

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**АНДРІЙЧУК ЮЛІЯ МИРОСЛАВІВНА**



УДК 544.475:543.632.545

**КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗОНАМИ  
АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ ТА 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФАМІДОМ ЯК  
ІНГІБІТОРИ ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ**

02.00.04 – фізична хімія

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Львів – 2021**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України, м. Чернівці

**Науковий керівник:**

доктор хімічних наук, професор  
**Лявинець Олександр Семенович**,  
Чернівецький національний університет  
імені Юрія Федьковича  
Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри загальної хімії та хімічного  
матеріалознавства, м. Чернівці

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
**Макота Оксана Іванівна**  
Національний університет "Львівська політехніка"  
Міністерства освіти і науки України,  
професор кафедри фізичної, аналітичної та  
загальної хімії, м. Львів

доктор хімічних наук, професор  
**Шендрик Олександр Миколайович**  
Донецький національний університет імені  
Василя Стуса  
Міністерства освіти і науки України,  
декан факультету хімії, біології і  
біотехнологій,  
професор кафедри біофізичної хімії і  
нанобіотехнологій, м. Вінниця

Захист відбудеться “\_\_” \_\_\_\_\_ 2021 року о 16 год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерство освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. №2.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано “\_\_” \_\_\_\_\_ 2021 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Пошук нових типів антиоксидантів (інгібіторів окиснення) та вивчення механізму їх дії є актуальним та важливим завданням. Це зумовлено здатністю антиоксидантів за низьких концентрацій усувати чи сповільнювати процеси вільнорадикального окиснення органічних речовин, зокрема утворення та перетворення пероксидних сполук, які дуже часто небажані. Завдяки цьому антиоксиданти знаходять широке застосування у різних галузях промисловості, зокрема для стабілізації паливно-мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, штучних та синтетичних волокон, харчових продуктів, косметичних товарів та в медицині, зокрема як регулятори складу, структури й активності мембранних клітин. Саме тому увага багатьох дослідників спрямована на пошук нових ефективних інгібіторів окиснення.

Серед таких речовин особливе місце належить комплексним сполукам d-елементів із такими фізіологічно активними лігандами як тіосемікарбазони ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамід. Молекули таких лігандів містять у своїй структурі функціональні групи, які можуть бути інгібіторними центрами. Крім того, відомо, що комплекси перехідних металів також можуть виявляти антиоксидантні властивості, а за рахунок координації знижується токсичність металів та посилюється антиоксидантна активність комплексних сполук загалом.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, темами та планами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів ЧНУ імені Юрія Федьковича за НДР "Синтез та дослідження нових біологічно активних фосфор-, сульфуро- і нітрогеновмісних сполук. Нуклеофільні реакції в надосновних середовищах", 2006 – 2010 рр., № ДР 0106U008366. Частину дисертаційних досліджень виконано в межах держбюджетних тем "Поліфункціональні нітрогеновмісні гетероциклічні антиоксиданти як ефективні сповільнювачі процесів фотодеградації квантових точок в оптично активних матеріалах", 2016 – 2018 рр., № ДР 0116 U006958; "Оптично-активні матеріали на основі металічних та напівпровідникових нанокристалів, впроваджених у кристалічні та аморфні матриці" 2018 р., № ДР 0116 U001447.

**Мета та завдання дослідження.** Метою даної роботи є встановлення закономірностей антиоксидантної дії комплексних сполук d-елементів із тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом.

Для досягнення поставленої мети планувалося вирішення таких завдань:

- Синтезувати комплексні сполуки d-елементів із тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом.

- Дослідити кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду у присутності синтезованих сполук.
- Дослідити антиоксидантні властивості комплексних сполук d-елементів із тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-аміно-бензенсульфамідом у модельній реакції ініційованого окиснення кумену.
- Встановити залежність інгібіторної дії металоорганічних комплексних сполук від їх концентрації, природи металу та природи ліганду.
- Дослідити можливості використання комплексних сполук для синтезу наночастинок.

**Об'єкт дослідження** – вільнорадикальні процеси (розклад кумен гідропероксиду та окиснення кумену) в присутності комплексних сполук d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-аміно-бензенсульфамідом.

**Предмет дослідження** – вплив будови комплексних сполук d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-аміно-бензенсульфамідом на їх антиоксидантну здатність у вільнорадикальних реакціях, зокрема в процесах розкладу кумен гідропероксиду та ініційованого окиснення кумену.

**Методи дослідження** – хімічний синтез (одержання комплексних сполук); ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, раман-спектроскопія, кондуктометрія, атомно-адсорбційний аналіз, мікроскопія, диференційна сканувальна калориметрія (доведення будови комплексних сполук); кінетичні методи – процеси розкладу кумен гідропероксиду (дослідження антиоксидантних властивостей комплексних сполук) та ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем (волюмометричний метод) (дослідження антиоксидантних властивостей комплексних сполук); атомно-силова мікроскопія, просвічувальна електронна мікроскопія, рентгенофлуоресцентна спектроскопія (встановлення розмірів та доведення будови синтезованих наночастинок та наноструктур).

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Вперше проведено систематичне вивчення антиоксидантних властивостей комплексних сполук d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом у процесах розкладу кумен гідропероксиду та ініційованого окиснення кумену.

Вперше запропоновано використати процес розкладу кумен гідропероксиду в диметилформаміді для дослідження інгібіторних властивостей тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-аміно-бензенсульфаміду та комплексних сполук d-елементів на їх основі.

Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і 4-аміно-бензенсульфамід сповільнюють індукований розклад кумен гідропероксиду за

рахунок утворення стабільніших проміжних вільних радикалів. Електронодонорні замісники в бензеновому ядрі посилюють їхні інгібіторні властивості.

Антиоксидантні властивості комплексних сполук d-елементів у процесі розкладу кумен гідропероксиду залежать від природи ліганда і центрального йона, зокрема його електронної конфігурації. За низьких концентрацій спостерігається сповільнення розкладу за рахунок обриву ланцюгів лігандами, а за високих – прискорення розкладу під впливом центрального йона. Для оцінки інгібіторних властивостей тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфаміду та комплексних сполук d-елементів на їх основі в процесі розкладу гідропероксиду запропоновано використати такий параметр як ефективність інгібування – зменшення величини ефективною константи швидкості на одиницю концентрації інгібітора.

Виявлено, що у процесі розкладу кумен гідропероксиду комплекси купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-аміно-бензенсульфаміду інгібіторними властивостями не володіють, а навпаки каталізують цей процес.

Розроблено технологію синтезу наночастинок CdSe та наноструктур CdSe/ZnS типу core-shell із використанням комплексу кадмію з 4-аміно-бензенсульфамідом, що дозволяє усунути необхідність створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

Показано, що металоорганічні комплекси з 4-аміно-бензенсульфамідом і тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є перспективними інгібіторами вільнорадикальних процесів. Розроблено технологію синтезу наноструктур CdSe та CdSe/ZnS типу core-shell, які володіють мультиколірним випромінюванням з використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом. Практичне значення одержаних результатів підтверджено патентом UA 131792 U–2019 р.

Результати роботи застосовуються на кафедрі загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів ЧНУ імені Юрія Федьковича при виконанні курсових та дипломних робіт, а також при викладанні курсу «Реакційна здатність органічних сполук».

#### **Особистий внесок здобувача.**

При виконанні дисертаційної роботи автором самостійно проаналізовано значний обсяг літератури для планування та проведення експерименту. Самостійно виконано всі експериментальні дослідження з дослідження антиоксидантної властивості та характеристики комплексних сполук.

Постановка мети дослідження, аналіз та обговорення результатів здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. О.С. Лявинцем. Синтез наночастинок з використанням комплексу кадмію з 4-аміно-бензенсульфамідом та обговорення отриманих результатів проведено спільно із завідувачем кафедри загальної хімії та

хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів ЧНУ імені Юрія Федьковича, к.х.н., доцентом Ю.Б. Халавкою.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати роботи доповідалися й обговорювалися на конференціях: “Домбровські хімічні читання” (Чернівці, 2005; Тернопіль, 2007; Львів, 2010; Ніжин, 2012); Міжвузівській наук. конференції “Черкаські хімічні читання – 2006” (м. Черкаси); International conference on chemistry of nitrogen containing heterocycles CNCH – 2006 (Харків, 2006); Modern problems of physical chemistry: IV International Conference. Conference proceedings (Donetsk, 2009 ); XXII Українській конференції з органічної хімії (Ужгород, 2010); Міжнародній науково-практичній конференції “Координаційні сполуки: синтез і властивості” (Ніжин, 2010; 2013); Всеукраїнській науково-практичній конференції “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології” (Київ, 2014); International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019) (Львів, 2019).

**Публікації.** Основний зміст роботи висвітлений у 24 публікаціях. Зокрема, у 10 статтях опублікованих у фахових виданнях, із яких 2 – у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, 1 патенті та тезах 12 доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається з анотації, змісту, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (150 посилань). Повний обсяг дисертації – 180 сторінок, містить 18 таблиць та 77 рисунків.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та визначено задачі, які необхідно вирішити, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено дані щодо їх апробації, оцінено внесок здобувача та наведено дані про обсяг та структуру дисертації.

**У першому розділі** проведено огляд літератури з кінетичних методів дослідження антиоксидантних властивостей речовин. Проаналізовано відомості щодо будови та практичного значення металокомплексів з тіосемікарбазонами та сульфаніламидами. Описано механізми досліджуваних у роботі реакцій.

Експериментальна частина описана в **другому розділі**. Наведено деталі синтезу досліджуваних речовин, опис установок та методик для проведення дослідження розкладу кумен гідропероксиду (ГПК) у присутності комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом. Описано установку та методику дослідження волюмометричним методом антиоксидантних властивостей комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом. Окремий підрозділ містить

опис синтезу наночастинок кадмій селеніду із використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом. Крім суто технічних аспектів, значна частина розділу присвячена уточненню будови металоорганічних комплексів з 4-амінобензенсульфамідом та тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів на основі одержаних експериментальних даних.

**Третій розділ** містить результати дослідження тіосемікарбазонів та їх металоорганічних комплексів як інгібіторів у реакції розкладу кумен гідропероксиду. У *першому підрозділі* описано кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду під впливом тіосемікарбазиду (1) і тіосемікарбазонів (ТСК) таких ароматичних альдегідів: бензальдегіду (2), *n*-бромобензальдегіду (3), саліцилового альдегіду (4), 2,4-дигідрокси-бензальдегіду (5), 2,4-диметокси-бензальдегіду (6), 2-гідрокси-нафтальальдегіду (7), а також тіосемікарбазонів гетероциклічної структури:  $\beta$ -ТСК N-метилізатину (8) та ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину (9).

За даних умов реакція розкладу кумен гідропероксиду відбувається з першим порядком за ГПК і описується кінетичним рівнянням:  $W = k_{ef} \cdot [ГПК]$ .

На рис.1 та 2 наведено залежності зміни ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазонів.

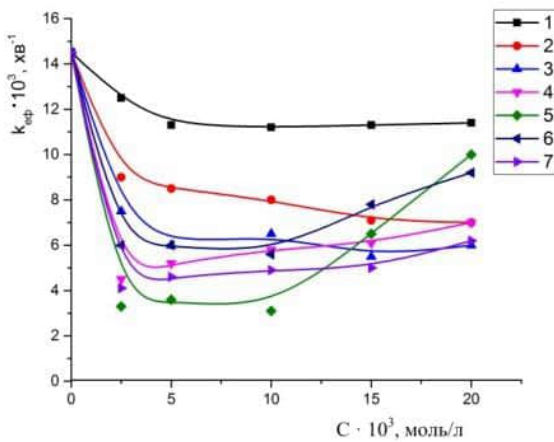


Рис. 1. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації сполук: 1 – 7.  $T = 363$  К,  $[ГПК]_0 = 0,12$  моль/л, розчинник ДМФА

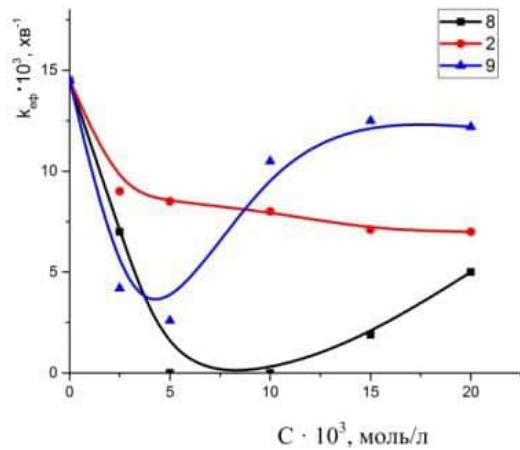


Рис. 2. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації сполук: 2, 8 і 9.  $T = 363$  К,  $[ГПК]_0 = 0,12$  моль/л, розчинник ДМФА

Як видно з рис. 1 і 2, для більшості ТСК при збільшенні їх концентрації  $k_{ef}$  спочатку різко зменшується, а далі майже не змінюється. У разі ТСК 4 – 8 після стаціонарного періоду спостерігається деяке збільшення  $k_{ef}$ . При використанні ТСК 9 залежність проходить через мінімум, а далі набуває постійного значення.

Для оцінки гальмівної дії ТСК розраховано: ступінь інгібування процесу розкладу ГПК у присутності даних сполук  $\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$ , де  $k_0$  – ефективна константа швидкості розкладу ГПК без добавки ТСК,  $k$  – мінімальне значення  $k_{\text{еф}}$  за наявності ТСК; та швидкість падіння  $k_{\text{еф}}$  на одиницю концентрації ТСК, яка характеризує ефективність інгібування розкладу ГПК тіосемікарбазонами. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

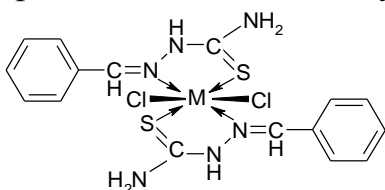
Ступінь інгібування та ефективність інгібування розкладу ГПК сполуками 1 – 9

ТСК	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$	21	52	59	68	75	59	70	99	82
Ефективність інгібування	0,9	2,2	2,4	4,3	4,8	3,6	4,3	3,6	4,3

Як видно з табл. 1, найнижчою сповільнювальною дією володіє тіосемікарбазид (1). У разі ТСК ароматичних альдегідів антиоксидантна здатність зростає у такому ряду:  $2 < 3 < 4 < 5$ . Це зумовлено збільшенням кількості інгібіторних центрів і числа можливих резонансних структур проміжних вільних радикалів, що призводить до сповільнення індукованого розкладу ГПК. Заміна фенольних гідроксильних груп (5) на метоксигрупи (6) призводить до послаблення інгібіторних властивостей. Крім того, за наявності у бензеновому ядрі замісників у *n*-положенні, які містять атом оксигену, за великих концентрацій ТСК можливе прискорення розкладу ГПК.

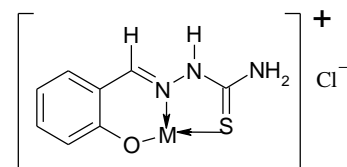
У **підрозділі 3.2** наводяться результати дослідження кінетичних закономірностей розкладу кумен гідропероксиду під впливом комплексів перехідних металів з:

тіосемікарбазоном бензальдегіду:



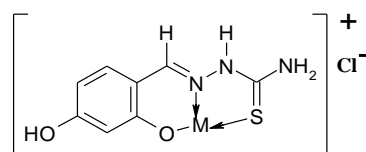
M = Zn (10), Mn (13), Co (16), Cd (19)

тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду:



M = Zn (11), Mn (14), Co (17), Cd (20)

тіосемікарбазоном 2,4-дигідроксибензальдегіду:



M = Zn (12), Mn (15), Co (18), Cd (21)

На рис. 3-6 наведені залежності ефективної константи швидкості від концентрації металоорганічних комплексів. При збільшенні концентрації комплексу  $k_{\text{ef}}$  спочатку досить різко зменшується, проходить через мінімум, а потім дещо зростає.

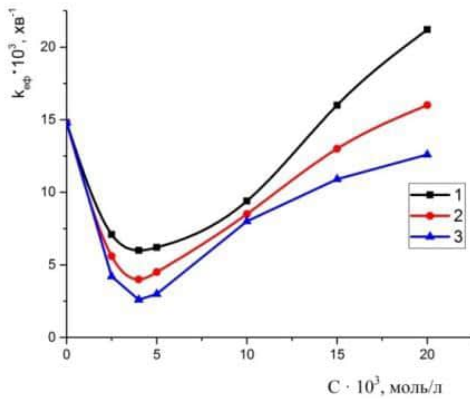


Рис. 3. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації цинкових комплексів 10 (1), 11 (2) і 12 (3).  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

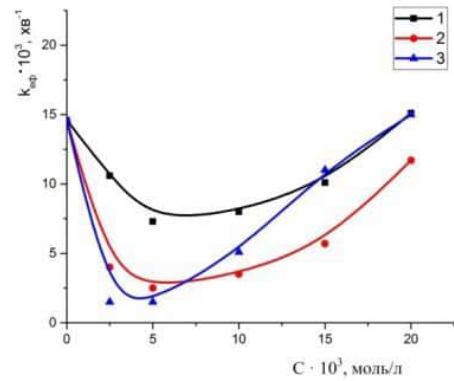


Рис. 4. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації манганових комплексів 13 (1), 14 (2) і 15 (3).  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

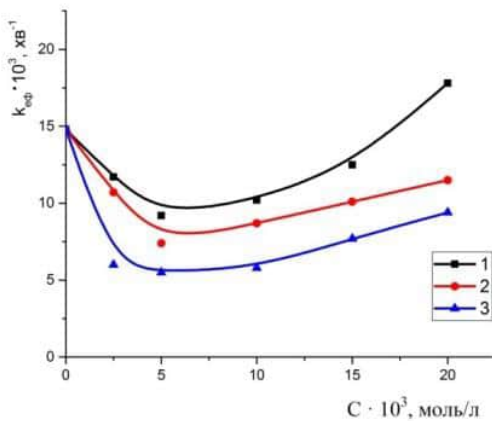


Рис. 5. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації кобальтових комплексів 16 (1), 17 (2) і 18 (3).  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

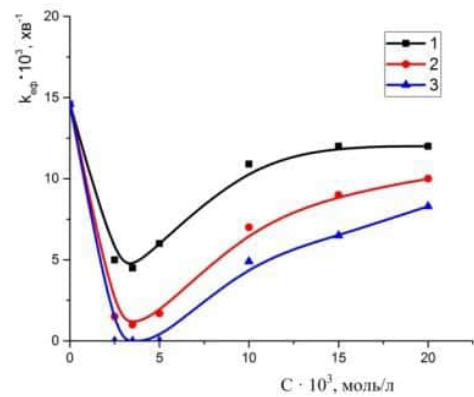


Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації кадмієвих комплексів 19 (1), 20 (2) і 21 (3).  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

Отже, координаційні комплекси перехідних металів з ТСК ароматичних альдегідів при розкладі ГПК володіють подвійною функцією: інгібуючою і прискорюючою. За даними рис. 3-6 розраховані ступінь та ефективність інгібування (табл. 2).

Ступінь та ефективність інгібування розкладу ГПК під впливом комплексів Zn, Mn, Co, Cd з ТСК ароматичних альдегідів.

T = 363 K, [ГПК]<sub>0</sub> = 0,12 моль/л, розчинник ДМФА

№ <sub>п</sub>	Сполука	$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$	Ефективність інгібування
1.	Zn-ТСК бензальдегід	60,0	3,1
2.	Zn-ТСК саліциловий альдегід	73,0	3,7
3.	Zn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	81,0	4,2
4.	Mn-ТСК бензальдегід	53,0	1,7
5.	Mn-ТСК саліциловий альдегід	83,0	4,4
6.	Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	93,0	5,4
7.	Co-ТСК бензальдегід	39,0	1,2
8.	Co-ТСК саліциловий альдегід	49,0	1,7
9.	Co-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	62,0	3,5
10.	Cd-ТСК бензальдегід	69,0	3,9
11.	Cd-ТСК саліциловий альдегід	90,0	5,4
12.	Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	100,0	5,9
13.	$\alpha$ -Нафтол	83,0	4,6

Залежно від природи центрального йона антиоксидантна здатність зростає у таких рядах: ТСК бензальдегіду Co<Mn<Zn<Cd; ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду Co<Zn<Mn<Cd. Найнижчі антиоксидантні властивості всіх кобальтових комплексів зумовлені їхньою здатністю до розкладу ГПК за механізмом Габера-Вейса. Найвища сповільнювальна дія сполук кадмію зумовлена утворенням стійких до розкладу комплексів Cd–ТСК–ROOH, обривом реакційних ланцюгів на ліганді, підвищенням стабільності проміжних радикалів під впливом центрального йона. Антиоксидантна активність металоорганічних комплексів незалежно від природи центрального йона зростає у ряду лігандів: ТСК бензальдегіду < ТСК саліцилового альдегіду < ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду. Це пояснюється утворенням стійкіших проміжних вільних радикалів, які не здатні або меншою мірою здатні викликати індукований розклад гідропероксиду.

Особлива поведінка комплексів купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів проаналізована в *підрозділі 3.3*. На відміну від комплексів інших металів комплекси купруму каталізують розклад ГПК.

Концентраційні залежності ефективної константи швидкості розкладу ГПК за наявності комплексів купруму мають лінійний характер (рис. 7). Досліджуваний процес описується таким кінетичним рівнянням:  $W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu-ТСК}]$ . Розраховано значення константи швидкості  $k$  (табл.3).

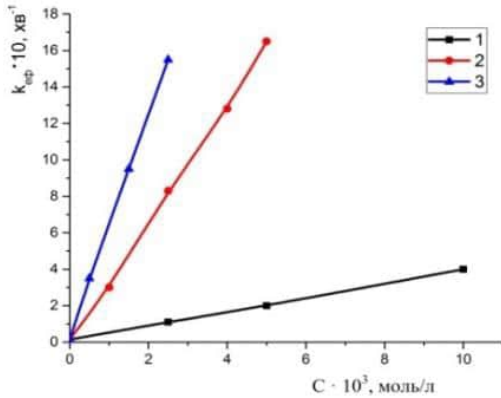


Рис. 7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації комплексів купруму з ТСК: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2), 2,4-дигідроксибензальдегіду (3),  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

Таблиця 3

Значення констант швидкості  $k$  розкладу ГПК під дією комплексів купруму з ТСК ароматичних альдегідів.  $T=363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$

Комплекс	$k$ , л/моль·с
Cu-ТСК бензальдегіду	$0,63 \pm 0,01$
Cu-ТСК саліцилового альдегіду	$5,4 \pm 0,11$
Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	$10,2 \pm 0,14$

Для комплексу Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду досліджена температурна залежність константи швидкості  $k$ , яка описується таким рівнянням:  

$$k = 1,7 \cdot 10^{14} e^{\frac{-90300}{RT}}$$

Комплекси купруму з ТСК ароматичних альдегідів є каталізаторами розкладу ГПК, незважаючи на наявність у молекулах лігандів достатньо потужних інгібіторних центрів. Це зумовлено тим, що розклад гідропероксиду в їх присутності відбувається неланцюговим шляхом (індукований напрям відсутній). Це доведено проведенням процесу розкладу ГПК за даних умов в присутності  $\alpha$ -нафтолу.

Каталітична дія координаційних сполук купруму зумовлена утворенням реакційноздатних проміжних комплексів Cu-ТСК-гідропероксид.

У *підрозділі 3.4* наведені результати вивчення розкладу ГПК у присутності 4-амінобензенсульфаміду та металокомплексів на його основі.

Встановлено, що 4-амінобензенсульфамід і його комплекси з Cd, Ni, Zn і Mn є ефективними інгібіторами процесу розпаду кумен гідропероксиду внаслідок гальмування його індукованого розкладу. Кількісні характеристики їхніх антиоксидантних властивостей наведені в табл. 4.

Ступінь та ефективність інгібування розкладу ГПК за наявності 4-амінобензенсульфаміду та комплексів на його основі.  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[\text{ГПК}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ , розчинник ДМФА

№ п.п	Сполука	$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$	Ефективність інгібування
1.	$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	93	1,5
2.	$\text{Mn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	59	3,9
3.	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	65	4,1
4.	$\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	79	4,5
5.	$4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	90	4,8
6.	$\alpha\text{-Нафтол}$	83	4,6

Комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$  у процесі розкладу ГПК у розчині ДМФА виступає як каталізатор. Кінетика процесу описується рівнянням:  
 $W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]^{0,5}$ .

**Четвертий розділ** містить результати дослідження антиоксидантної здатності комплексів d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамідом волюмометричним методом у модельній реакції ініційованого окиснення кумену. Розраховані швидкість поглинання кисню, швидкість ініційованого окиснення кумену за різних концентрацій металоорганічних комплексів, а також співвідношення констант швидкостей продовження і обриву ланцюгів  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ .

На концентраційних залежностях швидкості окиснення кумену (рис. 8) можна виділити два періоди: початковий, коли має місце зниження швидкості процесу зі зміною концентрації антиоксиданту, і стаціонарний період, коли швидкість процесу практично не змінюється при збільшенні концентрації добавки.

Антиоксидантна здатність металокомплексів залежить як від природи ліганда, так і природи центрального йону, проте вплив природи ліганда менш вагомий, ніж природи центрального іона. Встановлено, що серед комплексних сполук з 4-амінобензенсульфамідом найвищою сповільнювальною дією володіє комплекс кадмію, серед комплексних сполук з ТСК бензальдегіду – комплекс купруму, серед комплексних сполук з ТСК саліцилового альдегіду – комплекс нікелю, серед комплексних сполук з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду – комплекси нікелю та купруму (їх антиоксидантні властивості вищі, ніж іону). Наближаються до іону за антиоксидантною здатністю комплекси нікелю з ТСК бензальдегіду, кадмію з ТСК саліцилового альдегіду, кадмію з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Порівняння антиоксидантної здатності досліджених комплексів з електронною будовою центрального іона виявило наступну закономірність: у разі комплексів на

основі 4-амінобензенсульфаміду максимальною активністю володіють комплекси, центральний іон яких має завершений ( $\text{Cd}^{2+}$ ) або напівзавершений ( $\text{Mn}^{2+}$ ) d-підрівень. Відповідно мінімальною сповільнювальною дією володіють комплекси, центральний іон яких має незавершений d-підрівень ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ). У разі комплексів на основі ТСК ароматичних альдегідів вказана закономірність змінюється на протилежну.

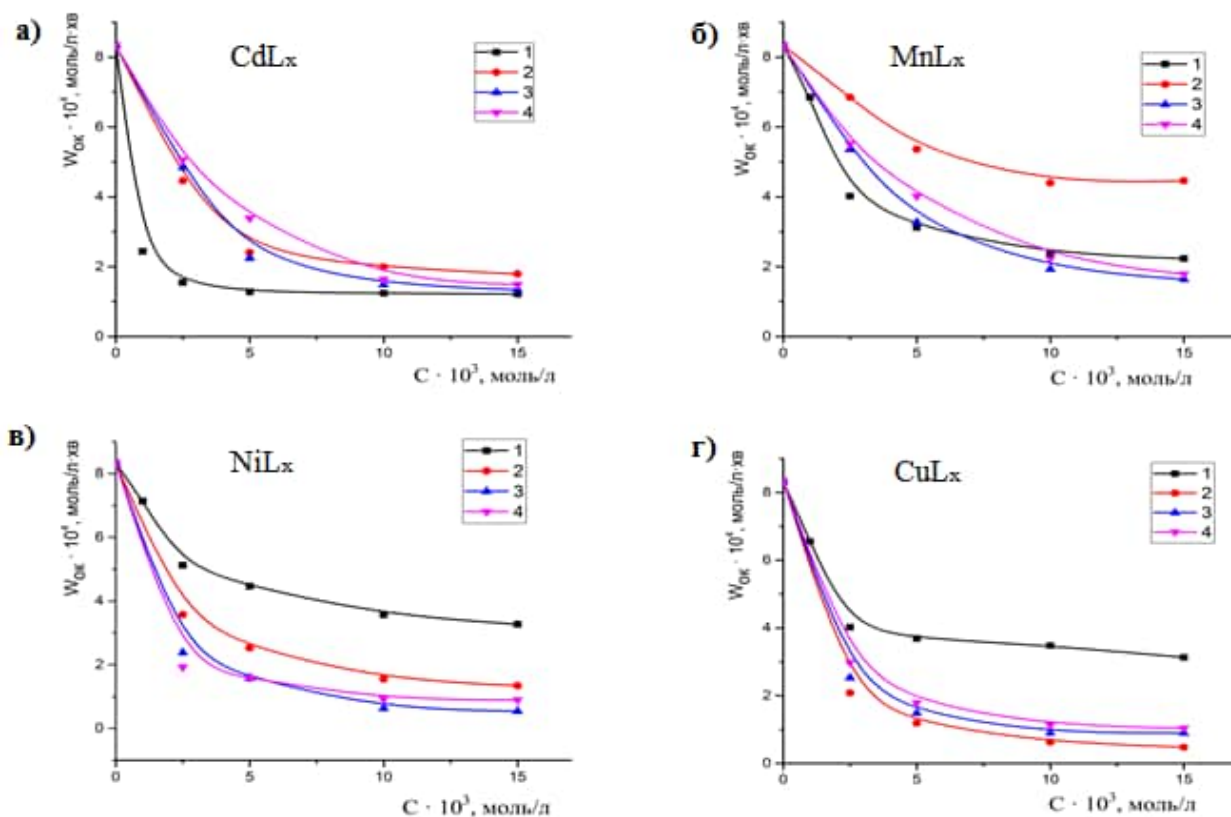


Рис. 8. Залежність швидкості окиснення кумену від концентрації металоорганічних комплексних сполук а) Cd, б) Mn, в) Ni, г) Cu з різними лігандами: 1 – 4-амінобензенсульфамідом, 2 – ТСК бензальдегіду, 3 – ТСК саліцилового альдегіду, 4 – ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду.

$$T = 363 \text{ K}, [\text{АІБН}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

Практичне значення досліджуваних комплексних сполук як антиоксидантів відображене в п'ятому розділі. Який присвячено використанню кадмієвого комплексу з 4-амінобензенсульфамідом для отримання люмінесцентних частинок кадмій селеніду та частинок CdSe/ZnS типу ядро-оболонка.

Синтез наночастинок кадмій селеніду здійснено змішуванням прекурсорів кадмію і селену без створення інертної атмосфери за різних температур (150°C, 200°C, 250°C, 280°C). Спектри поглинання отриманих наночастинок CdSe, стабілізованих 4-амінобензенсульфамідом є типовими для наночастинок кадмій селеніду (рис. 9). Край поглинання знаходиться в діапазоні хвиль 500-570 нм, що відповідає утворенню частинок діаметром 2-3 нм. Ці спостереження загалом

відповідають даним електронної мікроскопії (рис. 10 вставка). Максимуми спектрів фотолюмінесценції всіх вивчених серій отриманих зразків характеризуються батохромним зсувом в область 500 – 600 нм відносно краю поглинання (рис. 9). Ширина смуги на половині висоти максимуму – близько 100 нм. Квантовий вихід фотолюмінесценції, розрахований щодо лужного розчину флуоресцеїну (квантовий вихід – 95%), становить близько 40%.

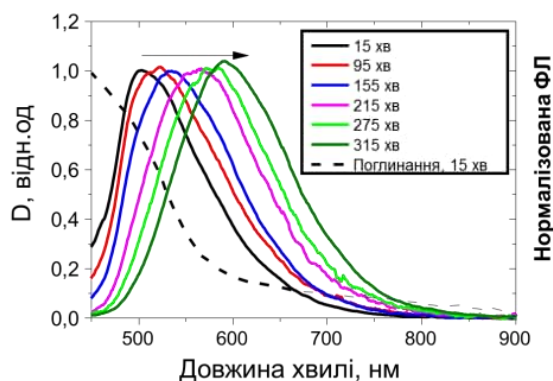


Рис. 9. Спектр поглинання наночастинок кадмій селеніду в октадецені (штрих) і спектри фотолюмінесценції розчинів цих частинок, відібраних через вказаний у легенді час, за температури 200 °С

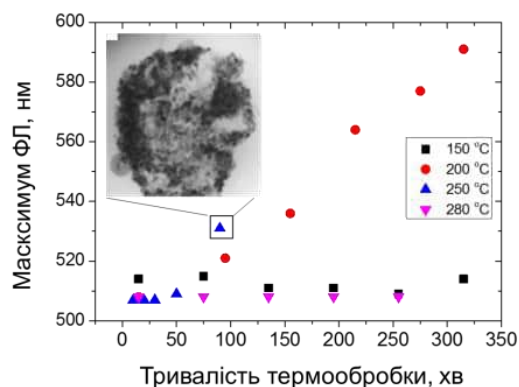
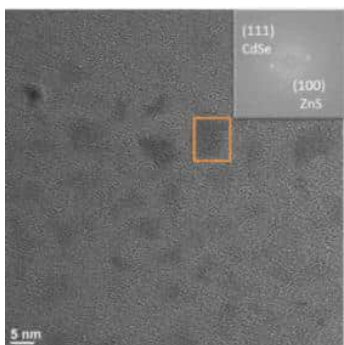


Рис. 10. Положення максимумів смуг фотолюмінесценції наночастинок кадмій селеніду в октадецені синтезованих при зазначених температурах. Вставка – ПЕМ зображення наночастинок осаджених з позначеного розчину

Узагальнені дані про положення максимуму ФЛ, в залежності від часу термообробки для синтезів при різних температурах, наведені на рис. 10. За температур 200 – 250 °С реакційна здатність комплексу істотно зростає, що прискорює як процес утворення зародків, так і створює сприятливі умови для контрольованого зростання наночастинок.

Вперше описано синтез наночастинок типу ядро CdSe –оболонка ZnS, які проявляють мультиколірну фотолюмінесценцію. Квантові точки CdSe, проміжні наноструктури, які отримані після додавання цинк стеарату, та наноструктури CdSe/ZnS проявляють флуоресценцію зеленого, жовтого та помаранчевого кольору.



Дослідження ПЕМ показують, що отримані наночастинки CdSe/ZnS мають форму близьку до тетраедричної з ефективним діаметром до 10 нм (рис.11).

Рис. 11. ПЕМ наноструктур CdSe/ZnS. Вставка – Фур'є перетворення виділеного прямокутником фрагменту зображення з ідентифікованими індексами.

З цього можна зробити висновок, що товщина оболонки ZnS становить близько 3-4 нм. При цьому аналіз ПЕМ зображень високої роздільної здатності дозволяє ідентифікувати міжатомні відстані 2,1-2,2 Å, 3,1-3,3 Å та 3,5 Å, які відповідають площинам (102) та (100) ZnS та (111) CdSe відповідно.

Якісний та кількісний аналіз виконаний методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (EDX) підтверджує наявність цинку, кадмію, сульфуру та селену у зразках, а помітний вміст нітрогену та сульфуру свідчить про те, на поверхні частинок міститься певна частина сульфаніл-амідного комплексу кадмію та цинк стеарату (рис.12).

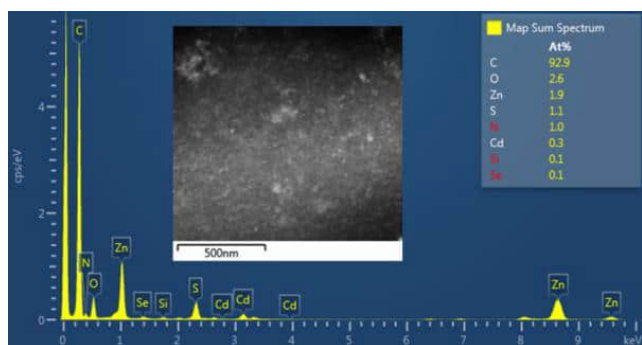
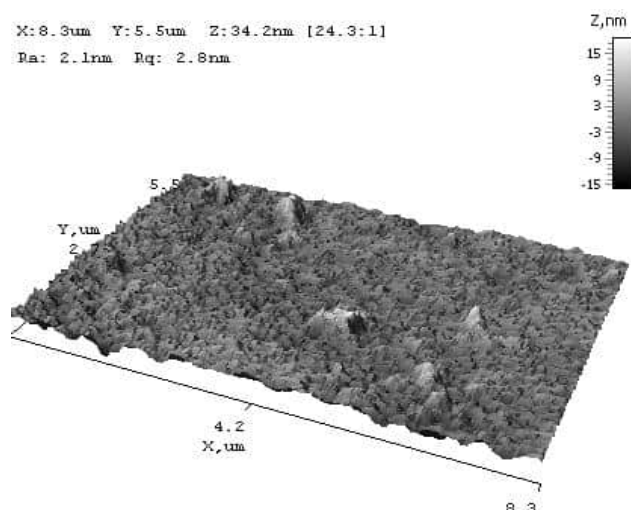


Рис. 12. Рентгенофлуоресцентний спектр (EDX) наноструктур CdSe/ZnS зображених на вставці.

Розмір нанокристалів CdSe/ZnS визначений за допомогою АСМ становить 10 – 14 нм ( рис. 13). Розрахована з ПЕМ та АСМ вимірювань товщина оболонки є

X: 8.8um Y: 5.5um Z: 34.2nm [24.3:1]  
Ra: 2.1nm Rq: 2.8nm



більшою у порівнянні з радіусом екситону Бора для цинк сульфід (3,8 нм), що призводить до утворення енергетичних рівнів, які відповідають масивному ZnS.

Рис. 13. 3D зображення поверхні шлюди з нанесеними на неї наночастинками CdSe/ZnS, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи встановлено закономірності антиоксидантної дії металоорганічних комплексів d-елементів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфаміду з використанням модельних процесів ініційованого окиснення кумену та розкладу кумен гідропероксиду.

1. Вперше запропоновано використати як модельну реакцію розклад кумен гідропероксиду для дослідження інгібіторних властивостей органічних сполук.

2. Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних і гетероциклічних альдегідів є інгібіторами розкладу кумен гідропероксиду внаслідок гальмування його індукованого розщеплення за рахунок утворення стабільніших проміжних радикалів. Електронодонорні замісники у бензеновому ядрі тіосемікарбазонів посилюють їхні антиоксидантні властивості.

3. При розкладі кумен гідропероксиду за наявності металоорганічних комплексів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів відбуваються дві групи процесів: сповільнення розкладу внаслідок обриву ланцюгів лігандами комплексу М-ТСК (за низьких концентрацій) і прискорення розкладу гідропероксиду під впливом центрального йона комплексу (за вищих концентрацій). Антиоксидантна активність металоорганічних комплексів незалежно від природи центрального йона зростає у ряду лігандів: *ТСК бензальдегіду* < *ТСК саліцилового альдегіду* < *ТСК 2,4-дигідрокси-бензальдегіду*. Залежно від природи центрального йона вона зростає у таких рядах: ТСК бензальдегіду:  $Co < Mn < Zn < Cd$ ,

ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду:  $Co < Zn < Mn < Cd$ .

4. Встановлено, що комплекси купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є каталізаторами розкладу кумену гідропероксиду, незважаючи на наявність у молекулах лігандів достатньо потужних інгібіторних центрів. Відсутність гальмівного ефекту зумовлена тим, що розклад гідропероксиду за цих умов відбувається неланцюговим шляхом. Запропоноване кінетичне рівняння, яке описує досліджуваний процес.

5. Встановлено, що комплекси Cd, Ni, Zn і Mn із 4-амінобензенсульфамідом є ефективними інгібіторами розкладу кумен гідропероксиду внаслідок гальмування його індукованого розщеплення. Ефективність інгібування зростає у такому ряду:  $Mn < Ni < Zn$ . Кадмієвий комплекс з 4-амінобензенсульфамідом виявляє найвищу сповільнювальну дію за високих концентрацій. 4-Амінобензенсульфамід у процесі розкладу кумен гідропероксиду виявляє подвійну дію. За низьких концентрацій сповільнює розклад гідропероксиду (обрив ланцюгів на аміно- та сульфаніламідній групах), за високих – прискорює процес за рахунок кислотного характеру сульфаніламідної групи.

6. Волюмометричним методом ініційованого окиснення кумену встановлено, що металоорганічні комплекси з 4-амінобензенсульфамідом і тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є перспективними інгібіторами вільнорадикальних процесів. Найефективнішими інгібіторами є комплексні сполуки кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, купруму з ТСК бензальдегіду, купруму та нікелю з ТСК саліцилового та 2,4-дигідроксибензальдегіду, антиоксидантна здатність яких вища, ніж у іонолу.

7. Розроблено технологію синтезу наноструктур CdSe та CdSe/ZnS типу core-shell, які володіють мультиколірним випромінюванням. Встановлено, що для

високотемпературного синтезу наночастинок кадмій селеніду діаметром 2 – 3 нм в октадецені з використанням комплексу кадмію з 4-аміно-бензенсульфамідом і елементарного селену як прекурсорів оптимальним є температурний інтервал 200 – 250 °С. Використання комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом дозволяє усунути необхідність створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:**

#### ***Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

- 1. Андрійчук Ю.М.** Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 307: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2006. – С. 70 – 74.
- 2. Андрійчук Ю.М.** Дослідження тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і металоорганічних комплексів на їх основі як інгібіторів вільнорадикальних реакцій / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип.364: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2007. – С. 67–72.
- 3. Андрійчук Ю.М.** Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, В.О. Мосіндз // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 422: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2008. – С. 6 – 10.
- 4. Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С.** Дослідження антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів мангану / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 453: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2009. – С. 35 – 39.
- 5. Андрійчук Ю.М.** Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів як інгібітори радикально–ланцюгових реакцій / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, Т.В. Логань, А.В. Марчук // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 473: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2009. – С. 11 – 15.
- 6. Андрійчук Ю.М.** Закономірності розпаду кумен гідропероксиду у присутності металокомплексів на основі стрептоциду/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Науковий вісник Чернівецького національного університету: Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 526: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2010. – С. 27 – 31.
- 7. Лявинець О.С.** Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів – інгібітори розкладу гідропероксиду кумену / О.С. Лявинець, **Ю.М. Андрійчук** // Катализ и нефтехимия. – 2010. – №18. – С. 27 – 29.

8. **Андрійчук Ю.М.** Вплив природи ліганда на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, Д.Ю. Мерендел // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 658: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2013. – С. 7 – 16.

9. **Андрійчук Ю.М.** Вплив природи іона металу на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, В.В. Дука // Науковий вісник Чернівецького національного університету: Зб. наук. праць. – Вип. 683: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2014. – С. 7 – 14.

*[1-9] Особистий внесок дисертанта: участь у постановці задач, планування експериментальних досліджень, виконання експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, написанні статті.*

10. **Andriichuk Y.M.** Influence of the Synthesis Temperature on the Growth and Optical Properties of the Cadmium Selenide Nanoparticles Synthesized Using the Cadmium Complex with 4-Aminobenzenesulgamide/ Y.M. Andriichuk, O.S. Liavynets, Y.B. Khalavka // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2018. – Vol.16 (4). – P. 0693 – 0700. [Scopus]

11. Sliusariak T.K. Synthesis of CdSe/ZnS nanoparticles with multiple photoluminescence / T.K. Sliusariak, **Y.M. Andriichuk**, S.A. Vojtovych, M.A. Zhukovskyi, Y.B. Khalavka // Physics and Chemistry of Solid State. – 2020. – Vol. 21. – P. 105 – 112. [Scopus]

12. **Андрійчук Ю.М.** Спосіб отримання люмінесцентних частинок кадмію селеніду / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, Ю.Б. Халавка // Патент на корисну модель 131792 Україна. № u201809089 заявл. 03.09.2018, опубл. 25.01.2019. Промислова власність. Офіційний бюлетень.– 2019.–№ 2.–С.4.57.

*[10-12] Особистий внесок дисертанта: експериментально перевірено гіпотезу, отримано кадмієвий комплекс, проведено синтези, виміри спектрів поглинання та фотолюмінесценції, аналіз та обговорення результатів.*

#### ***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

13. Лявинець О.С. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумолу в присутності органічних металокомплексних сполук/ О.С. Лявинець, **Ю.М. Андрійчук** // Тези доп. Української конф. “Домбровські хімічні читання 2005”. – Чернівці. – 2005. – С.95.

14. Лявинець О.С. Дослідження кінетики розкладу гідропероксиду кумолу в присутності органічних металоорганічних комплексів тіосемікарбазону 2,4-діоксибензальдегіду / О.С. Лявинець, **Ю.М. Андрійчук** // Матеріали Міжвузівської наук. конф. “Черкаські хімічні читання – 2006”. – Черкаси.–2006. – С. 48.

15. Liavynets O.S. Investigation of antioxidant properties of the metallic complexes of thiosemicarbazones 2,4-hydroxybenzaldehyde/ O.S. Liavynets, **Y.M. Andriichuk** // International conference on chemistry of nitrogen containing heterocycles CNCH – 2006. – Kharkiv. – 2006. – P. 237.
16. **Андрійчук Ю.М.** Дослідження інгібуючих властивостей металоорганічних комплексів перехідних металів/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Тези доп. III Всеукраїнської конф. “Домбровські хімічні читання 2007”. – Тернопіль. – 2007. – С. 137.
17. **Андрійчук Ю.М.** Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів як інгібітори вільнорадикальних реакцій/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Modern problems of physical chemistry: IV International Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine August 31 – September 3, 2009. – Donetsk. – 2009. – P. 82.
18. **Андрійчук Ю.М.** Кінетика розпаду кумен гідропероксиду у присутності деяких металокомплексів на основі тіосемікарбазону бензальдегіду/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Тези доп. IV Української конф. “Домбровські хімічні читання 2010”. – Львів. – 2010. – С. 37.
19. **Андрійчук Ю.М.** Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів – інгібітори розпаду пероксидних сполук/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // Матеріали Міжнародної науково-практичної конф. “Координаційні сполуки: синтез і властивості”. – Ніжин. – 2010. – С. 19.
20. Лявинець О.С. Металокомплекси на основі стрептоциду як інгібітори розпаду кумен гідропероксиду / О.С. Лявинець, **Ю.М. Андрійчук**, А.В. Марчук // Тези доп. XXII Української конференції з органічної хімії. – Ужгород. – 2010. – С. 333.
21. **Андрійчук Ю.М.** Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду як інгібітори радикальних процесів / Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // V Всеукраїнська конференція “Домбровські хімічні читання – 2012”. – Ніжин. – 2012. – С. 14.
22. **Андрійчук Ю.М.** Вплив природи іона металу на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів та стрептоциду/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець // II Міжнародна науково-практична конференція “Координаційні сполуки: синтез і властивості”. – Ніжин. – 2013. – С. 10–11.
23. **Андрійчук Ю.М.** Антиоксидантна здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, Д.Ю. Мерендел // Всеукраїнська науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії і хімічної технології”, 20–21 листопада 2014 р. – К. НУХТ, 2014 р. – С. 88 – 89.
24. **Andriichuk Y.M.** Effect of synthesis temperature on the growth and optical properties of nanoparticles of cadmium selenide synthesized using the cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide / Y.M. Andriichuk, O.S. Liavynets, Y.B. Khalavka //

International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2019). – Lviv, Ukraine, 2019. – P. 364.

[13-24] *Особистий внесок дисертанта: участь у постановці задач, планування експериментальних досліджень, виконання експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, підготовка тез доповіді.*

### АНОТАЦІЯ

*Андрійчук Ю.М.* Комплекси перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом як інгібітори вільнорадикальних процесів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерства освіти і науки України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу комплексів перехідних металів із тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом на вільнорадикальні реакції розкладу кумен гідропероксиду (ГПК) та окиснення кумену.

Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів, 4-амінобензенсульфамід і комплексні сполуки d-елементів на їх основі сповільнюють індукований розклад ГПК за рахунок утворення стабільніших проміжних вільних радикалів. Антиоксидантні властивості комплексних сполук d-елементів у процесі розкладу ГПК залежать від природи ліганда і центрального йона, зокрема його електронної конфігурації. Виявлено, що у процесі розкладу ГПК комплекси купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамідом інгібіторними властивостями не володіють, а навпаки каталізують цей процес.

Волюмометричним методом ініційованого окиснення кумену встановлено, що досліджені металоорганічні комплекси є перспективними інгібіторами вільнорадикальних процесів.

Розроблено технологію синтезу наночастинок CdSe та наноструктур CdSe/ZnS типу core-shell із використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, що дозволяє усунути необхідність створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

**Ключові слова:** вільнорадикальні реакції, кумен гідропероксид, кумен, інгібітори окиснення, перехідні метали, комплекс, тіосемікарбазон, 4-амінобензенсульфамід, наноструктури, CdSe, ZnS.

### АННОТАЦИЯ

*Андрійчук Ю.М.* Комплексы переходных металлов с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов и 4-амино-бензолсульфамидом как ингибиторы

свободнорадикальных процессов. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерства образования и науки Украины, Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена изучению влияния комплексов переходных металлов с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов и 4-аминобензенсульфамидом на свободнорадикальные реакции разложения кумол гидропероксида (ГПК) и окисления кумола.

Установлено, что тиосемикарбазоны ароматических альдегидов, 4-аминобензолсульфамид и комплексных соединений d-элементов на их основании замедляют индуцированное разложение ГПК за счет образования стабильных промежуточных свободных радикалов. Антиоксидантные свойства комплексных соединений d-элементов в процессе разложения ГПК зависят от природы лиганда и центрального иона, в частности от его электронной конфигурации. Установлено, что в процессе разложения ГПК комплексы меди с тиосемикарбазонами ароматических альдегидов и 4-аминобензолсульфамидом катализируют этот процесс.

Волюмометрическим методом инициированного окисления кумола установлено, что исследованные металлоорганические комплексы являются перспективными ингибиторами свободнорадикальных процессов.

Разработана технология синтеза наночастиц CdSe и наноструктур CdSe / ZnS типа core-shell с использованием комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом, которая позволяет устранить необходимость создания инертной атмосферы, поскольку комплекс является эффективным ингибитором окисления.

**Ключевые слова:** свободнорадикальные реакции, гидропероксид кумола, кумол, ингибиторы окисления, переходные металлы, комплекс, тиосемикарбазон, 4-аминобензолсульфамид, наноструктуры, CdSe, ZnS.

## SUMMARY

*Andriichuk Y.M.* Complexes of transition metals with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide as inhibitors of free radical processes. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

The dissertation on obtaining the scientific degree of the candidate of chemical sciences, specialty 02.00.04 – physical chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of the influence of transition metal complexes with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide on free radical reactions of cumene hydroperoxide decomposition and cumene oxidation.

For the first time, a systematic study of antioxidant properties of complex compounds of d-elements with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide was carried out in the processes of decomposition of cumene hydroperoxide and initiative oxidation of cumene.

It is proposed to use the process of decomposition of cumene hydroperoxide in dimethylformamide to study the inhibitory properties of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide and complex compounds of d-elements based on them.

Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide were found to slow down the induced decomposition of cumene hydroperoxide due to the formation of more stable intermediate free radicals. Electron-donating substituents in the benzene nucleus enhance their inhibitory properties.

Antioxidant properties of complex compounds of d-elements in the process of decomposition of cumene hydroperoxide depend on the nature of the ligand and the central ion, in particular its electronic configuration. At low concentrations, the decomposition is slowed down by breaking the chains with ligands, and at high concentrations, the acceleration of decomposition under the influence of the central ion is observed.

It was found that in the process of decomposition of cumene hydroperoxide, copper complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and 4-aminobenzenesulfamide do not have inhibitory properties, but on the contrary, catalyze this process.

Volumetric method of initiated oxidation of cumene revealed that organometallic complexes with 4-aminobenzenesulfamide and thiosemicarbazones of aromatic aldehydes are promising inhibitors of free radical processes. The most effective inhibitors are complex compounds of cadmium with 4-amino-benzenesulfamide, copper with TSC of benzaldehyde, copper, and nickel with TSC of salicylic and 2,4-dihydroxybenzaldehyde, the antioxidant capacity of which is higher than that of ionol.

The technology of synthesis of CdSe nanoparticles and CdSe / ZnS nanostructures of core-shell type using cadmium complex with 4-amino-benzenesulfamide has been developed, which eliminates the need to create an inert atmosphere, as the complex is an effective oxidation inhibitor. It was found that for high-temperature synthesis of cadmium selenide nanoparticles with a diameter of 2 – 3 nm in octadecene using a complex of cadmium with 4-aminobenzenesulfamide and elemental selenium as precursors are optimal temperature range of 200 – 250 ° C.

**Keywords:** free radical reactions, cumene hydroperoxide, cumin, oxidation inhibitors, transition metals, complex, thiosemicarbazone, 4-aminobenzenesulfamide, nanostructures, CdSe, ZnS.