

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»
Кафедра общей химии и химической технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
«Исследование физико-химических свойств комплексных гетероциклических соединений меди методом вольтамперометрии»

УДК 661.85:621.35:543.55

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Шабаета Алия Анваровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Эрдман С.В.	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Назаренко О.Б.	Д.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ОХХТ	Тихонов В.В.	К.Т.Н.		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Запланированные результаты обучения по программе
18.04.01 «Химическая технология»

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов	Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12, 22, 23), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач	Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 1.1, 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-2, 17, 20), Критерий 5 АИОР (пп. 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке	Требования ФГОС (ПК-1, 17-21), Критерий 5 АИОР (п. 1.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий	Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
<i>Универсальные компетенции</i>		
P7	Использовать <i>глубокие знания по проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной инженерной деятельности</i> с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3), Критерий 5 АИОР (п. 2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации	Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (пп. 1.6, 2.3,), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения и кредитная стоимость результатов обучения представлены в следующих таблицах.

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения

Результаты обучения	Цели ООП				
	Ц1	Ц2	Ц3	Ц4	Ц5
P1	+	+	+	+	+
P2	+	+		+	
P3	+	+	+	+	+
P4				+	
P5			+		+
P6	+	+		+	
P7		+			
P8			+		+
P9		+			
P10		+	+		
P11			+	+	+

Кредитная стоимость результатов обучения

<i>Профессиональные компетенции выпускника – 100 кредитов ECTS</i>							<i>Универсальные компетенции выпускника – 20 кредитов ECTS</i>				
Кредиты	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
		19	20	9	19	21	12	2	4	6	4

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий

Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»

Кафедра общей химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ Тихонов В.В.
 (подпись) (дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации (бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)
--

Студенту:

Группа 2ДМ4В	ФИО Шабаяевой Алие Анваровне
-----------------	---------------------------------

Тема работы:

Исследование физико-химических свойств комплексных гетероциклических соединений меди методом вольтамперометрии	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 22.01.2016 № 283/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	В качестве объектов исследования взять гетероциклические комплексы меди, провести литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы, в экспериментальной части описать использованное оборудование, предоставить методики проведения экспериментов, проанализировать полученные результаты, сделать выводы.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Введение, литературный обзор, методика проведения экспериментов, вольтамперометрические методы исследования, исследование антиоксидантной активности, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность, заключение.
Перечень графического материала	Принципиальные схемы вольтамперного анализатора ТА-Lab

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и	Доцент кафедры МЕН, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна

ресурсосбережение	
Социальная ответственность	Профессор кафедры ЭБЖ, д.т.н., Назаренко Ольга Брониславовна
Раздел на иностранном языке	Старший преподаватель кафедры ИЯПР, Рыманова Ирина Евгеньевна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
2.1	Металлоорганические комплексы: универсальные гетерогенные катализаторы в виде каркасов
2.2.2	Катализ с металлоорганическими комплексами
3.2.1	Виды металлоорганических комплексов

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ОХХТ	Эрдман С.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Шабеева А.А.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Шабаевой Алие Анваровне

Институт	ИФВТ	Кафедра	ОХХТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Амортизация специального оборудования составила 20160 рублей, итоговая плановая себестоимость НИ 164399 рублей.
2. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений	Отчисления на социальные нужды (30,5 %) составили 27 198 рубля.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1.1. Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3. Диаграмма Исикавы 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. Планирование научно-исследовательских работ	2.1. Структура работ в рамках исследования 2.2. Организационная структура проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	3.1. Иерархическая структура работ проекта 3.2. Определение трудоемкости выполнения работ 3.3. Разработка графика научного исследования 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Основная зарплата исполнителей работы 3.6. Страховые отчисления 3.7. Накладные расходы 3.8. Формирование бюджета затрат НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Карта сегментирования рынка
2. Диаграмма Исикавы
3. Иерархическая структура работ проекта
4. Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Шабаева А.А.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Шабаевой Алие Анваровне

Институт	ИФВТ	Кафедра	ОХХТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования	<i>Гетероциклические соединения меди, электрохимические методы анализа</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность –	1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности (источники, средства защиты); – механические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность; – пожаробезопасность.
2. Экологическая безопасность:	– выполнить анализ воздействия объекта на окружающую среду;
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Расчет освещения.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Шабаета Алия Анваровна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа _____ 131 _____ с., _____ 27 _____ рис., _____ 21 _____ табл.,
_____ 72 _____ источников, _____ 1 _____ прил.

Ключевые слова: _____ комплексы меди, металлоорганические катализаторы, вольтамперометрия, электрохимические свойства, антиоксидантные свойства _____

Объектом исследования являются: гетероциклические комплексы меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и $Pz4-CuCl_2$, синтезированные на кафедре органических веществ и полимерных материалов (ТОВПМ) в ТПУ

Цели работы: Исследовать электрохимические свойства комплексных гетероциклических соединений меди методом вольтамперометрии

В процессе исследования проводились: изучение электрохимических и антиоксидантных свойств комплексных соединений меди методом вольтамперометрии

В результате исследования получены аналитические сигналы от новых синтезированных комплексных гетероциклических соединений меди, оценены кинетические параметры электродных процессов, предложен механизм окисления-восстановления данных соединений на ртутно-пленочном электроде, подобраны рабочие условия определения гетероциклических соединений меди в модельных растворах на ртутно-пленочном электроде, а так же исследованы их антиоксидантные свойства методом вольтамперометрии

Оглавление

	Условные обозначения и сокращения.....	14
	Нормативные ссылки.....	15
	Введение.....	16
	Глава 1. Литературный обзор	19
1.1	Введение в химию комплексных соединений.....	19
1.2	Металлоорганические комплексы: универсальные гетерогенные катализаторы в виде каркасов.....	20
1.2.1	Катализ с металлоорганическими комплексами.....	25
1.2.2	Виды металлоорганических комплексов.....	30
1.3	Электрохимический анализ.....	34
1.3.1	Окислительно-восстановительные реакции в электролизерах	34
1.3.2	Методы исследования кинетики электродных процессов.....	36
1.3.3.1	Кинетика обратимых электродных процессов.....	38
1.3.3.2	Кинетика необратимых электродных процессов.....	40
1.3.4	Критерии обратимости электродных процессов.....	43
1.4	Особенности метода вольтамперометрии	46
1.4.1	Качественный анализ.....	46
1.4.2	Количественный анализ.....	47
1.5	Методы определения антиоксидантной активности.....	50
	Глава 2. Экспериментальная часть.....	53
2.1	Объекты исследования.....	53
2.2	Аппаратура, ячейки, электроды.....	54
2.3	Реактивы.....	58
2.4	Методы исследования.....	58
2.4.1	Исследование электрохимических свойств гетероциклических соединений меди.....	58
2.4.2	Вольтамперометрический метод определения антиоксидантной активности гетероциклических соединений меди.....	60

Глава 3. Результаты и их обсуждения	62
3.1 Исследование электрохимических свойств гетероциклических соединений меди.....	62
3.2 Исследование антиоксидантных свойств гетероциклических соединений меди.....	71
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	74
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	74
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	75
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	76
4.1.3 Диаграмма Исикавы	77
4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	78
4.1.5 Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	89
4.2 Планирование научно-исследовательских работ.....	81
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	81
4.2.2 Организационная структура проекта.....	83
4.3 Планирование процесса управления НТИ.....	84
4.3.1 Иерархическая структура работ проекта.....	84
4.3.2 Контрольные события проекта.....	85
4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	86
4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	90
4.3.4.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	90
4.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы.....	91
4.3.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	96

	Глава 5. Социальная ответственность.....	97
5.1	Анализ выявленных вредных факторов.....	98
5.2	Анализ выявленных опасных факторов.....	100
5.3	Охрана окружающей среды.....	103
5.4	Защита в чрезвычайных ситуациях.....	104
5.5	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	105
5.6	Расчет освещения.....	107
	Заключение.....	110
	Список публикаций студента.....	112
	Список используемых источников.....	113
	Приложение А.....	118

Условные обозначения и сокращения

МОК	металлоорганические каркасы;
ЧО	Число оборотов;
РПЭ	ртутно-пленочный электрод;
СГЭ	стеклографитовый электрод;
ХСЭ	хлорид-серебрянный электрод;
АО	антиоксиданты;
АОА	антиоксидантная активность;
ЭВ O ₂	электровосстановление кислорода
btp	1,3,5 - трис (1H - пиразол - 4 - ил) бензол
bipy	4,4- бипиридин
2-pymo	2-Hydroxyprimidinalote
H ₂ bdc	Бензол -1,4 -дикарбоновой кислоты
H ₂ dmbdc	2,5- диметилбензол -1,4 -дикарбоновой кислоты
H ₃ btc	Бензол - 1,3,5 - трикарбоновой кислот
H ₂ bpb	1,4-бис- (40 - пиразолил) бензол
bttp-4	Бензол - 1,3,5 – триил триизоникотинат
H ₄ bptc	Дифенил - 3,3,4,4 - тетракарбоновая кислота
H ₂ dobdc	2,5- дигидроксибензол -1,4 -дикарбоновой кислоты
H ₃ btc	Бензол - 1,3,5 - трикарбоновых кислот

Нормативные ссылки

В нашей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГН 2.2.5.1313-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
2. ГН 2.1.5.1315-2003. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
3. ГОСТ 9-92. Аммиак водный технический
4. ГОСТ 12.0.001-82. Система стандартов безопасности труда Основные положения
5. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
6. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
7. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
8. ГОСТ 12.3.031-83. Работы со ртутью. Требования безопасности
9. ГОСТ 12.4.009-83. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
- 10.ГОСТ 17.0.0.01-76. Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов
- 11.ГОСТ 701-89. Кислота азотная концентрированная. Технические условия
- 12.ГОСТ 26460-85 Продукты разделения воздуха. Газы. Криопродукты. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

Введение

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических соединений. К ним принадлежат также металлоорганические соединения, связывающие неорганическую и органическую химию. Многие комплексные соединения играют большую роль в физиологических и биохимических процессах в организме. Исследование свойств и строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры, образуемых ими кристаллов, и породило новое представление о природе химической связи. К ценным результатам привело применение комплексных соединений и в аналитической химии. Не будет лишним сказать, что успехи теоретической и прикладной химии за последние годы во многом связаны именно с изучением комплексных соединений [48].

Однако, не менее важно и общехимическое значение комплексных соединений, поскольку они в определенной мере характеризуют природу элемента-комплексообразователя. Так, уже сама способность к комплексообразованию является важной «паспортной» характеристикой элемента[49].

Комплексные соединения меди находят широкое применение в разнообразных областях науки и жизни и их значение для человечества трудно переоценить. На их основе создаются лекарственные препараты, синтезируются соединения со специфическими свойствами, необходимыми для той или иной области, они находят широкое применение во всех областях химической промышленности.

Кроме того, комплексные соединения меди представляют большой интерес в качестве металлоорганических катализаторов в гетерогенном катализе, так как их структура представляет собой трехмерные координационные каркасы, построенные из узлов (ионов металлов) и органических лигандов. Кристаллические металлоорганические каркасы

имеют ряд важных свойств, такие как, большая удельная поверхность, однородные поры для проникновения молекул, каталитические свойства.

Метод вольтамперометрии является хорошим инструментом для оценки каталитических свойств комплексных соединений меди, представляющие собой металлоорганические каркасы, в модельных растворах, путем оценки кинетических параметров электродных процессов. Кроме того, метод вольтамперометрии позволяет оценить антиоксидантные свойства данных соединений в отношении активных форм кислорода.

Цель работы: Исследовать электрохимические свойства гетероциклических комплексов меди методом вольтамперометрии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Исследовать электрохимические свойства гетероциклических соединений меди ($Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2) в зависимости от ряда факторов (природы фонового электролита, материала электрода);
2. Оценить кинетические параметры электродных процессов (электрохимическую константу скорости, коэффициент массопереноса, параметр Матсуда и Аябе);
3. Предложить механизм окисления-восстановления гетероциклических комплексов меди на ртутно-пленочном электроде;
4. Подобрать рабочие условия определения гетероциклических комплексов меди в модельных растворах на ртутно-пленочном электроде;
5. Исследовать антиоксидантные свойства гетероциклических соединений меди ($Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2) методом вольтамперометрии.

Научная новизна

Исследованы электрохимические свойства новых синтезированных гетероциклических соединений меди. Получены аналитические сигналы $\text{Lp-2Cu(NO}_3)_2$ и $\text{Pz}_4\text{-CuCl}_2$ на ртутно-пленочном электроде. Рассчитаны кинетические параметры и исследованы антиоксидантные свойства данных соединений методом вольтамперометрии.

Практическая значимость

В последнее время набирает популярность использования металлоорганических соединений в качестве катализаторов гетерогенных процессов, как экологически чистые и эффективные системы. В этом отношении новые данные по электрохимическим свойствам новых гетероциклических соединений меди $\text{Lp-2Cu(NO}_3)_2$ и $\text{Pz}_4\text{-CuCl}_2$, полученные в настоящем исследовании, представляют собой несомненный практический интерес. Подобраны рабочие условия вольтамперометрического количественного определения гетероциклических соединений меди $\text{Lp-2Cu(NO}_3)_2$ и $\text{Pz}_4\text{-CuCl}_2$ в модельных растворах.

Апробация работы

Результаты работы опубликованы в XVII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2016)

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Введение в химию комплексных соединений

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1883 г. А. Вернером. Согласно Вернеру в этих соединениях различают внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Частица, образующая внутреннюю сферу, мало диссоциирует в растворе, и составляющие ее атомы связаны между собой ковалентными связями. Такую частицу часто называют комплексной. По характеру электрического заряда различают катионные – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, анионные – $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и нейтральные – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ комплексы. Комплексный ион как структурная единица входит в состав кристаллической решетки. Частицы, образующие внешнюю сферу, напротив, в растворе полностью диссоциируют.

Комплексный ион (внутренняя координационная сфера) состоит из положительно заряженного центрального атома (комплексообразователь), вокруг которого в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположено заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых лигандами. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя внешнюю координационную сферу [48]. К центральному атому лиганды присоединяются σ -, π - и δ -связями и многоцентровыми связями. Число лигандов, координируемых центральным атомом в данном соединении называется координационным числом. А число атомов лиганда, образующих координационные связи, т.е. число мест, которое занимает лиганд в координационной сфере называется дентантностью (координационной емкостью) этого лиганда.

1.2 Металлоорганические комплексы: универсальные гетерогенные катализаторы в виде каркасов

Металлоорганические каркасы (МОК) являются важным классом новых веществ в обширной области металлоорганических материалов (МОМ) [1-3]. МОК относятся к растущей и быстро развивающейся группе новых материалов, они представляют большой интерес, так как сочетают в себе две отдельные дисциплины химии – органическую и неорганическую. Наиболее интересными особенностями МОК являются их кристаллическая структура, высокая удельная площадь поверхности (до 10 400 м²/г)[4], большие отверстия диафрагмы (98 Å)[5], и низкая плотность (0,13 г/см³)[6]. МОК представляют собой твердые вещества с постоянной пористостью, которые построены из узлов (ионы металлов или группы), связанные с несколькими органическими лигандами, в виде мостиков, для формирования трехмерных (3D) координационных решеток(рис. 1а)[7]. Вторичные строительные блоки (ВСБ) являются молекулярными веществами, вокруг которых скоординированы лиганды и ионы металлов, обеспечивающие превращение различных компонентов в порах этих каркасов в сочетании с многофункциональными лигандами [8]. Синтетический способ, как правило, состоит в смешивании двух растворов, содержащих гидрофильные металлы и гидрофобный органический компонент (органический лиганд), с использованием гидротермического или сольвотермического методов [9, 10]. Большой ряд соединений металла имеют стабильность в окисленных состояниях, то есть, щелочные, щелочно-земельные, переходные металлы и редкоземельные элементы были успешно использованы в синтезе МОК. В случае органических лигандов, как правило, жесткие системы предпочтительнее более гибким, поскольку они дают кристаллические, пористые и стабильные МОК. Были использованы различные виды органических лиганд, но в основном используются поли-карбоксильные и поли-азагетероциклические молекулы.

МОК являются одними из наиболее быстро растущих направлений в химических науках и материаловедении, не только из-за вызывающих глубокий интерес к структуре соединений «линий и узлов», но и из-за их возможного применения в качестве функциональных материалов в различных областях науки и жизни (рис. 1b). В настоящее время применение МОК заслуживает особого внимания в области хранения газа [11], очистки [12], молекулярного зондирования [13], доставки лекарственных средств [14], биомедицины [15], фотолюминесценции [16], и фото катализа [27].

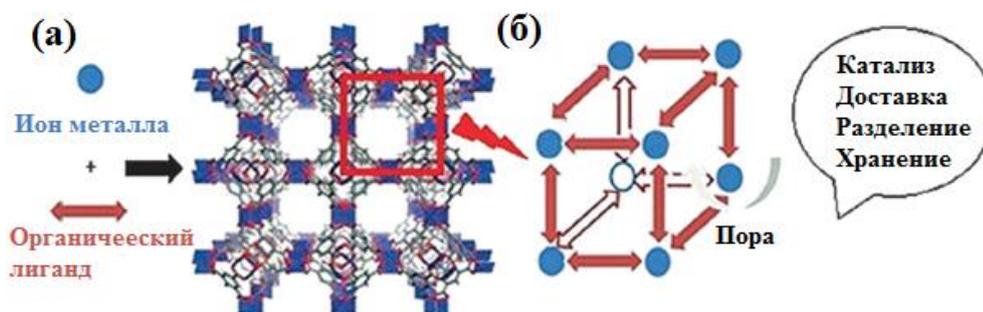


Рисунок 1.1 – Схематическое представление синтеза МОК (а), актуальные применения МОК (б) [18]

Наиболее важной особенностью МОК является их потенциальная внутренняя пористость и заключается в том, что гостевые молекулы могут получить доступ в поры, которые являются важными для каталитических целей. Цеолиты являются одними из наиболее важных классов катализаторов в производственной сфере. Сходство, между МОК и цеолитами заключается в том, что будучи неорганическим материалом цеолиты являются весьма надежными и пригодными для катализа в экстремальных условиях. Их пористость дает внутренние участки поверхности, которые являются сравнительно большими, тем самым облегчая и ускоряя каталитическую реакцию способность [19]. Кристаллические МОК имеют ряд каталитически важных функций, таких как у цеолитов, например, большая удельная поверхность и однородные поры. Но, МОК также отличаются от цеолитов по нескольким важным аспектам. Во-первых, МОК могут быть построены в различных химических разновидностях, чем цеолиты [20]. Во-

вторых, в большинстве случаев, МОК показывают хорошую термическую стабильность (400-500 °С), но немногие МОК приближаются к стабильности цеолитов. В-третьих, возможно сохранение микро пористости после удаления растворителя. Кроме того, равномерное распределение и управляемость размеров пор МОК считаются основным критерием для их каталитической селективности. На сегодняшний день, цеолиты используются в качестве гетерогенных катализаторов во многих промышленных процессах [21]. Однако существует ограничение в производстве больших и дорогих молекул с маленьким размером пор. Многофункциональность, высокая пористость, перестраиваемость и исходная подвижность позволяет в классификации размещать МОК между группой цеолитов и ферментов [22].

Одной из важной областью исследований МОК является гетерогенный катализ. МОК в качестве катализатора зависит от активных участков, металлических центров и органических лиганд, способствующих каталитической активности [23]. В частности, органические лиганды могут быть использованы в качестве каркасной структуры, к которой могут быть иммобилизованы или инкапсулированы различные каталитические комплексы, биомолекулы и гомогенные катализаторы. Поры МОК могут служить в качестве "гостевого" участка для маленьких молекул (активных гомогенных катализаторов) или в качестве подложки для металла или для наночастиц оксидов металлов [24]. Эти свойства могут быть изменены с помощью химического синтеза, который отличает МОК от других нанопористых материалов, таких как цеолиты и активированный уголь. Широкое разнообразие МОК было разработано с учетом различных переходных металлов, а также различных многофункциональных лиганд, и применимо в области гетерогенного катализа органических превращений, но до сих пор существуют сотни МОК материалов, которые не были изучены для катализа. Таким образом, использование МОК в катализе весьма широко и непрерывно увеличивается (рис. 2).

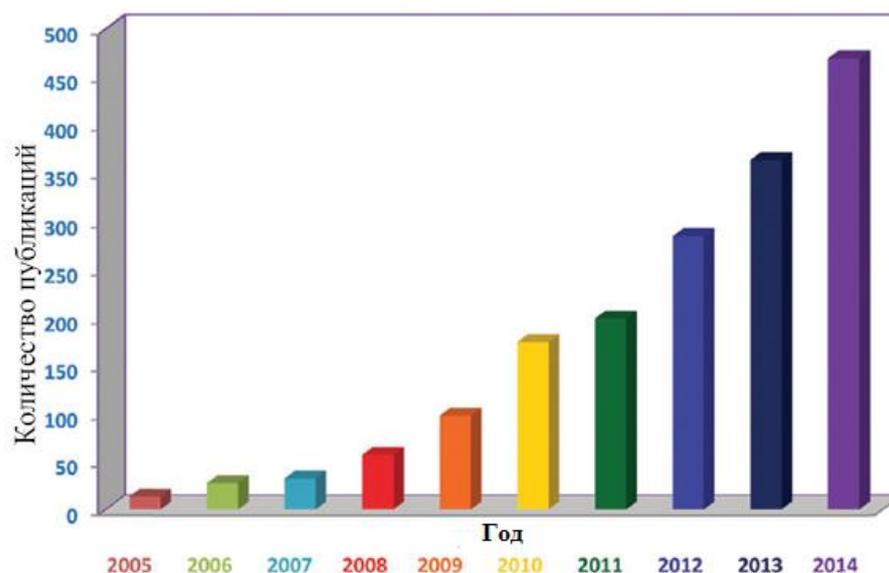


Рисунок 1.2 – Публикации, связанные с катализом МОК с 2005 г.

Химическая промышленность стала яркой частью мировой экономики. Тем не менее, производство химических веществ также приводит к большому количеству экологически вредных отходов. Гетерогенный катализ играет все более важную роль в химическом производстве, часто в результате крупного сокращения отходов[25]. По экономическим и экологическим причинам, существует огромный стимул, чтобы заменить гомогенные системы на экологически чистые и эффективные гетерогенные каталитические системы. Гетерогенный катализ превосходит гомогенный из-за более легкого разделения, повторного использования, минимизации отходов и получения чистого продукта [26]. Высокая пористость МОК позволяет увеличить скорость массопереноса и / или взаимодействовать с подложками. Использование МОК в качестве гетерогенных катализаторов значительно увеличилось за последние два десятилетия, так как они рассматривались в качестве экологически чистых альтернатив для катализа. Способность разделение продуктов реакции и катализатора, возможность многократного использования, уменьшение проблем выщелачивания представляет МОК как активные гетерогенные катализаторы.

В настоящее время существует большой интерес к применению МОК, как твердых катализаторов для жидкофазных органических реакций. Ранний

пример такого каркасного полимерного катализатора на основе кадмий-бипиридин был $[Cd(bpy)_2 \cdot (NO_3)_2]_\infty$ ($bpy = 4,4$ -bipyridine). Как сообщает Фуджита и др., он используется для цианосилилирования альдегидов с цианотриметилсилоном, давая 2-(триметилсилокси) фенилацетонитрилс выходом 77% [26]. Другой пример был представлен в работе Llabre's I Хамена[27], упор в которой был сделан на 2D модели - $[Pd(2\text{-pyrmo})_2]_n$ (2-pyrmo = 2-hydroхуруrimidinalote). Они представляют собой квадратные сетки каркасов, содержащих в узлах Pd (II), которые катализируют ряд реакций, таких как гидрирование олефинов и аэробное окисление спирта.

Несмотря на то, что МОК представляются, как новые возможности в области гетерогенного катализа и имеется много публикаций по этой теме, существует необходимость улучшать их стабильность, активность и селективность в условиях реакции. Все гетерогенные катализаторы, в том числе МОК, дезактивируются после длительного времени работы. Во многих статьях обсуждается вопрос повторного использования МОК, но из сотен публикаций только в нескольких предоставлены точные численные значения количества повторного применения и частота оборота по сравнению с другими катализаторами. Дезактивацию катализатора можно проверить с помощью структурного анализа и спектроскопических методов [28]. Относительно низкая термическая стабильность МОК является еще одним ограничивающим фактором для реакций, проводимых при более высоких температурах. Аналогичным образом, выщелачивание металлов или органических компонентов в реакционной среде, является нежелательным процессом в области гетерогенного катализа. Поэтому, необходимо контролировать во время протекания реакции выщелачивания с подтверждением данного процесса с помощью химического анализа собранного фильтрата или с помощью использования теста горячего фильтрования. И, наконец, необходимость теоретических исследований рационализацию каталитической активности МОК, а также их термическая и химическая стабильность должна быть тщательно подобранными в катализе.

Многофункциональность МОК имеет очень большую ценность в химии из-за их индивидуальных структур и возможности проявления нескольких функциональных возможностей. Их применение в области гетерогенного катализа, которые обсуждались выше, широко изучены. Кроме того, в последнее время выходят статьи о включении различных каталитически активных частиц в МОК, таких как полиоксометаллатов и металлопорфиринов, а так же о изучении их структурной стабильности после включения этих многоатомных ионов и после катализа.

Синтетическая химическая модификация (СХМ) является важным подходом в области МОК, так как он предполагает способ изобретения таких МОК, которые не могут быть созданы обычными традиционными методами.

МОК имеют один существенный недостаток – это их слабая термическая и химическая устойчивость. Современные методы синтеза сообщают о новых МОК, имеющих значительную стабильность. Были использованы различные подходы для создания стабильной МОК. В основном, были использованы ионы твердого сплава прочными основаниями, содержащими донорные атомы (О или N), которые дают термическую и химическую устойчивость для МОК. Обсуждается стабильность и возможность многократного использования МОК, о чем свидетельствуют различные методы, такие как РСА (рентгеноструктурный анализ) и ТГА (термогравиметрический анализ).

1.2.1 Катализ с металлоорганическими комплексами

Катализ лежит в основе химии и является инструментом для эффективного и селективного разрыва химических связей, которые имеют решающее значение для преобразования данных химических веществ в более ценные продукты [29]. В последнее время, группа МОК быстро расширяется в качестве катализаторов по мере разработки синтетической химии. С каталитической точки зрения, МОК очень привлекательны для применения в жидкой фазе, так как они обладают характеристиками каталитических центров гомогенных катализаторов, а также имеют преимущество легкого

разделения и утилизации. Нано-сферические полости внутри каркасов МОК служат в качестве реакционных камер. Пустые объемы и химическая среда внутри МОК могут быть разработаны или модифицированы в соответствии с требованиями для использования в катализе. В принципе, активными участками МОК катализаторов могут быть металлические центры с ненасыщенной координационной средой, другие каталитические частицы, заключенные в порах капсул, и участки, заложенные в каркасах.

Так же несколько МОК были использованы в качестве твердых катализаторов или носителей катализаторов для различных органических преобразований. К ним относятся [30]: конденсация Кневенагеля, альдольная конденсация реакции окисления, образование эпоксида, гидрогенизация, реакция Сузуки, реакция кетализации, раскрытие кольца, алкилирование аминов, реакция циклопропанирования, реакция Генри, реакция Фриделя-Крафтса, цианосилилирование, реакции циклизации, реакция Фридендера, ацетилирование, гидроформилирование, реакция Биджинелли, конденсация Кляйзена-Шмидта, Бекмановская перегруппировка, реакция Соногаширы полимеризация.

Фан и др. оценивали каталитическую активность МОК-5, имеющий $[Zn_4O(bdc)_3](H_2bdc=бензол-1,4-дикарбоновой\ кислоты)$, по Фриделю-Крафтсу бензилирования толуола с бензилбромидом в качестве гетерогенного катализатора кислоты [31]. MOF-5 был проанализирован с использованием различных методик, таких как рентгеновской дифракции, инфракрасная спектроскопия преобразования Фурье, атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), термогравиметрического анализа (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и измерения N_2 -адсорбции. Количественное превращение бензил бромида было достигнуто через 4 часа и составило 60% селективности по п-бензилтолуолу (главный продукт), так же в смеси продуктов реакции были обнаружены следы м-бензилтолуола (побочный продукт). Катализатор MOF-5 может быть восстановлен и повторно использован, и селективность остается практически

неизменной в течение пяти последовательных серий экспериментов. Выщелачивание металла или органического лиганда в реакционный раствор не было обнаружено в ходе реакции. Конверсия более 97% была достигнута в третьем запуске, а в пятом запуске достигала 80% .

Яги и др. исследовали окислительное поведение двух ванадийсодержащих металлоорганических структур МИЛ-47 и МОК-48 для превращения метана в уксусную кислоту. В МИЛ-47, $[\text{VO}(\text{bdc})\cdot(\text{H}_2\text{bdc})_{0.75}]$, октаэдрические VO_6 расположены в противоположных вершинах, которые связаны между собой органическими лигандами в виде бензол-1,4-дикарбоновой кислоты, образующие гексагональное расположение 1D канала (рис . 3) [32]. Структура МОК-48, $[\text{VO}(\text{dmbdc})\cdot(\text{H}_2\text{dmbdc})_{0.4}]$ (H_2dmbdc = 2,5-диметилбензол-1,4-дикарбоновой кислоты), была аналогична изоретикулярна к структуре МИГ-47. Оба катализатора термически стабильны до 425°C и поддерживают свою структурную целостность в процессе переработки, о чем свидетельствует близкое соответствие порошковой рентгеновской дифракции систематический характер свежих и использованных катализаторов. При отсутствии CO , катализаторы МИЛ-47 и МОК-48 давали лучший выход (70% и 48% соответственно) для уксусной кислоты с 121 и 175 числом оборотов с использованием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве окислителя при 80°C . В присутствии CO , число оборотов увеличилось до 490 и 330 для МОК-48 и МИЛ-47 и дало 100% селективность. С VOSO_4 , было достигнуто только 210 число оборотов при тех же самых условиях проведения реакции. Более высокие выходы и селективность связаны с наличием ванадиевых центров в сфере с большим количеством атомов кислорода и с более гидрофобными порами для МОК-48. Их исследование показало, что МОК являются активными гетерогенными катализаторами для превращения метана в уксусную кислоту ($\text{ЧО} = 490$), и их производительность превышает другие катализаторы, такие как комплексы с ванадием (IV) ($\text{ЧО} = 210$).

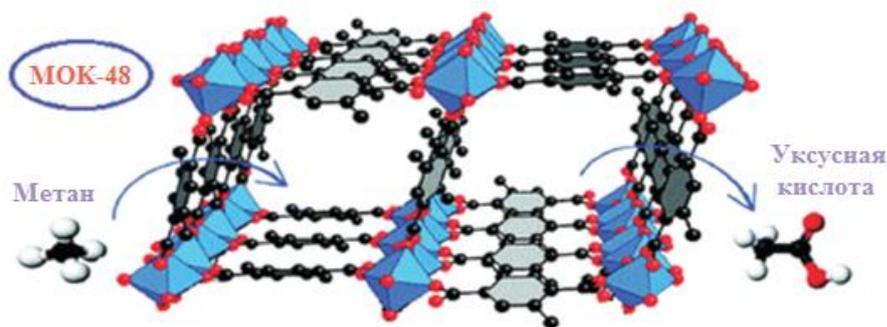


Рисунок 1.3 – Превращение метана в уксусную кислоту в отсутствие и в присутствии CO [32]

Хардинггер [33] изучали применение $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ в качестве катализатора для генерации терапевтического NO из биологического субстрата, S-нитрозоцистеин (CysNO), не обладающего токсичностью (рис.1.4). В отсутствие МОК, заметного количества NO не наблюдалось из раствора CysNO:CysH. МОК можно использовать без потери активации в течении последующих циклов для добавок раствора CysNO. Эта работа показывает, впервые использование МОК в качестве катализатора в разложении S-нитрозотиолов (RSNOs).

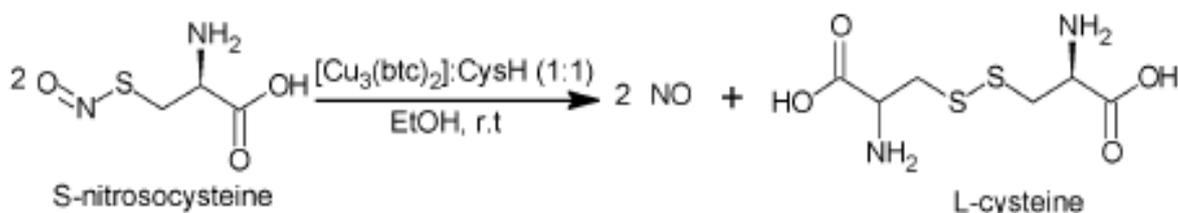


Рисунок 1.4 – Разложение S-нитрозоцистеина для получения NO с помощью $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$.

Ахн и соавторы описали синтез двух МОК, $[\text{Co}_2(\text{dobdc})]$ (M) и $[\text{Co}_2(\text{dobdc})]$ (S) (H_2dobdc = 2,5-дифенол-1,4-дикарбоновой кислоты) (Co-МОК-74), с помощью метода с использованием микроволновых лучей (M), и сольвотермического способа (S) соответственно [34]. Средний размер частиц Co-МОК-74 (M) меньше, чем Co-МОК-74 (S) из-за короткого времени синтеза, который ограничивает их рост. Образцы ТГА для Co-МОК-74 (S) показали окончательную потерю веса в интервале температур 280-300⁰C и Co-МОК-74 (M) показал потерю веса при более высокой температуре.

Каталитические свойства обоих МОК испытывали на реакции циклоприсоединения CO_2 в окись стирола. Превращения оксида стирола устойчиво увеличилась с 41 до 96%, а продолжительность реакции увеличилась с 0,5 до 4 ч при 100°C и 2,0 МПа CO_2 над Co-MOF-74 (M и S) в хлорбензоле. Превращения оксид стирола был прямо пропорционален температуре реакции и давлению CO_2 . При увеличении температуры от 60 до 100°C , конверсия стирола увеличивалась с 38 до 96%, а когда снижали давление CO_2 с 2,0 до 1,0 МПа - конверсия снизилась с 96 до 49%. PXRD образцы неиспользованного катализатора и образцы после второй и третьей серий показали одинаковые структуры с одинаковой интенсивностью. Не было обнаружено никакого существенного влияния размера частиц катализатора, и со-MOF-74 (M) может быть повторно использовано 3 серий без потери каталитической активности и структурных ухудшений.

Нгуен и др. [35] подготовили высокопористый МОК-199 и исследовали его активность для катализа реакции конденсации Ульмана между арилиодидов и фенолов с образованием диариловых эфиров. Для получения оптимальных условий, изучались влияния различных факторов на данную реакцию, таких как концентрация катализатора, температура реакции, применение различных оснований, растворителей, различных подложек, и время реакции. Реакция электронно-богатых фенолов легко протекала с высокой конверсией; конверсия составляла 94, 92, и 97% соответственно в случае фенола, п-крезола, и 2-метоксифенола через 2 ч. Более низкие преобразования наблюдались с фенолом, имеющий электроноакцепторные заместители, как и в случае 4-хлорфенола и 4-цианофенола их конверсия в течение 2 ч соответственно составляла 63% и 8%. Для подтверждения восстановления катализатора и возможность многократного использования, извлеченный катализатор характеризуется многими методами (FT-IR и ПЭМ). Результаты ПЭМ повторно используемых катализатора показали, что степень кристалличности катализатора сохраняется во время реакции конденсации.

1.2.2 Виды металлоорганических комплексов

Металлы, их ионы и комплексы переходных металлов широко используются в качестве гомогенных катализаторов для большого количества органических преобразований [36]. В последнее время гетерогенные катализаторы были разработаны на основе МОК, где атомы металла / кластеры, расположенные в узлах каркасов, использовались в качестве катализаторов в химической трансформации, особенно в качестве катализаторов кислот Льюиса. Растворитель, остающийся в порах каркасов при осуществлении синтеза МОК, может быть удален с помощью процедуры активации, как правило, требуется нагревание, чтобы освободить поры для других "гостевых" молекул. Когда активность катализатора базируется на металле, а не на каналах внутри МОК, в этом случае, микропористые МОК катализаторы ведут себя в качестве аналога гомогенных катализаторов. Ряд переходных металлов МОК эффективно применяется для катализа различных органических реакций (табл. 1.1).

Ненасыщенные металлические центры как реакционные центры. Применяют два вида методики для оптимальной каталитической активности: введение органических групп, чтобы обеспечить ионам других веществ функциональные органические участки [45] и образование координационно ненасыщенных металлических участков [46]. Если металлические центры сольватировать (насытить), а затем присоединить органическую часть, включающую функциональные возможности для нековалентных взаимодействий, то реактивное вещество может связаться с помощью Н-связи, р-р связей и т.д., что приводит к их активации. Если растворитель координируется с атомами металла, его удаление делает атом металла более доступным. Эти МОК, как правило, называются «МОК с открытыми металлическими участками» или «МОК, имеющие ненасыщенные металлические участки».

Таблица 1.1 - Некоторые каталитические МОК с активным центром в виде Cu(II)

№	Лиганд	МОК	Активный центр	Подложка	Реакция	Ссылка
1	bttp4	[Cu ₂ I ₂ (bttp4)]	Cu(II)	сульфонилазиды, алкины, амины	Реакция трехкомпонентной связи	37
2	H4bptc	[Cu ₂ (bptc)(Im) ₄ (H ₂ O)(DMF)] _n	Cu(II)	Фенолы и H ₂ O ₂	гидроксилирование	38
3	H2bpdc, bpy	[Cu ₂ (bpdc) ₂ (bpy)]	Cu(II)	бензоксазол, арилгалогениды	C-H арилирование	39
4	DDQ	Cu-DDQ	Cu(II)	Бензальдегиды, кетоны и цианотриметилсилан	Цианосилилирование	40
5	H2dobdc	Cu-MOF-74	Cu(II)	анизол и ацетилхлорид	ацилирование	41
6	H3btc	MOF-199	Cu(II)	Бензиламин и этилакрилата	Реакция Аза-Михаэля	42
7	2-пymo	[Cu(2-пymo) ₂]	Cu(II)	Бензилазид и фенилацетилен	1,3-диполярного циклоприсоединения, "клик-реакция"	43
8	H4btcc bpy	[Cu(H2btcc)(bpy)] _N	Cu(II)	Стирол, циклогексан	Эпоксидирование	44

Как синтезированные, МОК активируются (удаление координированного растворителя (растворителей)) при нагревании, замене растворителя и эвакуации. Различные ионы металлов, такие как Ag (I), Co (II), Cu (II), Zn (II), Mn (II), Mg (II), Ni (II), Fe (II), Pd (II), Ti (III), Cr (III), Bi (III), Al (III), Sc (III), Ce (IV), Zr (IV) и V (III / IV) были использованы в катализе МОК в качестве активных центров (при ненасыщенной) [30]. Например, Волкмер и др. используют $[\text{Co}(\text{bpb})] \cdot 3\text{DMF}$ ($\text{H}_2\text{bpb} = 1,4\text{-бис(4-пиразолил) бензол}$), содержащий тетракоординированные узлы Co (II), в качестве катализатора для окисления циклогексена [47], а Cu-MOF $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btcc}) - (\text{bipy})]_\infty$ ($\text{H}_4\text{btcc} = 1,2,4,5\text{-бензол тетракарбоновая кислота}$) с координационным ненасыщенным плоско-квадратным расположением центра Cu (II), показал высокую активность (таблица 1, запись 7) и селективность по отношению к реакции эпоксидирования стирола и циклогексена с трет-BuOOH (трет-бутила) в качестве окислителя [44].

Ян и др. [37] подготовил пористый MOF, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{btpp-4})]$ ($\text{btpp-4} = \text{бензол-1,3,5-триил- триизо-никотинат}$), и исследовали его каталитическую активность для трехкомпонентного связывания сульфаниламидов, алкинов и аминов, ведущие к образованию N-сульфаниламидинов с большим выходом. Ряд функциональных групп, включающих галогены, спирты, эфиры и силил, были хорошо испытаны в $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{btpp-4})]$ катализируемой реакции связывания. Амины, кроме $(\text{I-Pr})_2\text{NH}$, такие как N-метиланилин ($\text{Ph}(\text{Me})\text{NH}$) и дифениламин (Ph_2NH), также были протестированы, и была выявлена тенденция относительной реакционной способности $(\text{I-Pr})_2\text{NH} > \text{Ph}(\text{Me})\text{NH} > \text{Ph}_2\text{NH}$. $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{btpp-4})]$ могут быть повторно использованы после простой фильтрации, по меньшей мере четыре раза без потери выхода продукта. Уникальные конструктивные особенности МОК включают в себя активные участки металла в порах, (таблица 1, запись 1) (II) подходящие по размеру каркасные рамки, окруженные жесткими трехпорными N-содержащими лигандами, высокая пористость, и предоставление устойчивости катализатора MOF- $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{btpp-4})]$ универсальными характеристиками

(рис.1.5). Эти особенности наделяют катализатор гетерогенным лигандо-усиленным эффектом, размерным эффектом и способностью повторного использования катализатора. Повышенная каталитическая активность указывает на то, что $[\text{Cu}_2\text{I}_2 (\text{bttp-4})]$ может обеспечить платформу для проведения реакций внутри больших каркасов.

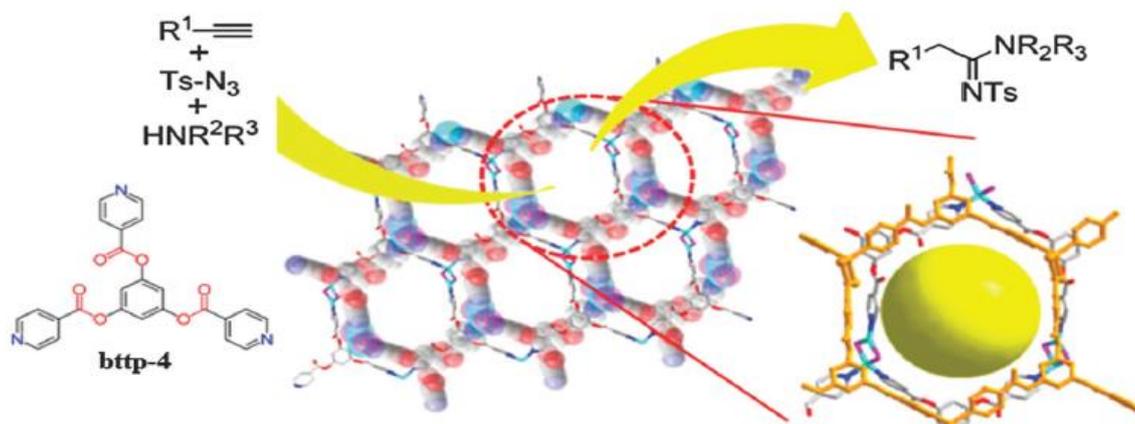


Рисунок 1.5 - Молекулярная структура лиганда bttp-4, 1D канал в MOF- $\text{Cu}_2\text{I}_2 (\text{bttp-4})$, а также объяснение каталитического поведения [37]

1.3 Электрохимический анализ

Электрохимия – часть химии, которая изучает процессы превращения вещества на границе электрод-электролит, происходящие с участием свободных электронов.

Электроды в электрохимии – электронопроводящие системы (проводники 1 рода). Электролиты – жидкие и твердые вещества, обладающие преимущественно ионной проводимостью (2 рода).

Электрохимической системой или электрохимической цепью называется система, составленная из проводников I и II рода.

В электролизере при прохождении тока через раствор электролита под действием приложенного напряжения в двойном электрическом слое вблизи поверхности электродов протекают гетерогенные процессы окисления и восстановления. Анодом считается электрод, на котором протекают процессы окисления, а катодом – электрод, на котором происходят процессы восстановления.

1.3.1 Окислительно-восстановительные реакции в электролизерах

Электрохимическая реакция проводится в электролитической ячейке, состоящей из раствора электролита (ионный проводник), в который погружены два электрода: рабочий электрод и электрод сравнения, относительно которого измеряется условный [50] потенциал рабочего электрода.

Электролитическая ячейка - это устройство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию за счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения. Передача электронов от восстановителя к окислителю пространственно разделена: на аноде восстановитель отдает электроны и окисляется, а на катоде окислитель получает электроны и восстанавливается:



Суммарная реакция $R_1 + O_2 \rightarrow O_1 + R_2$

В простейшем случае электродную реакцию на катоде можно записать в виде



где O - окисленная форма вещества (oxidation - окисление), R - восстановленная форма вещества (reduction - восстановление). В зависимости от того положительный или отрицательный потенциал подан на рабочий электрод, на нем может происходить или процесс восстановления, или процесс окисления.

Кинетика электрохимических, или электродных, реакций является разделом химической кинетики и основывается на ее законах. Электрохимический процесс является разновидностью гетерогенного процесса, так как он протекает на границе двух фаз: металл—раствор. Если реакцию (1.3.1) рассматривать как двустороннюю обратимую гетерогенную реакцию первого порядка, состоящую из двух элементарных стадий, то выражение для скорости этой реакции будет иметь вид:

$$w = k^{\rightarrow} c_o^s - k^{\leftarrow} c_R^s \quad (1.3.2)$$

где c_o^s, c_R^s - концентрации окисленной и восстановленной формы вещества вблизи поверхности электрода; $k^{\rightarrow}, k^{\leftarrow}$ - константы скоростей прямой и обратной реакций.

В электрохимических реакциях скорость процесса определяется силой тока, которая связана с общей скоростью электродного процесса соотношением

$$i = zFSw = zFSk^{\rightarrow} c_o^s - zFSk^{\leftarrow} c_R^s \quad (1.3.3)$$

где S - площадь поверхности электрода.

Основной отличительной особенностью электрохимической кинетики от кинетики других гетерогенных процессов является зависимость скорости электрохимической реакции от потенциала. Известно, что константа скорости химической реакции зависит от энергии активации процесса по уравнению Аррениуса

$$k^{\leftarrow} = A^{\leftarrow} e^{\frac{E^{\leftarrow}}{RT}}; k^{\rightarrow} = A^{\rightarrow} e^{\frac{E^{\rightarrow}}{RT}}; \quad (1.3.4)$$

где $E^{\rightarrow}, E^{\leftarrow}$ - энергии активации прямого и обратного процессов, которые зависят от потенциала.

Следовательно, от потенциала зависят обе константы скорости электрохимической реакции, то есть протекающий через электрод ток.

Чем больше энергия активации, тем меньше константа скорости.

1.3.2 Кинетика электродных процессов

Основным методом изучения кинетики электрохимических процессов является изучение вольтамперных характеристик электродных процессов, то есть исследование поляризационных кривых. Методика получения вольтамперных кривых может быть различной. Вольтамперную кривую можно получить, задавая значение потенциала и измеряя наблюдаемую плотность тока или задавая плотность тока и измеряя соответствующие установившиеся значение потенциала. Первый способ называется потенциостатическим, второй — гальваностатическим.

Вольтамперные кривые являются следствием окислительно-восстановительных процессов с участием компонентов пробы, протекающих в двойном слое вблизи поверхности электрода. Такие компоненты пробы называются деполяризаторами. Деполяризаторами могут быть ионы металлов, некоторые органические вещества, растворенный в электролите кислород, а также молекулы воды.

Вольтамперометрия - это метод анализа, основанный на регистрации зависимостей между силой тока и напряжением, приложенным к электродам в электрохимической ячейке. Вольтамперные кривые регистрируются при непрерывном изменении потенциала. Для снятия вольтамперных характеристик используются рабочие электроды с очень маленькой площадью. Плотность тока, протекающего через такой электрод, достаточно велика. В качестве электродов сравнения выбирают электроды второго рода с большой поверхностью.

Ток, проходящий через электрохимическую ячейку, вызывает поляризацию рабочего электрода (отклонение потенциала от равновесного значения). Поляризация тем сильнее, чем больше плотность тока. Электрод сравнения практически не поляризуется.

По мере восстановления на поверхности электрода окисленной формы Ох образуется восстановленная форма R, которая переходит обратно в раствор. При обратной развертке потенциала вблизи значения равновесного окислительно-восстановительного потенциала пары Ох-R восстановленная форма вновь окисляется с образованием Ох. Ток при этом начинает возрастать в противоположном направлении до тех пор, пока не достигнет пикового значения. Подобный метод исследования называют циклической вольтамперометрией.

На типичной циклической вольтамперограмме есть два пика. Один из них отражает восстановление исходной окисленной формы, а другой - электроокисление осадка с образованием исходного вещества.

В случае обратимой электрохимической реакции, когда лимитирующей стадией электродного процесса является доставка вещества к электроду, потенциалы катодного и анодного пиков зависят от формального равновесного потенциала следующим образом [50]:

$$E = E'_p - 1,1 \frac{RT}{zF} - \frac{RT}{2zF} \ln \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}} \quad (1.3.5)$$

Разность между потенциалами катодного и анодного пиков равна:

$$E_{пк} - E_{па} = 2(1,1 \frac{RT}{zF}) = \frac{0,057}{z}, \text{ В} \quad (1.3.6)$$

Формальный равновесный потенциал в случае обратимых процессов может быть рассчитан по соотношению:

$$E'_p = \frac{E_{пк} + E_{па}}{2}, \text{ В} \quad (1.3.7)$$

В случае полностью необратимых электродных реакций, когда лимитирующей стадией электродного процесса является скорость переноса

электрона, для процесса электровосстановления присутствующей в растворе окисленной формы деполяризатора потенциал катодного пика равен:

$$E_{\text{пк}} = E'_p - \frac{RT}{\alpha z_{\alpha} F} \ln(0,780 + 0,5 \ln \frac{\alpha z_{\alpha} F D_{\text{Ox}} v}{RT} - \ln k_s) \quad (1.3.8)$$

Электродный процесс является гетерогенным и может состоять из нескольких стадий:

- переход одной формы катиона в другую;
- подвод катиона получившейся формы к электроду;
- процесс электровосстановления катиона до атомов металла.

Одна или две из этих стадий являются лимитирующими. Катионы могут находиться в растворе в различных формах. Даже в отсутствие в водном растворе лиганда у катиона координируются молекулы воды.

Различают обратимые и необратимые электродные процессы. Необратимыми процессами называются такие, в которых единственной лимитирующей стадией является электрохимическая реакция на электроде. Причиной торможения электрохимической реакции является достаточно высокая энергия активации процесса переноса электрона. Константа скорости процесса разряда иона в рассматриваемом случае будет достаточно малой, а стадия доставки катиона к поверхности катода (изделия) протекает без заметного торможения.

1.3.3.1 Кинетика обратимых электродных процессов

При исследовании электродных процессов и интерпретации их механизмов существенную роль играют несколько кинетических факторов: скорость доставки электроактивного вещества (деполяризатора) из глубины раствора к поверхности электрода, то есть массоперенос; скорость переноса электронов через границу раздела фаз электрод-раствор, то есть через двойной электрический слой, и скорость сопутствующих химических реакций.

Массоперенос вещества осуществляется за счет диффузии, миграции и конвекции (переноса вещества, связанного с механическим пе-

ремешиванием) [51]. Конвекцию принимают во внимание только в методах, использующих перемешивание раствора. Действие сил диффузии и миграции определяется градиентом концентрации и градиентом электрического поля. Градиент поля по отношению к изучаемому компоненту может быть уменьшен введением в раствор других индифферентных электролитов, не проявляющих электроактивности в заданном интервале поляризации. Такой электролит с высокой концентрацией сводит к минимуму долю миграционного тока изучаемого катиона и называется фоновым электролитом. В результате в механизме доставки деполяризатора к поверхности электрода главным фактором становится диффузия. Чем больше градиент концентрации dc/dx (c - концентрация деполяризатора в глубине раствора; x - расстояние от поверхности электрода в глубь раствора), тем больше поток диффузии к электроду и тем больше ток.

В стационарных условиях поток деполяризатора описывается первым законом Фика:

$$-\frac{dm_{Me^{=+}}}{S \cdot dt} = D \frac{dc_{Me^{=+}}}{dx} \quad (1.3.9)$$

где D - коэффициент диффузии катиона; $J_{Me^{=+}} = \frac{dm_{Me^{=+}}}{S \cdot dt}$ - поток диффузии катионов, проходящих через 1 см^2 плоскости в направлении, перпендикулярном к поверхности электрода, моль/с. Из уравнения (1.3.9) следует, что поток катионов в катодном процессе пропорционален коэффициенту диффузии катиона и градиенту концентрации $\frac{dc_{Me^{=+}}}{dx}$.

Диффузия к плоскому электроду линейна.

Для изучения механизма электродных процессов исследования чаще всего проводят в не перемешиваемых средах. В процессе электролиза в этом случае происходит убыль катионов у поверхности электрода и концентрация катионов у поверхности уменьшается со временем по сравнению с концентрацией в объеме раствора. В случае нестационарной диффузии

процесс диффузии катионов или анионов в одном направлении описывается вторым законом Фика.

Для линейной диффузии:

$$\frac{dc_{Me^{z\pm}}}{dt} = D \frac{d^2 c_{Me^{z\pm}}}{dx^2} \quad (1.3.10)$$

где D - коэффициент диффузии вещества, см² /с.

Предположим, что до начала электродного процесса в растворе нет восстановленной формы:

$$t=0, x \geq 0, c_o = c_o^0, c_R = 0 \quad (1.3.11)$$

где c_o^0 обозначает начальную концентрацию окисленной формы.

Предполагается, что на краях области во время протекания электродного процесса выполняются следующие условия:

$$t > 0, x \rightarrow \infty, c_o \rightarrow c_o^0, c_R \rightarrow 0 \quad (1.3.12)$$

Первое граничное условие для решения уравнения (1.3.10) получается из уравнения Нернста.

В методе вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала отношение активностей является функцией времени:

$$\frac{a_{Me^{z\pm}(0,t)}}{a_{Me}(0,t)} = \exp \left[\frac{zF}{RT} (E_i - E_0) \right] \exp \left(- \frac{zF}{RT} v \right) \quad (1.3.13)$$

где $E_i = E_0 \pm vt$.

В качестве второго граничного условия принимается:

$$D_{Ox} \frac{dc_{Ox}(x,t)}{dx} + D_{Red} \frac{dc_{Red}(x,t)}{dx} = 0 \quad (1.3.14)$$

Эту задачу решил Шевчик графически, используя преобразование Лапласа и Рендлса. Полученное решение называется уравнением Рендлса-Шевчика для тока пика обратимо протекающего процесса на плоском электроде (условия полубесконечной диффузии):

$$I_n = 0,446 \frac{z^{1/2} F^{1/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot S D_O^{1/2} v^{1/2} c_O^0 \quad (1.3.15)$$

Как видно из (1.3.15), ток пика пропорционален общему числу электронов, участвующих в электрохимической реакции $z^{3/2}$; он увеличивается с увеличением скорости изменения потенциала $v^{1/2}$ и с увеличением концентрации деполяризатора c_O^0 . Если массоперенос осуществляется только за счет диффузии, то возникающий ток пика называется предельным диффузионным током (I_d).

То, что предельный диффузионный ток (I_d) прямо пропорционален концентрации раствора электролита, используется в аналитической химии для оценки содержания компонента в растворе.

Потенциал пика не зависит от концентрации электроактивного вещества (деполяризатора), а зависит от природы определяемого иона.

Потенциалы катодных и анодных пиков в случае обратимых электродных процессов описываются уравнением Нернста:

$$E_p = E_p^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (1.3.16)$$

где E_p^0 - стандартный равновесный потенциал.

1.3.3.2 Кинетика необратимых электродных процессов

Если скорость переноса электрона в электрохимическом процессе намного меньше, чем скорость диффузии, то такой процесс называют необратимым электродным процессом.

Схема электродной реакции в случае необратимого электродного процесса имеет вид:



где $k_{1,э}$ и $k_{2,э}$ - константы скорости гетерогенного переноса заряда в катодном и анодном процессах соответственно. Скорость электрохимического процесса определяется гетерогенными константами скорости переноса электрона $k_{1,э}$ и $k_{2,э}$ при заданном потенциале электрода.

Будем считать, что процесс восстановления O до R является процессом первого порядка и имеет одну медленную стадию, связанную с переносом

электрона. Пусть вещество О доставляется к электроду путем линейной диффузии, а форма R, образующаяся в электродном процессе, растворима в растворе или в фазе электрода и диффундирует от электрода в глубь раствора.

Такие процессы диффузии описывает второй закон Фика:

$$\frac{\partial c_o(x,t)}{\partial t} D_0 = \frac{\partial^2 c_o(x,t)}{\partial x^2}; \quad (1.3.18)$$

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} D_0 = \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2}; \quad (1.3.19)$$

Начальные условия для решения второго закона Фика можно сформулировать одинаково для всех рассматриваемых методов. Предположим что до начала электродного процесса в растворе нет восстановленной формы:

$$t=0, x \geq 0, c_o = c_o^0, c_R = 0 \quad (1.3.20)$$

где c_o^0 обозначает начальную концентрацию окисленной формы.

Предполагается, что на краях области во время протекания электродного процесса выполняются следующие условия:

$$t > 0, x \rightarrow \infty, c_o \rightarrow c_o^0, c_R \rightarrow 0 \quad (1.3.21)$$

Если предположить, что скорость процесса контролируется исключительно скоростью переноса заряда, то в этом случае нет необходимости вводить в краевое условие концентрацию восстановленной формы, как это делалось при обсуждении вольтамперометрического процесса, контролируемого скоростью диффузии.

Краевое условие, описывающее при этом концентрацию деполяризатора вблизи поверхности электрода, можно сформулировать следующим образом:

$$t > 0, x = 0, D_0 \left[\frac{\partial c_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_{1,\vartheta} c_o(0, t) \quad (1.3.22)$$

$$\text{где } k_{1,\vartheta} = k_s \exp \left[\frac{\alpha z \alpha F (E - E_p^0)}{RT} \right], \quad (1.3.23)$$

где k_s^0 — гетерогенная константа скорости электродного процесса; α - коэффициент переноса. Используя зависимость

$$E = E_t - vt, \quad (1.3.24)$$

Можно выразить краевое условие в окончательной форме:

$$D_0 \left[\frac{\partial c_0(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = c_0(0,t) k_i \exp(bt) \quad (1.3.25)$$

где

$$k_i = k_s \exp \left[\frac{\alpha z_\alpha F (E - E_p^0)}{RT} \right], \quad (1.3.26)$$

$$b = \frac{\alpha z_\alpha F v}{RT} \quad (1.3.27)$$

где k_i – константа скорости электродного процесса восстановления при начальном потенциале E_i .

Решение уравнения (1.3.19) в интегральном виде впервые выполнил Делахей. Им получено уравнение для тока, являющегося функцией переменной $\chi(bt)$ (функция потенциала):

$$i = z F S c_0^0 \sqrt{\pi D_0 \alpha} \cdot \chi(\alpha t) \quad (1.3.28)$$

Значения функции $\chi(\alpha t)$ рассчитал впервые численным методом Делахей, а позднее Мацуда и Аябе. Ими получено уравнение для предельного диффузионного тока полностью необратимого электродного процесса:

$$I_n = 0,496 \frac{z(\alpha z_\alpha)^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} \cdot S D_0^{1/2} v^{1/2} c_0^0 \quad (1.3.29)$$

При температуре 25 °С ток пика описывается следующим выражением:

$$I_n = 3,00 \cdot 10^5 z(\alpha z_\alpha)^{1/2} \cdot S D_0^{1/2} v^{1/2} c_0^0 \quad (1.3.30)$$

Из уравнения (1.3.30) видно, что в случае необратимых электродных процессов вольтамперные кривые I-E также можно использовать в аналитических целях для определения содержания компонента в растворе, так как ток пика пропорционален концентрации определяемого вещества в растворе.

1.3.4 Критерии обратимости электродных процессов

Для оценки обратимости электродных процессов используют самые различные электрохимические методы. Наиболее просто можно сделать

вывод о лимитирующей стадии электродного процесса по виду циклических вольтамперных кривых.

Приведем критерии обратимости, которые можно сформулировать по виду циклических вольтамперных кривых:

1. Токи катодного и анодного пиков в случае обратимо протекающих процессов практически одинаковы по величине [62]:

$$\frac{I_{п,а}}{I_{п,к}} = 1 \quad (1.3.31)$$

2. Потенциалы пиков на циклической вольт-амперной кривой сдвинуты друг относительно друга на $0,056/z$ В.

$$E_{п,а} - E_{п,к} = \frac{0,056}{z}, \text{ В} \quad (1.3.32)$$

3. Ширина пика для обратимого электродного процесса равна:

$$|E_n - E_{n/2}| = \frac{0,015}{z} \quad (1.3.33)$$

Если обратимый электродный процесс протекает с адсорбцией деполяризатора на поверхности электрода, то ток пика будет пропорционален скорости изменения потенциала в первой степени:

$$I = \frac{z^2 F^2}{4RT} \nu S \Gamma_0 \quad (1.3.34)$$

Ширина пика в этом случае будет больше

$$|E_n - E_{n/2}| = \frac{3,53 RT}{zF} \quad (1.3.35)$$

Для одноэлектродного процесса $\Delta E_p = 90,6$ мВ

Для обратимо протекающих процессов лимитирующей стадией процесса будет доставка вещества к границе раздела электрод-раствор. Константа скорости таких процессов больше, чем коэффициент диффузии ионов к реагирующей поверхности.

Скорость переноса электрона на электроде измеряется стандартной электрохимической константой скорости k_s , в то время как скорость массопереноса измеряется коэффициентом массопереноса [63]:

$$m_T = D/\delta \quad (1.3.36)$$

где D - коэффициент диффузии, см²/с; δ - толщина диффузионного слоя.

Она зависит от времени пропорционально выражению:

$$\delta \approx \sqrt{D \cdot t} \quad (1.3.37)$$

Время от начала до конца развертки потенциала, при которых записывается вольтамперограмма, тоже имеет порядок величины, определяемый из

$$t \approx \frac{RT}{Fv} \quad (1.3.38)$$

где v - скорость изменения потенциала

Из всех этих преобразований следует:

$$m_T = \sqrt{\frac{D}{\left(\frac{RT}{Fv}\right)}} \quad (1.3.39)$$

Далее надо рассчитывать стандартную константу скорости [59]:

$$\log_{10} \left(k_s \sqrt{\frac{RT}{nFvD}} \right) = 0,294 \left(\frac{nF}{RT} \Delta E_p - 2,218 \right)^{-1} - 0,0803 - 0,108 \left(\frac{nF}{RT} \Delta E_p - 2,218 \right) \quad (1.3.40)$$

Различие между быстрым и медленным электродным процессом зависит от соотношения k_s и скорости массопереноса, а именно:

$$k_s \gg m_T \text{ (для обратимого); } k_s \ll m_T \text{ (для необратимого)}$$

Отсюда следует, что переход между обратимым и необратимым пределами может быть определен с помощью параметра Λ , введенного впервые в классической статье Матсуды и Аябе [54]:

$$\Lambda = \frac{k_s}{\left(\frac{FDv}{RT}\right)^{1/2}} \quad (1.3.41)$$

Матсуда и Аябе предложили следующие диапазоны значений Λ для трех случаев обратимости электродного процесса на стационарных макроэлектронах:

- Обратимый $\Lambda \geq 15$
- Квази-обратимый $15 > \Lambda > 0.001$
- Необратимый $\Lambda \leq 0.001$

1.4 Особенности метода вольтамперометрии

Вольтамперометрия включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей межфазной границы поляризующийся электрод – раствор электролита, в которых могут содержаться определяемые вещества, имеющие, как правило, электроактивные свойства [55].

Электролит с погруженными в него электродами находится в вольтамперметрической ячейке, которая в простейшем случае содержит индикаторный электрод и во много раз превосходящий его по площади вспомогательный электрод. При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом, и поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит. В этих условиях напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов или, иначе говоря, потенциалу индикаторного электрода, измеренного относительно постоянного потенциала второго электрода.

Присутствие электроактивных частиц отражается на регистрируемой вольтамперной кривой в зависимости от способа ее получения в виде характерных ступеней (волн) или пиков. При этом положение на оси потенциалов (потенциал полуволны $E_{1/2}$) является показателем, позволяющим идентифицировать определяемые вещества, а высота I несет информацию об их концентрации в растворе.

1.4.1 Качественный анализ

Природа восстанавливающегося или окисляющегося компонента характеризуется его потенциалом полуволны. Для обратимых процессов эта величина постоянная.

$E_{1/2}$ – это потенциал полярографической волны, не зависящий от концентрации компонента.

Точно определение потенциала полуволны проводят обычно по вольтамперной кривой, а расчетным путем. Для этого на участке образования полярографической волны определяют при разных потенциалах силу диффузионного тока I , вычисляют $\frac{I}{I_d - I}$ и его логарифм. При $E = E_{1/2}$, когда $I = I_d/2$, $\frac{I}{I_d - I} = 1$, $\text{alg} \frac{I}{I_d - I} = 0$.

Строя график $\frac{I}{I_d - I} - E$, получим величину $E_{1/2}$, как пересечение прямой с осью потенциалов, наклон прямой определяется валентностью (зарядом) восстанавливающегося иона, если волна катодная. Величина, обратная тангенсу угла наклона, равна при 18°C:

- для однозарядных ионов 0,059,
- для двухзарядных ионов 0,029.

При других температурах необходимо вводить поправку.

Значения $E_{1/2}$ сильно зависят от pH среды, причем следует учитывать, относительно какого электрода сравнения определялась величина $E_{1/2}$.

Зависимость $E_{1/2}$ от pH среды используют для отдельного определения элементов, так как, меняя величину pH , можно подобрать такую, при которой величины $E_{1/2}$ будут достаточно отличаться друг от друга.

1.4.2 Количественный анализ

В основе количественных полярографических определений лежит уравнение Ильковича:

$$I_d = 605ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (1.4.1)$$

Определив величину I_d , характеристику капилляра $m^{2/3}t^{1/6}$, подставив значение коэффициента диффузии D , взятое из таблиц, рассчитывают концентрацию c :

$$c = \frac{I_d}{605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}} \quad (1.4.2)$$

Величины коэффициентов диффузии определены для небольшого круга ионов, Если высота столба ртути h меняется, то будет изменяться масса

вытекающей ртути m , время жизни капли τ . При этом будет меняться зависимость I_d от c .

$$I_d = k\sqrt{h} \quad (1.4.3)$$

где h - высота столба ртути над капилляром.

Если же температура постоянна, m и τ для данного капилляра не меняются, то для определенного сорта ионов уравнение Ильковича имеет вид:

$$I_d = kc \quad (1.4.4)$$

где $k = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$.

Это уравнение лежит в основе наиболее распространенного метода полярографического анализа – метода калибровочного графика. Определяют величины предельных токов в зависимости от концентрации, а затем неизвестную концентрацию находят по измеренной величине предельного тока I_d . При нормальных условиях основная зависимость I_d – c прямая, проходящая через начало координат. Иногда от прямопропорциональной зависимости наблюдаются отклонения в сторону уменьшения I_d . Это наблюдается для больших концентраций определяемых веществ. Причина заключается в том, что при высоких концентрациях восстанавливающегося вещества величина диффузионного тока зависит не только от скорости диффузии, но и от скорости восстановления вещества на катоде.

Метод стандартов. Параллельно на одном и том же электроде с одинаковым капилляром снимают полярограммы исследуемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого иона.

$$I_x = kc_x; \quad I_{ст} = kc_{ст}; \quad c_x = c_{ст} \frac{I}{I_{ст}}.$$

I_x – предельный диффузионный ток для анализируемого раствора

Если прямая пропорциональность между предельным током и концентрацией отсутствует, то снимают полярограммы двух стандартных

растворов с концентрацией большей и меньшей, чем концентрация неизвестного раствора. Ошибка определения тем меньше, чем ближе c_{cm} к c_x :

$$c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} (c_2 - c_1) \quad (1.4.5)$$

Метод добавок. Определяют предельный ток восстановления или окисления иона. Затем добавляют какой-то объем стандартного раствора, содержащего данный ион. Если для исследуемого иона предельный ток – I_{dx} , c_x – концентрация, V_{cm} – объем стандартного раствора с концентрацией c_{cm} , сила диффузионного тока после добавления стандартного раствора, I_1 , то при соблюдении прямой пропорциональности справедливо:

$$c_x = \frac{c_{cm}}{\frac{I_1(V_{cm} - V_x)}{I_x V_{cm}} - \frac{V_x}{V_{cm}}} \quad (1.4.6)$$

пусть $V_x = S$, $V_{cm} = 1$, тогда

$$c_x = \frac{c_{cm}}{\frac{I_1}{I_x} (1 + S) - S} \quad (1.4.7)$$

Расчетный метод по формуле $I = kc$ универсален, но ограничен из-за отсутствия точных сведений о коэффициенте диффузии для ряда ионов. Метод стандартов удобен при одиночных определениях, применим в отсутствие прямолинейной зависимости $I - c$, однако недостатком является необходимость снятия двух или трех полярограмм в строго одинаковых условиях.

По методу добавок расчеты при определении концентрации сложны, требуется соблюдение прямолинейной зависимости $I - c$, но результаты определений не зависят от условий работы капилляра.

Метод калибровочного графика удобен при массовых определениях, не требует соблюдения прямой зависимости $I - c$ может быть применен в широком интервале концентраций. Недостатком является строгая стандартизация работы электрода, необходимость построения новой калибровочной прямой при изменении условий определения.

1.5 Методы определения антиоксидантной активности

Интерес к проблеме свободно-радикального окисления обуславливает разнообразие методов изучения антиоксидантной (антирадикальной) активности биологически-активных соединений. Изучение как самих механизмов перекисного окисления, так и механизмов действия естественных и экзогенных антиоксидантов ведется по двум направлениям – *invitro* и *invivo*. Наряду с несомненными достоинствами методов исследования *invivo*, интерпретация полученных данных представляется сложной ввиду многогранности процессов, протекающих в организме. В связи с этим является необходимым проведение исследований *invitro*, позволяющее детально изучить те или иные аспекты влияния соединений на процессы окисления [56]. Среди подобных методов важное место занимают модельные эксперименты, позволяющие исследовать ход свободно радикальных процессов при взаимодействии заданных про- и антиоксидантных агентов [57].

Наиболее распространенными являются 2 подхода, отличающиеся использованием в качестве реагентов свободных радикалов, в т.ч. специально генерируемых или нерадикальных химических реагентов, изменяющих оптические, электрохимические и другие свойства среды при взаимодействии с антиоксидантами исследуемого образца.

В качестве основных способов детекции используются:

- оптические (хемилюминесцентные, флуоресцентные) [58, 59];
- электрохимические (кулонометрические, вольтамперометрические, потенциометрические) [60, 61].

В качестве инициатора радикальных реакций используют различные органические инициаторы как гидрофильной, так и гидрофобной природы. В более поздних работах предлагается использовать неорганические реагенты,

например реакцию окисления сульфита натрия в водном растворе, протекающую по радикальному механизму [62].

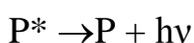
Оптические методы.

Хемилюминесцентные методы (ХЛ) оценки АОА основаны на регистрации свечения модельной системы и его угнетения при введении образца вещества [63]. Процесс хемилюминесценции включает две стадии:

- образование продукта в возбужденном состоянии (хемилюминесцентная реакция)



- испускание кванта света (люминесценция)



Необходимо учитывать, что в основе определения активности и концентрации антиоксидантов (АО) хемилюминесцентным методом лежит предположение о том, что АО связывает перекисные радикалы модельного углеводорода, при взаимодействии которых образуются возбужденные продукты, излучающие свет. Однако при введении липидов в модельную систему в нее попадают, помимо АО, и другие компоненты липидной смеси. Некоторые из них, такие, например, как диоксетаны, способны сами давать хемилюминесценцию, распадаясь по безрадикальному механизму. Такая молекулярная хемилюминесценция была обнаружена при окислении непредельных углеводородов [64]. Интерпретация данных хемилюминесцентного определения активности АО без учета паразитной люминесценции может привести к искаженным результатам.

Флуоресцентные методы. Метод Oxygenradicalabsorptioncapacity (ORAC) является одним из самых широко используемых [65]. В этом методе регистрируют флюоресценцию субстрата (В-фикоэритрина или флюоуресцеина), которая возникает в результате его взаимодействия с АФК. Если в исследуемом образце содержатся антиоксиданты, то наблюдается уменьшение флюоресценции по сравнению с контрольным образцом.

Электрохимические методы

Кроме оптических методов для определения антиоксидантной активности в последнее время широко применяются электрохимические методы анализа.

Из неравновесных методов электроанализа большое распространение получили различные варианты вольтамперометрии на твердых электродах [66]. Авторами [66] предложена методика, основанная на снятии циклических вольтамперограмм в фоновом растворе и при добавлении антиоксиданта с помощью трех электродной ячейки и рабочего стеклографитового электрода. Об антиоксидантных свойствах исследуемых образцов судили по площади под анодным пиком.

В последнее время для определения антиоксидантной активности широко используются биосенсоры, о чем свидетельствует большое число публикаций. В работе [67] описана методика определения антиоксидантных свойств в различных объектах с помощью биосенсора на основе супероксиддисмутазы. Супероксидный радикал образуется при окислении ксантина до мочевиной кислоты в присутствии фермента ксантиноксидазы:



Реакция диспропорционирования супероксидного радикала, катализируемая супероксиддисмутазой, приводит к образованию кислорода и перекиси водорода:



Образовавшаяся перекись окисляется на аноде, т.е. дает амперометрический сигнал, который пропорционален концентрации супероксидного радикала в растворе. Добавление образца, обладающего антиоксидантными свойствами, приводит к снижению интенсивности сигнала, т.к. антиоксидант, реагируя с супероксидным радикалом, уменьшает его концентрацию в растворе.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являются гетероциклические соединения меди (II), так называемые металлоорганические комплексы. Данные соединения были синтезированы на кафедре органических веществ и полимерных материалов (ТОВПМ) в ТПУ.

$Lp-2Cu(NO_3)_2$ – диакватетранитрато- μ -[1,4- бис (бис (пиразол-1-ил) метил) бензин] димедь (Diaquatetranitrato- μ -[1,4-bis (bis (pyrazol-1-yl) methyl) benzene] dicopper) - металлоорганический комплекс, представляет собой нанодисперсный порошок голубого цвета, имеет молекулярную массу 781,6а.е.м. и растворим в воде и этаноле. Структурная формула представлена на рис. 2.1.

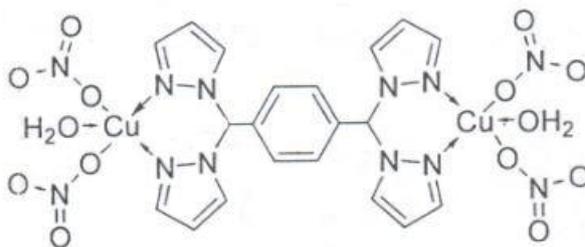


Рисунок 2.1 – Структурная формула $Lp-2Cu(NO_3)_2$

Pz_4-CuCl_2 – катена - поли[μ -(1,1,2,2- тетракис (пиразол-1-ил) этано дихлормедь (II) (Catena-poly [μ -(1,1,2,2-tetrakis (pyrazol-1-yl) ethane) dichlorocopper(II)]) – металоорганический комплекс, представляет собой нанодисперсный порошок зеленого цвета, имеет молекулярную массу 428,8 а.е.м. и растворим только в этаноле. Структурная формула представлена на рис. 2.2.

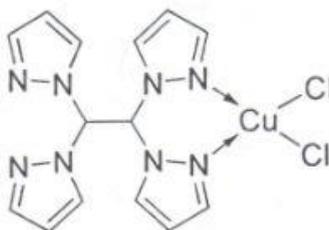


Рисунок 2.2 – Структурная формула Pz_4-CuCl_2

2.2 Аппаратура, ячейки, электроды

Исследование электрохимических свойства гетероциклических соединений меди проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab («Томьаналит» г. Томск). Разработку методики количественного химического определения комплексных соединений меди и исследование антиоксидантной активности осуществляли так же на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab.

Устройство и принцип работы. Анализатор позволяет реализовывать методы прямой, циклической и инверсионной вольтамперометрии с постоянно токовой, ступенчатой, дифференциальной импульсной и квадратноволновой разверткой поляризирующего напряжения. Описание параметров методов измерений приведено в программном обеспечении ТА–Lab в виде всплывающей подсказки и схематического изображения режимов развертки потенциала. Наиболее часто применяемым вольтамперометрическим методом анализа является метод инверсионной вольтамперометрии. Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии основывается на двух основных стадиях:

- предварительное электронакопление элементов из анализируемого раствора на поверхности рабочего электрода путем поляризации рабочего электрода;

- регистрация тока растворения концентрата элемента с поверхности рабочего электрода при линейном изменении поляризирующего напряжения .

Аналитическим сигналом является максимальное значение тока растворения концентрата элемента. Концентрация элемента автоматически рассчитывается методом стандартных добавок аттестированной смеси определяемого элемента.

Анализатор содержит три канала, предназначенных для измерений вольтамперометрическим методом и соответствующих трем электрохимическим ячейкам, что позволяет получать три результата анализа одновременно.

Электрохимические ячейки анализатора предназначены для измерений вольтамперометрическими методами и содержат по три электрода: рабочий электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения. Расположение электродов в вольтамперометрических ячейках анализатора представлено на внутренней стороне подъемного кронштейна анализатора.

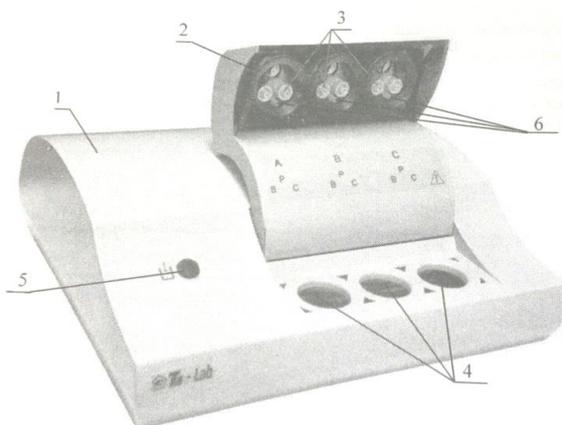


Рисунок 2.3 – Вольтамперометрический анализатор TA-Lab

Конструктивно анализатор представляет собой прибор настольного исполнения (рис 2.3), состоящий из металлического корпуса 1, внутри которого находится два ультрафиолетовых облучателя. В верхней части прибора расположен подъемный кронштейн 2, в котором установлены гнезда 3 для крепления электродов и штуцера 6 для установки трубочек для подачи газа в ячейки. Под кронштейном расположены гнезда 4 для установки стаканчиков с анализируемым раствором. На передней панели расположена кнопка 5 управления подъемом кронштейна.

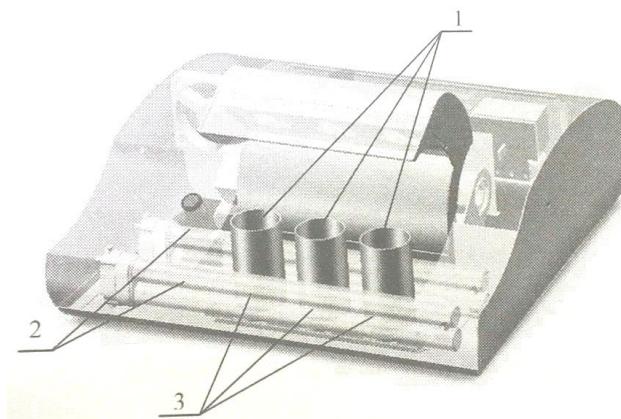


Рисунок 2.4 – Схема расположения УФ-ламп и светодиодов в анализаторе TA-Lab

В передней части корпуса анализатора (рис 2.4), с обеих сторон от ячеек 1 установлены две ультрафиолетовые лампы 2 (ртутные бактерицидные лампы низкого давления, длина волны 254нм, суммарная мощность 22Вт) марки ДКБ-11, которые являются полным аналогом УФ ламп TUV PL-S 11W Philips. Управление работой УФ-ламп осуществляется автоматически, в соответствии с заданными параметрами измерений, зависящими от используемой методикой анализа. Для безопасной эксплуатации предусмотрена блокировка работы ламп при поднятии кронштейна с электродами. Внутри корпуса анализатора перед УФ- лампой расположены три светодиода, предназначенные для освещения растворов в ячейках анализатора.

Перемешивание в ячейках анализатора осуществляется с помощью вибрации рабочих электродов. Наличие и уровень перемешивания устанавливается в программном обеспечении анализатора в параметрах текущих измерений, используемых для регистрации аналитических сигналов.

Управление анализатором. Управление режимами работы анализатора, ввод параметров, подготовка электрохимических ячеек к измерениям и проведение измерений осуществляется программным способом с помощью ПК в соответствии с текущими (загруженными) параметрами измерений. Параметры измерений зависят от используемой методики анализа и устанавливаются путем их выбора в программном обеспечении анализатором или путем задания новых параметров измерений. Описание работы с программным обеспечением анализатора приведено в «Руководстве пользователя по программному обеспечению анализатора ГА-Lab» ДПТА.36.0040.000 ПО.

В работе использовали лабораторную мерную стеклянную посуду: колбы вместимостью 50.0, 100.0, 250.0 и 500.0 см³; цилиндры вместимостью 10.0 см³.

Добавки исследуемых веществ осуществляли при помощи дозаторов типа ДП-1-50, ДП-1-200, ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1.0 мкл и

погрешностью не более 5 % отн. Для каждого раствора отдельного вещества применяли индивидуальный сменный наконечник дозатора.

Особое значение уделялось чистоте посуды. Стекло-пластиковые стаканчики и колпачки ХСЭ отмывали концентрированной азотной или серной кислотами, либо тщательно отчищали гидрокарбонатом натрия, затем промывая их на несколько раз дистиллированной водой. Проверку на чистоту осуществляли методом вольтамперометрии. Сначала в фоновом электролите, перед каждой серией опытов, снимали “холостой” опыт, для контроля чистоты посуды и фонового электролита. В случае отсутствия пиков металлов на анодно-катодных вольтамперограммах, используя методы постоянного тока вольтамперометрии, посуда и фоновый электролит считались чистыми.

В работе использовали следующие электроды:

1. Индикаторные электроды:

– Ртутный пленочный электрод (РПЭ) с серебряным контактом. Представлял собой проволочку диаметром 1 мм и длиной 6 мм из чистого серебра, припаянную к медному контактному проводнику. Площадь рабочей поверхности электрода $S=0.196 \text{ см}^2$. На его рабочую поверхность наносили тонкую пленку ртути механическим путем – обычным обмакиванием. Готовый РПЭ хранили в бидистиллированной воде. Перед работой электрод протирали фильтровальной бумагой и промывали бидистиллированной водой.

– Стеклоуглеродный электрод (СУЭ). Представляет собой стержень (цилиндр) из стеклографита, вплавленный с медным контактными проводником в полиэтиленовую или стеклянную трубку, которая имеет диаметр 2 мм. Площадь рабочей поверхности электрода $S = 1.005 \text{ см}^2$. Перед работой электрод отшлифовывали и выдерживали в этиловом спирте от 2 до 5 мин. Перед работой проводили электрохимическую обработку в рабочей зоне потенциалов. Хранили электрод на воздухе.

2. Электрод сравнения и вспомогательный электрод. Хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) представляли собой полые цилиндры, заполненные раствором хлорида калия 1 М, в которые погружена серебряная проволока, покрытая труднорастворимой солью хлорида серебра. Вновь приготовленный ХСЭ выдерживали не менее 2 часов в насыщенном растворе КСl для установления равновесного значения потенциала. Готовый ХСЭ хранили в насыщенном растворе КСl и перед работой ополаскивали бидистиллированной водой.

Так же следует обратить внимание, что все используемые индикаторные электроды, для снижения ошибки эксперимента, подвергались предварительной поляризации методом циклической вольтамперометрии в области потенциалов: E от +2 до -2 В для СУЭ и E от 0 до -2 В для РПЭ в течении 7-10 минут.

2.3 Реактивы

При исследовании электрохимических свойств гетероциклических соединений меди были использованы следующие реактивы:

- Lp-2Cu(NO₃)₂;
- Pz₄-CuCl₂;
- Перхлорат натрия (NaClO₄), твердый ОКП 21 4722 0100 по ГОСТ 12257-93;
- Нитрат калия (KNO₃), квалификация ч.д.а. по ГОСТ 4217-77;
- Этиловый спирт 96,0%, первого сорта по ГОСТ 5962-2013

2.4 Методы исследования

2.4.1 Исследование электрохимических свойств гетероциклических соединений меди

Для получения вольтамперных зависимостей использовали методику с постоянноточковым режимом съемки вольтамперограмм. Схема экспериментальной установки показана на рис. 2.5.

Для приготовления 1М раствора фонового электролита брали навеску перхлората натрия, помещали ее в колбу на 500 мл, затем добавляли бидистиллированную воду объемом 100 мл и перемешивали до полного растворения соли. Убедившись, что нет осадка, доливали этиловый спирт объемом 400 м³.

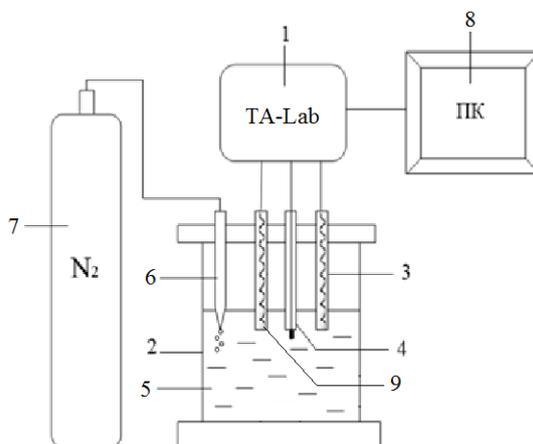


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки:

1 - вольтамперометрический анализатор TA-Lab; 2 - электрохимическая ячейка; 3- электрод сравнения (ХСЭ); 4 - индикаторный электрод (СУЭ,РПЭ); 5 - фоновый электролит; 6 - трубочка, для подачи газа; 7 - баллон с газом (N₂); 8 - ПК; 9 - вспомогательный электрод (ХСЭ)

Далее 10 мл фонового электролита помещали в электрохимическую ячейку, которую ставили непосредственно в сам прибор в гнезда для стаканчиков. Затем вставляли в верхнюю часть анализатора рабочий электрод, электрод сравнения, вспомогательный электрод и трубочку для подачи газа. При помощи кнопки управления подъемом кронштейна закрывали верхнюю часть прибора.

Диапазон потенциалов для ртутно-пленочного электрода был задан от +0,1 до -1,4 В. Изначальная скорость развертки потенциала $W=50$ мВ/с. Перемешивание раствора осуществлялось за счет вибрации рабочего электрода. Для устранения мешающего влияния кислорода в катодной области перед каждой съемкой вольтамперограмм исследуемый раствор барбатировали газом азотом в течении 200 сек.

Для стабилизации электродов, сначала снимали циклические вольтамперограммы фонового электролита в заданных выше диапазонах потенциала и скоростью развертки. Раствор перемешивали в течении 10 сек, а затем давали 20 сек для его успокоения. Цикл повторяли около 3 раз. Благодаря строгому выдерживанию времени и скорости перемешивания и успокоения раствора значительно уменьшалась ошибка эксперимента. После получения доказательств отсутствия загрязнений в фоновом электролите и воспроизводимой фоновой кривой переходили к работе с исследуемым веществом.

С помощью дозатора количественно вносился заданный объем раствора исследуемого вещества в аналитическую ячейку. В соответствии с выше указанной последовательности снимали вольтамперограммы. По полученным данным строили график зависимости предельного тока от концентрации исследуемого вещества.

2.4.2 Вольтамперометрический метод определения антиоксидантной активности гетероциклических соединений меди

Антиоксидантную активность образцов определяли, используя метод катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O₂). Он обладает рядом преимуществ, но главное – в его основе лежит модельная реакция ЭВ O₂, протекающая на электроде по механизму, аналогичному восстановлению кислорода в тканях и клетках организма:

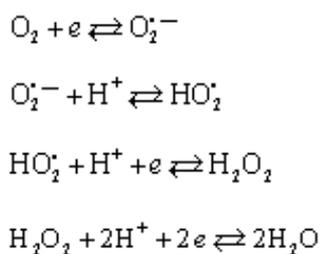


Рисунок 2.6 – Механизм восстановления кислорода в тканях и клетках организма

В данном способе рассматривается восстановление кислорода с образованием активных кислородных радикалов: $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} (рис 2.6). Предполагается, что вещества реагируют с кислородом и его активными радикалами на поверхности индикаторного электрода, что отражается в уменьшении (антиоксидантный эффект) катодного тока ЭВ O_2 .

Методика эксперимента заключалась в съемке вольтамперограмм катодного ЭВ O_2 с помощью анализатора «ГА-2», подключенной совместно с ПК. Использовался постоянно-токовый режим катодной вольтамперометрии, скорость развертки потенциала $W = 30$ мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0.0 до -1.0 В, время перемешивания раствора 20 сек, время успокоения 10 сек. Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянный стаканчик с раствором фонового электролита и опущенными в него индикаторным стеклоуглеродным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. В качестве фонового раствора выбран водный раствор перхлората калия 1М в 76% этиловом спирте, объемом 10 мл.

Активность исследуемых веществ по отношению к ЭВ O_2 определялась по следующей методике: снимались вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в отсутствии исследуемого вещества (фоновая кривая) по описанному выше способу. При отсутствии посторонних пиков фоновый раствор считался чистым. Затем в ячейку добавлялось исследуемое вещество с известной концентрацией (известного объема) и снималась катодная вольтамперограмма ЭВ O_2 при тех же условиях. Измерения повторялись не менее 5 раз через определенный промежуток времени и каждый раз оценивалось значение предельного тока ЭВ O_2 .

Глава 3. Результаты и их обсуждения

3.1 Исследование электрохимических свойств гетероциклических соединений меди

1. Нахождения аналитического сигнала от гетероциклических соединений меди

Для нахождения электрохимического сигнала гетероциклических комплексов меди использовались разные материалы индикаторного электрода: углеродсодержащий, платиновый и ртутно-пленочный электроды. В качестве фоновых электролитов с разным значение pH были выбраны: гидрофталат калия (pH=4,01), гидрофосфат натрия (pH=6,86), тетраборат натрия 10-водный (pH=9,18), гидроксид кальция (pH=12,42), но сигнала в данных буферах не было обнаружено.

Первоначальным этапом работы было исследование электрохимического поведения лиганда Pz₄ (структурная формула представлена на рис. 3.1) на РПЭ. На рис 3.2 показано, что данный лиганд не дает сигнала ни в катодной ни в анодной области потенциалов (от -1.4 до +0.1 В).

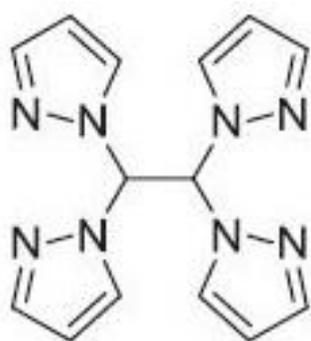


Рисунок 3.1 – Структурная формула лиганда Pz₄

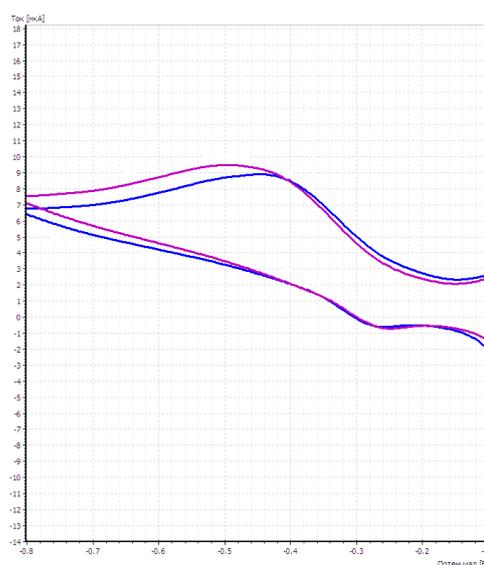


Рисунок 3.2 – Циклическая вольтамперограмма фонового раствора (водный раствор перхлората калия 1М в 76% этиловом спирте) в отсутствии (1) и в присутствии (2) лиганда Pz₄ на ртутно-пленочном электроде

На рис. 3.3 представлены циклические вольтамперограммы гетероциклического соединения меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$. Данный комплекс восстанавливается на РПЭ в две стадии при потенциалах $E_{пк1} = -0,24$ В и $E_{пк2} = -0,34$ В согласно предполагаемому механизму:



Окисление $Lp-2Cu(NO_3)_2$ на РПЭ происходит в одну стадию при потенциале $E_{па} = 0,25$ В по предложенному механизму:

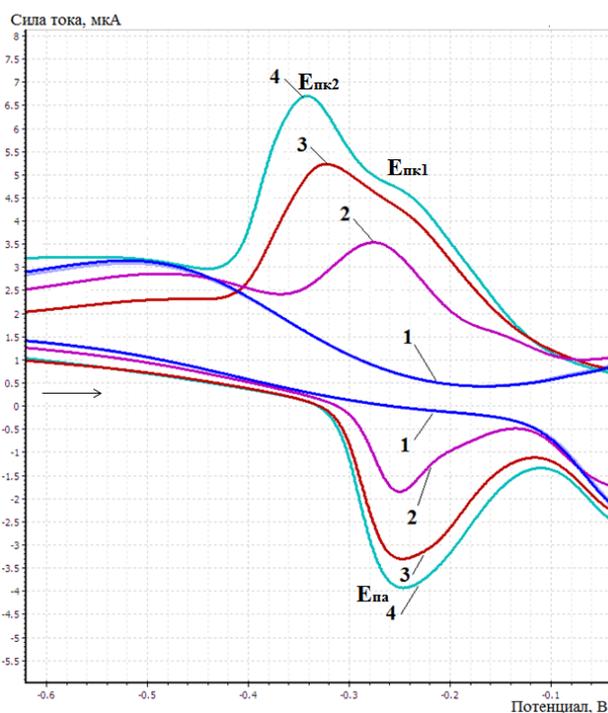


Рисунок 3.3 – Циклические вольтамперограммы фонового раствора (водный раствор перхлората натрия 1М в 76% этиловом спирте) в отсутствии (1) и в присутствии комплекса $Lp-2Cu(NO_3)_2$ на ртутно-пленочном электроде: $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (4)

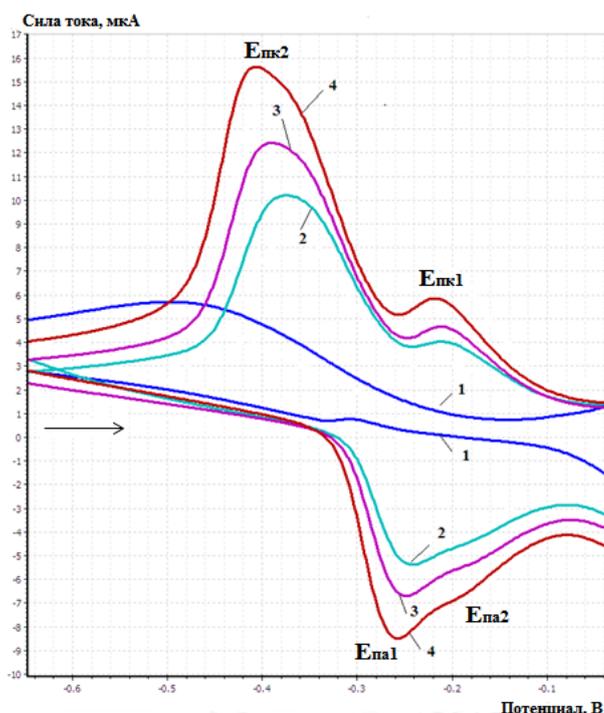


Рисунок 3.4 – Циклические вольтамперограммы фонового раствора (водный раствор перхлората натрия 1М в 76% этиловом спирте) в отсутствии (1) и в присутствии комплекса Pz_4-CuCl_2 на ртутно-пленочном электроде: $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (4)

На рис. 3.4 представлены циклические вольтамперограммы гетероциклического соединения меди Pz₄-CuCl₂. Из рис. 3.4 видно, что окисление и восстановление данного комплекса на РПЭ протекает в две стадии при потенциалах E_{пк1}= -0,21 В , E_{пк2}= -0,41 В и E_{па1}= -0,26 В , E_{па2}= -0,21 В по предложенному механизму:



$$E_{\text{па1}} = -0,26 \text{ В}$$



$$E_{\text{па2}} = -0,21 \text{ В}$$

Так как, стадия разряда-ионизации сопровождается предварительной адсорбцией исследуемых соединений на РПЭ в соответствии с уравнениями (3.1) и (3.5) необходимо было подтвердить наличия предварительной стадии адсорбции на РПЭ. Для этого была исследована зависимость тока окисления указанных соединений от скорости развертки потенциала (W). На рис.3.4 и рис 3.5 представлена прямолинейная зависимость силы тока окисления от скорости развертки потенциала, как для комплекса Lp-2Cu(NO₃)₂ так и для комплекса Pz₄-CuCl₂.

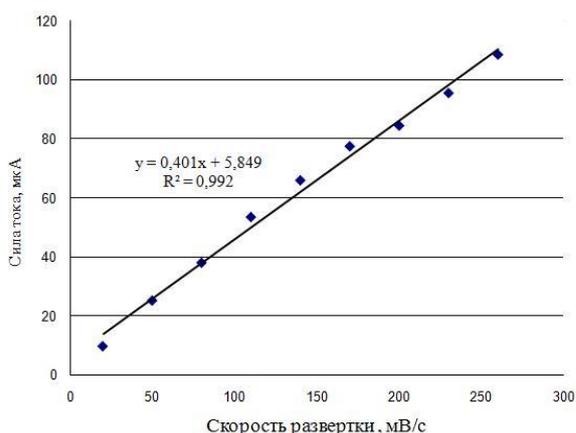


Рисунок 3.5 – Зависимость силы тока от скорости развертки комплекса Lp-2Cu(NO₃)₂ (1·10⁻⁶ моль/дм³) на ртутно-пленочном электроде

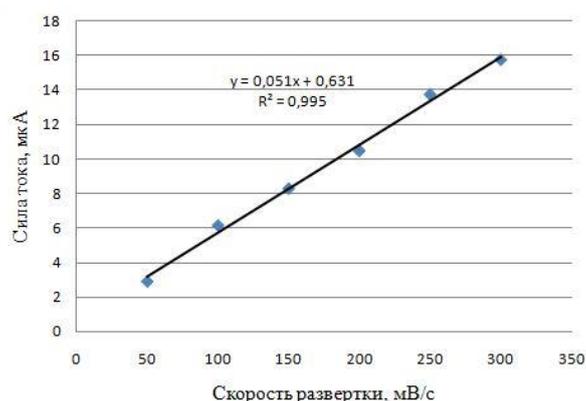


Рисунок 3.6 – Зависимость силы тока от скорости развертки комплекса Pz₄-CuCl₂ (1·10⁻⁶ моль/дм³) на ртутно-пленочном электроде

Прямолинейная зависимость силы тока окисления от скорости развертки потенциала, как для комплекса $Lp-2Cu(NO_3)_2$ так и для комплекса Pz_4-CuCl_2 свидетельствует о наличии стадии адсорбции исследуемых соединений на РПЭ.

2. Критерии обратимости процесса

Из литературного обзора известно, что метод вольтамперометрии позволяет прогнозировать кинетику электродного процесса и, соответственно, оценить характер обратимости электродного процесса в модельных растворах [54]. Для оценки эффективности гетероциклических соединений меди в качестве перспективных катализаторов необходимо использовать критерии обратимости электродного процесса в модельных растворах методом циклической вольтамперометрии. Важным свойством для катализаторов является их электродная обратимость процесса в модельных растворах.

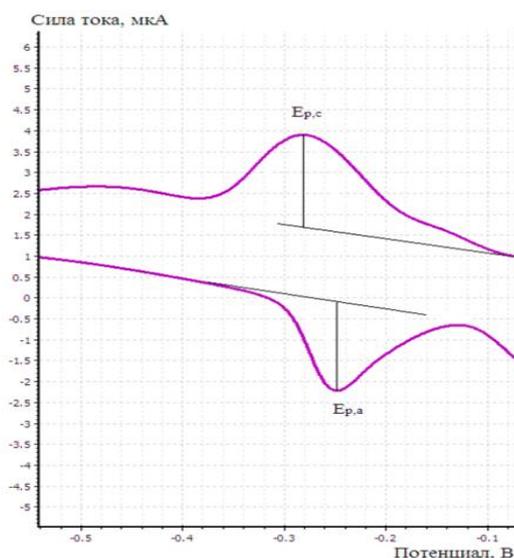


Рисунок 3.7 – Циклическая вольтамперограмма фонового раствора (водный раствор перхлората натрия 1М в 76% этиловом спирте) в присутствии комплекса $Lp-2Cu(NO_3)_2$ на ртутно-пленочном электроде: $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³

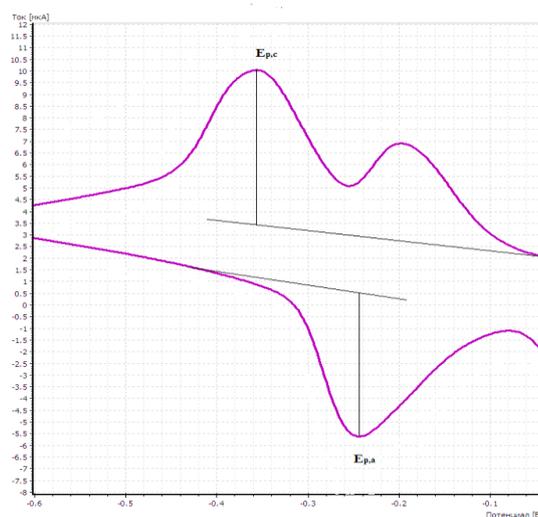


Рисунок 3.8 – Циклическая вольтамперограмма фонового раствора (водный раствор перхлората натрия 1М в 76% этиловом спирте) в присутствии комплекса Pz_4-CuCl_2 на ртутно-пленочном электроде: $4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³

Для оценки обратимости электродных процессов гетероциклических соединений меди были выбраны первые экспериментальные циклические вольтамперограммы окисления-восстановления данных соединений меди с четким обозначением потенциалов окисления и восстановления при $E_{пк} = -0,28$ В и $E_{па} = -0,25$ В для соединения $Lp-2Cu(NO_3)_2$, $E_{пк} = -0,36$ В и $E_{па} = -0,24$ В для соединения Pz_4-CuCl_2 согласно рис.3.7 и рис.3.8.

Относительные критерии обратимости, которые можно сформулировать по виду циклических вольтамперных кривых, представлены в табл. 3.1 в соответствии с литературными данными [53]:

Таблица 3.1 – Относительные критерии обратимости электродных процессов

1.	Токи катодного и анодного пиков в случае обратимо протекающих процессов практически одинаковы по величине	$\frac{I_{п,а}}{I_{п,к}} = 1$
2.	Потенциалы пиков на циклической вольтамперной кривой сдвинуты друг относительно друга на величину $0,056/z$ В.	$E_{п,а} - E_{п,к} = \frac{0,056}{z}$
3.	Ширина пика для обратимого электродного процесса с адсорбцией на поверхности электрода равна:	$ E_n - E_{n/2} = \frac{3,53 RT}{zF}$

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные по обратимости электродных процессов гетероциклических соединений меди

Критерии обратимости	$Lp-2Cu(NO_3)_2$	Pz_4-CuCl_2
1	$\frac{2,15}{2,2} = 0,98 \approx 1$	$\frac{6,3}{6,5} = 0,97 \approx 1$
2	$-0,25 - (-0,28) \approx \frac{0,056}{2}$	$(-0,24) - (-0,36) \neq \frac{0,056}{2}$
3		$(-0,24) - (-0,36) \neq 0,056/2$

Таким образом, согласно данным табл.3.1 и табл.3.2 для гетероциклического соединения меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ электродный процесс

является обратимым. Тогда как для соединения Pz_4-CuCl_2 не является четко выраженным обратимым процессом, т.к. потенциалы пиков на циклической вольтамперной кривой сдвинуты друг относительно друга на величину больше, чем $0,056/z$ В.

Связи с этим, в дальнейшем для подтверждения природы электродных процессов окисления-восстановления гетероциклических соединений меди на РПЭ был выбран критерий Матсуды и Аябе [54], показывающий различие между быстрым и медленным электродным процессом, который зависит от соотношения k_s и скорости массопереноса, а именно:

$$k_s \gg m_T \text{ (для обратимого)}$$

$$k_s \approx m_T \text{ (для квази-обратимого)}$$

$$k_s \ll m_T \text{ (для необратимого)}$$

Скорость переноса электрона на электроде измеряется стандартной электрохимической константой скорости k_s . Рассчитаем данную константу по формуле (1.3.43), где $T=298$ К, $F=96485,33289$ Кл·моль⁻¹, $R=8,31$ Дж/моль К, и константу Матсуды и Аябе по формуле (1.3.44).

В табл. 3.3 представлены расчетные данные k_s , m_T и коэффициента Матсуда и Аябе, полученные из экспериментальных циклических вольтамперограмм при теоретическом коэффициенте диффузии $D = 7 \cdot 10^{-6}$ см²/с [68].

Таблица 3.3 – Электрохимические константы для гетероциклических соединений меди

Критерии	$Lp-2Cu(NO_3)_2$	Pz_4-CuCl_2
Коэффициент массопереноса, m_T	0,00286	0,00369
Константа скорости, k_s [м/с]	0,00377	0,0000081
Коэффициент Матсуда и Аябе	1,317	0,00219
Тип электродного процессу	Квази-обратимый	Квази-обратимый

Таким образом, согласно данным табл.3.3 для гетероциклического комплекса меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ численное значение коэффициента Матсуда и Аябе лежит в промежутке для квази-обратимого процесса (см. раздел 1.3.4), но по расчетному значению приближен к обратимому процессу. Для гетероциклического комплекса меди Pz_4-CuCl_2 так же расчетное значение коэффициента Матсуда и Аябе говорит о квази-обратимом электронном процессе и приближен к необратимому процессу.

Таким образом, соединение $Lp-2Cu(NO_3)_2$ обладает лучшими каталитическими свойствами в отношении переноса электронами в модельных растворах на РПЭ, чем соединение Pz_4-CuCl_2 . Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, согласующиеся с литературными.

3. Разработка методики определения гетероциклических комплексов меди в модельных растворах

Необходимо отметить, что метод вольтамперометрии может быть использован для разработки методики количественного определения гетероциклических соединений меди в разных объектах. Для этого в работе подобраны рабочие условия определения гетероциклических соединений меди в модельных растворах.

Для разработки методики определения гетероциклических комплексов меди в модельных растворах в качестве индикаторного электрода был выбран ртутно-пленочный электрод, в качестве электродов сравнения и вспомогательного хлорид-серебряные, буферный раствор – водный раствор перхлората натрия 1М в этиловом спирте (80% этилового спирта + 20% воды), скорость развертки потенциала 60 мВ/с. В качестве аналитического сигнала был выбран анодный пик при $E = -0,25V$, увеличивающийся пропорционально введенной концентрации комплексных соединений меди.

Для подбора рабочих условия определения гетероциклических комплексов меди в модельных растворах было исследовано влияние

потенциала накопления и времени накопления на силу тока окисления гетероциклических соединений $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 на РПЭ. На рис.3.9 представлены зависимости силы тока от потенциала накопления для каждого из соединений.

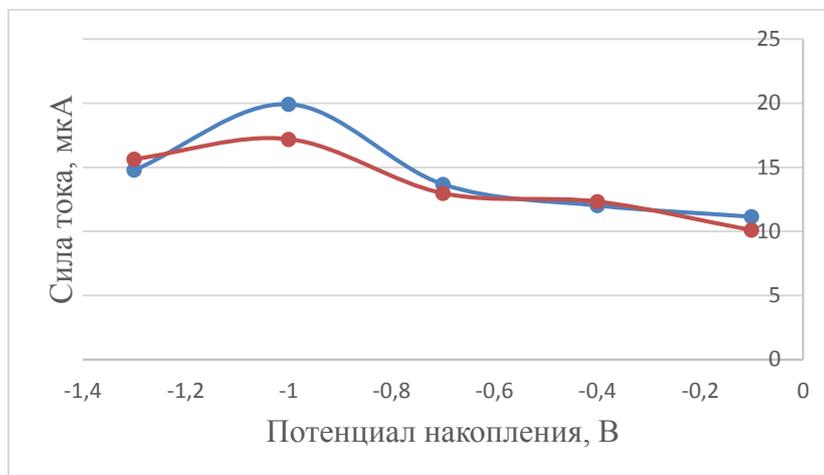


Рисунок 3.9 – Зависимость анодного тока гетероциклических комплексов $Lp-2Cu(NO_3)_2$ (синяя кривая) и Pz_4-CuCl_2 (красная кривая) от потенциала накопления

Согласно данным рис 3.9, наибольшее значение силы тока окисления, гетероциклических комплексов меди, соответствует величине потенциала накопления -1,0 В.

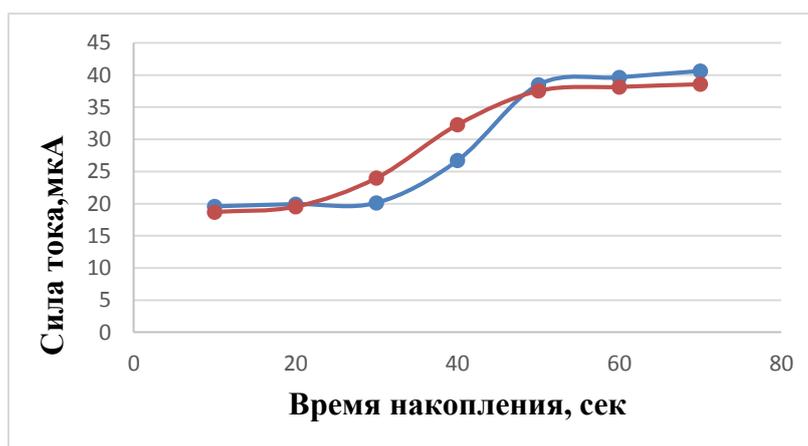


Рисунок 3.10 – Зависимость анодного тока гетероциклических комплексов $Lp-2Cu(NO_3)_2$ (синяя кривая) и Pz_4-CuCl_2 (красная кривая) от времени накопления

На рис.3.10 представлены зависимости силы тока окисления гетероциклических соединений меди от времени накопления при потенциале -1,0 В.

Согласно данным рис 3.10, оптимальное значение времени накопления, при котором достигается максимальное значение силы тока, данных гетероциклических комплексов меди, соответствует величине 50 сек.

Для построения калибровочных кривых были записаны анодные вольтамперограммы с различными концентрациями $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 при потенциале накопления -1,0 В, времени накопления 50 сек, $W=60$ мВ/с.

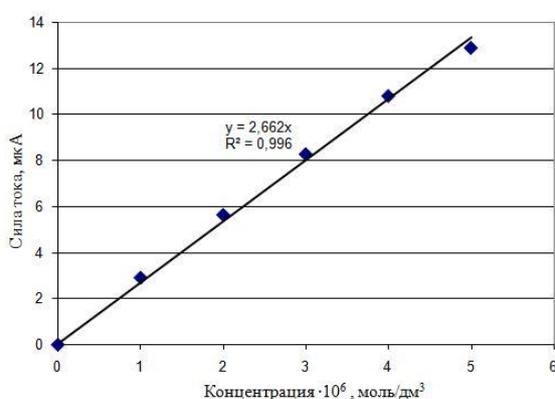


Рисунок 3.11 – Зависимость силы тока от концентрации гетероциклических комплексов $Lp-2Cu(NO_3)_2$

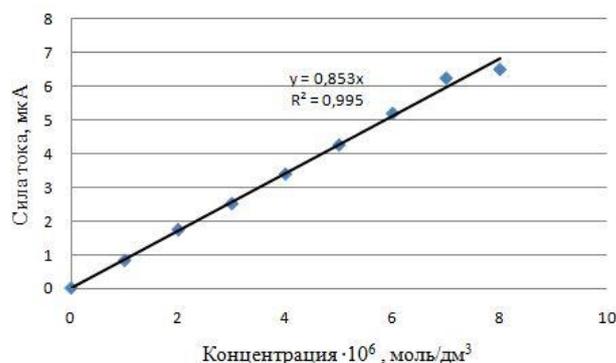


Рисунок 3.12 – Зависимость силы тока от концентрации гетероциклических комплексов Pz_4-CuCl_2

Диапазон линейной зависимости силы тока от концентрации для соединения $Lp-2Cu(NO_3)_2$ сохранялся от 0 до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (рис 3.11), для соединения Pz_4-CuCl_2 от 0 до $8 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (рис 3.12).

Таким образом, в работе были подобраны рабочие условия определения гетероциклических соединений меди в модельных растворах:

1. В качестве индикаторного электрода использовать РПЭ;
2. Буферный раствор – водный раствор перхлората натрия 1М в этиловом спирте (80% этилового спирта + 20% воды);
3. Скорость развертки потенциала 60 мВ/с;
4. Потенциал накопления -1,0 В;

5. Время накопления 50 сек.;

6. Диапазон линейной зависимости силы тока от концентрации: для соединения $\text{Lp-2Cu(NO}_3)_2$ сохранялся от 0 до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, для соединения $\text{Pz}_4\text{-CuCl}_2$ от 0 до $8 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Подобранные рабочие условия могут быть использованы для вольтамперометрического определения данных соединений в реальных объектах, после соответствующей пробоподготовки.

3.2 Исследование антиоксидантных свойств гетероциклических соединений меди

Активность исследуемых веществ по отношению к ЭВ O_2 определялась по следующей методике: снимались вольтамперограммы тока ЭВ O_2 в отсутствие исследуемого вещества (фоновая кривая) по описанному выше способу согласно разделу (2.4.2). При отсутствии посторонних пиков фоновый раствор считался чистым. Затем в ячейку добавлялось исследуемое вещество с концентрацией в ячейке ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) и снималась катодная вольтамперограмма ЭВ O_2 при тех же условиях. Измерения повторялись не менее 5 раз через определенный промежуток времени и каждый раз оценивалось значение предельного тока ЭВ O_2 .

Из полученных вольтамперограмм (рис. 3.13) видно, что в присутствии $\text{Lp-2Cu(NO}_3)_2$ – которое больше понижало, наблюдается уменьшение предельного тока ЭВ O_2 , а также сдвиг потенциала катодной волны ЭВ O_2 в положительную область.

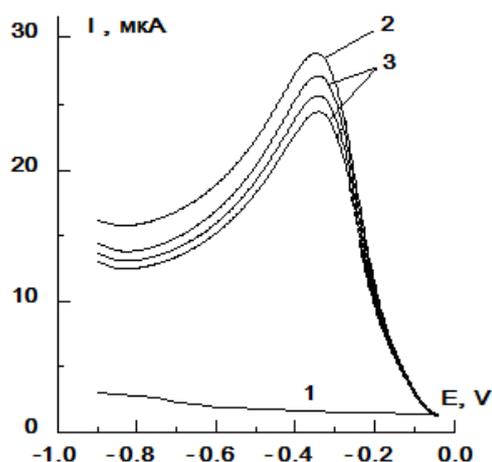
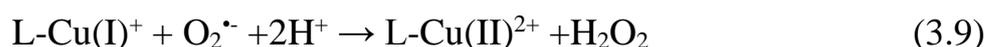
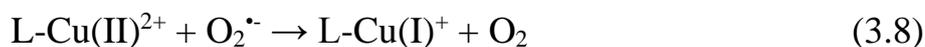


Рисунок 3.13 – Вольтамперограммы тока ЭВ O_2 на СУЭ в водном растворе перхлората натрия 1М в этиловом спирте (80% этилового спирта + 20% воды) в отсутствие (1) и присутствии $Lp-2Cu(NO_3)_2$ ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) в зависимости от времени протекания процесса (3): $t = 3$ мин., 6 мин., 9 мин.;

Уменьшение тока ЭВ O_2 по своему абсолютному значению и смещение потенциала в более электроположительную область потенциалов свидетельствует о том, что исследуемые образцы гетероциклических соединений меди реагируют с радикалами кислорода (супер оксид-анион радикалом) в исследуемом растворе в соответствии с уравнениями [72]:



Степень уменьшения тока ЭВ O_2 являлась показателем антиоксидантной активности исследуемого образца.

По полученным данным строилась зависимость относительного изменения тока ЭВ O_2 $\left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$ от времени протекания процесса в присутствии одной концентрации комплексного соединения меди.

Коэффициент антиоксидантной активности образцов (табл. 3.4) — K , мкмоль/(л·мин) рассчитывался по формуле:

$$K = \frac{C_{O_2}}{t} \left(1 - \frac{I_i}{I_0}\right) \quad (3.10)$$

где C_{O_2} – концентрация кислорода в исходном растворе без вещества, мкмоль/л; I_i – текущее значение предельного тока ЭВ O_2 в присутствии комплексного соединения меди, мкА; I_0 – значение предельного тока ЭВ O_2 в отсутствие комплексного соединения меди в растворе, мкА; t – время протекания процесса, мин.

Полученные результаты подвергались статистической обработке, при доверительной вероятности $p=0.95$. При оценке результатов из n определений использовали среднее арифметическое значение, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение, которые находили по известным формулам:

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}; \quad S_r = \frac{S}{\bar{Y}} \quad (3.11)$$

Таблица 3.4 – Антиоксидантная активность Lp-2Cu(NO₃)₂ и Pz4-CuCl₂ по отношению к ЭВ O₂

С в ячейке, моль/дм ³	Lp-2Cu(NO ₃) ₂ K (мкмоль/л мин)	<i>Sr</i>	Pz4-CuCl ₂ K (мкмоль/л мин)	<i>Sr</i>
5·10 ⁻⁵	0,61	0,05	0,33	0,08

Наибольшая активность показана для соединения Lp-2Cu(NO₃)₂ в два раза по сравнению с Pz4-CuCl₂. Таким образом, исследованы антиоксидантные свойства по отношению к процессу ЭВ O₂ двух гетероциклических соединений меди. Выявлено, что гетероциклические соединения меди проявляют антиоксидантную активность путем связывания с радикалами кислорода (супер оксид-анион радикалом) в водно-спиртовом растворе, что может быть использовано для предварительных модельных исследований данных комплексов на антиоксидантную активность методом вольтамперметрии и дальнейшей рекомендации данных Lp-2Cu(NO₃)₂ и Pz4-CuCl₂ в качестве синтетических антиоксидантов.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Металлоорганические каркасы (МОК) являются важным классом новых веществ в обширной области металлоорганических материалов (МОМ) [1-3]. МОК относятся к растущей и быстро развивающейся группе новых материалов, они представляют большой интерес, так как сочетают в себе две часто разделенные дисциплины химии – органическую и неорганическую. Наиболее интересными особенностями МОК являются их кристаллическая структура, высокая удельная площадь поверхности (до 10 400 м²/г) [4], большие отверстия диафрагмы (98 Å) [5], и низкая плотность (0,13 г/см³) [6]. МОК представляют собой твердые вещества с постоянной пористостью, которые построены из узлов (ионы металлов или группы), связанные с несколькими органическими лигандами, в виде мостиков, для формирования трехмерных (3D) координационных решеток [7].

Одной из важной областью исследований МОК является гетерогенный катализ. МОК в качестве катализатора зависит от активных участков, металлических центров и органических лиганд, способствующих каталитической активности. В частности, органические сшивающие агенты могут быть использованы в качестве каркасной структуры, к которую могут быть иммобилизованы или инкапсулированы различные каталитические комплексы, биомолекулы и гомогенные катализаторы. Поры МОК могут служить в качестве мест функционирующих в качестве "гость-хозяин" для маленьких молекул (активных гомогенных катализаторов) или в качестве подложки для металла или для наночастиц оксидов металлов.

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

МОК являются одними из наиболее быстро растущих направлений в химических и материальных науках, не только из-за вызывающих глубокий интерес к структуре соединений «линий и узлов», но и из-за их возможного применения в качестве функциональных материалов в различных областях науки и жизни. В настоящее время применение МОК заслуживает особого внимания в области хранения газа [14], очистки [15], молекулярного зондирования [16], доставки лекарственных средств [17], биомедицины [18], фотолюминесценции [19] и катализа [22].

Одним из главных применений гетероциклических соединений меди является гетерогенный катализ. Использование МОК в качестве гетерогенных катализаторов значительно увеличилось за последние два десятилетия, так как они рассматривались в качестве экологически чистых альтернатив для катализа. Основные сегменты рынка потребления гетероциклических соединений меди показаны на рис. 5.1.

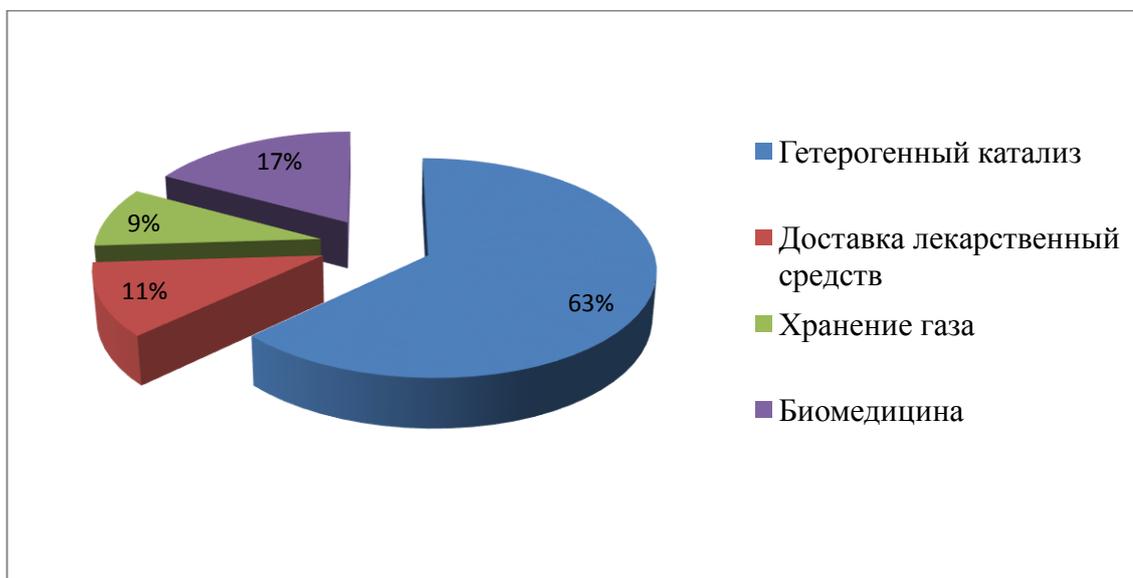


Рисунок 4.1 – Карта сегментирования рынка применения МОК

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

При ведении собственного производства необходим систематический анализ конкурирующих разработок во избежание потери занимаемой ниши рынка. Периодический анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности позволяет оценить эффективность научной разработки по сравнению с конкурирующими предприятиями. К предприятиям-конкурентам в области производства МОК можно отнести ФГУП "СКТБ "Технолог" (Санкт-Петербург) и АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». В табл. 4.1 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области металлоорганических каркасов для применения в качестве катализаторов в гетерогенном катализе.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии обогащаемого материала							
1. Увеличение выхода продукта	0,3	4	5	4	1,2	1,5	1,2
2. Энергоемкость процессов	0,3	4	4	3	1,2	1,2	0,9
Экономические критерии эффективности							
3. Цена	0,2	5	3	4	1,0	0,6	0,8
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	4	5	4	0,4	0,5	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	3	5	4	0,3	0,5	0,4
Итого	1				4,1	4,3	3,7

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;

Б_{к1} – ФГУП "СКТБ "Технолог";

Б_{к2} – АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

4.1.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- выявление причин возникновения проблемы;
- анализ и структурирование процессов на предприятии;
- оценка причинно-следственных связей.

Сначала формулируется существующая проблема или дефект качества. Главные категории потенциальных причин – это оборудование, материалы, человек, процессы, менеджмент, измерительные средства и т. д. Для каждой главной категории на диаграмму наносятся все вероятные причины проблемы.

Диаграмма Исикавы представлена на рис. 4.2.

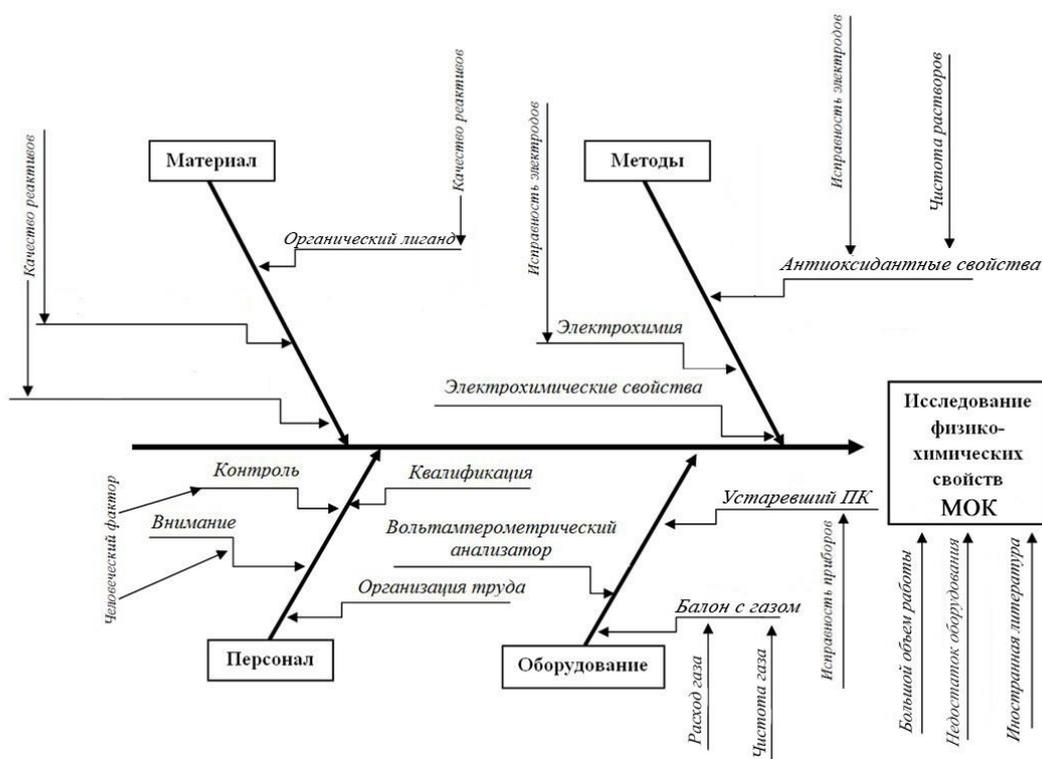


Рисунок 4.2 – Диаграмма Исикавы

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии календарного цикла не находилась научная разработка, уместным будет оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для проведения (завершения) разработки. Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Перечень вопросов приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	5
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	4
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	5	4
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	3

12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	4
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	5
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	3	4
	ИТОГО	52	59

При проведении анализа по табл. 4.2 каждый показатель оценивается по пятибалльной шкале. При этом системы измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) различаются.

При оценке степени проработанности научного проекта:

- 1 балл означает непроработанность проекта;
- 2 балла – слабую проработанность;
- 3 балла – выполнено, но есть сомнения в качестве;
- 4 балла – выполнено качественно;
- 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта.

Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид:

- 1 – не знаком или слабо знаком;
- 2 – в объеме теоретических знаний;
- 3 – владею теорией и практическими примерами применения;
- 4 – владею теорией и самостоятельно выполняю;
- 5 – владею теорией, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле (4.1):

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.1)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, значение $B_{\text{сум}}$ имеет значения от 52 до 59, а это означает, что перспективность выше средней, или же разработка действительно перспективна.

Объемы инвестирования в текущую разработку низки. Увеличение этих объемов позволило бы провести более качественные и глубокие исследования.

4.1.5 Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования

Существуют различные методы коммерциализации научных разработок. На данной стадии представленной научной разработки успешному продвижению способствует торговля патентными лицензиями, с помощью которой будет достигнута передача третьим лицам интеллектуальной собственности на лицензионной основе. Не исключена и организация совместного предприятия типа «университет-производство», когда идеи первого воплощаются ресурсами второго.

При коммерциализации научно-технических разработок продавец (т.е. владелец соответствующих объектов интеллектуальной собственности) преследует вполне определенную цель, которая определяется тем, куда в последующем он намерен направить полученный коммерческий эффект. Возможных путей немало:

- получение средств для продолжения научных исследований и разработок (получение финансирования, оборудования, уникальных материалов, других научно-технических разработок и пр.);
- одноразовое получение финансовых ресурсов для каких-либо целей (в качестве гранта);

- обеспечение постоянного притока финансовых средств.

Допускаются и различные сочетания перечисленных возможностей. При этом время продвижения товара на рынок во многом зависит от правильности выбора метода коммерциализации. Для данной работы был выбран инжиниринг, как средство продвижения результатов исследований.

Инжиниринг предполагает предоставление на основе договора одной стороной (консультантом) другой стороне (заказчику) комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, вводом в эксплуатацию, производством продукции etc.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в чей состав входят: магистрант, инженер кафедры, научный руководитель, консультант по части социальной ответственности (СО) и консультант по экономической части (ЭЧ) выпускной квалификационной работы. Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования (табл. 4.3)

Таблица 4.3 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№	Содержание работ	Должность исполнителя
1	2	3	4
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Научный руководитель, консультанты ЭЧ и СО, магистрант

Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Магистрант
	4	Патентный обзор литературы	Магистрант
	5	Календарное планирование работ по теме	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистрант
	7	Проведение экспериментов	Руководитель, магистрант, инженер
	8	Сопоставление результатов экспериментов с теорией	Руководитель, магистрант
Обобщение и оценка результатов	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, магистрант
	10	Определение целесообразности проведения ВКР	Руководитель, магистрант
Разработка технической документации и проектирование	11	Разработка изучения физико-химических свойств МОК	Магистрант
	13	Оценка эффективности производства и применения разработки	Магистрант, консультант по ЭЧ
	14	Разработка социальной ответственности по теме	Магистрант, консультант СО
Изготовление и испытание опытного образца	15	Получение опытного образца	Руководитель
	16	Лабораторные испытания опытного образца	Магистрант, инженер
Оформление комплекта документации по ВКР	15	Составление пояснительной записки	Магистрант

4.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представлена в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
1	Эрдман С.В.	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию проекта, координирует деятельность участников проекта.	1826
2	Креницына З.В.	эксперт	Консультирует по вопросам финансового менеджмента, ресурсоэффективности и ресурсосбережения	64
3	Назаренко О.Б	эксперт	Консультирует по вопросам безопасности жизнедеятельности	64
4	Рыманова И.Е.	эксперт	Консультирует по части английского языка	18
5	Ежов А.М. (магистрант каф. ОХХТ)	Исполнитель	Выполняет отдельные работы по проекту	2348
Итого				4320

4.3 Планирование процесса управления НТИ

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. На рис. 4.3 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту.

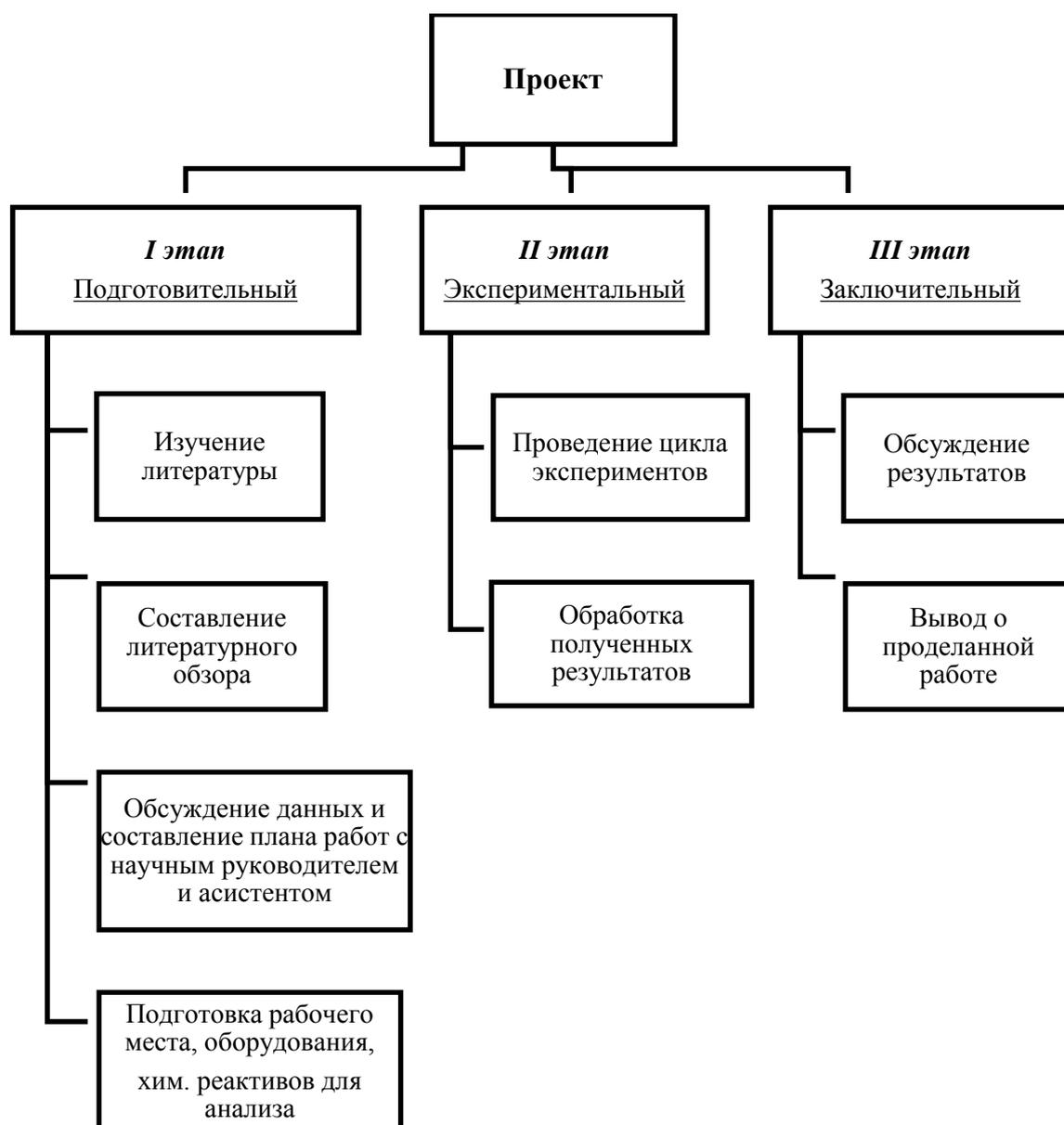


Рисунок 4.3 – Иерархическая структура работ проекта

4.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Контрольные события проекта

№, п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Сентябрь - октябрь, 2014 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач	Октябрь, 2014 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Разработка плана экспериментальных работ	Ноябрь, 2014 г.	План работ
4	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	Декабрь 2014 – Апрель 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Май - Октябрь, 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
6	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Ноябрь 2015 – Январь 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
7	Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	Январь - Февраль, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Март, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
9	Оформление ВКР	Апрель - июнь, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР

4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем, поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

В рамках планирования научного проекта построен календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы (табл. 4.6).

Таблица 4.6 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО исполнителей)
1	Составление технического задания	14	01.09.15	15.09.15	Эрдман С.В.
2	Подбор и изучение материалов	46	15.09.15	31.10.15	Эрдман С.В. Шабаева А.А.
3	Патентный обзор литературы	14	01.11.15	14.11.15	Шабаева А.А.
4	Календарное планирование работ	7	15.11.15	22.11.15	Швалев Ю.Б., Ежов А.М.
5	Теоретические и экспериментальные исследования, обобщение итогов	141	23.11.15	11.04.16	Эрдман С.В. Шабаева А.А.
6	Разработка технической документации и проектирование	28	12.04.16	09.05.16	Шабаева А.А. Креницына З.В. Назаренко О.Б., Рыманова И.Е.
7	Оформление комплекта документации	20	09.05.16	29.05.16	Шабаева А.А..
Итого		270			

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график (табл. 4.7), на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Данный график строится на основе табл. 8.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой (5.2):

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.2)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i – й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i – й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле (4.3):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (4.3)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Таким образом:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{140}{140 - 16 - 6} = 1,19$$

Таблица 4.7 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2015 по июнь 2016

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																													
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Составление технического задания	Научный руководитель	14	■																													
2	Подбор и изучение материалов	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	46			■	■	■	■																								
3	Патентный обзор литературы	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	14						■	■	■																						
4	Календарное планирование работ	Научный руководитель, инженер (дипломник)	7									■	■																				
5	Проведение экспериментов	Ассистент, инженер (дипломник)	75										■	■	■	■	■	■															

4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Бюджет затрат на выполнение НИР составлялся с учетом проведения НИР за один год (365 дней). Затраты на НИР рассчитывали по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат прямые затраты и накладные затраты.

4.3.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса.

Все затраты на оборудование, реактивы, лабораторную посуду и средства защиты приведены в таблицах 4.8 – 4.11.

Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для выполнения конкретной темы.

Таблица 4.8 – Материальные затраты на оборудование

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизация, руб
Весы аналитические	1	44 600	44 600	10	4 460
Вольтамперометрический анализатор ТА-lab (ООО «Томьаналит», Томск)	1	157 000	157 000	10	15 700
Итого:			20 160 рублей		

Таблица 4.9 – Материальные затраты на лабораторную посуду

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Колба, 25 мл	3	130	390
Стакан мерный, 250 мл	2	50	100
Дозатор пипеточный	1	2500	2 500
Итого:			2 990

Таблица 4.10 – Материальные затраты на средства защиты

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Халат	2	1 000	2 000
Перчатки	2	100	200
Итого:			2 200

Таблица 4.11 – Общие материальные затраты на научно-технические исследования

Вид затрат	Сумма, руб
Материальные затраты на лабораторную посуду	2 990
Материальные затраты на средства защиты	2 200
Материальные затраты на оборудование	20 160
Итого:	25 350

4.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную выплату работников, непосредственно выполняющих НИИ, (включая доплаты, премии) и дополнительную заработную выплату, также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 –30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.4)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная выплата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная выплата (7 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная выплата ($Z_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.5)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная выплата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная выплата работника, руб.

Среднедневная заработная выплата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.6)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года (9 мес);

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 3-х человек – научного руководителя, консультанта и исполнителя. На выполнение НИР понадобилось 190 рабочих дней. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 4.12.

Таблица 4.12 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Ассистент	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней	175	175	175
- выходные дни	66	66	66
- праздничные дни	17	17	17
- летние дни	92	92	92
Потери рабочего времени	-	-	-
- отпуск	0	0	0
- невыходы по болезни	-	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	190	190	190

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_б \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.7)$$

где $Z_б$ – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);
 k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

При расчете заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_m = Z_b * K_p \quad (4.8)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

K_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводился без учета премиального коэффициента $K_{пр}$ (определяется Положением об оплате труда) и коэффициент доплат и надбавок K_d .

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2015 году без учета РК составил 33162,87 руб., консультанта – 14584,32 руб., исполнителя – 7914,43 руб. Расчет основной заработной платы приведен в табл. 4.13.

Таблица 4.13- Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33162,87	-	-	1,3	43111,7	1871,5	7	13097
Ассистент (инженер)	14584,32	-	-	1,3	18959,6	823	13	10699
Инженер дипломник	7914,43	-	-	1,3	10288,8	446,6	125	55825

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных

отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (4.9)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 5.14 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.14 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	13097	10699	55825
Дополнительная зарплата	1572	1284	6699
Итого по статье $C_{\text{зп}}$	14669	11983	62524

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (4.10)$$

где $K_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.)

Отчисления на социальные нужды составляет 30,5 % от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляют отчисления в пенсионный фонд 22 %, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисления на медицинское страхование 5,1 %, страхование от несчастного случая 0,5 %.

Затраты на отчисления на социальные нужды рассчитывали по формуле:

$$Z_{\text{о.с.н.}} = 0,305 * Z_{\text{осн.}} \quad (5.11)$$

где $Z_{\text{о.с.н.}}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование графических материалов, оплата услуг связи, электроэнергия, транспортные расходы и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 4) , \quad (5.12)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{\text{нр}}$ допускается взять в размере 16%. Таким образом, накладные расходы на данные НИТИ составляют руб.

Затраты на проведение НИР

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта, научными и производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 4.15.

Таблица 4.15 - Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрат	Затраты, руб.
Сырье и материалы	5 190
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	20 160
Фонд заработной платы	89 176
Отчисления на социальные нужды	27 198
Накладные расходы	22 675
Итого	164 399

Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

4.3.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по формуле (4.13):

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.13)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i – бальная оценка i – го варианта исполнения разработки.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в табл. 4.16.

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Lp-2Cu(NO ₃) ₂	Pz4-CuCl ₂
Чувствительность поиска	0,20	5	4
Каталитические свойства	0,30	5	3
Антиоксидантные свойства	0,30	4	3
Определение концентрации по калибровочной кривой	0,20	3	2
Итого	1,00	4,5	3,9

$$I_{p-Исн1} = 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,3 + 3 \cdot 0,2 = 4,3 \quad (4.14)$$

$$I_{p-Исн2} = 4 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,3 + 3 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,2 = 3,0 \quad (4.15)$$

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, то есть физико-химические свойства Lp-2Cu(NO₃)₂ превосходят по результатам свойства Pz4-CuCl₂, поэтому можно сделать вывод о большей эффективности использования Lp-2Cu(NO₃)₂ в качестве катализатора .

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Введение

В ходе данной работы рассматриваются электрохимические свойства гетероциклических соединений меди методом вольтамперометрии. Работа производится на вольтамперном анализаторе Та-lab, с применением баллона с азотом под высоким давлением. Азот применяют для устранения мешающего влияния кислорода. Основная работа заключается в приготовлении растворов исследуемых веществ и вспомогательных растворов, а так же в управлении параметрами процесса и регулировке подачи газа.

Количество регулируемых параметров невелико, что позволит снизить трудозатраты на обслуживающий персонал. Основными отслеживаемыми параметрами при работе на вольтамперном анализаторе являются концентрации исследуемых веществ и скорость потока подаваемого газа. Но всегда существует вероятность возникновения аварийной ситуации, когда процесс потребует ручного вмешательства (например, остановка подачи газа, при засоре трубок или пережиме шланга). К тому же, в любом случае мониторинг показателей предполагает непосредственное нахождение рабочего возле аппарата, или около приборов контроля. В данном разделе рассматривается рабочее место лаборанта-анализатора, в целях контроля влияния вредных и опасных факторов на них, с учетом предельно допустимых величин.

Проанализировав факторы рабочей зоны электрохимического исследования гетероциклических соединений меди, можно выделить следующие вредные факторы: вредные химические вещества, такие как концентрированная азотная кислота, концентрированный аммиак, пары ртути. Опасными факторами при работе являются источники электрического тока высокого напряжения, работа с баллоном под высоким давлением и стеклянной посудой.

5.1 Анализ выявленных вредных факторов

Вредные вещества. В процессе исследований гетероциклических соединений меди используется концентрированная азотная кислота, ртуть и аммиак.

Азотная кислота - горючая, летучая, прозрачная бесцветная жидкость при стандартных условиях. Растворы кислоты не горючи, но при взаимодействии с некоторыми химическими веществами, могут вызвать взрыв или пожар. Так же они действуют в качестве окислителей и могут оказывать разрушительное воздействие при контакте с органическими веществами. Азотная кислота очень агрессивна и разъедает значительное количество металлов. Под действием света или при нагреве кислота разлагается с образованием диоксида азота NO_2 (высокотоксичного газа бурого цвета). Загрязнение воды предотвращается тем, что стоки, содержащие отработанные кислоты, не спускаются в канализацию до тех пор, пока уровень кислотности в них не будет доведен до значений 5.5 - 8.5. Когда азотную кислоту требуется разбавить водой, следует лить кислоту в воду, чтобы избежать локального нагревания.

Азотная кислота оставляет на коже ожоги характерного желтого цвета, обусловленные так называемой ксантопротеиновой реакцией. А ее пары сильно раздражают кожные покровы и слизистую оболочку органов дыхания и зрения, серьезность которых зависит от ее концентрации и времени контакта с кислотой - от раздражения и ожогов, а в случае длительного контакта до местного некроза; вдыхание большого количества паров азотной кислоты приводит к отравлению. Пары азотной кислоты также вызывают повреждение слизистых оболочек и зубной эмали, кожи, оставляя на коже долгозаживающие язвы.

Предельно допустимые концентрации паров азотной кислоты в воздухе рабочей зоны составляет 2 мг/м^3 по ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам ГН 2.2.5.1313-2003, что соответствует 3-му классу опасности.

ПДК оксидов азота (в пересчете на NO_2) по гигиеническим нормативам ГН 2.2.5.1313-2003 составляет 5 мг/м^3 , что соответствует 3-му классу опасности.

Работа с концентрированными кислотами проводится исключительно в вытяжном шкафу. Работник должен иметь спецодежду и другие средства индивидуальной защиты и соответственно уметь их применять. При взаимодействии с едкими веществами помимо рабочей одежды должны применять резиновые перчатки, защитные очки и марлевая повязка или респиратор.

Аммиак - бесцветный газ с резким характерным запахом.

На организм человека, по физиологическому действию, аммиак относится к ряду веществ нейротропного и удушающего действия, который при длительном воздействии может вызвать поражение нервной системы и токсический отёк лёгких.

Пары аммиака сильно поражают кожные покровы, а так же раздражают слизистые органов дыхания и глаз. Пары аммиака вызывают боль в глазах, обильное слезотечение, потерю зрения, приступы кашля, зуд и покраснение кожи. При взаимодействии растворов аммиака с кожей возникает жжение, и даже возможен химический ожог с пузырями.

При попадании брызг аммиака в глаза необходимо немедленно обильно промыть глаза водой и затем направить пострадавшего в больницу. Обожженный участок кожи промыть струей холодной воды и наложить примочку из 5%-ного раствора соляной или уксусной кислоты. При отравлении - вынести на свежий воздух, обильно поить теплым молоком с питьевой содой. При удушье - дать кислородную подушку. При остановке дыхания - делать искусственное дыхание.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет 20 мг/м^3 . Предельно допустимая

концентрация аммиака в атмосферном воздухе населённых пунктов равна: среднесуточная 0,04 мг/м³; максимальная разовая 0,2 мг/м³.

Индивидуальная защита: лабораторных халат, ватно-марлевая повязка, резиновые перчатки. Работа с концентрированным аммиаком проводится в вытяжном шкафу.

Ртуть— металл, который при комнатной температуре представляет собой серебристо-белую тяжёлую жидкость, пары которой очень ядовиты.

Даже в небольших количествах воздействие ртути может вызвать серьёзные проблемы со здоровьем и представляет угрозу для внутриутробного развития плода и развития ребёнка на ранних стадиях жизни. Ртуть может вызвать токсическое влияние на иммунную, пищеварительную, нервную системы, а также на кожу, легкие и глаза. Наиболее ядовиты растворимые соединения и пары ртути. Сама металлическая ртуть менее опасна, но при комнатной температуре она постепенно испаряется. Пары могут вызвать тяжёлое отравление. По классу опасности ртуть относится к первому классу (чрезвычайно опасное химическое вещество).

ПДК воздуха в рабочей зоне (макс. разовая) — 0,01 мг/м³. ПДК сточных вод (для неорганических соединений в пересчёте на двухвалентную ртуть) — 0,005 мг/л.

Работы с использованием ртути (нанесение пленки ртути на электрод для вольтамперных исследований) обязаны проводиться в специальных помещениях, оснащенных приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.3.031-83. Обязательно работникам применение респираторов, резиновых перчаток и халата. Средства индивидуальной защиты должны подвергаться периодическим осмотрам в порядке и в сроки, установленные нормативно-технической документацией.

5.2 Анализ выявленных опасных факторов

В лабораторных условиях могут быть выявлены следующие проявления опасных факторов:

- механические опасности;
- электробезопасность;
- термические опасности;
- пожаробезопасность.

Опасности механической природы исходят от стеклянной посуды, которые при неправильном и неосторожном использовании могут нанести значительный вред персоналу лаборатории. Таким образом, следует проверять стеклянную посуду на характер сколов, трещин и быть осторожными при их нагревании. Так же к механическим опасностям относится работа с баллоном. В данной работе применяется азот, для создания условия инертности среды в ячейке анализатора. Газообразный азот пожаро- и взрывобезопасен. Баллоны с азотом должны быть окрашены в чёрный цвет и иметь надписи только жёлтого цвета и коричневую полосу (согласно ПБ 03-576-03), но ГОСТ 26460-85 не требует полосы, однако надпись обязана содержать сведения о чистоте азота (высокой чистоты, особой чистоты, повышенной чистоты). При взаимодействии с баллонами необходимо придерживаться определенным правилам техники безопасности. Особое внимание уделяют на транспортировку баллонов, так как все действия должны быть упорядочены таким образом, чтобы баллоны не роняли и не подвергали ударам. При получении со склада каждый баллон с азотом должен быть тщательно осмотрен. При осмотре проверяется срок очередного освидетельствования, соответствие окраски и маркировки действующим правилам Госгортехнадзора, а так же просматриваютна предмет значительных повреждений на баллоне (трещин, вмятин) и исправность вентиля (пропускает газ или нет). При установке баллона должно быть выбрано ровное место возле стены. Баллон, с помощью металлической проволоки, закрепляют к стене. Запрещается открывать вентиль или скручивать предохранительный колпак, применяя для этого молоток или зубило. Отбор газа из баллона должен производиться через редуктор,

предназначенный только для данного газа; редукторы для разных газов должны иметь одинаковую с цветом баллона окраску. Для изменения давления разрешается применять манометры, предназначенные только для данного газа. Каждый манометр должен иметь одинаковую с цветом баллона окраску.

При проектировании рабочего места учитываются все возможные риски при использовании электроэнергии и применяются методы избегания опасностей. Электросистема должна быть спроектирована таким образом, чтобы исключить работу при аварийных режимах, ведущих к повреждению чрезмерной температурой или пожару. Электробезопасность на рабочем месте контролируется ГОСТ 12.1.019-79 «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты», согласно которому во избежание поражения электрическим током следует применять такие технологические приемы, как заземление, зануление, защитное отключение, контроль изоляции. Эти приемы можно отнести к коллективным средствам защиты.

В лабораторных условиях возможны случаи термических ожогов при соприкосновении с горячими поверхностями нагревающих элементов, а также в результате действия пламени, горящих газов или жидкостей, кипящей воды, пара. В зависимости от характера и тяжести поражения различают ожоги 1-й степени, при которых наблюдается поверхностное поражение кожи, характеризующееся эритемой (покраснением); 2-й степени — более глубокое поражение кожи с образованием пузырей; 3-й степени — некроз (омертвление) кожи; 4-й степени — некроз захватывает не только кожу, но и более глубоко расположенные ткани [70]. К индивидуальным средствам защиты можно отнести специальную одежду и предметы защиты рук, головы, зрения и лица. Для изготовления спецодежды используют смешанные (из натуральных волокон в смеси с синтетическими) ткани, обработанные специальными пропитками и обладающие хорошими защитными свойствами и высокой износостойкостью.

Пожаробезопасность включает в себя риски от возгорания изоляции тоководов. Во избежание этого следует постоянно следить за состоянием токоведущей сети цеха. Около потенциально опасных участков цеха должны находиться углекислотные или порошковые огнетушители, а персонал обязуется знать правила пожарной безопасности.

При тушения пожара применяют следующие средства: охлаждение очага возгорания ниже допустимой температуры; разбавление воздуха невозгорающими газами до концентрации кислорода, при котором горение прекращается; механическое уничтожение пламени струей газа или жидкости; снижение скорости воздействия химической реакции, протекающей в пламени; образование условий огнепреграждения, от которых пламя пойдет через узкие проходы.

Организационные и организационно-технические процедуры по гарантированию пожарной безопасности должны включать осуществление контроля и надзора за соблюдением норм технологического режима, правил и норм техники безопасности, промышленной санитарии и пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91.

5.3 Охрана окружающей среды

Защита селитебной зоны. Для защиты санитарно-защитной зоны следует правильно размещать химическое предприятие с учетом производимых им факторов. В большинстве случаев химические предприятия производят выбросы в атмосферу вредных веществ в гидросферу промывные воды, содержащие небольшие концентрации кислот, щелочей и т.д. Это вынуждает выбирать площади в отдалении от жилой зоны.

Воздействие на атмосферу. Так как основные установки для подготовки и аппаратуры работают на электрическом токе, то выбросов продуктов сгорания топлива на предприятии нет.

В лабораторных условиях используют кислоты в малых количествах и чаще всего в разбавленном виде, поэтому выделение паров так же очень

малы. Несмотря на это, работа с кислотами должна проводиться в вытяжном шкафу, чтобы выбросить вредные газы и пары через вентиляцию в открытую атмосферу. С помощью лабораторного шкафа создаются безопасные условия для проведения различных видов лабораторных работ.

Воздействие на гидросферу. Обычно в аналитической лаборатории используют небольшое количество воды, в основном для промывки электродов, мытья химической посуды и разбавления растворов и химических веществ.

В лаборатории используют кислоты как концентрированные, так и в разбавленном виде. Так как нельзя сливать использованные концентрированные кислоты и щелочи в раковину, предварительно их разбавляют водой до допустимых норм, что позволяет утилизировать их в канализацию.

Воздействие на литосферу. В процессе лабораторных исследований не образуются твердых отходов. Воздействие на литосферу не выявлено.

5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Возможные ЧС на химическом предприятии и прилегающих территориях техногенного и стихийно-экологического характера:

- пожар;
- паводок (гибель и ранения людей, различные разрушения, нарушение режима хозяйственной деятельности вне зоны ЧС из-за перерыва в работе различных коммуникаций, отвлечения сил и средств для ликвидации последствий ЧС);
- сильные сибирские морозы (трудности с транспортировкой веществ в лаборатории со складов предприятия и увеличение затрат электроэнергии на отопление лабораторий);

Наиболее типичными ЧС являются пожары. Основными их причинами являются несоблюдение технологического режима работы оборудования, самовозгорание материалов, неисправность

электрооборудования и др. Для исключения взрывов и пожаров необходимо предотвратить возможность образования взрывоопасной и горючей среды и исключить появление в этих средах источников зажигания.

При тушения пожара применяют следующие средства: охлаждение очага возгорания ниже допустимой температуры; разбавление воздуха невозгорающими газами до концентрации кислорода, при котором горение прекращается; механический уничтожение пламени струей газа или жидкости; снижение скорости воздействия химической реакции, протекающей в пламени; образование условий огнепреграждения, от которых пламя пойдет через узкие проходы.

В лаборатории помещения должны отвечать условиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования» и должны иметь средства тушения пожаров по ГОСТ 12.4.009-83 «Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

Лаборатория оборудована одним пожарным краном с пожарными рукавами. В каждой рабочей секции имеются песок и огнетушители. В лабораторном помещении на видном месте висит план эвакуации для сотрудников в случае возгорания. Все сотрудники умеют обращаться с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также умеют пользоваться огнетушителем, противогазом и другими средствами пожаротушения, находящиеся в лаборатории.

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

На предприятии в лабораториях, работающих в сфере химической промышленности, должны быть предусмотрены специальные режимы работы, т.к. эта область промышленности относится к трудоемкой и в большинстве случаев вредной для здоровья. Поэтому при работе в условиях повышенной вредности (например, при работе с концентрированными

кислотами) или плотного графика смены должны применяться режимы сокращенного рабочего дня, аспекты которого оговариваются с руководством данного предприятия по ГОСТ 12.0.001-82 «Система стандартов безопасности труда Основные положения».

Контроль над охраной труда должен осуществляться специальной комиссией, которая наблюдала бы за рабочей обстановкой каждого цеха и докладывала о нарушениях руководству предприятия. Таким образом, в каждом цехе должен быть сотрудник комиссии по охране труда, передающий информацию председателю данной комиссии (или его заместителю), а тот в свою очередь непосредственно управлению предприятия.

Также на территории лабораторий должны присутствовать сотрудники службы производственного контроля, отслеживающей выполнение санитарных правил и санитарно-противоэпидемических мероприятий. Принцип сбора информации и передачи ее руководству химического предприятия такой же, как у комиссии по охране труда.

Общественный экологический контроль должен проводиться профсоюзными или общественными организациями по ГОСТ 17.0.0.01-76 «Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов», которые наблюдали бы за состоянием атмо-, гидро- и литосферы санитарно-защитной и селитебной зон.

Государственное управление в условиях чрезвычайных ситуаций осуществляется на базе государственной системы ликвидации и предупреждения чрезвычайных ситуаций на основе ГОСТ Р 22.0.01-94 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения». Территориальная подсистема предназначена для предупреждения и ликвидации ЧС на подведомственной территории и включает в себя координационный орган – комиссию по чрезвычайным ситуациям на подведомственной территории химического предприятия. Также эта комиссия решает финансовые, медицинские, информационные и продовольственные проблемы, связанные с возникновением ЧС.

Рабочее место лаборанта химического цеха должно предусматривать свободный доступ к любой части установки для отбора пробы и учета внешнего вида получаемого вещества. Также установка не должна загрождать пути эвакуации в случае ЧС и закрывать собой предупредительные знаки и/или сигналы.

Органы управления контактного аппарата должны быть выделены по отношению к общему фону, а рычаг аварийного отключения электроэнергии должен быть легко достижим при работе у любой части установки. В целом окраска химических аппаратуры не должна вызывать зрительного утомления, иначе велик риск технологической ошибки. Однотонные цвета также повышают шансы ошибки из-за привыкания к неизменному фону.

В ходе дня у лаборанта-аналитика должны иметь место периодические перерывы в работе для снижения утомляемости. Периодичность и продолжительность таких перерывов утверждается руководством предприятия совместно с органами здравоохранения.

Рабочее место лаборанта-аналитика также должно либо проветриваться (при малых размерах лаборатории), либо снабжаться воздушной вытяжкой с подачей свежего и чистого воздуха. При этом следует контролировать скорость подачи воздуха во избежание сквозняков и резких перепадов температуры, иначе велик риск простудных заболеваний.

5.6 Расчет освещения

При работе с химическими аппаратами следует соблюдать необходимый режим освещения для более полного контроля над процессами и меньшей утомляемости персонала. В табл. указаны общие параметры рабочего помещения.

Таблица 5.1 – Параметры рабочего помещения

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Длина	A	10 м
Ширина	B	7 м
Высота	H	3,5 м
Высота рабочей поверхности	$h_{р.п.}$	0,8 м
Требуемая освещенность	E	300 лк
Коэффициент отражения: стен	R_c	50%
потолка	$R_{п}$	50%
Коэффициент запаса	k	1,8
Коэффициент неравномерности освещения	z	1,1

Выбираем светильники типа ОД с $\lambda = 1,2$.

Принимаем $h_c = 0,5$ м и получаем $h = 3,5 - 0,5 - 0,8 = 2,2$ м.

Расстояние между соседними светильниками и от светильника до стены находим по формулам:

$$L = \lambda h = 1,2 \cdot 2,2 = 2,64 \text{ м};$$

$$L/3 = 2,64/3 = 0,88 \text{ м}.$$

Размещаем светильники в два ряда, в каждом из которых установлено три светильника типа ОД мощностью 40 Вт и длиной 1,23 м, причем разрыв между светильниками в ряду составляет 2,64 м. Учитывая, что в каждом светильнике установлены две лампы, то общее число их в помещении составляет $N = 12$.

План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами представлен на рис. 5.1

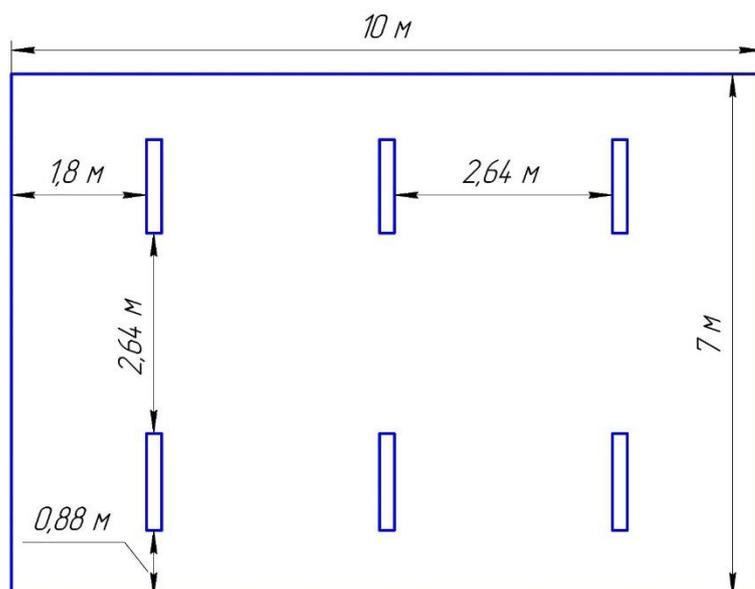


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников

Находим индекс помещения по формуле:

$$i = S/h(A + B) = 70/2,2 \cdot (10 + 7) = 1,87.$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 0,49$.

Световой поток лампы в таком случае равен:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 70 \cdot 1,8 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,49} = 7071,5 \text{ лм.}$$

Подбираем близкую по значению стандартную лампу – ЛТБ 125 Вт со световым потоком 8150 лм и производим проверку выполнения следующего условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{л.станд.} - \Phi_{л.расч.}}{\Phi_{л.станд.}} \cdot 100\% \leq +20\%$$

Получаем:

$$-10\% \leq 13,26 \leq +20\%;$$

Считаем электрическую мощность светильников:

$$P = 12 \cdot 125 = 1500 \text{ Вт}$$

Выводы

1. Исследованы электрохимические свойства гетероциклических соединений меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 в зависимости от ряда факторов (природы фонового электролита, материала электрода). В качестве фонового электролита был выбран водно-спиртовой раствор перхлората натрия 1М в качестве материала индикаторного электрода, в отношении которого были найдены электрохимические сигналы гетероциклических соединений меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 был ртутно-пленочный электрод. Выявлено, что лиганды данных комплексных соединений оказались электрохимически не активными на РПЭ.

2. Оценены кинетические параметры электродных процессов (электрохимическая константа скорости, коэффициент массопереноса, параметр Матсуда и Аябе). Рассчитаны коэффициенты Матсуда и Аябе $\Lambda_1= 1,317$ и $\Lambda_2= 0,00219$ для соединений $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 соответственно, которые доказывают квази-обратимые характеры процесса.

3. Предложены механизмы окисления-восстановления гетероциклических комплексов меди на ртутно-пленочном электроде.

4. Подобраны рабочие условия определения гетероциклических комплексов меди в модельных растворах на ртутно-пленочном электроде:

- В качестве индикаторного электрода использовать РПЭ;
- Буферный раствор – водный раствор перхлората натрия 1М в этиловом спирте (80% этилового спирта + 20% воды);
- Скорость развертки потенциала 60 мВ/с;
- Потенциал накопления -1,0 В;
- Время накопления 50 сек.;
- Диапазон линейной зависимости силы тока от концентрации: для соединения $Lp-2Cu(NO_3)_2$ сохранялся от 0 до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, для соединения Pz_4-CuCl_2 от 0 до $8 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

5. Исследованы антиоксидантные свойства гетероциклических соединений меди $Lp-2Cu(NO_3)_2$ и Pz_4-CuCl_2 методом вольтамперометрии. Наибольшая активность показана для соединения $Lp-2Cu(NO_3)_2$ в два раза больше по сравнению с Pz_4-CuCl_2 . Выявлено, что гетероциклических соединений меди проявляют антиоксидантную активность путем связывания с радикалами кислорода (супер оксид-анион радикалом) в водно-спиртовом растворе.

Список публикаций студента

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. S. R. Batten, B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5385–5386.
2. S. Kitagawa, S. Kawata, Y. Nozaka and M. Munakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 1399–1404.
3. N. Ahmad, A. H. Chughtai, H. A. Younus and F. Verpoort, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 280, 1–27.
4. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15016–15021.
5. H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Ga'ndara, A. C. Whalley, Z. Liu and S. Asahina, *Science*, 2012, 336, 1018–1023.
6. H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 9147–9152.
7. Y.-G. Sun, X.-M. Yan, F. Ding, E.-J. Gao, W.-Z. Zhang and F. Verpoort, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 1117–1120.
8. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Corte's, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1257–1283.
9. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705–714.
10. D.-J. Zhang, T.-Y. Song, J. Shi, K.-R. Ma, Y. Wang, L. Wang, P. Zhang, Y. Fan and J.-N. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 192–195.
11. S. Chaemchuen, N. A. Kabir, K. Zhou and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 9304–9332.
12. S. Chaemchuen, K. Zhou, N. A. Kabir, Y. Chen, X. Ke, G. Van Tendeloo and F. Verpoort, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, 201, 277–285.
13. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2011, 112(2), 1105–1125.

14. P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette and C. Kreuz, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 172–178.
15. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, 112(2), 1232–1268.
16. Y. G. Sun, G. Xiong, M. Y. Guo, F. Ding, L. Wang, E. J. Gao, M. C. Zhu and F. Verpoort, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 2011, 637, 293–300.
17. C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 13445–13454.
18. N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 9–25.
19. H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe and J. Kim, *Science*, 2010, 329, 424–428.
20. N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2011, 112, 933–969.
21. K. Tanabe and W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A*, 1999, 181, 399–434.
22. J. Caro, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2011, 1, 77–83.
23. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 6011–6061.
24. W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu and Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1677–1695.
25. P. Tundo, P. Anastas, D. S. Black, J. Breen, T. J. Collins, S. Memoli, J. Miyamoto, M. Polyakoff and W. Tumas, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1207–1228.
26. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1151–1152.
27. F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma and H. Garcia, *J. Catal.*, 2007, 250, 294–298.
28. M. Opanasenko, A. Dhakshinamoorthy, J. Čejka and H. Garcia, *ChemCatChem*, 2013, 5, 1553–1561.
29. J. Meeuwissen and J. N. Reek, *Nat. Chem.*, 2010, 2, 615–621. 74 N. T. Phan, K. K. Le and T. D. Phan, *Appl. Catal., A*, 2010, 382, 246–253.

30. A.-H. Chughtai, N. Ahmad, H.-A. Younus, A. Laypkovc and F. Verpoort. *Chem Soc Rev.* 2014, 18.
31. N. T. Phan, K. K. Le and T. D. Phan, *Appl. Catal., A*, 2010, 382, 246-253.
32. A. Phan, A. U. Czaja, F. Ga'ndara, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 7388-7390.
33. J. L. Harding and M. M. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 3330-3333.
34. H.-Y. Cho, D. Yang, J. Kim, S.-Y. Jeong and W.-S. Ahn, *Catal. Today*, 2012, 185, 35-40.
35. N. T. Phan, T. T. Nguyen, C. V. Nguyen and T. T. Nguyen, *Appl. Catal., A*, 2013, 457, 69-77.
36. S. J. Fretz, C. M. Hadad, D. J. Hart, S. Vyas and D. Yang, *J. Org. Chem.*, 2012, 78, 83-92.
37. T. Yang, H. Cui, C. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 9053-9059
38. L. Jian, C. Chen, F. Lan, S. Deng, W. Xiao and N. Zhang, *Solid State Sci.*, 2011, 13, 1127-1131
39. H. T. Le, T. T. Nguyen, P. H. Vu, T. Truong and N. T. Phan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 391, 74-82
40. Y. Zhu, Y.-M. Wang, S.-Y. Zhao, P. Liu, C. Wei, Y.-L. Wu, C.-K. Xia and J.-M. Xie, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 7692-7699
41. G. Calleja, R. Sanz, G. Orcajo, D. Briones, P. Leo and F. Mart'inez, *Catal. Today*, 2014, 227, 130-137
42. L. T. Nguyen, T. T. Nguyen, K. D. Nguyen and N. T. Phan, *Appl. Catal., A*, 2012, 425, 44-52
43. I. Luz, F. Llabre's i Xamena and A. Corma, *J. Catal.*, 2010, 276, 134-140
44. K. Brown, S. Zolezzi, P. Aguirre, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-Garci'a, R. Baggio, M. A. Novak and E. Spodine, *Dalton Trans.*, 2009, 1422-1427
45. R. Custelcean and M. G. Gorbunova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16362-16363

- 46.S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp and T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 2006, 2563–2565
- 47.Y. Lu, M. Tonigold, B. Bredenkötter, D. Volkmer, J. Hitzbleck and G. Langstein, *J. Inorg. Gen. Chem.*, 2008, 634, 2411–2417
- 48.Глинка Н.Л. *Общая химия: учебное пособие* / Н.Л. Глинка. - М.: КНОРУС, 2009. - 752 с
- 49.Угай Я.А. *Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов/Я.А. Угай.* - 5-е изд., стер. - М.: Высш. шк.; 2007. - 527 с.
- 50.Шольц Ф. *Электроаналитические методы.* – М.: Бином, 2006. – 326с.
- 51.Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика.* – М.:Физматгиз, 1959
- 52.Сухотин А.М. *Справочник по электрохимии.* – Л.: Химия, 1981. – 486 с
- 53.Колпакова Н.А. *Общие вопросы электрохимического анализа: учебное пособие* / Н.А. Колпакова; Томский Политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского Политехнического университета, 2013. – 159 с
- 54.Комптон Р.Г. *Постигая вольтамперометрию* / Р.Г. Комптон, К.Е. Бэнкс; пер. с англ. – Томск : Изд-во Томского Политехнического университета, 2015. – 480 с.
- 55.Серебренникова, Н. В. *Вольтамперометрия: учеб. пособие.* – 2-е изд., перераб и доп. / Н. В. Серебренникова, Н. В. Иванова; ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет» –Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. 81 с.
- 56.. В. Halliwell *Antioxidant characterization. Methodology and mechanism.* // *Biochemical Pharmacology.* – 1995. – 49, № 10. – p. 1341 – 1348
- 57.M. Antolovich, P.D. Prenzler, E. Patsalides, S. McDonald, K. Robard s *Methods for testing antioxidant activity.* // *Analyst.* – 2002. – 127. – p. 183 – 198
- 58.Ghiselli A. *A fluorescence-based method for measuring total plasma antioxidant capability* / A. Ghiselli, M. Serafini, G. Maiani, E. Azzini, A. Ferro-Luzzi // *Free Radic. Biol. Med.* – 1987. - V. 18, № 1. – P. 29-36
- 59.Benzie I.F. *The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay* / I.F. Benzie, J.J. Strain // *Anal. Biochem.* – 1996. - V. 239, № 1. – P. 70-76

60. Абдуллин И.Ф. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе / И.Ф. Абдуллин, Е.Н. Турова, Г.Х. Гайсина, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии - 2002. – Т. 57, № 6. - С. 666-670
61. Korotkova E.I. Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biologically active substances by voltammetry / E.I. Korotkova, Y.A. Karbainov, O.A. Avramchik // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. - V. 375, № 1-3. – P. 465-468
62. Хасанов В.В. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия / В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, Е.В. Мальцева // Химия раст. сырья - 2004. – № 3. - С. 77-85
63. Магин Д.В. Фотохемилюминесценция как метод изучения антиоксидантной активности в биологических системах. Математическое моделирование / Д.В. Магин, Д.Ю. Измайлов, И.Н. Попов, Г. Левин, Ю.А. Владимиров // Вопр. мед. химии - 2000. – Т. 4, № 2. - С. 62-68
64. Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. Хемилюминесценция при окислении непредельных органических соединений в растворах. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. №12. С. 2709 – 2717
65. Cao G. Oxygen radical absorbing capacity assay for antioxidants / G. Cao, H.M. Alessio, R.G. Cutler // Free Radic. Biol. Med. – 1993. - V. 14, № 1. – P. 303-311
66. S. Chevion, M.A. Roberts, M. Chevion The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity // Free Rad. Biol. Med. – 2000. – 28. – p. 860 – 870
67. L. Campanella, G. Favero, L. Persi, M. Tomassetti New biosensor for superoxide radical used to evidence molecules of biomedical and pharmaceutical interest having radical scavenging properties // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2000. – 23. – p. 69 – 76

68. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярнографический анализ. – Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – 480 с
69. Бородин Ю.В. Методические указания по разработке раздела «Социальная ответственность» выпускной квалификационной работы магистра, специалиста и бакалавра всех направлений (специальностей) и форм обучения ТПУ/Сост. Ю.В. Бородин, В.Н. Извеков, А.М. Плахов – Томск: Изд-во Томского политехнического универ-та, 2014. – 11 с.
70. Инструкция по оказанию первой помощи при несчастных случаях на энергоустановках и опасных производственных объектах / Московский институт энергобезопасности и энергосбережения. — 2-е изд.. — М.: МИЭЭ, 2007. — 80 с.
71. Матрюков, Борис Степанович. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. — 5-е изд, — М.: Академия, 2008. — 334 с.
72. I. Schepetkin, A. Potapov, A. Khlebnikov, E. Korotkova. J Biol Inorg Chem (2006) 11: 499–513

Приложение А

1.2 Metal–organic complexes: versatile heterogeneous catalysts in the form of frameworks

1.2.1 Catalysis with MOFs

1.2.2 Types of metal-organic complexes

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Шабаева Алия Анваровна		

Консультант кафедры _____ ФАХ _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Инженер-исследователь	Дорожка Е.В.	к.х.н.		

Консультант – лингвист кафедры _____ ИЯПР _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Рыманова Ирина Евгеньевна	-		

1.2 Metal–organic complexes: versatile heterogeneous catalysts in the form of frameworks

Metal–organic frameworks (MOFs) are an important class of new materials in the vast field of metal organic materials (MOMs) [1–3]. MOFs are the top growing division of novel inorganic–organic materials as they combine the two often-separated disciplines of chemistry; organic and inorganic. The most attractive features of MOFs are their crystalline nature, a high specific surface area (up to 10 400 m²/g) [4], a large pore aperture (98 Å) [5], and a low density (0.13 g/cm³) [6]. MOFs are solids with permanent porosity which are built from nodes (metal ions or clusters) coordinated with multi-topic organic bridging linkers to form three-dimensional (3D) coordination networks (Fig. 1a) [7]. SBUs are molecular entities in which ligand coordination modes and metal coordination environments can provide the transformation of these components into extensive porous networks in combination with poly-topic linkers [8]. The synthetic methodology generally consists of mixing two solutions containing the hydrophilic metal [9] and the hydrophobic organic component (organic linker) [10], using hydrothermal [11] or solvothermal techniques [12,13]. Large varieties of metal entities in their stable oxidation states, i.e., alkaline, alkaline earth, transition metal, and rare earth elements have been successfully used in the synthesis of MOFs. In the case of the organic linker, usually rigid systems are preferred over flexible ones as they give crystalline, porous, and stable MOFs. Different varieties of organic linkers have been used but mostly poly-carboxylic molecules and poly-azaheterocycles are used.

MOFs are some of the most promptly rising fields in chemical and material sciences, not only due to the fascinating structural topologies but also because of their potential as functional materials in various applications (Fig. 1b). MOFs are currently eliciting noteworthy attention for their prospective applications in gas storage [14], purification [15], molecular sensing [16], drug delivery [17], biomedicine [18], photoluminescence [19], and photo catalysis [20].

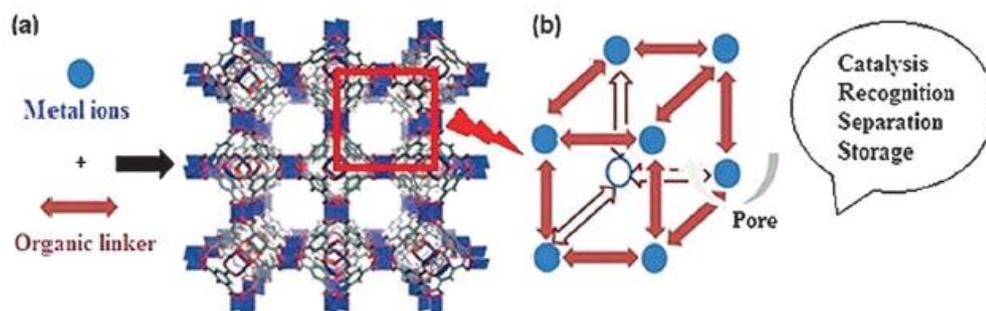


Fig. 1.1 – (a) Schematic representation of synthesis of MOFs, (b) attractive MOF applications [21]

The most significant feature of MOFs is their potential inner porosity and that guest molecules can access the pores which are important for catalytic purposes. Zeolites are amongst the most commercially important classes of catalysts [22]. The similarity between MOFs and zeolites, is well-known, being the inorganic material zeolites are highly robust and suitable to catalysis under extreme conditions. Their porosity yields internal surface areas that are comparatively large, thus facilitating the catalytic reactivity [23]. The crystalline MOFs share a number of catalytically relevant features like those of zeolites e.g., large internal surface areas, uniform pores and voids. But, MOFs also differ from zeolites in several important aspects. Firstly, MOFs can be constructed in considerable more chemical varieties than zeolites [24]. Secondly, in most cases, MOFs show a good thermal stability (400-500 °C), but not a bit approaching the stability of zeolites. Thirdly, the persistence of micro porosity after solvent evacuation. In addition, the pore's uniformity and controllability in channel sizes of MOFs account mainly for their catalytic selectivity [25]. To date, zeolites have been used as heterogeneous catalysts in many industrial processes [26]. However for the manufacturing of bulky and high value added molecules, there is a limitation due to their small pore size. Multi-functionality, high porosity, tunability and original flexibility are placing MOFs at the frontier between zeolites and enzymes [27].

One of the most distinct areas of MOFs research is heterogeneous catalysis. MOF based catalysis depends on the active sites; both metal centers and organic linkers contribute to catalytic activities [28]. Especially, the organic bridging

linkers may be used as scaffolds to which distinct catalytic complexes, biomolecules, and homogeneous catalysts can be immobilized or encapsulated. The synthetic flexibility of MOF enables considerable control over the size and environment of the pores, allowing selectivity to be tuned more effectively. MOF pores can serve as guest hosts for small molecules (active homogeneous catalysts) or as supports for metal or metal oxide nanoparticles [29]. These properties can be changed via chemical synthesis, which distinguishes MOFs from other nanoporous materials such as zeolites and activated carbons. A wide variety of MOFs have been designed with various transition metals as well as different poly-topic ligands and screened in heterogeneous catalysis of organic transformations but still there are hundreds of MOF materials that have not been explored for catalysis. Therefore, the use of MOFs in catalysis is extremely broad and increasing continuously (Fig. 2).

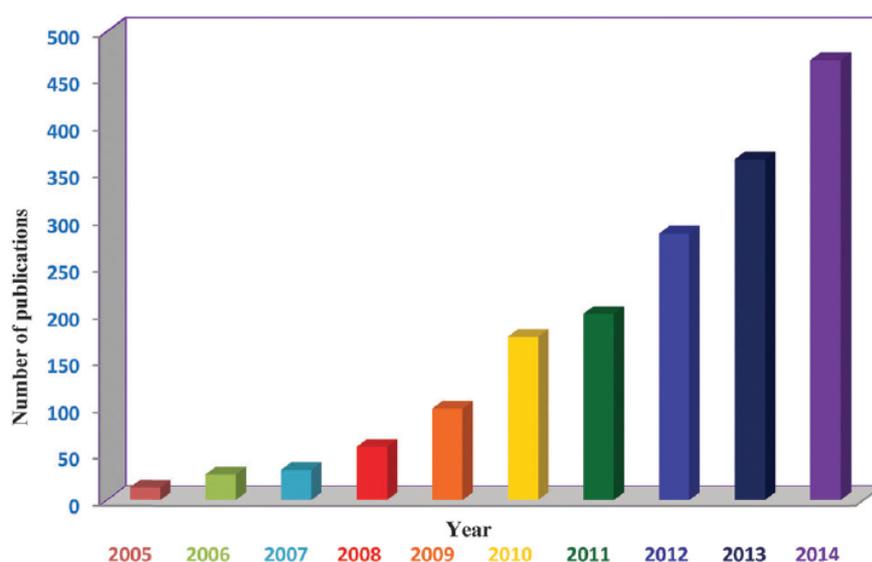


Fig. 2 – Publications related to catalysis by MOFs since 2005 (Source: Sci Finder, key word: catalysis by MOFs).

The chemical industry has emerged as a vibrant part of the world economy [30]. However, the production of chemicals also leads to a massive magnitude of environmentally harmful wastes. Heterogeneous catalysis is playing an increasingly imperative role in chemical manufacturing, often with the result of a major reduction in waste [31]. For economic and environmental reasons, there is a huge incentive to replace homogeneous by green and efficient heterogeneous

catalytic systems. Heterogeneous catalysis is superior to homogeneous because of easier separation, reusability, minimized waste, green and, clean products [32]. The high porosity of MOFs allows fast mass transport and/or interactions with substrates. The use of MOFs as heterogeneous catalysts has presented a significant increase in the last two decades as they have been considered as eco-friendly alternatives for catalysis. Separation of the reaction products and the catalyst reusability, less leaching problems make MOFs as active heterogeneous catalysts.

There is currently much interest in applying MOFs as solid catalysts for liquid-phase organic reactions. Earliest example of a coordination polymer based catalyst was a cadmium-bipyridine framework $[\text{Cd}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_2]_\infty$ (bipy = 4,4-bipyridine) reported by Fujita et al. used for the cyanosilylation of aldehydes with cyanotrimethylsilane giving 2-(trimethylsiloxy)phenylacetonitrile in 77% yield [32]. Further examples were reported by Llabre [´]s i Xamena et al. [33] focusing on 2D, square grid frameworks $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$ (2-pymo = 2-hydroxypyrimidinalote) containing Pd(II) nodes that catalyze a range of reactions such as Suzuki coupling, olefin hydrogenation, and alcohol aerobic oxidation.

Although, MOFs appear as a new opportunity in the field of heterogeneous catalysis and hundreds of publications of MOF catalysis are reported, there is a need to ensure their stability, activity and selectivity under reaction conditions. All heterogeneous catalysts including MOFs deactivate after long operation time. Numerous reports are available discussing the reusability of MOFs, but only a few publications out of hundreds focus on the turnover numbers, turnover frequencies and comparison with other catalysts. Catalyst deactivation can be checked by textural and spectroscopic techniques [34]. Relatively low thermal stability of MOFs is another limiting factor for those reactions carried out at higher temperatures. Similarly, leaching of metal or organic components to reaction medium is an undesirable process in heterogeneous catalysis. Therefore, it must be confirmed during reaction progress and can be detected by chemical analysis of the reaction filtrate or by the hot filtration test. Finally, there is need for theoretical

studies rationalizing the catalytic activity of MOFs and also their thermal and chemical stability must be carefully screened in catalysis.

Multi-functional MOFs have a very rich chemistry in terms of their sole structures and multifunctionalities. Their applications in heterogeneous catalysis have been extensively explored, which have been discussed in this review. Moreover, we also thrash out the most recent reports of inclusion of different catalytically active species inside MOFs such as polyoxometallates, metalloporphyrins, and their structure stability after inclusion and also after catalysis. This article will comprehensively discuss the topical development in the use of MOFs as supports for mono and bi-metallic nanoparticles. Apart from the synthesis, their applications in organic catalysis are highlighted.

Synthetic chemical modification (SCM) is an important approach in the field of MOFs as it offers a way to devise such MOFs that could not be equipped by usual conventional methods. MOFs have one major disadvantage, their weak stability (thermal and chemical). Modern synthetic techniques have reported new MOFs having considerable stability. Different approaches have been used to build stable MOFs. Mostly, the use of hard metal ions (high valance metals) with hard bases containing donor atoms (O or N) gives thermally and chemically stable MOFs. The stability and reusability of MOFs as evidenced by different techniques such as XRD and TGA is discussed.

1.2.1 Catalysis with MOFs

Catalysis is at the heart of chemistry and provides tools for efficiently and selectively making and breaking chemical bonds that are crucial for converting given chemicals into more valuable products [35]. Recently, the field of MOFs as catalysts has expanded rapidly as the synthetic chemistry has developed remarkably. From a catalytic point of view, MOFs are very attractive for applications in the liquid phase, since they possess catalytic site characteristics of homogeneous catalysts, along with the advantages of easy separation and recycling. The nano-spherical cavities within the MOF networks serve as reaction chambers. The void volumes and the chemical environment of the interior of

MOFs can be designed or modified as required for the use in catalysis. In principle, the active sites of MOF catalysts can be metal centers with an unsaturated coordination environment, other catalytic species encapsulated in the pores, and the sites inherent in the framework.

Although, catalysis is a developing application of MOFs, several MOFs have been employed as solid catalysts or catalyst supports for a variety of organic transformations. These include [!] Knoevenagel condensation, aldol condensation oxidation reactions, epoxide formation, hydrogenation, Suzuki coupling, ketalization reactions, ring-opening, alkylation of amines, cyclopropanation reactions, Henry reactions, Friedel-Crafts reactions, cyanosilylation, cyclization reactions, Friedlander reaction, acetalization, hydroformylation, Biginelli reaction, Claisen-Schmidt condensation, Beckmann rearrangement, Sonogashira reaction and polymerization.

Phan et al. evaluated the catalytic activity of MOF-5 having $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (H_2bdc = benzene-1,4-dicarboxylic acid) for Friedel-Crafts benzylation of toluene with benzyl bromide as a heterogeneous acid catalyst [36]. MOF-5 was characterized by using a variety of techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR), atomic absorption spectroscopy (AAS), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and N_2 -physiosorption measurements. Quantitative conversion of benzyl bromide was achieved in 4 h and 60% selectivity to p-benzyltoluene (major product) was detected in the product mixture with a trace amount of m-benzyltoluene (by-product). The MOF-5 catalyst could be recovered, reused and selectivity remained almost unchanged over five successive runs. Leaching of the metal or the organic linker into the reaction solution was not detected during the course of reaction. A conversion of over 97% was achieved in the third run, and 80% conversion was still achieved in the fifth run.

Yaghi et al. examined the oxidative behavior of two vanadium-containing metal organic frameworks MIL-47 and MOF-48 for the conversion of methane to acetic acid (AcOH). In MIL-47, $[\text{VO}(\text{bdc})\cdot(\text{H}_2\text{bdc})_{0.75}]$, the VO_6 octahedra share opposite corners to make infinite SBUs that are linked together by benzene-1,4-dicarboxylate moieties forming a hexagonal arrangement of the 1D channel (Fig. 3) [37]. The structure of the MOF-48 analogue, $[\text{VO}(\text{dmbdc})\cdot(\text{H}_2\text{dmbdc})_{0.4}]$ (H_2dmbdc = 2,5-dimethylbenzene- 1,4-dicarboxylic acid), was isoreticular to that of MIL-47. Both catalysts are thermally stable up to 425°C and maintain their structural integrity during the recycling as evidenced by close correspondence of powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of fresh and recycled catalysts. In the absence of CO, MIL-47 and MOF-48 catalysts gave the best yield (70% and 48% respectively) for acetic acid (AcOH) with 121 and 175 TON using $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as an oxidant at 80°C . In the presence of CO, the TON increased to 490 and 330 for MOF-48 and MIL-47 with 100% selectivity. With VOSO_4 , only 210 TON was achieved under the same reaction conditions. The higher yields and selectivity are associated with vanadium centers in an oxygen-dominated sphere and more hydrophobic pores of MOF-48. Their study showed promising evidence that the MOFs are active heterogeneous catalysts for the conversion of methane to AcOH (TON = 490) and their performance exceeds that of other catalysts such a vanadium (IV) complexes (TON = 210).

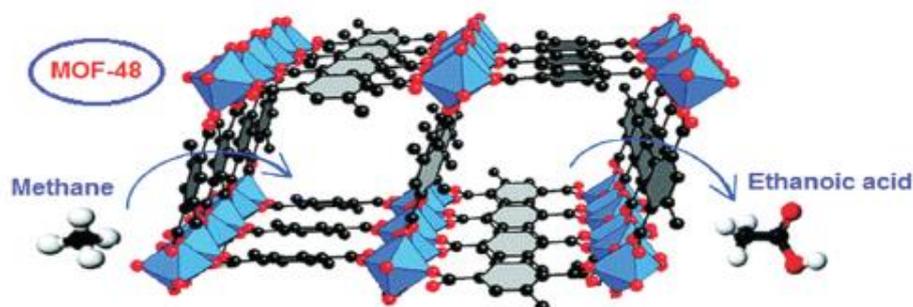


Fig. 3 – Conversion of methane to AA in the absence and presence of CO [37]

Harding et al. [38] studied the use of $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ as a catalyst for the generation of therapeutic NO from a biological substrate, S-nitrosocysteine (CysNO), without toxicity issues (Fig. 4). In the absence of a MOF, no appreciable

amount of NO was observed from a CysNO:CysH solution. The MOF is reusable without loss of activation over successive iterations of CysNO additions. This work shows for the first time the use of a MOF as a catalyst in the decomposition of S-nitrosothiols (RSNOs).

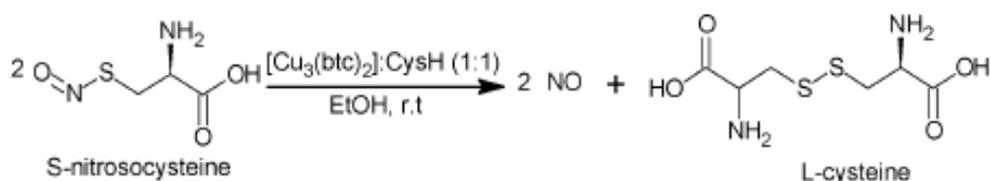


Fig. 4 – Decomposition of CysNO to produce NO via [Cu₃(btc)₂]

Ahn and coworkers reported the synthesis of two MOFs, [Co₂(dobdc)] (M) and [Co₂(dobdc)] (S) (H₂dobdc = 2,5-dihydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid) (Co-MOF-74), using a microwaveheating method (M) and a solvothermal method (S) respectively [39]. The average particle size of Co-MOF-74 (M) is smaller than Co-MOF-74 (S) because of the short synthesis time which limits particle growth. The TGA patterns of Co-MOF-74 (S) showed a final weight loss in the temperature range of 280-300⁰C and Co-MOF-74 (M) showed weight loss at a slightly higher temperature.

The catalytic property of both MOFs was tested for the cycloaddition reaction of CO₂ to styrene oxide. Styrene oxide conversion steadily increased from 41 to 96% as the reaction time increased from 0.5 to 4 h at 100⁰C and 2.0 MPa CO₂ (MPa = megapascal) over Co-MOF-74 (M and S) in chlorobenzene. Styrene oxide conversion was directly proportional to the reaction temperature and CO₂ pressure. Conversion of styrene increased from 38 to 96% when temperature was increased from 60 to 100⁰C, and the conversion decreased from 96 to 49% as the CO₂ pressure was reduced from 2.0 to 1.0 MPa. PXRD patterns of fresh and those after second and third runs showed identical patterns with the same intensity. No significant effect of catalyst particle size was detected, and the Co-MOF-74 (M) could be reused 3 times without loss of catalytic activity and structural deterioration.

Nguyen et al. [40] prepared a highly porous MOF-199 and investigated its activity for catalysis of Ullmann-type coupling reactions between aryl iodides and phenols to form diaryl ethers. To obtain the optimum conditions, influences of different factors affecting the reaction such as catalyst concentration, reaction temperature, use of different bases, solvent, different substrates, and reaction time were studied. The reaction of electron-rich phenols proceeded readily with high conversions; 94, 92, and 97% conversions as in the case of phenol, p-cresol, and 2-methoxyphenol after 2 h, respectively. Lower conversions were observed with phenol having electron-withdrawing substituents, as in the case of 4-chlorophenol and 4-cyanophenol, 63% and 8% conversion in 2 h, respectively. In order to confirm the catalyst recovery and reusability, the recovered catalyst was characterized by many techniques (FT-IR and TEM). The TEM results of the reused catalyst indicated that the crystallinity of the catalyst was retained during the coupling reaction.

1.2.2 Types of metal-organic complexes

Metal [41], its ions [42] and transition metal complexes [43] have been extensively used as homogeneous catalysts for a large number of organic transformations. Recently heterogeneous catalysts have been developed based on MOFs where the metal atoms/clusters are located at the nodes in the structure and utilized as catalysts in chemical transformation, especially as Lewis-acid catalysts. The solvent remaining in the pores of the framework during MOFs synthesis can be removed by an activation procedure, generally heating is required to make pores available for guest molecules. When the catalytic activity is based on a metal than the channels inside MOFs, in that case microporous MOF catalysts assume the role as a counterpart of homogeneous catalysts. A range of transition metal MOFs has been applied effectively for the catalysis of a variety of organic reactions (Table 1).

Unsaturated metal centers as reaction centers. Two types of strategies are applied for the optimal catalytic activity: the introduction of organic groups to provide guest-accessible functional organic sites [52, 53] and the formation of coordinative unsaturated metal sites [54]. If the metal centers are solvated

(saturated), then an organic moiety incorporating a functionality for non-covalent interactions can bind the reactant(s) through H-bonding, p-p stacking, etc., leading to their activation. If the solvent is coordinated to metal atoms, its removal makes the metal atom more accessible. These MOFs are generally called ‘MOFs with open metal sites’ or ‘MOFs having unsaturated metal sites’ .

As synthesized, MOFs are activated (removal of the coordinated solvent(s)) by heating, solvent exchange, and evacuation. Different metal ions like Ag(I), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Mg(II), Ni(II), Fe(II), Pd(II), Ti(III), Cr(III), Bi(III), Al(III), Sc(III), Ce(IV), Zr(IV) and V(III/IV) have been established as active sites (when unsaturated) in MOF catalysis [!]. For example, Volkmer et al. used [Co(bpb)]·3DMF (H₂bpb = 1,4-bis(4-pyrazolyl)benzene) containing tetrahedrally coordinated Co(II) sites as the catalyst for cyclohexene oxidation [55], a Cu-MOF [Cu(H₂btec)- (bipy)]_∞ (H₄btec = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid) with a coordinative unsaturated square-planar arranged Cu(II) center showed a high activity (Table 1, entry 7) and selectivity for epoxidation reactions of styrene and cyclohexene with t-BuOOH (tert-butyl hydroperoxide) as an oxidant [51].

Yang et al. [44] prepared a porous MOF, [Cu₂I₂(bttp-4)] (bttp-4 = benzene-1,3,5-triyl triisonicotinate), and investigated its catalytic activity for the three-component coupling of sulfonylazides, alkynes, and amines, leading to the formation of N-sulfonylamidines in appreciable yields. A range of functional groups including halide, alcohol, ester, and silyl were well tested in [Cu₂I₂(bttp-4)] catalyzed coupling reactions. Amines other than (i-Pr)₂NH such as N-methylaniline (Ph(Me)NH) and diphenylamine (Ph₂NH) have also been tested, and the relative reactivity trend was (i-Pr)₂NH > Ph(Me)NH > Ph₂NH. [Cu₂I₂(bttp-4)] can be recycled by simple filtration and reused at least four times without any loss in yield. The unique structural features of the MOF include active metal sites in the pore surface, (Table 1, entry 1) suitable framework channel size surrounded by rigid N-containing tripodal ligands, high porosity, and robustness endowing the

Table 1.1 – Catalogue of known catalytic MOFs with description of their catalytic centers and summary of reactions[!]

Nº	MOF linker	MOF	Active sites	Substrate(s)	Reaction(s)	Ref.
1	bttp4	[Cu ₂ I ₂ (bttp4)]	Cu(II)	Sulfonylazides, alkynes, and amines	Three-component coupling	44
2	H ₄ bptc	[Cu ₂ (bptc)(Im) ₄ (H ₂ O)(DMF)] _n	Cu(II)	Phenols and H ₂ O ₂	Hydroxylation	45
3	H ₂ bpdc, bipy	[Cu ₂ (bpdc) ₂ (bpy)]	Cu(II)	Benzoxazole and aryl halides	C–H arylation	46
4	DDQ	Cu-DDQ	Cu(II)	Benzaldehydes, ketones and cyanotrimethylsilane	Cyanosilylation	47
5	H ₂ dobdc	Cu-MOF-74	Cu(II)	Anisole and acetyl chloride	Acylation	48
6	H ₃ btc	MOF-199	Cu(II)	Benzylamine and ethyl acrylate	Aza-Michael reaction	49
7	2-pymo	[Cu(2-pymo) ₂]	Cu(II)	Benzyl azide and phenylacetylene	1,3-Dipolar cycloaddition "click reaction"	50
8	H ₄ btec bipy	[Cu(H ₂ btec)(bpy)] _∞	Cu(II)	Styrene, cyclohexene	Epoxidation	51

MOF-[Cu₂I₂(btp-4)] catalyst with versatile characteristics (Fig. 5). These features endow the catalyst with versatile characters such as the unprecedented heterogeneous ligand-accelerated effect, the size effect and recyclability for the reuse of the catalyst. Enhanced catalytic activity indicates that [Cu₂I₂(btp-4)] could provide a platform to carry out reactions inside large cavities.

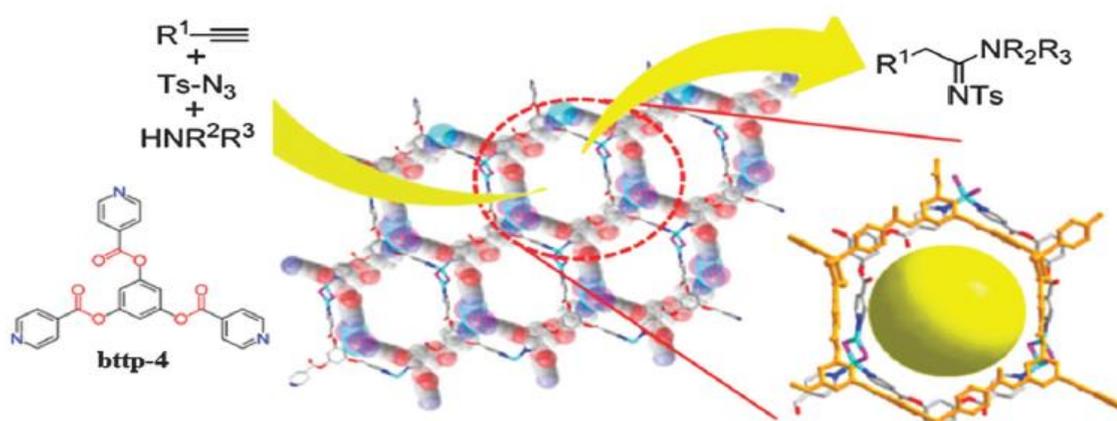


Fig. 5 – Molecular structure of the ligand btp-4, 1D channels in MOF-Cu₂I₂(btp4), and representation of catalytic behaviors [44]