

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: химическая технология

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Синтез диарилидониевых солей в соответствии с принципами «зеленой химии»

УДК 661.46/.47.091.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Шмидт Андрей Эдуардович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кукурина О.С.	к.х.н		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

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

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
зав. кафедрой	Юсубов М.С.	д.х.н., про- фессор		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Иметь <i>глубокие</i> естественно-научные, математические, инженерные <i>знания и умения</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные задачи инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> 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
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания проектного менеджмента</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
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
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

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

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: химическая технология

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ Юсубов М.С.

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4А	Шмидту Андрею Эдуардовичу

Тема работы:

Синтез диарилиодониевых солей в соответствии с принципами «зеленой химии»

Утверждена приказом директора (дата, номер)

От 30.03.2016, 2460/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования – диарилиодониевые тозилаты в качестве катионных фотоинициаторов процессов полимеризации Сырье – иодбензол, хлорбензол, Охоне®, серная кислота, силикагель, толуол, м-ксилол, мезитилен, дурол, п-толуолсульфокислота, трифторсульфоновая кислота, трифторуксусная кислота, бромид калия.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Аналитический обзор литературы Объекты и методы исследования Результаты и обсуждение Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Выводы по работе</p>

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов	д.х.н., профессор Юсубов М.С..
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., Криницына З.В
Социальная ответственность	к.т.н., доцент Чулков Н.А.
Literature review	ст. преподаватель Рыманова И.Е.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском: Литературный обзор	
На английском: Literature review	

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
зав. кафедрой	Юсубов М.С.	д.х.н., профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4А	Шмидт Андрей Эдуардович		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 108 с., 9 рис., 23 схемы, 24 табл., 44 источника, 2 прил.

Ключевые слова: диарилиодониевые соли, Oxone®, силикагель, «зеленая химия», электрофильное ароматическое замещение.

Объектами исследования являются диарилиодониевые тозилаты и бромиды.

Цель работы – разработка нового метода получения соединений поливалентного иода – диарилиодониевых солей с применением окислительной системы на основе Oxone®, серной кислоты и силикагеля.

Область применения: синтезированные продукты могут применяться в качестве фотоинициаторов катионной полимеризации ряда мономеров.

Экономическая эффективность/значимость работы определяется следующими факторами:

- 1) разработанные методики обладают меньшей токсичностью по сравнению с методиками для получения аналогичных соединений;
- 2) отсутствие данных реагентов на отечественном рынке.

ABSTRACT

Graduate qualification study consists of 108 p., 9 fig., 23 schemes, 24 tab., 44 references, 2 appendixes.

Keywords: diaryliodonium salts, Oxone®, silica gel, «green chemistry», electrophilic aromatic substitution.

Objects of research are diaryliodonium tosylates and bromides.

The purpose of study is development of a new method for obtaining of poly-valent iodine compounds – diaryliodonium salts with using of oxidizing system based on Oxone® sulfuric acid and silica gel for the further carrying out of anion exchange reaction.

The synthesized products can be applied as photoinitiators of cationic polymerization of a number of monomers.

Economic efficiency / importance of work is defined by the following factors:

- 1) the developed techniques possess smaller toxicity in comparison with techniques for obtaining similar substances;
- 2) lack of these reagents in the local market.

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

- 1) ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 2) Правила противопожарного режима в Российской Федерации. Утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 25 апреля 2012 г. № 390.
- 3) Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 гг.
- 4) Изменение № 1 ГОСТ Р 22.0.02-94 "Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий" (принято постановлением Госстандарта РФ от 31 мая 2000 г. № 148).
- 5) Трудовой кодекс Российской Федерации (Собрание законодательства Российской Федерации, 2002, № 1 (ч. I), ст. 3; 2004, № 35, ст. 3607; 2006, № 27, ст. 2878; 2008, № 30 (ч. II), ст. 3616), Приказ от 12 апреля 2011 г. № 302н.
- 6) Федеральный закон от 28.12.2013 № 426 "О специальной оценке условий труда".
- 7) Технический регламент «О требованиях пожарной безопасности» № 123 от 22 июля 2008 г.
- 8) Приказ Минздравсоцразвития от 16 февраля 2009 г. № 45н «Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов».

9) СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

10) ГОСТ 12.0.230-2007. Система стандартов безопасности труда. Системы управления охраной труда. Общие требования.

11) Приказ Минздравсоцразвития от 12 апреля 2011 г. N 302н «Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ при выполнении которых проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах с вредными и (или) опасными условиями труда».

12) ГОСТ Р 53434-2009. Принципы надлежащей лабораторной практики.

13) Межотраслевые правила по охране труда при использовании химических веществ ПОТ Р М-004097.

14) «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию и условиям работы в лабораториях, выполняющих химические, токсикологические, радиологические исследования» Приказ и.о. МЗ РК Рег № 3610 от 3 мая 2005 года.

15) ГОСТ 12.2.091-2012. Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования.

16) ГОСТ ИЕС 61010-2-051-2014. Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 2-051. Частные требования к лабораторному оборудованию для перемешивания и взбалтывания.

17) ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия.

Обозначения и сокращения

Nu – нуклеофил;

Bu – бутильный радикал, бутил;

ГФИП – 1,1,1,3,3,3 - гексафторизопропанол;

ТФЭ – 2,2,2-трифторэтанол;

ДХМ – дихлорметан, хлористый метилен;

Tf – трифторметансульфонат ион, трифлат;

Ts – п-толуолсульфонат ион, тозилат;

TMS – триметилсилильная группа;

ТФУК – трифторуксусная кислота;

ДАЛ – диизопропиламид лития;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ДМФ – диметилформамид;

ПЭТ – позитронная эмиссионная томография;

ДМСО – диметилсульфоксид.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	12
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Соединения поливалентного иода	14
1.2 Диарилиодониевые соли	19
1.2.1 Структура и реакционная способность	19
1.2.2 Методы получения диарилиодониевых солей	21
1.3 Базовые принципы «зеленой химии»	30
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
2.1 Материалы, оборудование и методы исследования	34
2.2 Методика синтеза тозилатов диарилиодония	34
2.3 Методика синтеза бромидов диарилиодония	36
2.4 Методика иммобилизации серной кислоты на силикагеле	37
2.5 Методика синтеза солей диарилиодония с использованием серной кислоты, иммобилизированной на поверхности силикагеля	37
2.6 Методика получения трифлатов при помощи реакции анионного метатезиса в диарилиодониевых солях	40
2.7 Методика получения трифторацетатов при помощи реакции анионного метатезиса в диарилиодониевых солях	40
2.8 Методика получения бромидов при помощи реакции анионного метатезиса в диарилиодониевых солях	40
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	42
3.1 Синтез тозилатов и бромидов диарилиодония с использованием окислительной системы Oxone [®] - H ₂ SO ₄	43

3.2 Синтез тозилатов и бромидов диарилиодония с использованием окислительной системы Oxone [®] - H ₂ SO ₄ -SiO ₂ ×H ₂ SO ₄	44
3.3 Реакции анионного метатезиса в диарилиодониевых солях	46
4	
ФИНАНСОВЫЙ	
МЕНЕДЖМЕНТ,	
РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	48
4.1 Предпроектный анализ	48
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	48
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	48
4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации	50
4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	52
4.2 Инициация проекта	52
4.2.1 Цели и результат проекта	52
4.2.2 Организационная структура проекта	53
4.3 Ограничения и допущения проекта	53
4.4 Планирование управления научно-техническим проектом	54
4.4.1 Контрольные события проекта	54
4.4.2 План проекта	55
4.5 Диаграмма Исикавы	58
4.6 Бюджет научного исследования	60
4.6.1 Материальные затраты	60
4.6.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ	61
4.6.3 Основная заработная плата исполнителей темы	61
4.6.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	63

4.6.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	64
4.6.6 Расчет затрат на электроэнергию	64
4.6.7 Контрагентные расходы	65
4.6.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	65
4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования	66
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	70
5.1 Анализ вредных и опасных факторов производственной среды	71
5.1.1 Микроклимат	71
5.1.2 Освещение	71
5.1.3 Вредные вещества	72
5.1.4 Расчет вентиляции лаборатории	74
5.1.5 Шум и вибрация на рабочем месте	75
5.2 Анализ выявленных опасных факторов	75
5.2.1 Электробезопасность	75
5.2.2 Пожарная и взрывная безопасность	76
5.3 Экологическая безопасность	78
5.4 Организационные и правовые вопросы обеспечения безопасности	79
ВЫВОДЫ	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	82
Приложение А	87
Приложение Б	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Соединения поливалентного иода (СПИ) широко используются в органическом синтезе в качестве эффективных реагентов, чьи химические свойства похожи на свойства переходных металлов таких, как ртуть (II), свинец (IV), таллий (III), осмий (VIII) и хром (VI), но без токсичности и экологического урона. Многие исследования, связанные с химией поливалентного иода, были опубликованы только в последние десять лет.

В данное время СПИ применяются в качестве реагентов для создания фтор- и иодсодержащих радиофармпрепаратов (РФП) с ароматическими и гетероциклическими фрагментами. Помимо этого, уникальность СПИ заключается в том, что они участвуют в окислительных процессах с образованием C–C- и C–X-связей, где X = O, N, F, Cl, Br, I, S, Se и т. д. Поэтому их по праву можно отнести к практически универсальным «инструментам» для получения широкого ряда важных для практического применения веществ.

Диарилиодониевые соли, обнаруженные более ста лет назад, являются наиболее изученными среди иодониевых солей. Интерес к данным соединениям не ослабевает до сих пор, в связи с тем, что отдельные представители соединений поливалентного иода (+3) приобрели особую популярность в последние годы так как могут быть использованы в качестве прекурсоров в синтезе трейсеров для ПЭТ-диагностики. На сегодняшний день, одним из перспективных путей введения атома фтора-18 в структуру органических соединений является разложение иодониевых солей в присутствии ионов ^{18}F .

Цель работы

Цель работы – разработка методики синтеза диарилиодониевых солей с использованием окислительной системы на основе Oxone®, серной кислоты и силикагеля с иммобилизованными на его поверхности сульфогруппами.

На основании поставленной цели следует решить следующие **задачи**:

- 1) Исследовать влияние соотношения компонентов окислительной системы на выход диарилиодониевых солей;
- 2) Получить диарилиодониевые трифлаты, трифторацетаты и бромиды из диарилиодониевых тозилатов реакцией анионного метатезиса.

Научная новизна

Впервые была разработана методика синтеза ряда несимметричных замещенных диарилиодониевых солей с использованием окислителя Oxone и серной кислоты, иммобилизированной на поверхности силикагеля.

Практическая значимость работы

Полученные соединения являются отличными арилирующими реагентами для ряда нуклеофильных реагентов; несимметричные соли обеспечивают селективность при переносе одного из арильных компонентов при реакции с нуклеофилами.

Помимо этого, исследования в области синтеза диарилиодониевых солей важны для позитронно - эмиссионной томографии (ПЭТ) - радионуклидного томографического метода исследования внутренних органов. На сегодняшний день в ПЭТ в основном применяются позитрон-излучающие изотопы [^{18}F]. Современные исследования делают упор на разработке способов введения [^{18}F] - ионов в арилзамещенную группу диарилиодониевых солей.

Диарилиодониевые соли могут применяться в качестве эффективных фотоинициаторов катионной полимеризации для виниловых, эпоксидных, 1,3,5 – триоксановых, фурановых и других полимеров. В большинстве традиционных систем фотоинициирования используется освещение в ультрафиолетовом диапазоне. При использовании диарилиодониевых солей инициация возможна при видимом свете и в водной среде, что делает технологию более экологически чистой для использования в синтезе материалов биологического назначения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Соединения поливалентного иода

Иод является самым тяжёлым нерадиоактивным элементом в периодической таблице, классифицируется как неметалл и обладает самой большой поляризуемостью среди галогенов. Иод относится к p – элементам, однако, несмотря на это, описание химических связей в соединениях иода отличается от основной группы данных элементов и описывается в терминах поливалентности. В частности, в соединениях поливалентного иода (СПИ) не обнаружены межатомные π -связи, которые являются типичными для легких p – элементов с двойными и тройными связями. Вместо этого происходит образование другого типа связей за счёт перекрывания $5p$ -орбитали атома иода с соответствующими орбиталями двух лигандов (L) с формированием линейной связи типа L–I–L. Такая трёхцентровая связь с четырьмя электронами ($3s - 4e$) известна под названием “поливалентной связи” (Рисунок 1.1) [1].

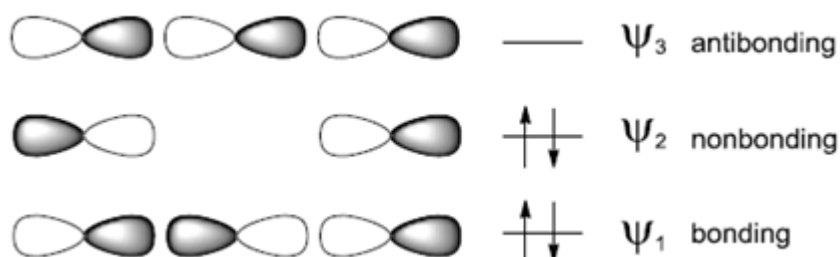


Рисунок 1.1 – Трёхцентровая связь с четырьмя электронами

$(3s - 4e)$ – связь также известна как модель связи Пиментела - Рандла после работы, опубликованной Джорджем Пиментелом в 1951 году [2], которая базируется на ранее разработанной теории Роберта Рандла для электронодефицитных связей.

Расширенная версия данной модели оказалась пригодна для описания всего класса поливалентных молекул. Поливалентная связь высокополяризована и слабее регулярных ковалентных связей и присутствие такого рода свя-

зей приводит к определённым структурным и реакционным особенностям СПИ. Реакционная способность СПИ во многих аспектах схожа с реакционными свойствами переходных металлов, поэтому СПИ принимают участие в реакциях окислительного присоединения, обмена лигандов, восстановительного элиминирования и сочетания лигандов, которые так характерны для переходных металлов.

Иод может образовывать химические соединения в степенях окисления +3, +5 и +7. На рисунке 1.2 представлены самые распространённые структуры СПИ [3].

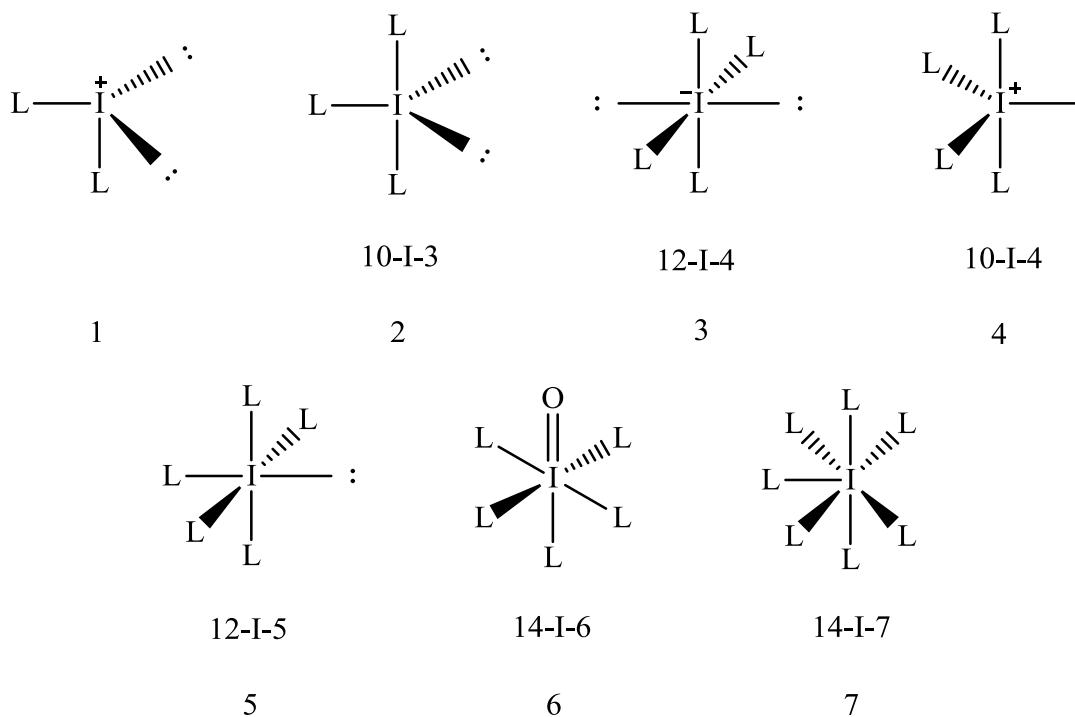


Рисунок 1.2 – Структурные типы СПИ

Структуры 2–7 обычно классифицируются с использованием N-X-L обозначения Мартина – Ардуэнго для поливалентных молекул [4], где N – число валентных электронов, присвоенных валентной оболочке центрального атома; X – число неспаренных электронов или электронов σ – связи, соединяющих атомы; L – число лигандов. Структура 1 (иодониевый ион), фор-

мально не относится к поливалентным частицам, так как атом иода имеет только восемь валентных электронов; однако же, в современной литературе иодониевые соли относят к десятиэлектронным поливалентным соединениям, если принять во внимание близко расположенную анионную пару молекулы. Три первых молекулы, структуры 1 – 3, представляют собой производные трёхвалентного иода, в то время как 4 и 5 относятся к наиболее типичным представителям пятивалентного иода. Структуры 6 и 7 относятся к семивалентному иоду, наиболее известны только такие неорганические представители как фторид иода (VII) IF_7 и иодная кислота HIO_4 .

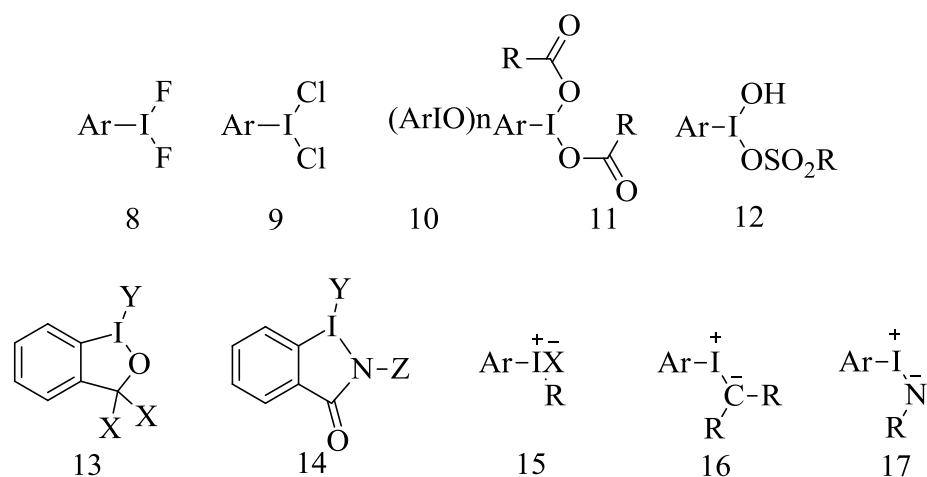
В устаревшей литературе производные иода (III) были известны под названием иоданы, производные иода (V) – периоданы. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК 1983 года «Интерпретация переменной валентности в органической номенклатуре», эти устаревшие названия были заменены на 3 – иоданы для соединений иода (III) и 5 – иоданы для соединений иода (V). В лямбда – номенклатуре символ «n» используют для обозначения гетероатомов в нестандартном возбужденном состоянии в формально нейтральных веществах; при этом для иода стандартное валентное состояние 1. Названия 3 – и 5 – иоданы широко используются в современной литературе для обозначения основных типов СПИ и для установления числа одинарных связей в атоме иода. Примечательно, что лямбда – номенклатура не используется для названий таких распространённых реагентов поливалентного иода, как PhICl_2 , $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, ArIO , ArIO_2 и других. Согласно правилам ИЮПАК 1979 года “соединения, содержащие группу – $\text{I}(\text{OH})_2$ или производные этой группы получают название прибавлением префиксов “дигидроксиидо-”, “дихлороидо-”, “диацетоксиидо-” и так далее для наименования схожих соединений” (Правило ИЮПАК С – 106.3) [5]. Таким образом, “соединения с группами – IO и – IO_2 получают название добавлением префикса “иодозил-” и “иодил-” (Правило ИЮПАК С – 106.1) [5], который заменяет префиксы “иодозо-” и “иодокси-”, используемые в устаревшей литературе. В дополнение к

номенклатуре ИЮПАК для ряда СПИ используются распространенные названия и аббревиатуры (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Названия и аббревиатуры для наиболее важных СПИ [3].

Соединение	Название по ИЮПАК	Общепринятое название	Общепринятая аббревиатура
PhICl_2	(Дихлорио)бензол	Иodobензол дихлорид Иодозобензол дихлорид Фенилиодан (III) дихлорид	ИБД
$\text{PhI}(\text{OAc})_2$	(Диацетоксио)бензол	Иodobензол диацетат Иодозобензол диацетат Фенилиодо диацетат	ДИБ, ИБД ФИДА ИБДА
$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$	[Бис(трифторацетокси)иодо]бензол	Иodobензол бис(трифторацетат) Фенилиодо бис(трифторацетат) Фенилиодан (III) бис(трифторацетат)	БТИ ФИФА
$\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$	[Гидрокси(4-метилфенилсульфонил)иодо]бензол	[Гидрокси(тозилокси)иодо]бензол Реагент Козера	ГТИБ, ГТИ
PhIO	Иодозилбензол	Иодозобензол	ИДБ
$\text{PhI}(\text{OH})\text{CO}_2$	1-гидрокси-1Н-1λ ³ -бензо[d][1,2]иодоксол-3-он	2-Иодозобензойная кислота	ИБА
Ph_2ICl	Хлоридифенилиодоний или хлоро(дифенил)-λ ³ -иодан	Дифенилиодоний хлорид	ДФИ
PhINTs	[N-(4-Метилфенилсульфонил)имино]фенил-λ ³ -иодан	(N-Тозилимино)фенилиодан	Нет
PhIO_2	Иодилбензол	Иодоксибензол	Нет
$\text{PhI}(\text{OH})\text{CO}_3$	1-Гидрокси-1-оксо-1Н-1λ ⁵ -бензо[d][1,2]иодоксол-3-он	2-Иодоксибензойная кислота 2-Иодилбензойная кислота о-Иодоксибензойная кислота	ИБК
$\text{PhI}(\text{AcO})_3\text{CO}_2$	1,1,1-Триацетокси-1Н-1λ ⁵ -бензо[d][1,2]иодоксол-3-он	Десс-Мартин периодинан	ДМП

СПИ (III) часто подразделяются на типы в зависимости от лиганда у атома иода.



$\text{X} = \text{Me}, \text{CF}_3$ or $2\text{X}=\text{O}$;
 $\text{Y} = \text{OH}, \text{OAc}, \text{CN}$;
 $\text{Z} = \text{H}, \text{Ac}$.

Рисунок 1.3 – Основные классы органических соединений иода (III)

В органическом синтезе нашли своё применение следующие реагенты поливалентного иода (III): (дифториодо)арены 8, (дихлориодо)арены 9, иодиларены 10, [бис(ацилокси)иодо]арены 11, арилиодан (III) органосульфонаты 12, пятичленные гетероциклы иода (бензиодоксолы 13 и бензиодазолы 14), иодониевые соли 15, производные иодония 16 и иодониевые имиды 17 (Рисунок 1.3) [3].

СПИ (V) находят широкое применение в качестве эффективных окисляющих реагентов. Особенно важны в органическом синтезе нециклические иодиларены 18, различные производные пятичленных гетероциклических бензиодоксолов 19 – 20, псевдоциклические иодиларены 21 – 23 и циклические или псевдоциклические производные 2 – иодилбензолсульфоновой кислоты 24 – 26 (Рисунок 1.4) [3].

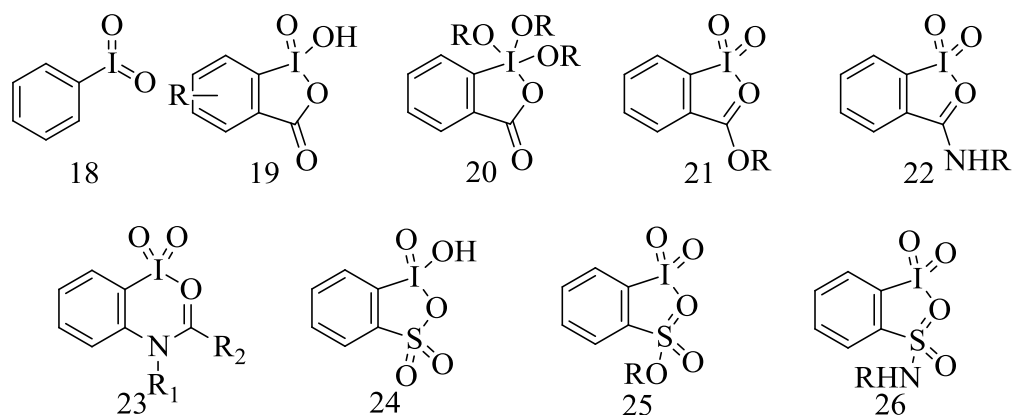


Рисунок 1.4 – Основные классы органических соединений иода (V)

На сегодняшний день СПИ нашли широкое применение в органическом синтезе для [6]:

- мягкого селективного окисления спиртов, фенолов;
- избирательного фторирования органических соединений;
- энантиоселективного азиридинирования;
- синтеза α,β – ненасыщенных соединений;
- радикальной циклизации;
- реакций сочетания енолятов для получения 1,4 – дикарбонильных соединений.

1.2 Диарилиодониевые соли

1.2.1 Структура и реакционная способность

Диарилиодониевые соли являются стабильными соединениями, известными с 1894 года, когда Хартманом и Майером были синтезированы первые диарилиодониевые соли действием сильных минеральных кислот на арилиодозокарбоксилаты (Схема 1.1) [7]:



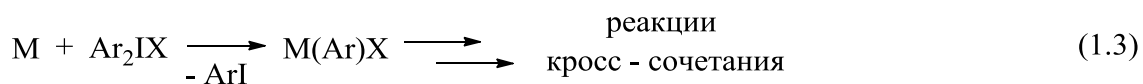
ной координирующей способностью склонны увеличивать растворимость. Поэтому в синтетическом применении желательно использовать слабо координирующие анионы, такие как трифлаты, тозилаты, тетрафторбораты или гексафторфосфаты вместо галогенов. Галогенид – анионы также проблематичны вследствие их сильной нуклеофильной природы.

Атом иода в соединениях иода (III) является электрофильным из-за наличия узла на несвязывающей орбитали гипервалентной связи (Рисунок 1.1) . Таким образом, они реагируют с разными нуклеофилами с образованием внутренних связей Nu – I и выбросом лиганда (Схема 1.2):



Механизм второго этапа процесса зависит от природы нуклеофила, лиганда и условий проведения реакции [7].

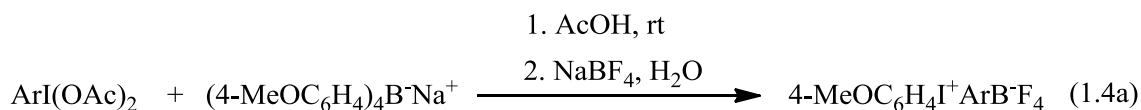
Предполагается, что соли диарилодония реагируют путём восстановительного элиминирования, перенося один из арильных фрагментов к нуклеофилу. В реакциях, катализируемых металлами, диарилиодониевые соли ведут себя в качестве более эффективных, чем арилиодиды, субстратов, перенося арильный фрагмент и лиганд к металлическому центру при окислительном присоединении (Схема 1.3). В дальнейшем комплекс арил – металл реагирует с образованием продуктов кросс – сочетания:



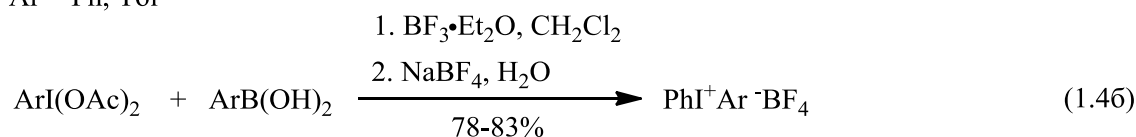
1.2.2 Методы получения диарилиодониевых солей

Устаревшие методы для получения диарилиодониевых солей базируются на реакции арена с иодом и иодатом калия в присутствии концентрированной серной кислоты [9]. Диарилиодониевые тетрафторбораты и тетраарилбораты могут быть получены при обменной реакции бор - иод (III) диа-

цетоксиидоаренов с тетраарилборатами (Схема 1.4 а) или арилборными кислотами (Схема 1.4 б):



Ar = Ph, Tol

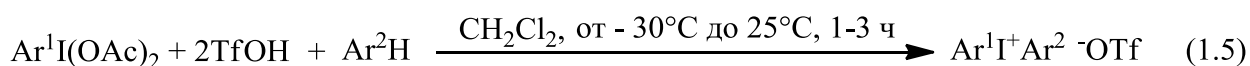


Ar = Ph, Tol, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄

Фрон с коллегами сообщили о получении перфторарилиодониевой соли $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$, при электрофильном арилировании $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ стабильным пентафторфенилгексониевым гексафторарсенатом $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+\text{AsF}_6^-$ [10].

Также были получены несимметричные диарил- и гетарил(арил)иодониевые тозилаты при реакции [гидрокси(тозилокси)-иодо]аренов с аренами, арил- и гетарилтриметилсиланами или арилборными кислотами. Взаимодействие [гидрокси(тозилокси)иодо] бензола с арилстаннанами протекает при более мягких условиях по сравнению с арилсиланами и применимо к широкому диапазону аренов с электроноакцепторными заместителями [11].

Общая процедура получения несимметричных диарилиодониевых трифлатов из иодозилбензола или (диацетоксиидо)аренов взаимодействием с аренами в трифторметансульфокислоте показана на схеме 1.5:



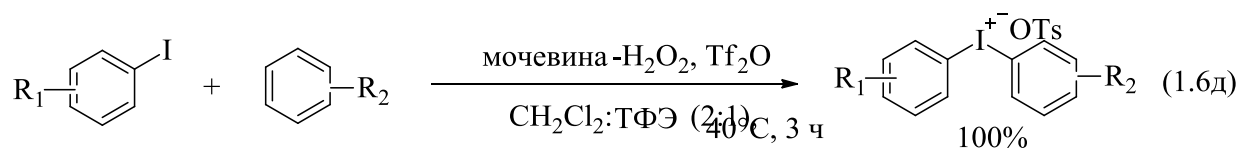
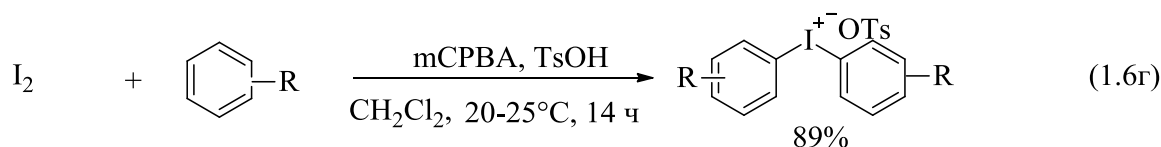
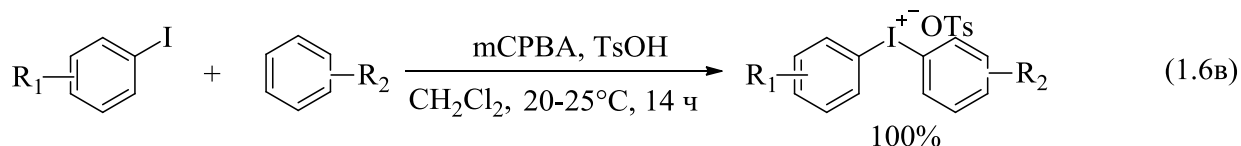
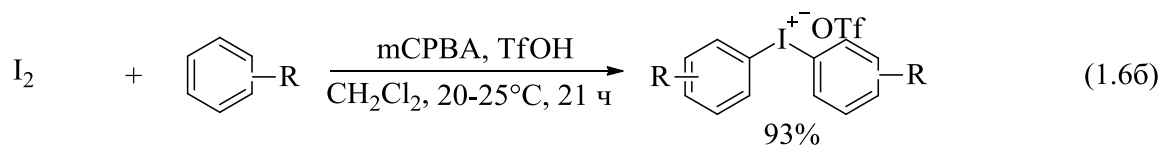
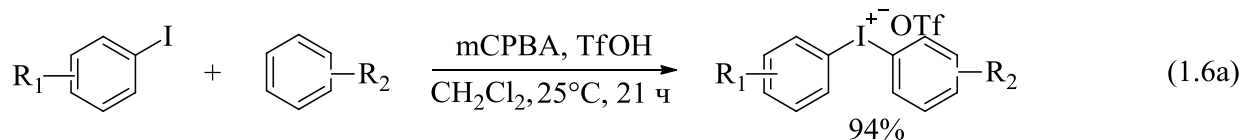
Ar¹ = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 3,5-Me₂C₆H₃, 3-MeOC₆H₄

Ar² = 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 4-ButCH₂C₆H₄

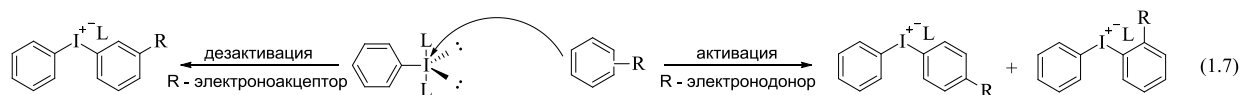
Научная группа Олофссон недавно разработала эффективный и простой one – pot синтез трифлатов диарилиодония из арилиодидов и аренов с

использованием мета – хлорпероксибензойной кислоты, которая, согласно [12] является эффективным окисляющим реагентом арилиодидов до (диацилокси)иодаренов. Помимо этого и мета – хлорпероксибензойная кислота, и мета – хлорбензойная кислота растворимы в органических растворителях, что значительно упрощает последующую очистку продукта. Трифлатная кислота служила активатором окислителя и в качестве источника трифлат – аниона. Использование данного метода позволяет получать трифлаты диарил-иодония с высокими выходами при одновременном сокращении продолжительности реакции и без необходимости введения избыточного количества реагентов. (Схема 1.6а) [12]. Было показано, что варьирование условий реакции от 0°C и 10 мин до 80°C и 15 ч позволяет получать достаточно большую группу симметричных и несимметричных солей с разнообразными электронными свойствами. Этот метод позволяет также синтезировать пиридил(арил)иодониевые соли, которые ранее могли быть получены только при проведении процесса в условиях основной среды.

Симметричные соли могут быть получены напрямую из молекулярного иода и аренов (Схемы 1.6б и 1.6г). Эта методика, однако, ограничена тем фактом, что электроноизбыточные арены, такие как анизол реагируют с трифлатной кислотой очень активно без образования продукта. Однако данные субстраты могут быть вовлечены в реакции при применении *p* – толуолсульфо-кислоты взамен трифлатной (Схема 1.6в и 1.6г). Таким образом из электроноизбыточных аренов могут быть получены симметричные и несимметричные диарил-иодониевые тозилаты и в дальнейшем, если требуется получение трифлата, проводится простой анионный обмен. Более экологически мягкий способ получения солей предполагает замену потенциально взрывчатой *m* – хлорпероксибензойной кислоты перекисью водорода, мочевиной (Схема 1.6д):



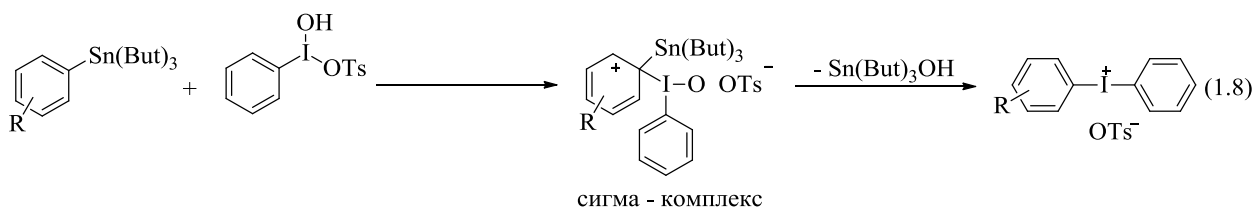
Механизм образования солей в данных реакциях основан на реакции электрофильного ароматического замещения между образующимся *in situ* соединением йода (III) и ареном (Схема 1.7):



Активирующие заместители направляют замещение в орто – и пара – положение. В подавляющем большинстве были обнаружены пара – замещенные продукты, вероятно для образования орто – замещенных продуктов имеются стерические препятствия. При дезактивирующих заместителях замещение происходит в мета – положении, однако данные субстраты зача-

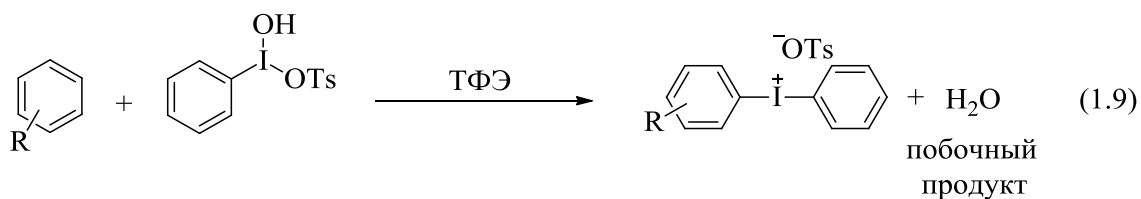
стую малоактивны и часто приводят к разложению промежуточного продукта иода (III).

В статье [13] также описывается получение замещенных диарилиодониевых тозилатов действием реагента Козера на арилтрибутилстаннаны (Схема 1.8):

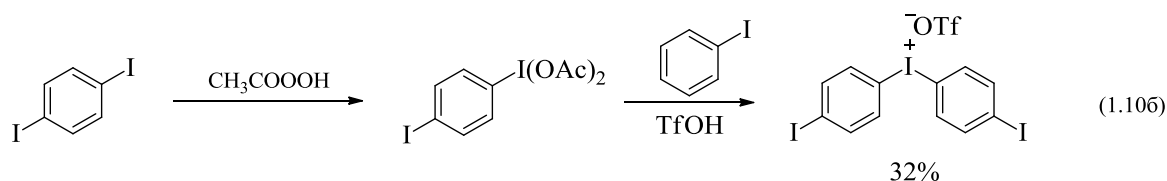
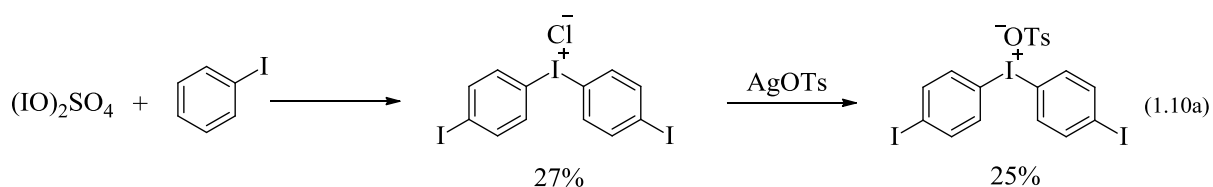


R = 2-Me, 3-Me, 2-OMe, 3-OMe, 4-F, 4-CF₃

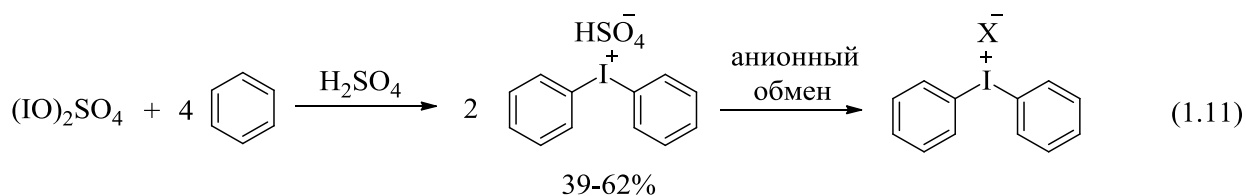
В работе [14] показана эффективность использования перфторированных спиртов, в частности 1,1,1,3,3,3 – гексафторизопропанола (ГФИП) и 2,2,2 – трифторэтанола (ТФЭ) в качестве растворителей при проведении реакции дегидративной конденсации при получении диарилиодониевых солей (Схема 1.9):



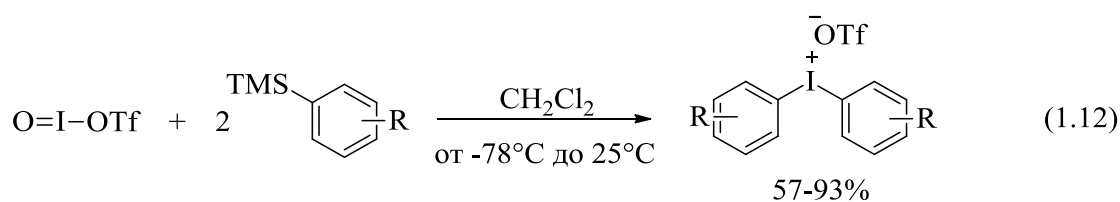
Также описан способ получения тозилата и трифлата 4,4-диододифенилиодониевой соли (Схема 1.10 а и 1.10б) [15]:



Известно, что в ряде случаев синтез диарилиодониевых солей может быть сокращен использованием неорганических реактивов гипервалентного иода. Данная стратегия является эффективной в синтезе симметричных солей диарилиодония, однако способу присущи недостатки такие, как необходимость заранее подготавливать неорганические реактивы, и недостаточная стабильность последних. Впоследствии данная тема была развита Берингером, выполнившим синтезы галидов диарилиодониевых солей путём анионного обмена (Схема 1.11):



Несколько позже было обнаружено несколько реактивов, способных региоспецифически взаимодействовать с активированными аренами с образованием диарилиодониевых солей. В частности трифлат иодозила, являющийся продуктом реакции иода и пентоксида иода в трифлатной кислоте, взаимодействует с арилсиланнами при низких температурах (Схема 1.12) [16]:



В работе [17] для синтеза бис(гетероарил)иодониевых солей использовалась реакция трифлата (дициано)арилиодония с электроноизбыточными арилстаннанами.

Развитие методов синтеза диарилиодониевых солей напрямую из иодаренов без выделения промежуточных продуктов (интермедиатов иода (III)) является привлекательной для исследования областью. Несомненными преимуществами являются сокращение времени синтеза, вовлечение большего количества субстрата в реакцию, избежание извлечения нестабильных промежуточных соединений.

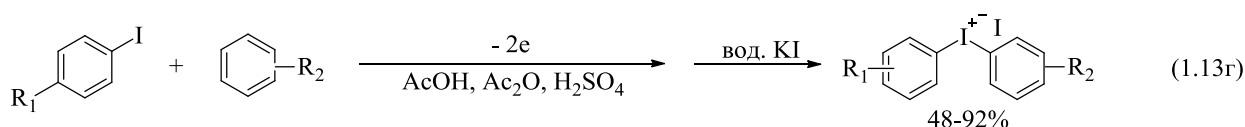
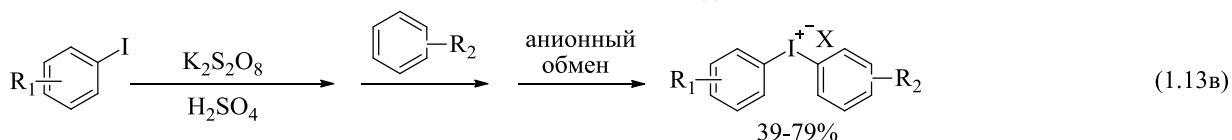
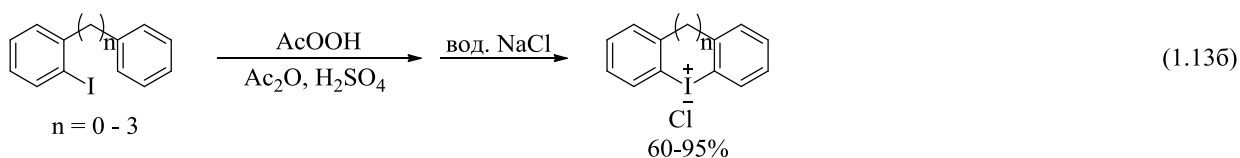
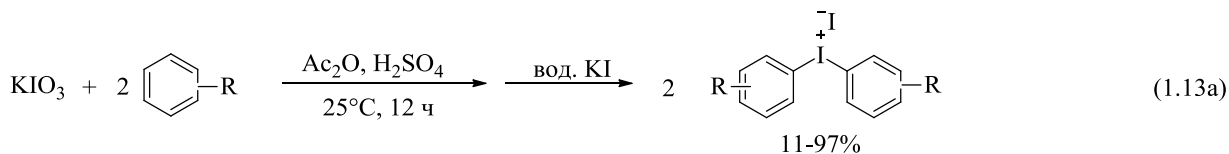
Для успешного проведения данного рода реакций необходим тщательный подбор условий проведения процесса, замещенные арилиодиды и арены с определенными электронными свойствами. Арен не должен быть слишком электронодефицитным во избежание образования побочного продукта вследствие реакции электронного ароматического замещения арилиодида.

В 1953 году Берингер сообщил о том, что определенные диарилиодониевые соли могут быть получены напрямую из алкил – замещенных аренов окислением коммерчески выгодным иодатом калия (Схема 1.13а).

Известно, что циклические диарилиодониевые соли образуются легче, чем соответствующие ациклические структуры [18]. Поэтому первые синтезы диарилиодониевых солей без выделения промежуточных продуктов включали формирование циклических структур. Сообщалось об образовании кольцевых структур при обработке 2 – иодобифенила и схожих соединений надуксусной кислотой с последующим добавлением серной кислоты (Схема 1.13б). Пероксид водорода в смеси уксусного ангидрида и серной кислоты был использован для синтеза определенных гетероциклических диарилиодониевых солей, в частности, из 2 –иодофенилфенилового эфира.

В статье [19] сообщалось о синтезе ациклических диарилиодониевых солей окислением арилиодидов *in situ* персульфатом калия или пероксидом бария с последующей конденсацией с ареном (Схема 1.13в).

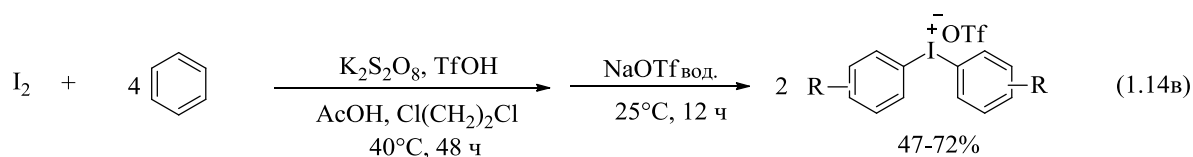
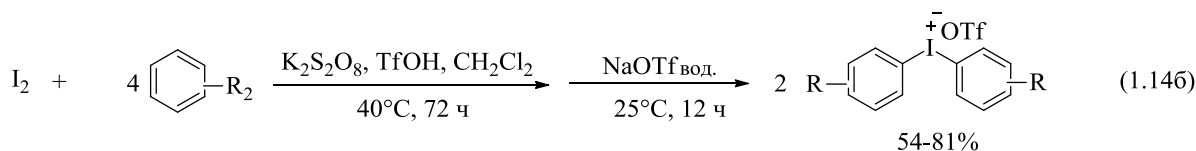
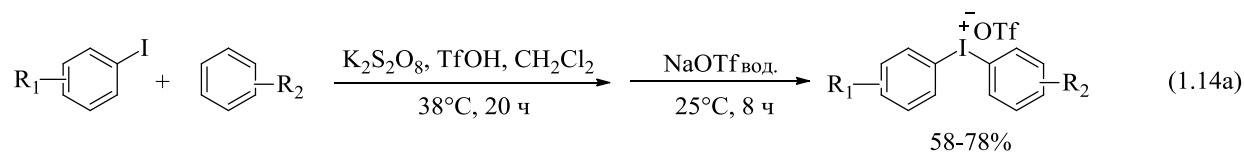
Работа [20] посвящена получению диарилиодониевых солей методом электросинтеза. Анодное окисление арилиодидов в кислой среде в присутствии аренов обеспечивает высокие выходы диарилиодониевых иодидов (Схема 1.13г). Объём получаемых продуктов лимитируется алкилзамещенными диарилиодониевыми солями, так как электроноизбыточные субстраты дают побочные продукты, в то время как электронодефицитные зачастую неактивны.



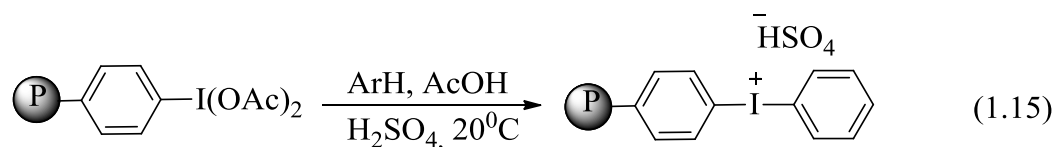
В последние несколько лет особых успехов в разработке one-pot синтезов диарилиодониевых солей достигнуты независимо друг от друга научными группами Олофссон и Китамуры. Хоссейн и Китамура окисляли смесь арилиодида и арена персульфатом калия в трифторуксусной кислоте (ТФУК) с последующим анионным обменом (Схема 1.14а) [21]:

Подобная окислительная система была применена в синтезе (диацетокси)аренов напрямую из аренов и иода; комбинация этих двух процессов привела к прямому синтезу трифлатов диарилиодония из иода и аренов (Схема 1.14б). Позже стадия анионного обмена была заменена добавлением трифлатной кислоты непосредственно в реакцию, что привело к сокращению времени процесса. (Схема 1.14в) [21]. Обработка реакционной массы смесью

пара – толуолсульфоновой и серной кислоты привело к получению тозилатов диарилиодония.



Диарилиодониевые соли на полимерной подложке были получены Ченом с сотрудниками в результате реакции соответствующего полистиролиодозодиацетата с различными аренами в присутствии серной кислоты (Схема 1.15) [22]:



1.3 Базовые принципы «зеленой» химии

Новые технологические процессы требуют разработки в соответствии с современными экономическими, социальными и экологическими требованиями. Существует необходимость создания новых подходов к снижению расхода материальных ресурсов и энергии в химических процессах, устранению вредных выбросов, увеличению доли возобновляемых ресурсов и технологий. Некоторые из способов достижения так называемого «идеального синтеза» [23] лежат в открытии и реализации новых синтетических путей с альтернативными исходными реагентами, условиями проведения процесса и уменьшения использования вредных растворителей с целью достижения большей селективности, снижения энергозатрат и уменьшения токсичности. Иными словами можно утверждать, что условия «идеального синтеза» представляют собой совокупность экологических и экономических целей (Рисунок 1.6), выражаемую в новой химической концепции под названием «зеленая химия».



Рисунок 1.6 – Условия «идеального синтеза»

Основные закономерности «зеленой химии» были разработаны Анастасом и изложены в виде 12 принципов [24]:

1. Лучше избегать образования выбросов и побочных продуктов, чем в последствии утилизировать их.

2. Стратегия синтеза должна быть направлена на как можно полное вовлечение материалов в состав продукта.

3. Необходимо использовать и производить вещества с минимальной токсичностью.

4. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы сохранить их функциональную эффективность при снижении токсичности.

5. Использование растворителей должно быть сведено к минимуму.

6. По возможности химические процессы должны проводиться при низких температурах и давлениях.

7. Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а неисчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно.

8. Вспомогательные стадии получения должны быть по возможности исключены.

9. Каталитические системы и процессы лучше стехиометрических

10. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы по окончании их функционального использования они не накапливались в окружающей среде, а разрушались до безвредных продуктов.

11. Вещества и их агрегатное состояние в химических процессах, должны выбираться таким образом, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных несчастных случаев, включая утечки, взрывы и пожары.

12. Необходимы аналитический контроль в режиме реального времени.

Таким образом, создание практичных и удобных методов синтеза в рамках концепции «зеленой химии» является весьма перспективной и актуальной областью синтетической органической химии.

В данной научно-исследовательской работе используется экологически чистый окислитель Oxone[®], силикагель – реагент, который возможно подвергнуть вторичному использованию после регенерации и минимальное количество растворителя. Получаемые продукты – диарилиодониевые соли, являются нетоксичными соединениями, получаемыми «one-pot» реакцией без выделения промежуточных соединений, что несомненно экономит время и ресурсоэффективно.







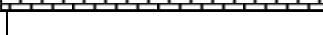

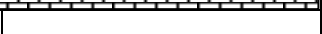
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Продукт: тозилатные, трифлатные, трифторацетатные замещенные диарилиодониевые соли.

Целевой рынок: научно - медицинские учреждения, научно-исследовательские лаборатории.

Размер компании	Вид продукта		
	Тозилаты диарилиодония	Трифлаты диарилиодония	Трифторацетаты диарилиодония
Малые			
Средние			
Крупные			



 - Научно - медицинские учреждения
 - Научно-исследовательские лаборатории

Рисунок 4.1 – Сегментирование рынка

При анализе рынка было обнаружено, что основными потенциальными потребителями продукции могут являться небольшие научно-исследовательские лаборатории, специализирующиеся на исследованиях в области полимерных материалов, а также медицинские учреждения, где проводятся доклинические и клинические исследования трейсеров для позитронно – эмиссионной томографии.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной

эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Такой анализ необходим для внесения коррективов в научное исследование.

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты представленной в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Выход продукта	0,2	4	4	5	0,8	0,8	1
2. Время реакции	0,2	4	3	3	0,8	0,6	0,6
3. Качество продукта	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
4. Простота производства	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
5. Безопасность технологии	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	5	5	0,5	0,5	0,5
2. Цена	0,2	5	4	4	1	0,8	0,8
Итого	1	32	27	29	4,5	3,8	4,1

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Конкурентоспособность (K₁) заявленной технологии по отношению к первой:

$$K = \frac{K_{\phi}}{K_{к1}} = \frac{4,5}{3,8} = 1,18$$

Конкурентоспособность (K₂) заявленной технологии по отношению ко второй:

$$K = \frac{K_{\phi}}{K_{\kappa 2}} = \frac{4,5}{4,1} = 1,10$$

Основными конкурентными преимуществами заявленной технологии является конкурентоспособность, простота производства и безопасность.

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму (таблица 4.2), содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 4.2 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	5
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	4
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	5	4
7.	Проведены маркетинговые исследования	5	4

	рынков сбыта		
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	3
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	4
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	4
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	65	59

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

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

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. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что заявленная технология является перспективной, а уровень знаний у разработчика достаточен для коммерциализации проекта.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Одним из методов коммерциализации данного проекта является торговля патентными лицензиями, позволяющая передать право на производство диарилиодониевых солей на лицензионной основе.

4.2 Инициация проекта

Суть процесса инициации проекта заключается в принятии решений о запуске и дальнейшем переходе из одной фазы в другую. Инициация проекта ставит своей целью провести анализ осуществимости проекта и, в случае утвердительного ответа, авторизовать проект для исполнения. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание, а так же фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, взаимодействие которых будет влиять на общий результат научного проекта.

4.2.1 Цели и результат проекта

Под целями и результатами проекта подразумевается информация о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей, представленных в таблицах 4.3 и 4.4 соответственно.

Таблица 4.3 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Руководитель и исполнитель проекта	Создание патента на основе разработки
Научно-исследовательские лаборатории	Использование запатентованного метода получения диарилиодониевых солей

Таблица 4.4 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка нового, экологичного метода получения диарилиодониевых солей
Ожидаемые результаты проекта:	Создание патента на основе разработки

Критерии приемки результата проекта:	Наличие патента на метод диарилиодониевых солей
Требования к результату проекта:	Безопасность технологии
	Экономичное использование исходных соединений
	Простота оформления процесса

4.2.2 Организационная структура проекта

На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определяется роль каждого участника в данном проекте, а также прописываются функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эта информация представлена в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Юсубов М.С., НИ ТПУ, Профессор	Руководитель проекта	Контроль исполнения этапов проекта, консультации по вопросам проекта	3540
2	Кукурина О.С., НИ ТПУ, К. х. н., доцент	Эксперт проекта	Контроль исполнения этапов проекта, консультации по вопросам проекта	3770
3	Шмидт А.Э., НИ ТПУ Магистр	Исполнитель проекта	Выполнение проектных работ	3458
4	Огородников В.Д, ИХН СО РАН, Старший научный сотрудник	Субподрядчик	Снятие спектров ЯМР	2750
ИТОГО:				13518

4.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «гра-

ницы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 4.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.09.2014
3.2.2. Дата завершения проекта	30.05.2016
3.3. Прочие ограничения и допущения*	Время использования научного оборудования

4.4 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

4.4.1 Контрольные события проекта

Календарный план-график - это графическое изображение взаимосвязи событий и работ, имеющих место в процессе проведения исследований (Таблица 4.7).

Календарный план-график составляется с целью правильной организации и контроля выполнения работы, а также для рационального использования времени, отводимого на выполнение магистерской диссертации работы.

Таблица 4.7 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка технического задания	01.09.2014	Техническое задание
2	Выбор направления исследований	01.12.2014	Литературный обзор
3	Теоретические и экспериментальные исследо-	01.02.2016	Результаты исследования

	вания		
4	Обобщение и оценка результатов	01.04.2016	Написание исследовательской части магистерской диссертации
5	Разработка технической документации и проектирование	01.05.2016	Магистерская диссертация
6	Оформление магистерской диссертации	15.06.2016	Диплом магистра

4.4.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Таблица 4.8 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Количество дней	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Разработка технического задания	30	01.09.2014	01.10.2014	Юсубов М.С.
2	Выбор направления исследований	20	10.09.2014	30.09.2014	Юсубов М.С., Шмидт А.Э.
3	Теоретические и экспериментальные исследования	526	01.10.2014	30.03.2016	Юсубов М.С., Кукурина О.С., Шмидт А.Э., Огородников В.Д.
4	Обобщение и оценка результатов	40	01.03.2016	10.04.2016	Юсубов М.С., Шмидт А.Э.
5	Разработка технической документации и проектирование	50	01.04.2015	20.05.2015	Юсубов М.С., Шмидт А.Э.
6	Оформление магистерской диссертации	40	01.05.2015	10.06.2015	Юсубов М.С., Шмидт А.Э.
И т о г о:		666	01.09.2013	19.06.2015	

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта (рисунок 4.2), на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Код работы	Вид работы	Исполнители	T _к	Продолжительность выполнения работ																							
				Сен.14			Окт. 14			...			Фев.16			Мар.16			Апр.16			Май 16			Июнь 16		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Разработка технического задания	Руководитель1	15	[Checkerboard]																							
2	Выбор направления исследований	Руководитель1, исполнитель	15	[Checkerboard]			[Diagonal]																				
3	Теоретические и экспериментальные исследования	Руководитель1, Руководитель2, исполнитель	516				[Checkerboard]									[Diagonal]						[Vertical Lines]					
4	Обобщение и оценка результатов	Руководитель1, исполнитель	31													[Checkerboard]			[Diagonal]								
5	Разработка технической документации и проектирование	Руководитель1, исполнитель	30													[Checkerboard]			[Diagonal]								
6	Оформление магистерской диссертации	Руководитель1, исполнитель	50													[Checkerboard]			[Diagonal]								



Руководитель1 (Юсубов М.С.)



Исполнитель (Шмидт А.Э.)



Руководитель2 (Кукурина О.С.)



Субподрядчик (Огородников В.Д.)

Рисунок 4.2 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

4.5 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.

Построение диаграммы начинают с формулировки проблемной области/темы, которая является объектом анализа и наносится на центральную горизонтальную стрелку диаграммы.

Затем выявляются факторы/группы факторов, влияющие на объект анализа. Часто, для выявления таких факторов используется прием 6М:

- персонал (Manpower);
- оборудование (Machine);
- сырье, материалы, комплектующие (Material);
- технология проведения работ (Method);
- средства измерения и методы контроля (Measurement);
- производственная среда (Media).

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня. Далее к каждой стрелке подводят стрелки второго уровня, к которым, в свою очередь, подводят стрелки третьего уровня и т. д. до тех пор, пока на диаграмму не будут нанесены все стрелки, обозначающие факторы, оказывающие заметное влияние на объект анализа. Каждый фактор более низкого уровня будет являться следствием по отношению к причине более высокого уровня. Диаграмма Исикавы для заявленного процесса показана на рисунке 4.3.

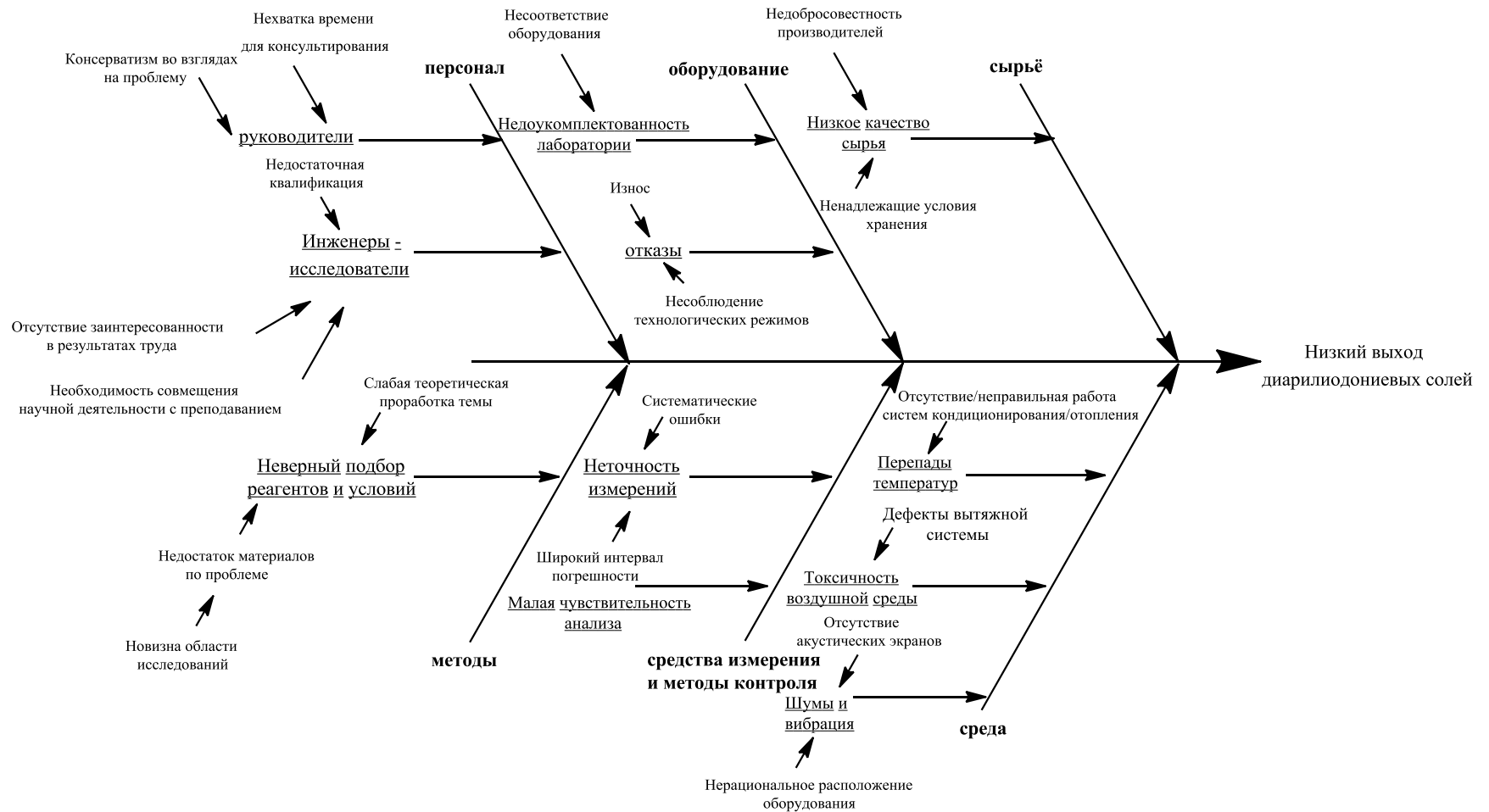


Рисунок 4.3 – Диаграмма Исикавы для заявленной технологии

4.6 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

4.6.1 Материальные затраты

Таблица 4.9 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
1	2	3	4	5
Иодбензол	Х.ч.	1	1780	1780
Охоне [®]	Х.ч.	1	2448	2448
Толуол	Х.ч.	2	53	106
Хлорбензол	Ч.	2	73	146
П - толуолсульфокислота	Х.ч.	1	375	375
Трифторсульфокислота	Х.ч.	1	4457	4457
Трифторуксусная кислота	Х.ч.	1	1862	1862
Ацетон	Х.ч.	3	46	138
Сульфат натрия	Ч.	1	75	75
Этилацетат	Х.ч.	2	103	206
Гексан	Х.ч.	5	78	390
Хлористый метилен	Х.ч.	4	60	240
Стакан	шт	4	49,5	198
Шпатель	шт	3	84	252
Воронка стеклянная	шт	2	34	68
Пластинка для тонкослойной хроматографии		10	2565	25650
Штатив	шт	3	2205	6615
Колба круглодонная	шт	10	111	1110
Халат	шт	1	550	550
Перчатки	шт	20	9,8	196
Пробки	шт	10	62,5	620,5
Делительная воронка	шт	1	1050	2100
Всего за материалы				45 247
Затраты с учетом транспортно-заготовительных расходов (3-5%)				47434,35

4.6.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ

Таблица 4.10 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№	Наименование оборудования	Цена единицы оборудования $K_{об}$, руб	Время использования, $T_{об}$, мес.	Норма амортизации, $N_{ам}$, %	Сумма амортизационных отчислений, $E_{ам}$, руб.
1	УФ лампа EN-280L	43248	1,5	11	594,66
2	Испаритель ротационный RV-06ML1-ВІКА	259415	10	11	23779,70
3	Шприцевой насос Longer-Pump LSP01 – 1A	228000	1,5	11	3135
	Итого				27509,36

4.6.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Величина расходов по заработной плате определяется, исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок.

Таблица 4.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель 1	Исполнитель	Руководитель 2	Субподрядчик
Календарное число дней	655	640	655	518
Количество нерабочих дней				
- выходные дни	83	81	83	65
- праздничные дни	23	22	23	20
Потери рабочего времени				
- отпуск	86	85	84	68
- невыходы по болезни	0	5	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	463	447	465	365

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.2)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \times T_{раб}, \quad (4.3)$$

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

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

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \times M}{F_d}, \quad (4.4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 4.12).

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_б \times (k_{пр} + k_д) \times k_p, \quad (4.5)$$

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 г. Томска).

Таблица 4.12 – Заработная плата исполнителей НТИ

Исполнители	Категория	З _б , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	З _м , руб	З _{дн} , руб.	Т _{р. раб . дн.}	З _{осн.} , руб.
Руководитель 1 (Юсубов М.С)	Профессор	34595,56	0,3	0,2	1,3	67461,34	1583,74	443	701596,82
Руководитель 2 (Кукурина О.С.)	Доцент	23264,86	0,3	0,2	1,3	45366,48	1359,69	347	471811,39
Субподрядчик (Огородников В.Д.)	Инженер	7864,11	0,3	0,2	1,3	15335,01	369,1	347	128077,7
Итого									1301485,91

4.6.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \times Z_{осн} \quad (4.6)$$

$$Z_{доп.руководитель1} = 0,12 \times 701596,82 = 84191,62 \text{ руб.}$$

$$Z_{доп.руководитель2} = 0,12 \times 471811,39 = 56617,37 \text{ руб.}$$

$$Z_{доп.субподрядчик} = 0,12 \times 128077,7 = 15369,32 \text{ руб.}$$

Итого: 99560,94руб.

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12).

4.6.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования, пенсионного фонда и медицинского страхования от затрат на оплату труда работников.

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \times (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.7)$$

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

Таблица 4.13 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Категория	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб	$Z_{\text{внеб}}$
Руководитель 1 (Юсубов М.С.)	Профессор	701596,82	84191,62	212948,67
Руководитель 2 (Кукурина О.С.)	Доцент	471811,39	56617,37	143204,19
Субподрядчик (Огородников В.Д.)	Инженер	128077,7	15369,32	38874,14
Итого				443432,81

Итого затраты на заработную плату составят:

$$1460967,35 - 443432,81 = 1017534,54 \text{ руб}$$

4.6.6 Расчет затрат на электроэнергию

Расчет затрат на электроэнергию ведет по формуле:

$$W = N \times \tau \times 3,43 \quad (4.8)$$

где W – затраты на электроэнергию, руб;

N – потребляемая мощность электроприборов, кВт;

τ – время работы, ч;

3,43 – тариф на электроэнергию, руб

Таблица 4.14 – Затраты на электроэнергию общие за 2 года

Название прибора	Потребляемая мощность, кВт	Время работы, ч	Стоимость электроэнергии, руб.
УФ лампа EN-280L (8 Вт)	0,008	220	12,32
Электроплитка с магнитной мешалкой HP-20D-Unit	0,6	400	823,2
Электронные весы E-200	0,01	200	6,86
Аквадистилятор ДЭ-4-2М	3	180	1852,2
Испаритель ротационный типа RV-06ML1-ВІКА	1,05	220	792,33
Шприцевой насос LongerPump LSP01 – 1А	1	220	754,6
Итого			4241,51

4.6.7 Контрагентные расходы

Контрагентные расходы включают затраты, связанные с выполнением каких-либо работ по теме сторонними организациями (контрагентами, субподрядчиками).

В данной работе отсутствуют контрагентные расходы.

4.6.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 4.15 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	47434,35	Таблица 4.9
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	27509,36	Таблица 4.10
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	1017534,54	
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	99560,94	
5. Отчисления во внебюджетные фонды	443432,81	
6. Затраты на электроэнергию общие за 2 года	4241,51	Таблица 4.14
7. Контрагентские расходы	0	
8. Накладные расходы	262354,16	16 % от суммы ст. 1-7
9. Бюджет затрат НТИ	1902067,67	Сумма ст. 1-8

4.7 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат разных вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} = \frac{1902067,67}{2621502,29} = 0,73 \quad (4.9)$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{2815404,33}{2815404,33} = 1 \quad (4.10)$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{2711866,06}{2815404,33} = 0,96 \quad (4.11)$$

где I_{ϕ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Таблица 4.16 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Наименование статьи	Аналог 1	Аналог 2
1. Материальные затраты НТИ	87852,38	91912,89
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	66621,36	73221,36
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	1660957,35	1761167,53
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	188826,08	186616,08
5. Отчисления во внебюджетные фонды	444332,89	443432,81
6. Затраты на электроэнергию общие за 2 года	5685,23	4158,55
7. Контрагентские расходы	0	0
8. Накладные расходы	257590,77	290993,07
9. Бюджет затрат НТИ	2711866,06	2851502,29

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы, то есть наша разработка обладает наименьшей стоимостью по сравнению с аналогами.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.12)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности представлен в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэф. параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
Способствует росту производительности труда	0,10	5	5	5
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,20	4	3	4
Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
Энергосбережение	0,20	5	3	3
Надежность	0,20	4	4	5
Материалоемкость	0,15	5	3	3
ИТОГО	1	28	22	23

$$I_{pm} = 0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 5 + 0,20 \cdot 5 + 0,20 \cdot 4 + 0,15 \cdot 5 = 4,6$$

$$I_{am1} = 0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 3 + 0,15 \cdot 4 + 0,20 \cdot 3 + 0,20 \cdot 4 + 0,15 \cdot 3 = 3,8$$

$$I_{am2} = 0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,15 \cdot 3 + 0,20 \cdot 3 + 0,20 \cdot 5 + 0,15 \cdot 3 = 3,8$$

Интегральный показатель эффективности разработки (формула 4.13) и аналога (формула 4.14) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad (4.13)$$

$$I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} \quad (4.14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта.

Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} = \frac{4,6}{3,8} = 1,2 \quad (4.15)$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_m^p}{I_m^a} = \frac{4,6}{3,8} = 1,2$$

где \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта; I_m^p – интегральный показатель разработки; I_m^a – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 4.20 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Аналог1	Аналог2	Разработка
Интегральный финансовый показатель разработки	1,00	0,96	0,73
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,8	4,6
Интегральный показатель эффективности	3,8	4	5,23
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,2	1,2	

Вывод: был проведен предпроектный анализ, описана инициализация проекта, спланировано управление НТП, разработка является конкурентоспособной, обладает средней перспективностью, а также определен бюджет НТИ, который составил 1,9 млн. руб.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Шмидт А.Э., Кукурина О.С. Combined oxidation processes application for organic synthesis. // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых. - Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – с. 230-231.