthalocyanines from 1,2,4,5-tetracyanobenzene / D. Woehrle, G. Meyer, B. Wahl // Makromol. Chem. – 1980. – V. 181, № 10. – P. 2127 – 2135.
11. Базанов М.И. Электрокатализ восстановления молекулярного кислорода полимерными фталоцианинами / М.И. Базанов // Успехи химии

- порфиринов. –Санкт-Петербург: НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. –С.242–278.
12. McKeown N.B. Synthesis and characterisation of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octa-alkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexa-alkyl-22,25-bis (carboxypropyl)phthalocyanines / N.B. McKeown, I. Chambrier, M.J. Cook // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1990. – № 4. – P.1169–1177.
 13. Brach B.I. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines / Brach B.I., Grammatica S.I., Ossanna O.A., Weinberger L. // J. Heterocycles Chem. – 1970. – V. 7, № 6. – P.1403–1405.
 14. Elvidge J. A. Conjugated macrocycles. Part XXVII. The formation of tetrazaporphins from imidines. Tribensotetrazaporphin / J. A. Elvidge, R.P. Linstead // J. Chem. Soc. – 1955. – № 9–10. – P.3536–3544.
 15. Tomoda H. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases / Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S. // Chem. Lett. – 1980. – № 10. – P. 1277–1280.
 16. Linssen T.G. A green fullerene: synthesis and electrochemistry of a Diels-Alder adduct of [60]fullerene with a phthalocyanine / T.G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. – № 1. – P. 103–104.
 17. Young J.G. Synthesis and characterization of disubstituted phthalocyanines / J.G. Young, W. Onyebuagu // J. Org. Chem. – 1990. – V. 55, № 7. – P.2155–2159.
 18. Степанян А.А. Фталоцианиновые пигменты / Степанян А. А., Бернашевский Н. В., Кулыгина З. П., Исак А. Д. // Вісник Східноукраїнського Національного Університету імені Володимира Даля– 2014.– № 9 (216). – С.39-48
 19. Плющев В.Е. Синтез фталоцианинов циркония и гафния / В.Е. Плющев, Л.П. Шкловер, И.А. Роздин // Ж. Неорг. химии. – 1964. – Т. 9, № 1. – С. 125–127.

20. Пат. 38908 А, 7 С07D487/22, С07F19/00. Томачинська Л.А., Черній В.Я., Волков С.В. Спосіб синтезу металофталоціанінів з ортодинітрилів та кислот Льюїсу. – Публ. 15.05.2001, Бюл. № 4.
21. Томачинская Л. А. Синтез фталоцианиновых дихлоридных комплексов титана, циркония и гафния / Л.А. Томачинская, В.Я. Черний, С.В. Волков // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 2. – С. 254–257.
22. Черній В.Я. Особливості синтезу і ПМР-спектроскопії фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію / В.Я. Черній // *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2010. V. 8, № 2. P. 41–46.
23. Cissell J. A. Aluminum tetraphenylporphyrin and aluminum phthalocyanine neutral radicals / J. A. Cissell, T. P. Vaid, A. L. Rheingold / *Inorg.Chem.* – 2006. – V. 45, № 6. – P. 2367–2369.
24. Edwards L. Porphyrins. XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines / L. Edwards, M. Gouterman // *J. Mol. Spectr.* – 1970. – V. 33. – P. 292–310.
25. Schaffer A.M. Extended Hukel calculation on metal phthalocyanines and tetraazaporphyrins / Schaffer A.M., Gouterman M., Davidson E.R. // *Teor. Chim. Acta.* – 1973. – Vol.30. – P.9–30.
26. Henriksson A. Semiempirical molecular orbital studies of phthalocyanines. I. The electronic structure and excited states of phthalocyanine H₂Pc / A. Henriksson, M. Sundbom // *Theoret. Chim. Acta.* – 1972. – V. 27, № 3. – P. 213–222.
27. Orti E. Influence of structural isomerism on the electronic properties of extended phthalocyanines / E. Orti, M.C. Piqueras, R. Crespo, F. Tomas // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1993. – V. 234. – P. 241–246.
28. Orti E. Theoretical determination of the molecular and solid state electronic structures of phthalocyanine and largely extended phthalocyanine macrocycles / E. Orti, R. Crespo, M.C. Piqueras, F. Tomas // *J. Mater. Chem.* – 1996. – № 11. – P. 1751–1761.

29. Minor P.C. Electronic spectra of phthalocyanine radical anions and cations / P.C. Minor, M. Gouterman, A.B.P. Lever // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24. – P. 1894–1900.
30. Stillman M.J. Absorption and magnetic circular dichroism spectral properties of phthalocyanines / M.J. Stillman, T. Nyokong // *Phthalocyanines: properties and applications*. Ed. Leznoff C.C., Lever A.B.P. – New-York: VCH publishers.– 1989. – V.1. – Ch.3. – P. 133–153.
31. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Под ред. Е.А. Лукъянца. Черкассы, 1989. – 94 с.
32. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии / Р. Хохштрассер – М.: Мир, 1968. – 384 с.
33. Kasha M. The exciton model in molecular spectroscopy / M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi // *Pure & Applied Chemistry*. – 1965. – V. 11, № 3. – P. 371–392.
34. Toward the Discovery of Effective Polycyclic Inhibitors of α -Synuclein Amyloid Assembly / G. R. Lamberto, V. Torres-Monserrat, C. W. Bertoncini et al. // *J. Biol. Chemistry*. – 2011. – V. 286, № 37. – P. 32036–32044
35. Ferraudi G. Photochemical properties of metallophthalocyanines in homogeneous solution / G. Ferraudi // *Phthalocyanines: properties and applications*. Ed. Leznoff C.C., Lever A.B.P.– New-York: VCH publishers, 1989. – V.2. – P. 320–339.
36. Iliev V. Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of immobilized phthalocyanine complexes / V. Iliev, A. Ileva, L. Bilyarska // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. –1997. – V. 126. – P. 99–108.
37. Tabata K. Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin / K. Tabata, K. Fukushima, K. Oda, I. Okura // *J. Porph. Phthalocyan.* – 2000. – V. 4, № 3. – P. 278–284.
38. Kobayashi N. Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines / N. Kobayashi, H.

- Ogata, N. Nonaka, E.A. Luk'yanets // Chem. Eur. J. – 2003. – № 9. – P. 5123–5134.
39. Шапошников Г.П. Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш // Успехи химии порфиринов. – Санкт-Петербург: НИИ химии СПбГУ, 1999. – Т. 2. – С.190–222.
40. Майзлиш В. Е. Синтез и физико-химические свойства окта-3,5-карбоксиметаллофтало-цианинов / В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, Ф. П. Снегирева и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1992. – Т. 35, № 2. – С. 37–43.
41. Плющев В.Е. Синтез фталоцианинов циркония и гафния / В.Е. Плющев, Л.П. Шкловер, И.А. Роздин // Ж. Неорг. химии. – 1964. – Т. 9, № 1. – С. 125–127.
42. Gorsch M. Homborg Zirconiumphthalocyanine: Darstellung und Eigenschaften chloridhaltiger Phthalocyanine des drei- und vierwertigen Zirconiums; Kristallstruktur von cis-Di(triphenylphosphin)iminium-tri(chloro)phthalocyaninato (2-)zirconat (IV)-di(dichlormethan) / M. Gorsch, A. Franken, S. Sievertsen, H. // Z. anorg. allg. Chem. – 1995. – V. 621. – P.607–616.
43. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 542 с.
44. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.:Химия, 1972. – 504 с.
45. Nemykin V. Synthesis of substituted phthalocyanines / V. Nemykin, E. Lukyanets // ARKIVOC. – 2010. – № 1. – p. 136–208.
46. Yao J. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato)titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. / Yao J., Yonehara H., Pac Ch. // Bull.Chem.Soc.Jpn. - 1995. – V.68, №3. - P.1001-1005.
47. Goedken V.L. Ercolani Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium (IV) / V.L. Goedken, G. Dessy, C. // Inorg.Chem. – 1985.– V. 24. – P.991–995.

48. Tomachynski L.A. "Synthesis of dichloro phthalocyaninato complexes of titanium, zirconium, and hafnium" / Tomachynski, L.A; Chernii, V Ya; Volkov S.V // Russian journal of inorganic chemistry– 2002.– V. 47, № 2. –P.208-211.
49. Tomachynski L.A. Synthesis and spectral properties of Zr(IV) and Hf(IV) phthalocyanines with b-diketonates as axial ligands. / Tomachynski, L.A, Tretyakova I.N., Chernii, V.Ya, Volkov S.V;S, Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki St. // Inorganica Chimica Acta . – 2008.– V. 361. – P. 2569–2581
50. Chernii V.Ya. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties / Chernii, V.Ya, Tretyakova I.N., Bon V.V.// Dyes and Pigments. – 2012. – V. 94, № 2. – P. 187–194.
51. Tretyakova I.N. Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands. / Tretyakova I.N., Chernii, V.Ya, Tomachynski, L.A, Volkov S.V. // Dyes and Pigments – 2007. – V. 75. – P. 67-72.
52. Tomachynski, L.A. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis(b-ketoesterato)zirconium (IV) and - hafnium (IV) phthalocyaninates / Tomachynski, L.A; Chernii, V Ya; Kolotilova Y.Yu., Chernega A.N., Howard A.K., Volkov S.V.. // Inorganica Chimica Acta – 2007. – V. 360. – P. 1493–1501
53. Forgacs E. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review / E. Forgacs, T. Cserha, G. Oros. // Environment International. – 2004. – №30. – C. 953– 971.
54. Parvathi C. Adsorptive removal of Megenta MB cold brand reactive dye by modified activated carbons derived from agricultural waste / C. Parvathi, T. Maruthavanan. // Indian Journal of Science and Technology. – 2010. – №3. – C. 408 – 410.
55. Нестерова Л. А. Эффективность использования оборотных систем водопотребления на текстильных предприятиях / Л. А. Нестерова, Г. С.

- Сарибеков. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – №4. – С. 25–28.
56. Robinson T. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative / T.Robinson, G. McMullan, R. Marchant, R. Nigam. // Bioresource Technology. – 2001. – №77. – С. 247 – 255.
57. Мешкова-Клименко Н. А. Хімія, технологія і обладнання очистки стічних вод неорганічних виробництв. Конспект лекцій [Електронний ресурс] / Н. А. Мешкова-Клименко, Н. М. Толстопалова. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <http://campus.kpi.ua/student/index.php?mode=mob&show&irid=77526>.
58. Косогіна І. В. Маловідходна технологія водоочищення коагуляційним методом : дис. канд. техн. наук:05.17.21 / Косогіна Ірина Володимирівна – Київ, 2009. – 154 с.
59. Методичні вказівки до виконання розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях в дипломних проектах і роботах для спеціалістів і магістрів хіміко-технологічного факультету і факультету біотехнології та біотехніки» [Текст]/ Уклад.: А. Т. Орленко, Н. А Праховнік, Ю.О. Полукаров – К.: НТУУ «КШ», 2012. – 62 с.
60. Економічна частина магістерської дисертації: розроблення стартап-проекту: [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 151 «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології» та спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / О.А. Підлісна, Ю.В. Тюленєва ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 32 с.