

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

АНДРІЙЧУК ЮЛІЯ МИРОСЛАВІВНА

УДК 544.475:543.632.545

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.04 – фізична хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Ю.М. Андрійчук

Науковий керівник: **Олександр Семенович Лявинець,**

доктор хімічних наук, професор

Чернівці – 2020

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. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Міністерство освіти і науки України, Чернівці, 2020. – Львівський національний університет імені Івана Франка.

Зміст анотації:

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

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

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

Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамід 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.

Виявлено, що в процесі розкладу кумен гідропероксиду комплекси купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамідом 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-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.

Список публікацій:

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, Мосіндз В.О. // 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.
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. – 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. 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. *(стендова доповідь)*
2. 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. *(стендова доповідь)*
3. 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. *(заочна участь)*
 4. 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. *(стендова доповідь)*
 5. 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. *(заочна участь)*
 6. 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. *(заочна участь)*
 7. 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. *(стендова доповідь)*
 8. Лявинець О.С. Металокомплекси на основі стрептоциду як інгібітори розпаду кумен гідро пероксиду/ О.С.Лявинець, Ю.М. Андрійчук,

- А.В. Марчук // Тези доп. XXII Української конференції з органічної хімії. – Ужгород. – 2010. – С. 333. *(заочна участь)*
9. 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. *(заочна участь)*
10. 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. *(заочна участь)*
11. 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. *(заочна участь)*
12. 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), 27–30 August 2019: Abstr. – Lviv, Ukraine, 2019. – P. 364. *(стендова доповідь)*

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. – Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Chernivtsi, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv.

Content of the summary:

For the first time, a systematic study of antioxidant organs 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.

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.

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.

The technology of synthesis of CdSe nanoparticles and CdSe / ZnS nanostructures of core-shell type using cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide has been developed, which eliminates the need to create an inert atmosphere, as the complex is an effective oxidation inhibitor.

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

List of publications:

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

1. Andriichuk Y.M. Kinetic trends of decomposition of cumene hydroperoxide in the presence of organometallic complexes of transition metals on the basis of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavinets // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 307: Chemistry. – Chernivtsi: Ruta. – 2006. – P. 70 – 74. [in Ukrainian]
2. Andriichuk Y.M. Investigation of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and organometallic complexes as inhibitors of free radical reactions / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavinets // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 364: Chemistry. – Chernivtsi: Ruta. – 2007. – P. 67 – 72. [in Ukrainian]
3. Andriichuk Y.M. Kinetic regularities of inhibited decomposition of hydroperoxides in the presence of thiosemicarbazones of aromatic aldehydes / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavinets, V.O. Mosindz // Sci. Bulletin of Chernivtsi

- National University. – Vol. 422: Chemistry. – Chernivtsi: Ruta. – 2008. – P. 6 – 10. [in Ukrainian]
4. Andriichuk Y.M, Lyavynets O.S. Investigation of antioxidant properties of organometallic manganese complexes / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 453: Chemistry. – Chernivtsi: Ruta. – 2009. – P. 35 – 39. [in Ukrainian]
 5. Andriichuk Y.M. Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes as inhibitors of radical–chain reactions / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets, T.V. Logan, A.V. Marchuk // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 473: Chemistry. – Chernivtsi: Ruta. – 2009. – P. 11 – 15. [in Ukrainian]
 6. Andriichuk Y.M. Regularities of decay of cumene hydroperoxide in the presence of metal complexes based on streptocide / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 526: Chemistry. – Chernivtsi: Chernivtsi National University. – 2010. – P. 27 – 31. [in Ukrainian]
 7. Lyavynets O.S. Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes – inhibitors of decomposition of cumene hydroperoxide / O.S. Lyavynets, Y.M. Andriichuk // Catalysis and petrochemistry. – 2010. – №18. – P. 27 – 29. [in Ukrainian]
 8. Andriichuk Y.M. The influence of the nature of the ligand on the antioxidant capacity of organometallic complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptocide / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets, D.Y. Merendel // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 658: Chemistry. – Chernivtsi: Chernivtsi National University. – 2013. – P. 7 – 16. [in Ukrainian]
 9. Andriichuk Y.M. Influence of the nature of the metal ion on the antioxidant capacity of organometallic complexes on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptocide / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets, B.B. Duka // Sci. Bulletin of Chernivtsi National University. – Vol. 683: Chemistry. – Chernivtsi: Chernivtsi National University. – 2014. – P. 7 – 14. [in Ukrainian]

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. – 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. Andriichuk Y.M. The method of obtaining luminescent particles of cadmium selenide / Y.M. Andriichuk, O.S. Liavynets, Y.B. Khalavka // Patent for utility model 131792 Ukraine – 2019. Patent for utility model 131792 Ukraine. № u201809089 declared on 03.09.2018, published on 25.01.2019. Industrial property. Official bulletin.-2019. - № 2. - P. 4.57

Scientific works which testify the approbation of the results of the thesis:

1. Liavynets O.S. Kinetic trends of cumene hydroperoxide decomposition in the presence of organic metal–complex compounds / O.S. Lyavinets, Y.M. Andriichuk // Abstracts add. Ukrainian Conf. "Dombrovsky Chemical Readings 2005". – Chernivtsi. –2005 – P.95. (*poster report*)
2. Liavynets O.S. Investigation of the decomposition kinetics of cumene hydroperoxide in the presence of organic organometallic complexes of thiosemicarbazone 2,4-dioxybenzaldehyde / O.S. Lyavinets, Y.M. Andriichuk // *Materials of Interuniversity Sciences. conf. "Cherkasy Chemical Readings – 2006"*. – Cherkasy. – 2006 – P. 48. (*poster report*)
3. 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. (*correspondence participation*)

4. Andriichuk Y.M. Investigation of inhibitory properties of organometallic complexes of transition metals / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Abstracts add. III All-Ukrainian Conf. "Dombrovsky Chemical Readings 2007". – Ternopil. – 2007. – P. 137. (*poster report*)
5. Andriichuk Y.M. Organometallic complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes as inhibitors of free radical reactions / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Modern problems of physical chemistry: IV International Conference. Conference proceedings. Donetsk, Ukraine August 31 – September 3, 2009. – Donetsk. – 2009. – P. 82. (*correspondence participation*)
6. Andriichuk Y.M. Kinetics of decomposition of cumene hydroperoxide in the presence of some metal complexes based on thiosemicarbazone benzaldehyde / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Abstracts add. IV Ukrainian Conf. "Dombrovsky Chemical Readings 2010". – Lviv. – 2010. – P. 37. (*correspondence participation*)
7. Andriichuk Y.M. Thiosemicarbazones of aromatic aldehydes – inhibitors of decomposition of peroxide compounds / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // Proceedings of the International scientific-practical conference. "Coordination compounds: synthesis and properties". – Nizhyn. – 2010. – P. 19. (*poster report*)
8. Лявинець О.С. Metal complexes based on streptocide as inhibitors of cumene hydro peroxide decay / O.S. Lyavinets, Y.M. Andriichuk, A.V. Marchuk // Abstracts ext. XXII Ukrainian Conference on Organic Chemistry. – Uzhhorod. – 2010. – P. 333. (*correspondence participation*)
9. Andriichuk Y.M. Organometallic complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptocide as inhibitors of radical processes / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavynets // V All-Ukrainian Conference "Dombrovsky Chemical Readings – 2012". – Nizhyn. – 2012. – P. 14. (*correspondence participation*)

10. Andriichuk Y.M. Influence of the nature of the metal ion on the antioxidant capacity of organometallic complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptocide / Y.M. Andriichuk , O.S. Lyavynets // II International scientific–practical conference “Coordination compounds: synthesis and properties”. – Nizhyn. – 2013. – P. 10 – 11. (*correspondence participation*)
11. Andriichuk Y.M. Antioxidant ability of organometallic complexes based on thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptocide / Y.M. Andriichuk, O.S. Lyavinets, D.Y. Merendel // All-Ukrainian scientific-practical conference "Actual problems of chemistry and chemical technology", November 20–21, 2014 – K. NUHT, 2014 – P. 88 – 89. (*correspondence participation*)
12. 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), 27–30 August 2019: Abstr. – Lviv, Ukraine, 2019 – P. 364. (*poster report*)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ. БУДОВА ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗОНАМИ ТА СУЛЬФАНІЛАМІДАМИ (Огляд літератури).....	22
1.1. Радикально-ланцюговий механізм окиснення органічних сполук.....	22
1.2. Загальна характеристика інгібіторів окиснення та їх класифікація.....	24
1.3. Кінетичні методи тестування інгібіторів окиснення.....	28
1.3.1. Окиснення кумену як кінетична модель для тестування антиоксидантів.....	28
1.3.2. Реакція розкладу кумен гідропероксиду як кінетична модель для тестування антиоксидантів.....	31
1.4. Тіосемікарбазони та комплекси перехідних металів на їх основі. Будова та застосування.....	37
1.5. Металовмісні сполуки на основі сульфаніламідів та інших багатофункціональних лігандів. Властивості та застосування.....	40
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	44
2.1. Дослідження розкладу кумен гідропероксиду в присутності комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом.....	44
2.2. Дослідження волнометричним методом антиоксидантних властивостей комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом.....	47
2.3. Методики синтезів.....	49

2.4.	Дослідження будови металоорганічних комплексів з 4-амінобензенсульфамідом та тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів.....	50
2.5.	Синтез наночастинок кадмій селеніду із використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом.....	69
2.6.	Статистична обробка результатів кінетичних експериментів.....	71
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ ТА ЇХ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ З d-ЕЛЕМЕНТАМИ ЯК ІНГІБІТОРІВ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КУМЕН ГІДРОПЕРОКСИДУ.....		
3.1.	Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену за наявності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.....	72
3.2.	Кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду під впливом органічних комплексів перехідних металів.....	88
3.3.	Кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду під впливом комплексів купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.....	109
3.4.	Закономірності розпаду кумен гідропероксиду у присутності металокомплексів на основі 4-амінобензенсульфаміду.....	115
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ЗДАТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ d-ЕЛЕМЕНТІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗОНАМИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФАМІДОМ У МОДЕЛЬНІЙ РЕАКЦІЇ ІНІЦІЙОВАНОГО ОКИСНЕННЯ КУМЕНУ.....		
РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ КАДМІЄВОГО КОМПЛЕКСУ З 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФАМІДОМ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЧАСТИНОК КАДМІЙ СЕЛЕНІДУ.....		
ВИСНОВКИ.....		156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		158
ДОДАТОК.....		176

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТСК	–	тіосемікарбазон
ГПК	–	кумен гідропероксид
ДМФА	–	диметилформамід
АІБН	–	2,2'-азо- <i>bis</i> -ізобутиронітрил
RH	–	органічні сполуки
InH	–	інгібітор
ROOH	–	гідропероксид
In·	–	радикал інгібітора
R·	–	алкільний радикал
RO·	–	алкоксильний радикал
ROO·	–	пероксильний радикал
k_{ef}	–	ефективна константа швидкості реакції
k	–	константа швидкості реакції
k_i	–	константа швидкості реакції ініціювання
W_i	–	швидкість ініціювання
β	–	ступінь інгібування
$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$	–	співвідношення констант швидкості росту і обриву ланцюга окиснення
КТ	–	квантові точки
ФЛ	–	фотолюмінесценція

ВСТУП

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. Частина 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-амінобензенсульфамідом 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-амінобензенсульфамідом.

Предмет дослідження – вплив будови комплексних сполук d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом 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 в процесах розкладу кумен гідропероксиду та ініційованого окиснення кумену.

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

Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамід 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 ефективної константи швидкості на одиницю концентрації інгібітора.

Виявлено, що у процесі розкладу кумен гідропероксиду комплекси купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфаміду 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-амінобензенсульфамідом, що дозволяє усунути необхідність створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

Практичне значення отриманих результатів.

Показано, що металоорганічні комплекси з 4-амінобензенсульфамідом 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-амінобензенсульфамідом 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 сторінки, містить 18 таблиць та 77 рисунків.

РОЗДІЛ 1
КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ. БУДОВА ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ
МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗОНАМИ ТА
СУЛЬФАНІЛАМІДАМИ
(Огляд літератури)

1.1. Радикально-ланцюговий механізм окиснення органічних сполук

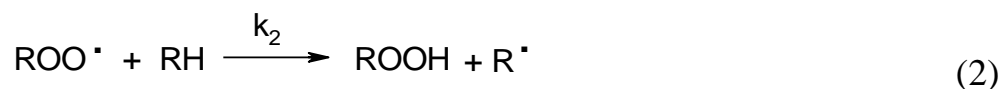
Процеси окиснення органічних речовин та сумішей, таких як вуглеводневі палива [1], мастила [2], технічні та харчові жири [3,4], косметична та фармацевтична продукція [5], полімери [6,7], дуже часто є небажаними. При окисненні змінюються їх властивості, скорочуються терміни їх зберігання і експлуатації.

Органічні сполуки (RH) здатні окиснюватися молекулярним киснем. У газовій та рідкій фазі окиснення відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з виродженим розгалуженням ланцюгів. Узагальнена схема радикально-ланцюгового окиснення є загальновизнаною і складається з наступних реакцій [8-10]:

- зародження ланцюгів:

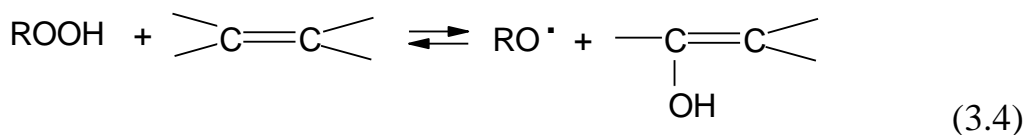
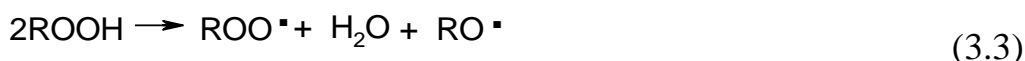
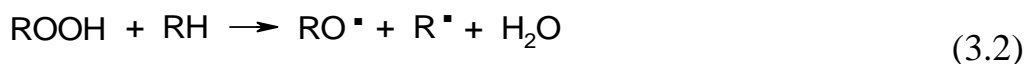


- розвиток ланцюгів:

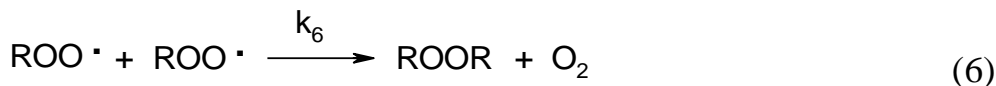


- вироджене розгалуження ланцюгів:





- обрив ланцюгів:



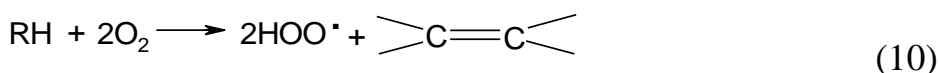
Стадія зародження ланцюга є ключовою, X – сукупність реагентів, що беруть участь у первинному регенеруванні радикалів R•.

Окиснення може відбуватися у присутності ініціаторів, тоді стадію ініціювання можна описати таким рівнянням:



де I – ініціатор.

Якщо окиснення відбувається без ініціатора (автоокиснення), то зародження ланцюгів буде протікати за такими реакціями [7]:



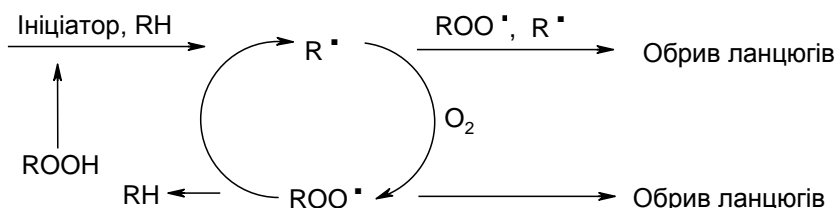
Стадії 1 і 2 підтверджують циклічний характер процесу утворення радикалу R• і швидкість саме цих реакцій лімітує швидкість всього процесу окиснення RH.

Стадії обриву ланцюгів 4 – 6 призводять до загибелі вільних радикалів.

На ранніх стадіях процесу окиснення RH основним продуктом окиснення є гідропероксид ROOH (реакція 2). Якщо в умовах окиснення він стійкий, то процес протікає як нерозгалужена радикально-ланцюгова реакція. Якщо ROOH нестійкий і перетворюється з генеруванням вільних радикалів (автоприскорення реакції окиснення), то окиснення протікає як радикально-ланцюговий процес з виродженням розгалуженням ланцюгів [10].

1.2. Загальна характеристика інгібіторів окиснення та їх класифікація

Окиснення органічних речовин схематично можна зобразити як простий цикл перетворень, який включає наступні стадії обриву ланцюгів [8, 9]:



Щоб зупинити окиснення, потрібно розірвати цей цикл. Для цього з системи RH – O₂ вилучають вільні радикали, зокрема алкільні чи пероксильні, або гідроперокси, які є розгалужуючими агентами, або окисник (кисень).

Інгібітори (InH) ланцюгових реакцій – це речовини, композиції і матеріали, які викликають інтенсивний обрив ланцюгів [11].

Молекули інгібітора вступають у реакцію з активним радикалом, наприклад з пероксидним:

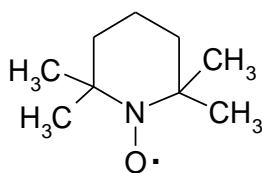


При цьому інгібітор має утворювати неактивний радикал In•, який не приймає участь у продовженні ланцюга. Крім того, інгібітор має бути реакційноздатним принаймні до одного з активних центрів, які беруть

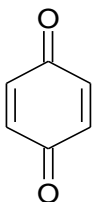
участь у рості ланцюга. Також важливо, щоб інгібітор і продукти, які з нього утворюються, не проявляли помітної ініціюючої дії.

За кінетичною класифікацією всі відомі інгібітори окиснення, враховуючи наведені вище уявлення, поділяють на чотири групи [9,12]:

1. Інгібітори, які обривають ланцюги окиснення, взаємодіючи з алкільними радикалами $RO\cdot$. До цієї групи належать стійкі нітрокисильні радикали, хінони та метиленхінони, йод та інші, наприклад:



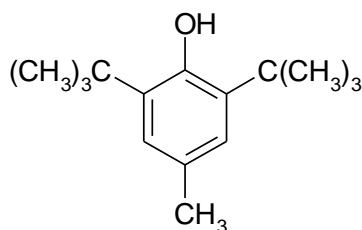
2,2',6,6'-тетраметил-1-піперидиноксил



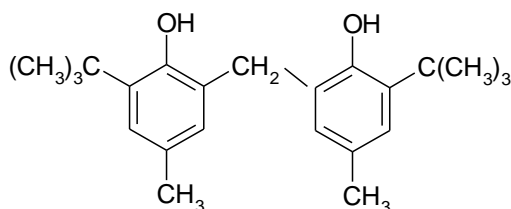
1,4-бензохінон

Однак, у звичайних умовах алкільні радикали дуже швидко реагують з киснем, тому ефективність інгібіторів окиснення цього класу низька.

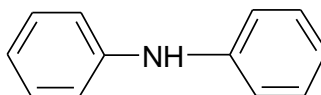
2. Інгібітори, які обривають ланцюги окиснення, взаємодіючи з пероксильними радикалами $ROO\cdot$. До цього класу належать алкілфеноли, які на даний час є найефективнішими і широко застосовуються в дослідженнях, а також ароматичні аміни, наприклад:



2,3-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (іонол)



2,2'-метилен-біс-(6-*трет*-бутил-4-метилфенол)



(N-феніл)-анілін

3. Інгібітори, які здатні руйнувати гідропероксиди. До цього класу належать сполуки, які відновлюють гідропероксиди, при цьому ймовірність утворення вільних радикалів низька (фосфор-, сульфуро- та металовмісні сполуки), наприклад:

$(C_9H_{19} C_6H_4O)_3P$ – три(4-нонілфеніл)фосфіт;

$S(CH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ – тіо(дилаурилпропіонат);

$[(C_4H_9)_2NC(S)S]_2Ni$ – нікель біс-(N,N'-ізобутил)-дитіокарбамат.

Реакція гідропероксидів з комплексами металів протікає каталітично, а з фосфітами та сульфідами – стехіометрично.

4. Інгібітори, які здатні реагувати з молекулярним киснем не утворюючи вільних радикалів. До цього класу належать високодисперсні порошки металів (Fe, Cu, Co, Ni, Pb та ін.) , а також їх неорганічні сполуки.

Варто зауважити, що є інгібітори окиснення, які здатні обривати ланцюги за різними напрямками: одночасно реагувати з алкільними і з пероксильними радикалами; руйнувати гідропероксиди та реагувати з пероксильними радикалами, обриваючи ланцюги. Відомо, що за механізмом обриву ланцюгів окиснення, деякі металокомплексні сполуки належать до цього класу – *інгібіторів комбінованої дії*, зокрема, комплекси купруму(II) з органічними ацидолігандами [9].

Таким чином в основу наведеної класифікації інгібіторів покладені хімічні реакції, відповідальні за сповільнення окиснення [12,13].

Також відома й інша класифікація інгібіторів окиснення, залежно від

наявності в їх молекулах реакційноздатних функціональних груп [5]:

- 1) ароматичні аміни (NH-, NH₂-групи);
- 2) феноли (ОН-групи);
- 3) сульфуровмісні сполуки (-S- групи);
- 4) фосфоровмісні сполуки (=P- групи);
- 5) металокомплексні сполуки.

Крім того, кожна група інгібіторів поділяється на підгрупи залежно від особливостей їх будови. Наприклад, група фенолів поділяється на такі підгрупи [9]:

- феноли;
- нафтоли;
- гідроксипохідні конденсованих ароматичних вуглеводнів та гетероароматичних сполук;
- моно- і поліядерні феноли (залежно від кількості гідроксильних груп в одному ароматичному ядрі);
- моно- і поліядерні феноли (залежно від кількості фрагментів Ar(OH)_n у молекулі інгібітора;
- екрановані феноли, з *трет*-алкільними радикалами в 2- та 6-му положеннях (найширше застосовуються для стабілізації окиснення полімерів, нафтопродуктів, харчових продуктів).

За специфічними ознаками ще додатково класифікують інгібітори окиснення на три групи [1]:

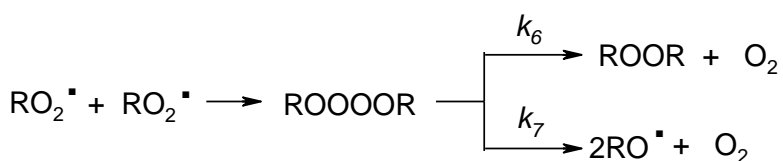
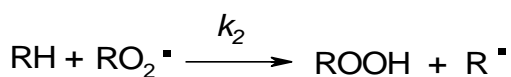
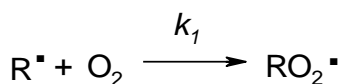
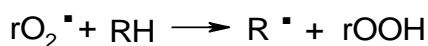
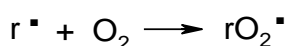
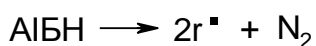
- токсичні та нетоксичні;
- леткі та нелеткі;
- які забарвлюють і не забарвлюють органічний матеріал.

1.3. Кінетичні методи тестування інгібіторів окиснення

1.3.1. Окиснення кумену як кінетична модель для тестування антиоксидантів

Пошук нових, ефективних антиоксидантів для застосування у багатьох технологіях не втрачає своєї актуальності. Відомі способи тестування антиоксидантів засновані на теорії радикального ланцюгового рідиннофазного окиснення вуглеводнів та їх похідних [8,14]. З цією метою зручно використовувати реакцію ініційованого окиснення кумену. Еталонним ініціатором для даної реакції є динітрил азоізомасляної кислоти (2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил, АІБН).

Схема ініційованого АІБН окиснення кумену при достатньо великому парціальному тиску кисню має наступний вигляд [15]:



Де r^\bullet - радикал ініціатора, rO_2^\bullet - гідропероксильний радикал ініціатора, RH - кумен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, R^\bullet - радикал кумілу, RO_2^\bullet - кумілгідропероксильний радикал, ROOH - гідропероксид кумену, RO^\bullet - кумілоксильний радикал, ROOR - дикумілпероксид.

При великій концентрації кисню швидкість реакції (1) висока і k_1 має велике значення $((2 - 5) \cdot 10^9 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}))$ [10], тому приймають, що

$[RO_2^*] \gg [R^*]$. У цьому випадку обрив ланцюгів відбувається переважно за реакцією (6) і швидкість реакції окиснення буде рівна:

$$W_{OK} = k_2[RH][RO_2 \cdot],$$

оскільки в умовах стаціонарного процесу

$$W_i = W_6 = k_6[RO_2 \cdot]^2,$$

то вираз для швидкості ініційованого окиснення кумену набуває вигляду:

$$W_{OK} = k_2[RH]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}},$$

або

$$W_{OK} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i} \quad (1.1)$$

де $[RH]$ – концентрація кумену;

W_i – швидкість ініціювання.

Тобто, швидкість ініційованого окиснення кумену не залежить від тиску кисню.

При постійній швидкості ініціювання окиснення протікає з однаковою швидкістю, а зміна концентрації поглиненого кисню в часі має лінійний характер.

Співвідношення констант швидкостей реакцій продовження і обриву ланцюгів $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ є величиною постійною, що залежить від природи субстрату і може бути застосоване для характеристики його здатності до окиснення [16].

Швидкість ініціювання W_i достатньо легко знаходиться експериментально графічним (метод інгібіторів) та аналітичним методами.

Метод інгібіторів [8] полягає в тому, що в реакцію окиснення субстрату вводять сильний інгібітор у зростаючих концентраціях. Визначають період індукції для кожної концентрації. Далі будують графік залежності періоду індукції від концентрації інгібітора. Швидкість ініціювання визначають за нахилом лінійної ділянки цієї залежності та наступним виразом:

$$W_i = f[InH]/\tau, \quad (1.2)$$

де: f – стехіометричний коефіцієнт інгібування;

$[InH]$ – концентрація інгібітора;

τ – період індукції.

Швидкість ініціювання визначається аналітичним методом [17,18] за таким виразом:

$$W_i = I k_i [AIBH], \quad (1.3)$$

де: k_i – константа швидкості ініціювання, яку розраховують за даними роботи [15,19],

$[AIBH]$ – концентрація ініціатора;

I – ефективність ініціювання, яка визначається ступенем виходу радикалів з “клітки” [20].

У відсутності ініціаторів окиснення органічних сполук зазвичай має автоприскорений характер, що зумовлено розгалуженням ланцюгів за реакціями (3.1 – 3.2).

У роботі [21] досліджувався вплив масопереносу кисню на кінетику процесу з використанням суміші азот-кисень. Типова крива накопичення кумен гідропероксиду наведена на рис. 1.1.

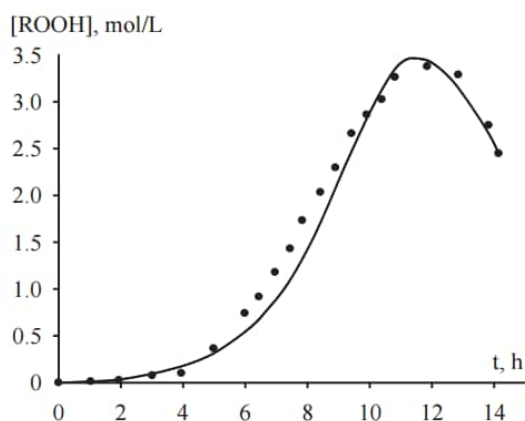


Рис. 1.1. Кінетика накопичення ROOH; $[ROOH]_0 = 0$ моль/л; об'ємна витрата азот-кисневої суміші $G = 0,5$ л/хв; об'ємна частка кисню в азот-кисневій суміші $Y_{O_2} = 100$ об.%; $T = 383$ К; $P = 1$ атм [21]

Як видно з рис.1.1, форма залежності концентрації кумен гідропероксиду від часу реакції при самоініційованому окисненні кумену дозволяє якісно виділити три періоди:

- 1) лінійний період (до 4 год – це самоокиснення, збільшення концентрації кумен гідропероксиду майже не спостерігалось);
- 2) період автоприскорення (з 4 до 12 год – це швидке збільшення концентрації кумен гідропероксиду);
- 3) період уповільнення (через 12 год відбувається розклад кумен гідропероксиду) [21].

Незважаючи на принципово різний характер залежностей утворення кумен гідропероксиду на різних етапах окиснення кумену, дана реакція відбувається за єдиним механізмом у діапазоні конверсії кумену до [ROOH] = 62% (мас.) [22].

Серед інгібіторів окиснення органічних сполук особливе місце належить металокомплексним сполукам, котрі можуть бути застосовані як поліфункціональні присадки до нафтопродуктів [9,23,24]. Авторами [9,25,26] показано, що комплекси металів із органічними лігандами можуть здійснювати не тільки реакцію обриву ланцюгів, а й каталіз розпаду гідропероксидів без утворення вільних радикалів або з дуже низькою ймовірністю їх утворення.

1.3.2. Реакція розкладу кумен гідропероксиду як кінетична модель для тестування антиоксидантів

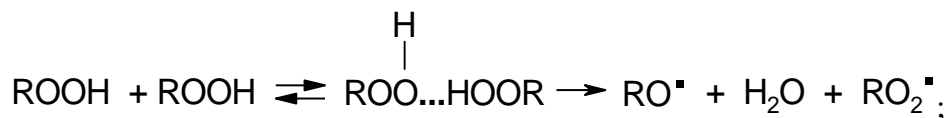
Основним продуктом окиснення органічних сполук на ранніх стадіях процесу є гідропероксид ROOH, який може перетворюватися з генеруванням вільних радикалів. Тому реакція розкладу гідропероксидів може бути використана як модельна для дослідження антиоксидантних властивостей сполук та встановлення механізму їх інгібіторної дії.

Відомо, що розклад гідропероксидів відбувається за трьома основними напрямками [2]:

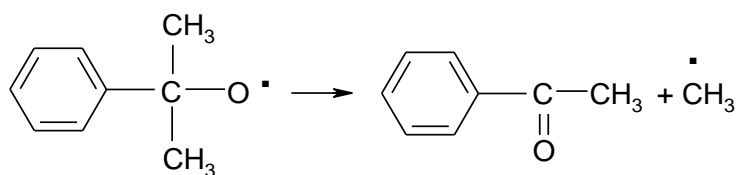
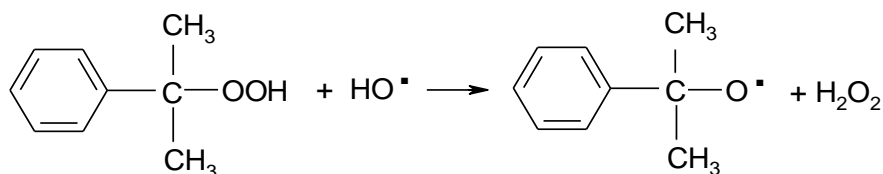
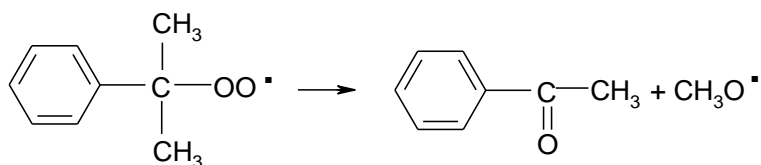
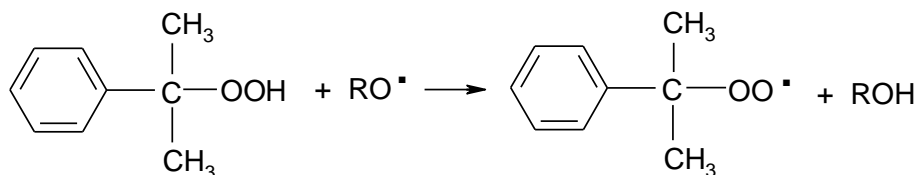
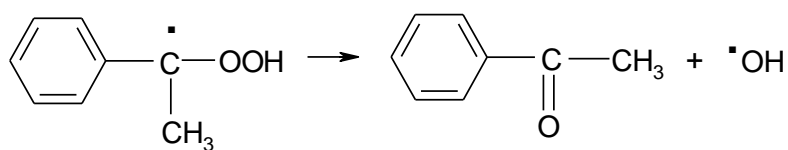
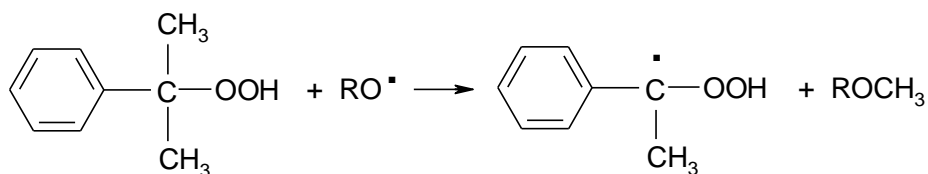
- 1) Радикальний розклад, який може протікати мономолекулярно:



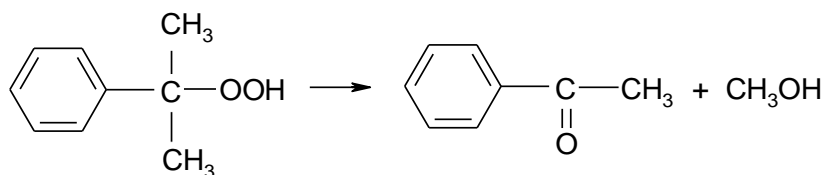
та бімолекулярно [10]:



2) Індукований розклад відбувається під впливом вільних радикалів, що утворені при розкладі гідропероксиду (автоприскорення реакції):



3) Молекулярний розклад, який у разі третинних гідропероксидів майже не спостерігається [2,3]:



За наявності речовин-інгібіторів, частина вільних радикалів, які утворилися під час гомолітичного розкладу гідропероксиду взаємодіє з молекулами інгібітора. Однак, у літературі мало відомостей про використання реакції розкладу кумен гідропероксиду як модельної для дослідження антиоксидантних властивостей.

Авторами [27] досліджено в реакції з кумен гідропероксидом антиоксидантні властивості ариламінзаміщених тиранів, які можуть бути застосовані як присадки до мастил. Реакцію проводили в розчині хлоробензену в атмосфері азоту за температури 110 °С в різних концентраціях антиоксидантів. Встановлено, що досліджені сполуки обривають ланцюги окиснення каталітично розкладаючи гідропероксид. Кінетичні криві розкладу ГПК мають S-подібну форму, характерну для автокаталітичних процесів (рис. 1.2) [27].

Початкова швидкість реакції ГПК у присутності ариламінзаміщених тиранів відбувається за першим порядком за кумен гідропероксидом (рис.1.3)

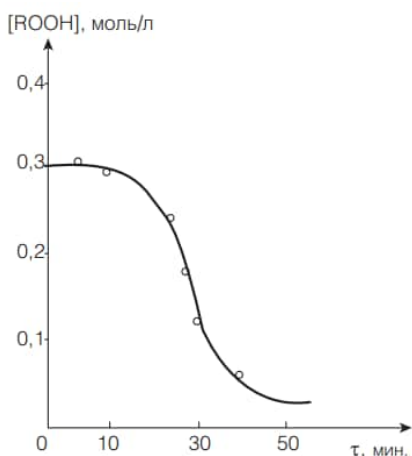


Рис. 1.2. Кінетичні криві розкладу ГПК під дією ариламінзаміщених тиранів (110 °С; [ROOH] = 0,21 ; $W_0 = 4 \cdot 10^{-4}$; $k = 0,25$) [26]

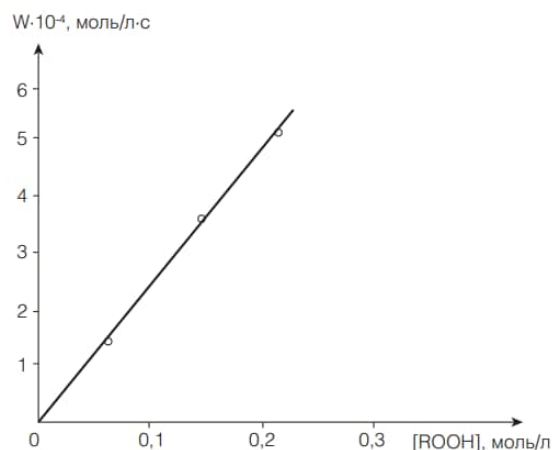
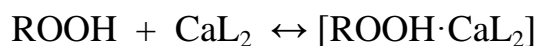


Рис. 1.3. Залежність початкової швидкості витрати ГПК під дією 2-НОС₆Н₅ННСН₂СН(S)СН₂ від його концентрації (110 °С; [InH] = const) [26]

Також відомо, що каталізувати вироджене розгалуження ланцюгів у реакції окиснення вуглеводнів можуть сполуки перехідних і неперехідних металів. У цьому випадку каталітична активність сполук металів визначається їх здатністю координувати і активувати гідропероксид.

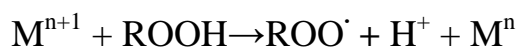
У роботі [26] досліджена кінетика розкладу ГПК у середовищі хлоробензену у присутності кальцій етилгексаноату. Дана реакція першого порядку за концентрацією гідропероксиду і протікає переважно за радикальним механізмом.

Розкладу ГПК передуює його активація в інтермедіаті каталізатор-гідропероксид [26]:



Розклад гідропероксидів у паливі може бути прискорений їх взаємодією з такими металами як мідь, залізо, цинк та манган. Незважаючи на низьку розчинність металів у паливі й їх присутність лише в незначних кількостях, вони здатні реагувати з розчиненими органічними речовинами, особливо нафтоновими кислотами (Nap), утворюючи розчинні в паливі нафтенати металів [28].

Механізм розкладу гідропероксиду металами часто описується як двоступеневий окисно-відновний процес [29,30]:



Найбільший вплив на стабільність палива спостерігається, коли метал може виступати як відновником, так і окисником, як у випадку з купрум(I).

У роботі [28] досліджено вплив йонів Cu (I) на розклад кумен гідропероксиду. Реакція розкладу відбувається з утворенням найбільш енергетично вигідної проміжної структури (рис. 1.4), де йон купруму зв'язаний з алкокси киснем гідропероксиду (ROOH):

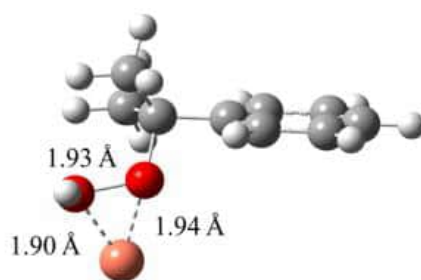


Рис. 1.4. Оптимізована геометрія перехідного стану для RO – Cu(I) – OH [28]

Як показано на рис.1.4, йон купруму майже рівновіддалений від обох атомів кисню в цій структурі (відстані 1,889 і 1,936 Å), зв'язок кисень – кисень подовжується до 1,93 Å, порівняно з 1,44 Å в комплексі до реакції.

Взаємодія кумен гідропероксиду з іонами Cu(I) призводить до утворення суміші. Проміжний комплекс вихідних речовин Cu(I)–ROOH та проміжний комплекс продуктів реакції RO–Cu(I)–OH існують приблизно у співвідношенні 1:1. Проміжний комплекс продуктів реакції RO–Cu(I)–OH, важче вивільняє зв'язані радикали RO· і HO·, оскільки для цього потрібна більша енергія, ніж для термічного розкладу вільних пероксидів. Однак подальші реакції RO–Cu(I)–OH з парафінами або пероксидами можуть призводити до утворення алкільних радикалів та пероксирадикалів відповідно. Обидві ці реакції забезпечують альтернативний шлях утворення радикалів у паливі з урахуванням присутності йонів купруму, пероксидів та парафінів за умови швидкої реакції [28].

На відміну від реакції гідропероксидів із вільними йонами купруму, реакція Cu(Nap) з кумен гідропероксидом із утворенням RO–Cu(Nap)OH термодинамічно сприяє утворенню лише проміжного комплексу продуктів реакції (рис. 1.5) [28].

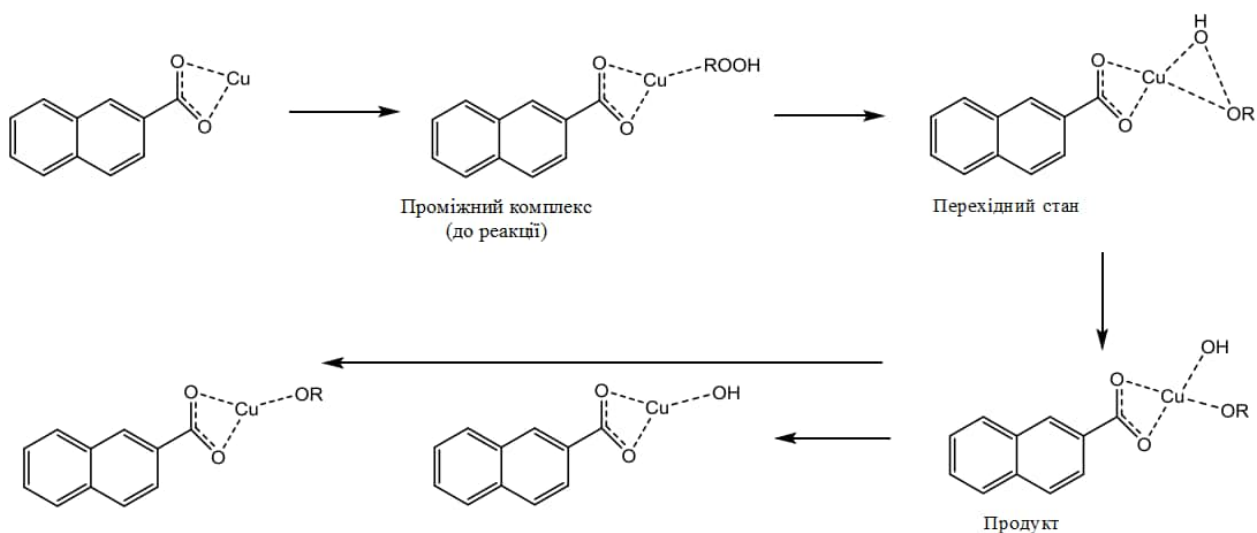


Рис. 1.5. Загальна схема, що демонструє утворення проміжних комплексів для реакції розкладу гідропероксидів у присутності Nap та металів як каталізаторів, $R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_3\text{CO}$ та $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ [28]

Ймовірність реакції цього комплексу з парафінами або пероксидами нижча, ніж з вільними йонами купруму. Крім того, обидві ці реакції мають вищі енергії активації, ніж вивільнення вільних радикалів $\text{RO}\cdot$ і $\text{HO}\cdot$ від $\text{RO}-\text{Cu}(\text{Nap})\text{OH}$. Тобто, йони купруму в присутності нафтоених кислот можуть утворювати розчинні в паливі металокомплекси, які можуть далі реагувати з пероксидами, утворюючи радикали легше, ніж при термічному розкладі пероксидів у відсутності йонів купруму [28].

1.4. Тіосемікарбазони та комплекси перехідних металів на їх основі.

Будова та застосування

Тіосемікарбазони (ТСК) – клас органічних сполук загальної формули (рис. 1.6).

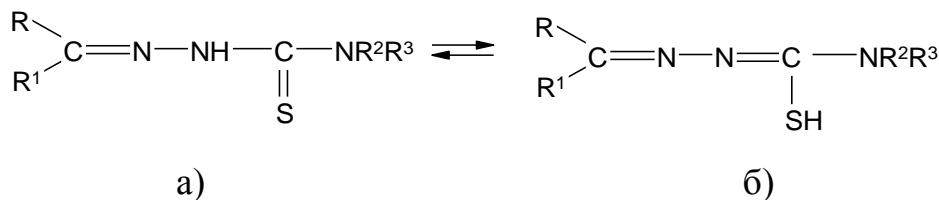


Рис. 1.6. Тіон-тіольна таутомерія тіосемікарбазонів:

а) тіонна форма, б) тіольна форма.

Тіосемікарбазони проявляють високу біологічну активність та здатні утворювати стійкі комплексні сполуки з йонами металів. Координаційні сполуки d-елементів з такими лігандами також наділені біологічною активністю, завдяки чому знаходять широке практичне застосування [31-38].

Тіосемікарбазони, залежно від природи металу, модифікації та геометрії розташування замісників, можуть утворювати моно-, бі- або поліядерні сполуки. У нейтральному або слабкокислому середовищі тіосемікарбазони реагують з катіонами перехідних металів у тіонній формі (рис.1.6,а), у лужному середовищі – у тіольній депротонованій формі (рис.1.6,б) [39]. Тому, залежно від умов синтезу, комплекси можуть утворюватися різного складу і будови (рис.1.7) [40-43].

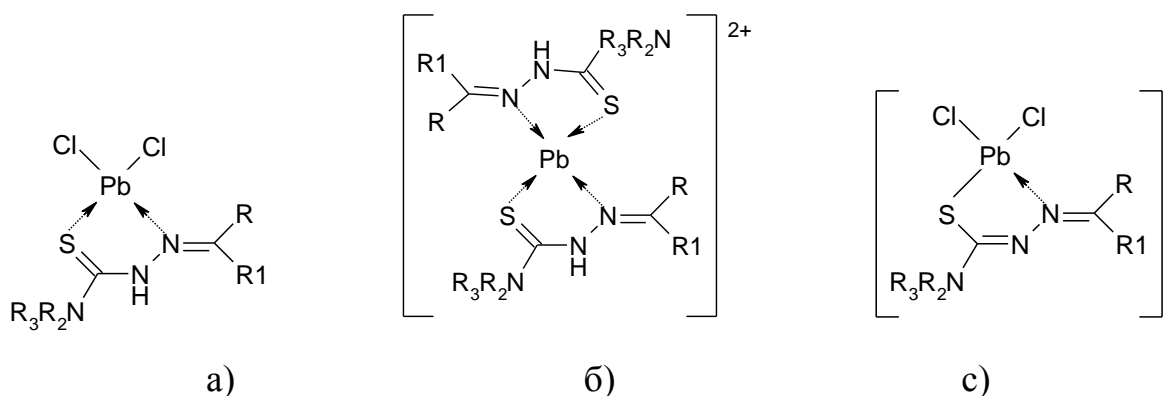


Рис.1.7. Комплекси Pd^{2+} з тіосемікарбазонами:

а) нейтральні, б) катіонні, в) аніонні.

Координаційну здатність тіосемікарбазонів значно розширює наявність донорних функціональних груп у стерично вигідному для комплексоутворення положенні. Якщо ТСК координується в нейтральній формі, то утворюються комплекси катіонного типу [44,45] (рис. 1.8), якщо у формі одноосновної кислоти – молекулярного типу [46] (рис. 1.9,а), двоосновної кислоти – аніонного типу [47] (рис. 1.9,б).

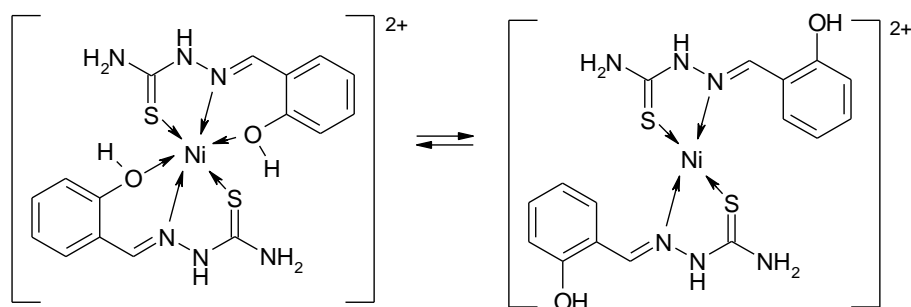


Рис.1.8. Комплекси Ni^{2+} з ТСК саліцилового альдегіду катіонного типу

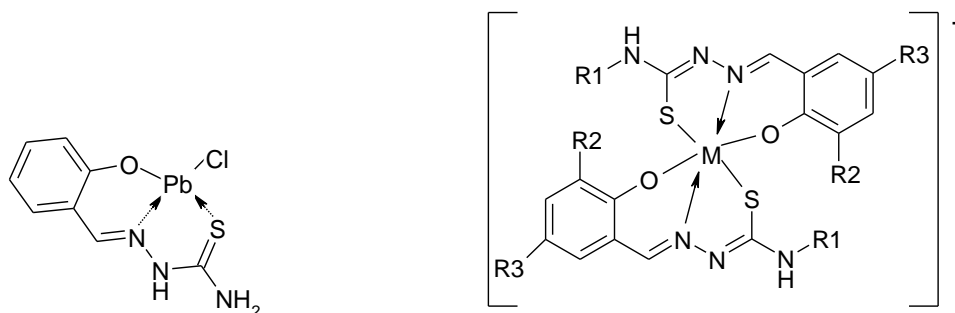
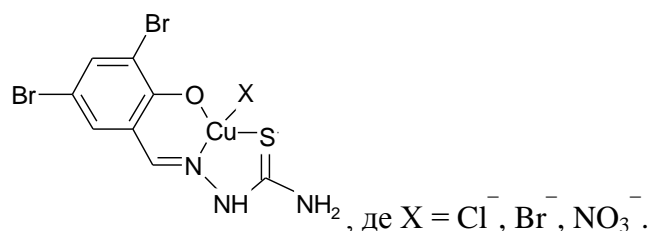


Рис.1.9. Комплекси катіонів металів з ТСК саліцилового альдегіду:

а) молекулярного типу, б) аніонного типу ($M = Fe^{3+}, Ru^{3+}$)

Авторами [48] отримано координаційні сполуки Cu^{2+} із заміщеними ТСК саліцилового альдегіду. Комплекси отримані при взаємодії спиртових розчинів солей купруму з тіосемікарбазонами саліцилового альдегіду, взятими у співвідношенні 1:1. На основі даних елементного аналізу, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень встановлено склад і структуру отриманих комплексів. Найбільшою антимікробною активністю володіють координаційні сполуки купруму з тіосемікарбазоном 3,5-дибромосаліцилового альдегіду, наступної будови:



Серед похідних тіосемікарбазонів є ряд відомих лікарських засобів, наприклад, антивірусний препарат Ізатизон (Метисазон) [35,49], протитуберкульозний препарат Тіоацетазон [50], протипухлинний препарат Трипін [51] (рис.1.10).

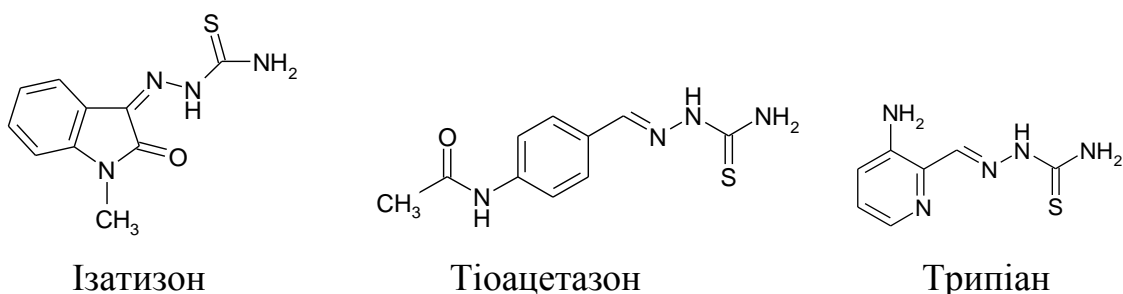


Рис. 1.10. Фармацевтичні засоби, на основі ТСК

Дослідження показують перспективність комплексних сполук тіосемікарбазонів з перехідними металами як потенційних фармацевтичних препаратів. Так, нікелеві комплекси з похідними ізатин-3-тіосемікарбазону є ефективними інгібіторами Ni-вмісних металоензимів [39,52] (рис.1.11,а). Комплекси Cu(II) з N^4 -заміщеними 2-ацетилпіразин тіосемікарбазонами володіють протипухлинною активністю (рис.1.12,б) [39,53].

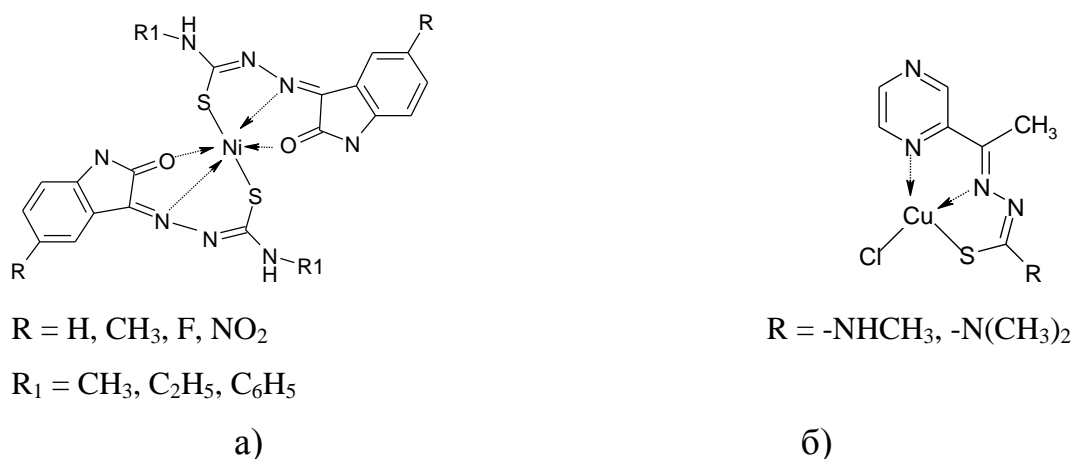


Рис.1.12. Комплекси а) йонів нікелю з N^4 -заміщеними ізатин-3-тіосемікарбазонів, б) йонів купруму з 2-ацетилпіразин- N^4 -заміщеними тіосемікарбазонів

Крім того, тіосемікарбазони, завдяки своїй здатності утворювати стійкі комплексні сполуки, широко застосовуються як аналітичні реагенти для екстракції та якісного і кількісного визначення металів у природних об'єктах та технологічних процесах [39]. Комплексні сполуки поліфункціональних ТСК мають інтенсивне забарвлення, це дозволяє їх використовувати для спектрофотометричних і флуоресцентних методів кількісного аналізу [54,55].

Комплекси ТСК також використовуються як каталізатори органічних реакцій. Так, комплекс купруму(II) з *N*-(2-гідроксиетил)-2-(тіофен-2-ілетилен)-гідразинкарботіоамідом і нікелю(II) з *N*-(2-гідроксиетил)-2-(тіофен-2-ілетилен)-гідразинкарботіоамідом запропоновано як каталізатори для селективного окиснення спиртів до карбонових кислот і кетонів [56,57].

1.5. Металовмісні сполуки на основі сульфаніламідів та інших багатофункціональних лігандів. Властивості та застосування

Іншим важливим класом перспективних інгібіторів окиснення є комплекси металів на основі сульфаніламідів.

Сульфаніламід та його *N*-заміщені похідні вже давно широко застосовуються у фармації завдяки їх антибактеріальній активності. Досліджено поєднання антибактеріальної активності сульфаніламідів та антимікробної активності важких металів з метою встановлення взаємозв'язку та важливості взаємодії металів та лікарських засобів [58]. Виявлено, що комплекси металів на основі сульфаніламідних препаратів є більш бактеріостатичними, ніж самі препарати [59]. Метал і хелати в антибіотичних дуетах взаємодіють з такими біомолекулами як ДНК, РНК, білкові рецептори та ліпіди, роблячи їх дуже унікальними та специфічно біоактивними.

Авторами [60] отримано координаційні сполуки 4-амінобензенсульфаміду з металами, такими як купрум, барій, цинк, залізо, алюміній, кадмій, манган, магній і кальцій та вивчено їх антибактеріальну

активність. Розчин солі відповідного металу змішували з етанольним розчином 4-амінобензенсульфаміду у еквімолярних кількостях за температури 80 °С і перемішуванні при 800 об/хв протягом 2 годин. Схема синтезу наведена на рис.1.13.

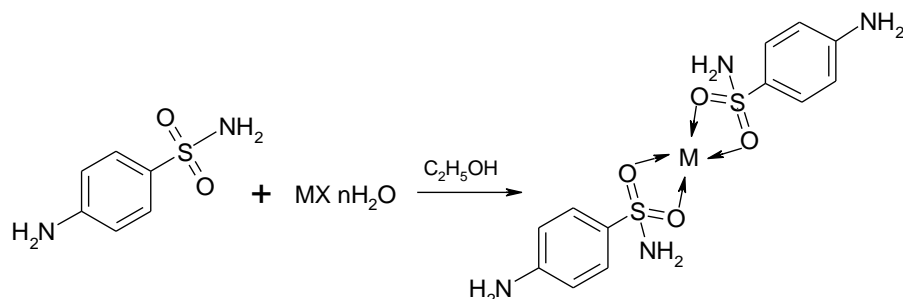


Рис.1.13. Схема синтезу комплексів 4-амінобензенсульфаміду з солями металів, де М = Cd, Ва, Са, Zn, Mg, Mn, Cd [60]

Чистоту комплексів перевіряли за допомогою тонкошарової хроматографії, і всі синтезовані комплекси охарактеризували за допомогою ІЧ-, маспектроскопії та атомно-адсорбційного аналізу. Антибактеріальну активність синтезованих комплексів перевіряли методом пластини Агар. Мідний і цинковий комплекс на основі 4-амінобензенсульфаміду володіють найвищою антибактеріальною активністю.

Авторами [61] досліджено будову комплексів $M(\text{сульфаніламід})_2$ (де $M = \text{Co}, \text{Cd}$) методами ІЧ-спектроскопії та рентгенівської порошкової дифракції. Показано, що сульфаниламід виступає як бідентатний ліганд, зв'язуючи йони металів через аніліновий та сульфонамідний нітроген. Ці експериментальні результати добре підтверджені теоретичними спектрами, змодельованими методом РМЗ (рис.1.14).

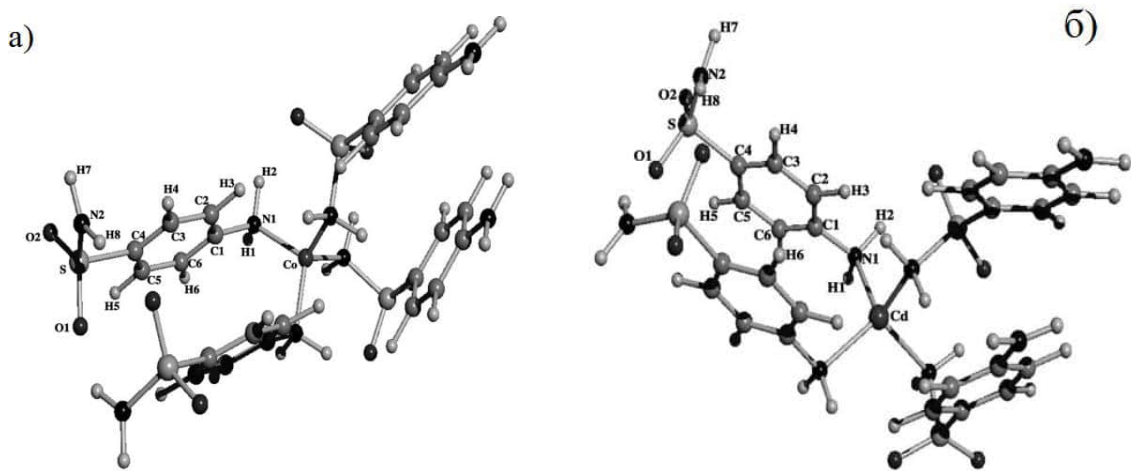


Рис. 1.14. Оптимізована конформація з найменшою енергією

а) Co-комплексу б) Cd-комплексу сульфаніламіду з маркуванням атомів [61]

Цікавими для практичного застосування є срібні солі сульфаніламідних препаратів, які мають у своїй структурі спільний сульфаніламідний фрагмент і відрізняються лише природою замісника (табл.1.1.) [62]. Структура запропонована на основі даних ІЧ-спектроскопії.

Для срібних солей сульфаніламідів характерною є тривала антимікробна дія, зумовлена тим, що бактеріостатична і бактерицидна дія срібла доповнюється протимікробним ефектом сульфаніламідів.

Таблиця 1.1.

Назва	Загальний фрагмент	R=
Сульфадимідин		
Сульфадиметоксин		

Крім того, багатofункціональні ліганди можуть бути використані для утворення двох перспективних класів матеріалів – металоорганічних каркасів та наночастинок комплексних сполук зі спін-кросоверними властивостями. Перспективи застосування спін-кросоверних комплексів

пов'язані з появою нанорозмірних спінових кросоверних (СК) матеріалів у вигляді координаційних наночастинок і тонких плівок [62-67].

Молекулярні переходи в координаційних комплексах йонів перехідних металів часто пов'язані з вібронною лабільністю молекулярних одиниць. Ці переходи між двома молекулярними спіновими станами (високим станом HS і низькоспіновим станом LS) спостерігаються у комплексах перехідних металів з конфігурацією $3d^4-3d^7$. Такі комплекси можуть бути використані при створенні нових типів датчиків, дисплеїв і пристроїв зберігання інформації. СК наноматеріали також мають перспективу як штучні актуатори – системи, що перетворюють електричний імпульс в механічний рух [68].

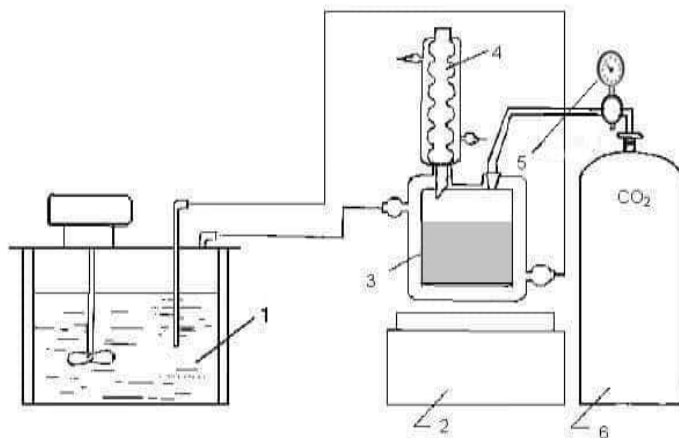
Іншим важливим класом комплексів металів з органічними лігандами є металеві-органічні каркаси, які також називаються пористими координаційними полімерами і становлять собою кристалічні матеріали, які утворені з іонів металів або металевих кластерів та органічних лігандів. Завдяки своїй великій контрольованій пористості, структурному різноманіттю та великій кількості доступних функціональних груп вони придатні до широкого спектру застосувань, включаючи захоплення і зберігання газів, розділення речовин, іонообмін, доставку ліків, сенсоріку, каталіз, люмінесценцію та накопичення енергії [69].

Отже, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів, 4-аміно-бензенсульфамід і металоорганічні комплекси на їх основі виявляють біологічну активність і широко застосовуються для одержання фармацевтичних препаратів, використовуються як аналітичні реагенти і каталізатори органічних реакцій, для створення металоорганічних каркасів (пористих координаційних полімерів), одержання наночастинок комплексних сполук зі спін-кросоверними властивостями тощо. Перспективним є ще один напрямок їхнього застосування – як інгібіторів вільнорадикальних реакцій. Саме дослідженню цього аспекту присвячена дана робота.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Дослідження розкладу кумен гідропероксиду в присутності комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом

Опис установки та умов проведення експерименту. Кінетичні дослідження розкладу кумен гідропероксиду (ГПК) в присутності досліджуваних сполук проводили на установці зображеній на рис.2.1. Постійну температуру реакції забезпечували за допомогою термостату (1) (похибка термостатування $\pm 0,5$ K). Рівномірне перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки (2). Інертну атмосферу в реакційній комірці (3) забезпечували постійною подачею до неї карбон(IV) оксиду. Для утримування в системі летких продуктів використовували зворотний холодильник із водяним охолодженням (4).



- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| 1. Термостат; | 4. Зворотний холодильник; |
| 2. Магнітна мішалка; | 5. Манометр; |
| 3. Реакційна комірка; | 6. Балон із карбон(IV) оксидом. |

Рис. 2.1. Схема установки для дослідження кінетики розкладу кумен гідропероксиду

Порядок виконання експерименту: у реакційну комірку (3) вносили досліджувану речовину, 15 мл розчинника і термостатували 30 хвилин. Додавали визначену кількість ГПК, цей момент приймали за початок

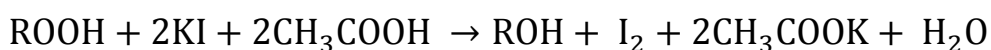
реакції. За ходом реакції слідкували відбираючи з реакційної суміші проби через певні проміжки часу. Вміст кумен гідропероксиду визначали йодометричним методом. Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА).

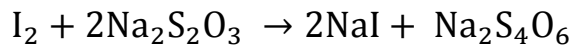
Методика очистки куменгідропероксиду [71]. Розчиняли 0,3 л ГПК в 1 л бензену. Отриманий розчин промивали 0,5 л 2%-го розчину натрій гідроксиду і охолоджували до 0 – 5 °С. Далі додавали 32%-ий розчин NaOH, кількістю 100% від теоретичного. Температура реакції не повинна перевищувати 5 °С. Суміш витримували 30 хв за температури 5 °С. Утворені кристали $ROONa \cdot 6H_2O$ фільтрували на водоструминному насосі, промивали тричі невеликими порціями бензену. Сушили натрієву сіль ГПК на листках фільтрувального паперу (за кімнатної температури). Для отримання кумен гідропероксиду натрієву сіль розчиняли у мінімальній кількості води. Крізь отриманий розчин пропускали карбон(IV) оксид протягом кількох годин. Утворену двофазну систему (натрій гідрокарбонат та чистий кумен гідропероксид) розділяли за допомогою ділильної лійки. Верхній шар (кумен гідропероксид) промивали водою до нейтрального середовища промивних вод. Сушили над безводним натрій сульфатом.

Концентрація очищеного кумен гідропероксиду визначена йодометричним методом і складала 99,8%.

Методика приготування насиченого розчину калій йодиду в етановій кислоті. Крізь розчин крижаної етанової кислоти у воді (1:1) пропускали карбон(IV) оксид до насичення. Розчиняли калій йодид у розчині етанової кислоти до насичення і знову пропускали карбон(IV) оксид.

Методика аналізу пероксидних сполук [72]. Вміст кумен гідропероксиду в реакційній суміші визначали йодометричним методом. Метод заснований на відновленні пероксидний сполук йонами йоду (зворотна йодометрія):





Утворений у результаті реакції йод, визначали об'ємним методом за допомогою 0,01 н розчину натрій тіосульфату.

У конічну колбу об'ємом 150 мл вносили 2 мл етанової кислоти, 1 мл насиченого розчину калій йодиду та 0,5 мл проби. Колбу щільно закривали і залишали на 30 хв. у темному місці. Титрували розчином натрій тіосульфату. Як індикатор використовували розчин крохмалю.

Концентрацію кумен гідропероксиду розраховували за формулою:

$$[\text{ГПК}] = (V - V_x) \cdot N,$$

де: V – об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що витрачений на титрування проби реакційної суміші, мл;

V_x – об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату, що витрачений на титрування холостої проби, мл;

N – нормальність розчину натрій тіосульфату.

Похибка йодометричного методу визначення гідропероксидів не перевищує 5%.

2.2. Дослідження волюмометричним методом антиоксидантних властивостей комплексів перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом

Опис установки та умов проведення експерименту. Дослідження антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів волюмометричним методом проводили на установці зображеній на рис.2.3. Основною частиною установки є реакційна комірка (1), в якій постійну температуру забезпечували за допомогою термостату (7) (похибка термостатування $\pm 0,5$ К). Рівномірне перемішування реакційної суміші здійснювали за допомогою магнітної мішалки (2). Леткі продукти утримувалися в системі за допомогою зворотного холодильника (3), що сполучений з манометром (5). Манометр (5) складається з каліброваної бюретки і врівноважуючої склянки, які заповнювали насиченим водним розчином кальцій хлориду. Реакційна комірка (1) сполучена з кисневою лінією (балон з киснем (8)). При заповненні системи киснем користувалися запірними кранами (4).

Порядок виконання експерименту: у реакційну комірку (1) вносили наважку досліджуваної речовини, 7,5 мл розчинника (ДМФА), 7,5 мл кумену. Реакційну комірку під'єднували до манометричної установки і, відкривши крани (4), пропускали крізь установку кисень із балону (8). Заповнивши систему киснем, крани (4) перекривали, щоб забезпечити герметичність системи. Реакційну комірку термостатували за температури 343 К і вносили в реакційну комірку необхідну кількість ініціатора (2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АІБН), $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Момент введення ініціатора приймали за початок реакції. Контроль за ходом реакції здійснювали фіксуючи покази манометра через певні проміжки часу (зменшення об'єму реакційної системи відбувається за рахунок поглинання кисню).

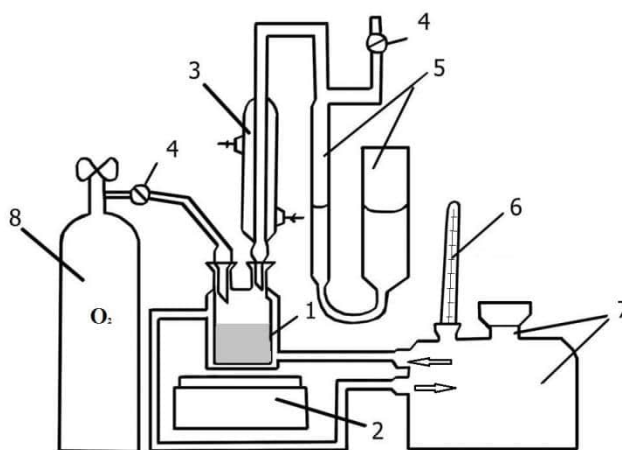


Рис. 2.2. Схема установки для дослідження ініційованого окиснення кумену

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. Реакційна комірка; | 5. Манометр; |
| 2. Магнітна мішалка; | 6. Термометр; |
| 3. Зворотний холодильник; | 7. Термостат; |
| 4. Запірний кран; | 8. Балон з киснем. |

Розрахунок швидкості поглинання кисню. Будували графічну залежність об'єму поглинутого кисню від часу реакції при ініційованому окисненні кумену без добавки та з додаванням досліджуваних речовин. З тангенсу кута нахилу одержаних прямих розраховували швидкість поглинання кисню за даних умов реакції.

2.3. Методики синтезів

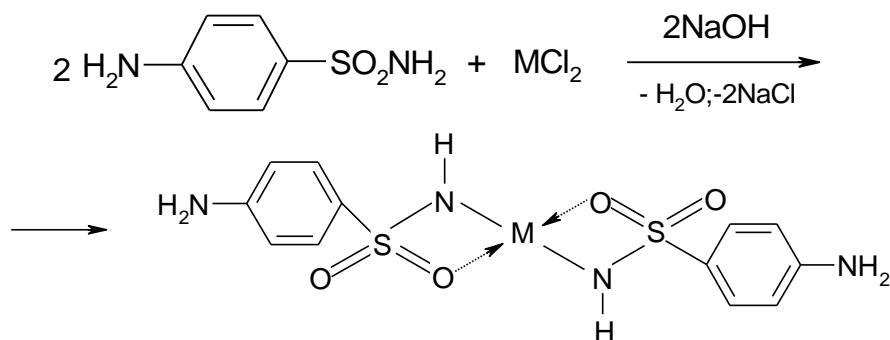
Синтез тіосемікарбазонів бензальдегіду, саліцилового альдегіду та 2,4-дигідроксибензальдегіду проводили за відомою реакцією тіосемікарбазиду з відповідними альдегідами [34, 73, 74] у 50%-му етанолі за нагрівання до температури 80°C протягом 1 – 2 годин. Утворені осаді ТСК фільтрували, промивали 50%-вим розчином етанолу і сушили над безводним кальцій хлоридом. Продукти ідентифікували за ІЧ-спектрами та даними елементного аналізу.

Синтез комплексів d-елементів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) з тіосемікарбазонами бензальдегіду, саліцилового альдегіду та 2,4-дигідроксибензальдегіду. У круглодонну колбу на 100 мл зі зворотнім холодильником вносили тіосемікарбазон та $MCl_2 \cdot nH_2O$ (у співвідношенні 2:1 для тіосемікарбазонів бензальдегіду та саліцилового альдегіду та у співвідношенні 1:1 для тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду) і розчинник (50%-вий розчин етанолу), кип'ятили на водяній бані за температури 80°C. Утворений осад фільтрували, промивали 50%-вим розчином етанолу, сушили над безводним кальцій хлоридом. Вихід у межах 60 – 80%. Продукти ідентифікували за даними ІЧ-, Раман-, мас-спектроскопії.

Синтез комплексів d-елементів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) з 4-амінобензенсульфамідом. У конічній колбі на 250 мл розчиняли за незначного нагрівання 2 г (0,012 моль) 4-амінобензенсульфаміду в 0,1 моль/л розчині NaOH і додавали 0,006 моль $MCl_2 \cdot nH_2O$ (водний розчин). Утворений осад фільтрували, промивали водою і сушили над безводним кальцій хлоридом. Продукти ідентифікували за даними ІЧ-, Раман-, мас- та атомно-абсорбційної спектроскопії.

2.4. Дослідження будови металоорганічних комплексів з 4-амінобензенсульфамідом та тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів

Металоорганічні комплекси на основі 4-амінобензенсульфаміду (стрептоциду) отримані при взаємодії лужного розчину 4-амінобензенсульфаміду з хлоридами відповідних d-елементів за такою реакцією:



Де $M = \text{Cu, Mn, Ni, Zn, Co, Cd}$.

Температури плавлення отриманих комплексів визначено за допомогою приладу «BOETIUS PHMK 05» (табл. 2.1).

Вихід продуктів реакції знаходиться в межах 51 – 98% (табл. 2.1).

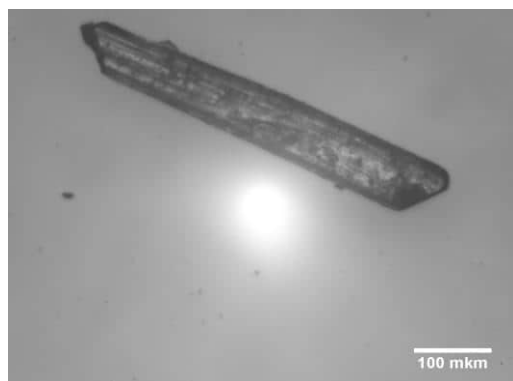
Таблиця 2.1

Температура плавлення та вихід металоорганічних комплексів з 4-амінобензенсульфамідом

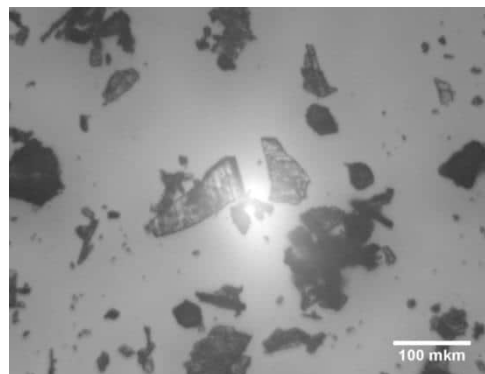
№ п/п	Метал (M)	Т.пл., °C	Вихід, %
1	$\text{Mn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	159-160	51
2	$\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	161	98
3	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	160	59
4	$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	155	58
5	$\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	163	75
6	$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	328-330	77

Розмір та форму кристалів отриманих комплексів досліджено за допомогою металографічного мікроскопа “Orthoplan”. Кристали

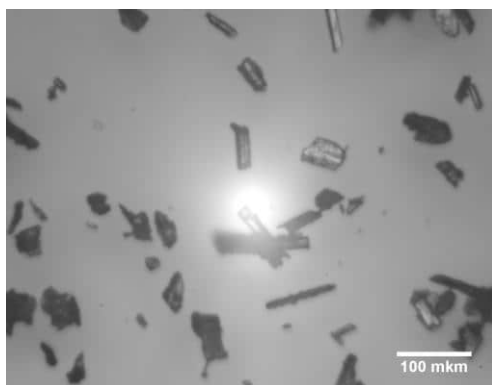
комплексних сполук Мангану та Кадмію мають розмір більше 100 мкм, а комплексні сполуки Купруму, Нікелю, Кобальту та Цинку менше 100 мкм. Всі утворені кристали мають пластинчасту форму (рис. 2.3).



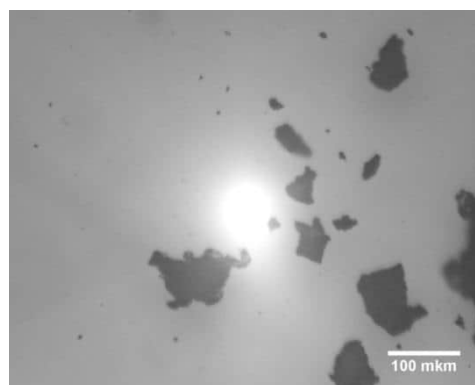
$\text{Mn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$



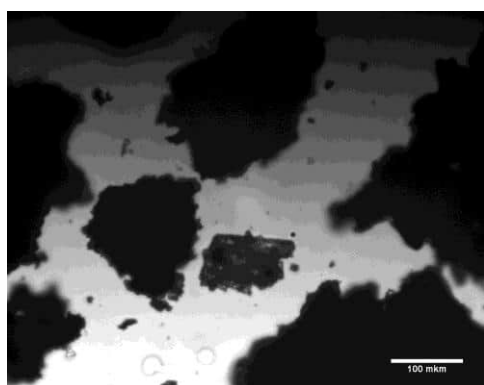
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$



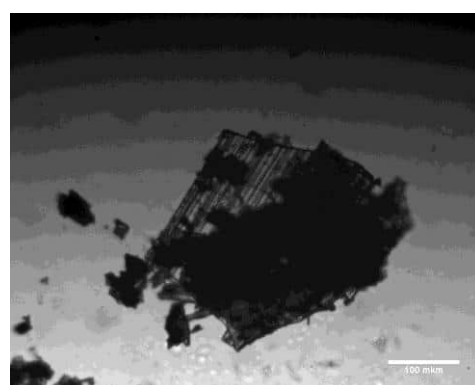
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$



$\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$



$\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$



$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$

Рис. 2.3. Мікрофотографії кристалів комплексів металів з 4-амінобензенсульфамідом

Мас-спектрометрія.

З наведених на рис. 2.4 та 2.5. мас-спектрів комплексів кадмію та мангану на основі 4-амінобензенсульфаміду видно, що за набором основних піків вони ідентичні спектру чистого 4-амінобензенсульфаміду (рис.2.6), піки металовмісних йонів у всіх спектрах відсутні.

Це дозволяє зробити висновок про те, що досліджувані комплекси не іонізуються методом FAB.

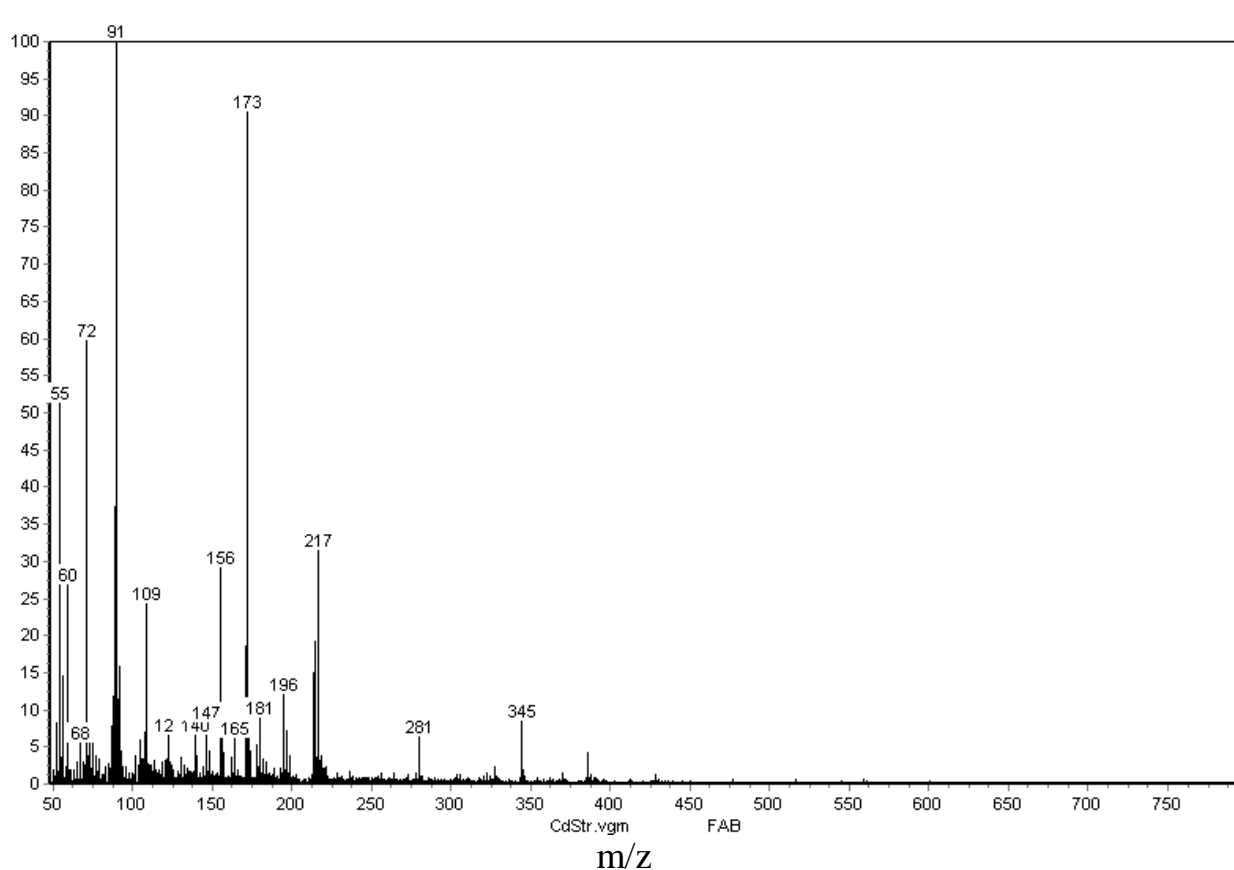


Рис. 2.4. Мас-спектр кадмієвого комплексу 4-амінобензенсульфаміду (бомбардування швидкими атомами)

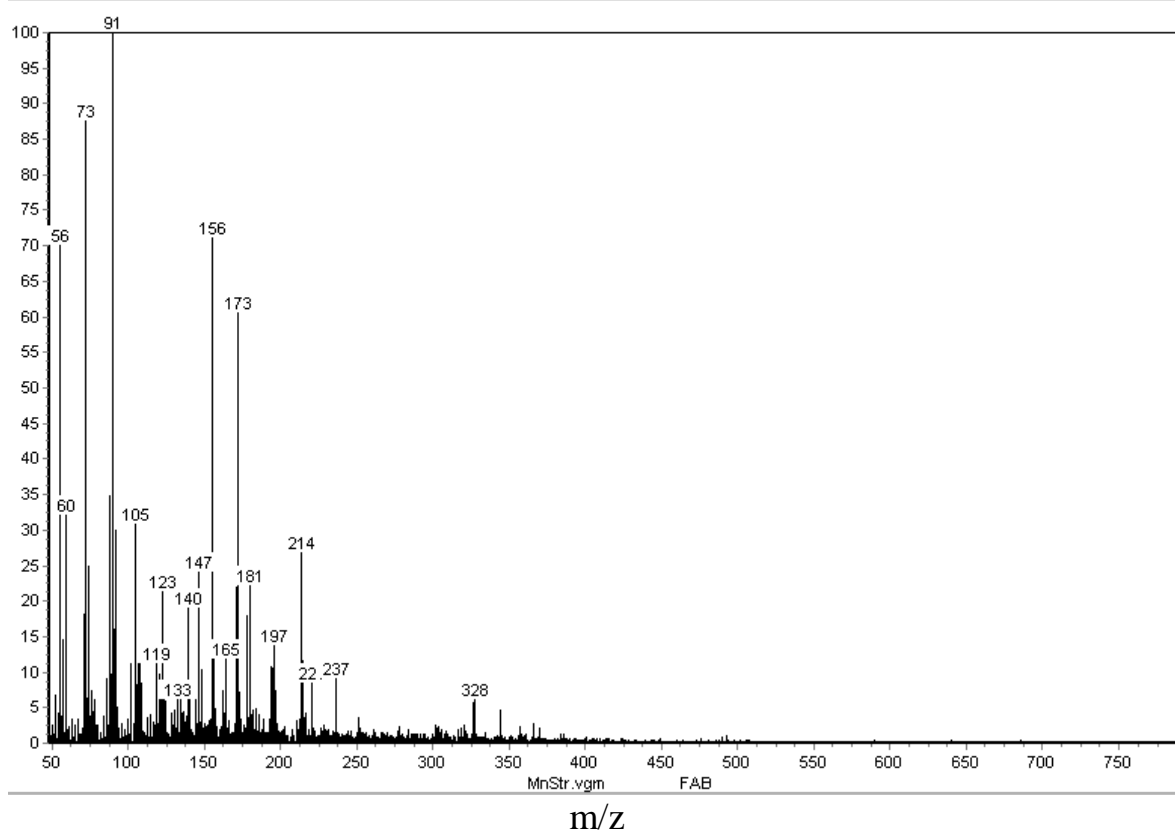


Рис. 2.5. Мас-спектр манганового комплексу 4-амінобензенсульфаміду (бомбардування швидкими атомами)

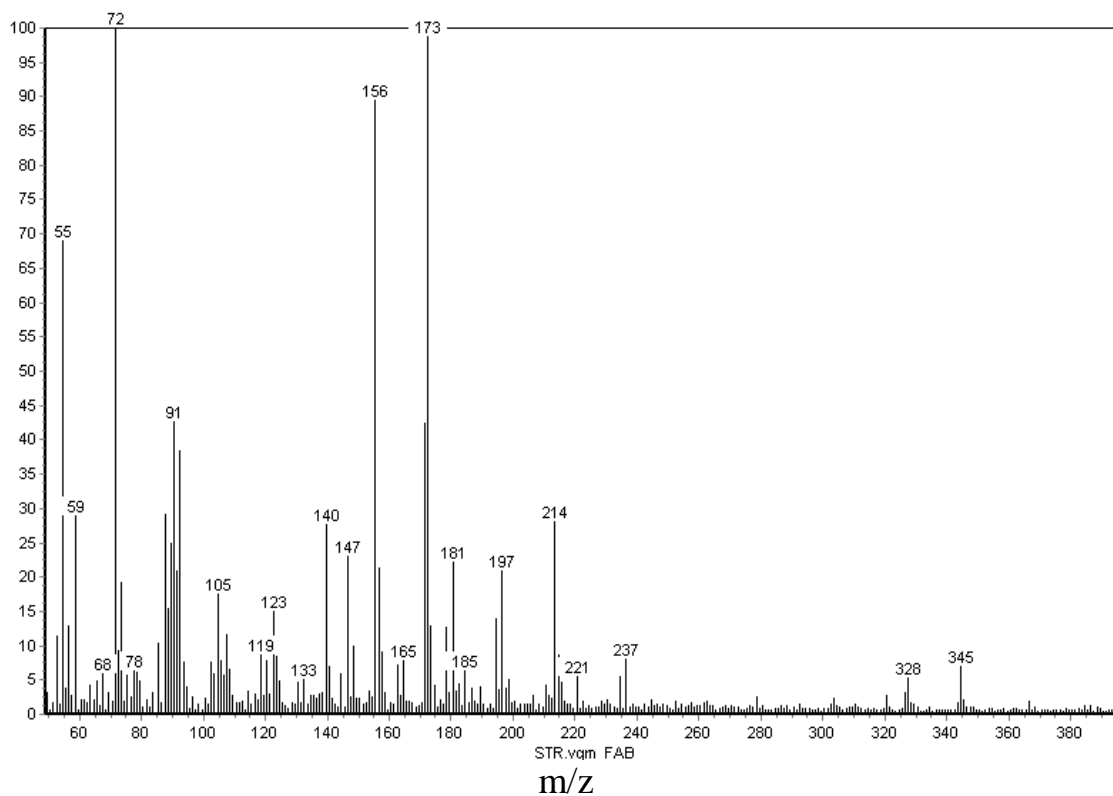


Рис. 2.6. Мас-спектр 4-амінобензенсульфаміду (бомбардування швидкими атомами)

На мас-спектрах присутній пік протонуваних молекул 4-амінобензенсульфаміду (173) і пік йонів 156, що, ймовірно, утворюються у результаті викиду молекули амоніаку. Характерною особливістю спектрів комплексів, порівняно з спектром 4-амінобензенсульфаміду, є нестабільна відносна інтенсивність піку йонів 156.

Дані *диференційної скануючої калориметрії* для кадмієвого комплексу з 4-амінобензенсульфамідом наведені на рис. 2.7. У межах температур 125 – 165 °С спостерігаються піки, що, ймовірно, показують втрату залишкової води. Незворотній розклад сполуки відбувається за температури вище 325 °С.

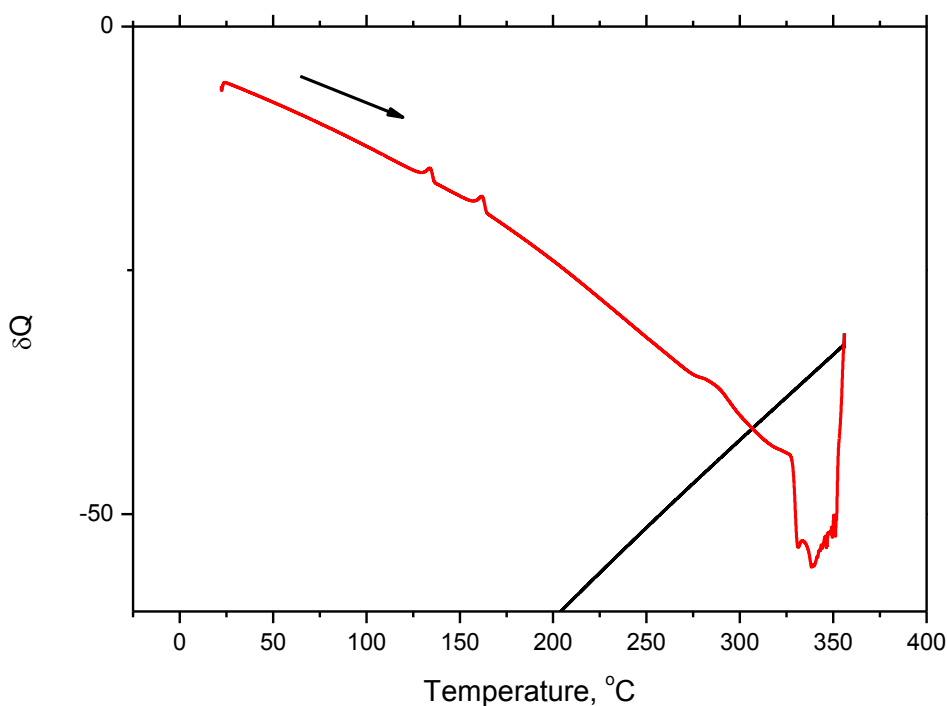


Рис. 2.7. Термограма кадмієвого комплексу з *p*-амінобензенсульфамідом

ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектри комплексів з 4-амінобензенсульфамідом за своєю структурою близькі до спектрів чистого ліганда (рис. 2.8). У синтезованих комплексах валентні асиметричні і симетричні коливання ароматичної аміногрупи проявляються при частотах 3485 – 3335 cm^{-1} . Деформаційні коливання NH_2 групи виявляються в області 1635 – 1625

cm^{-1} . Симетричні валентні коливання амідної групи NH спостерігаються в області $3267 - 3250 \text{ cm}^{-1}$. Деформаційні коливання NH групи при 1565 cm^{-1} перекриваються з коливаннями бензенового ядра при 1600 і 1500 cm^{-1} . Неплощинні коливання C–H *para*-заміщеного бензенового кільця спостерігаються в області $833 - 825 \text{ cm}^{-1}$, а площинні коливання – в області $1150 - 1100 \text{ cm}^{-1}$.

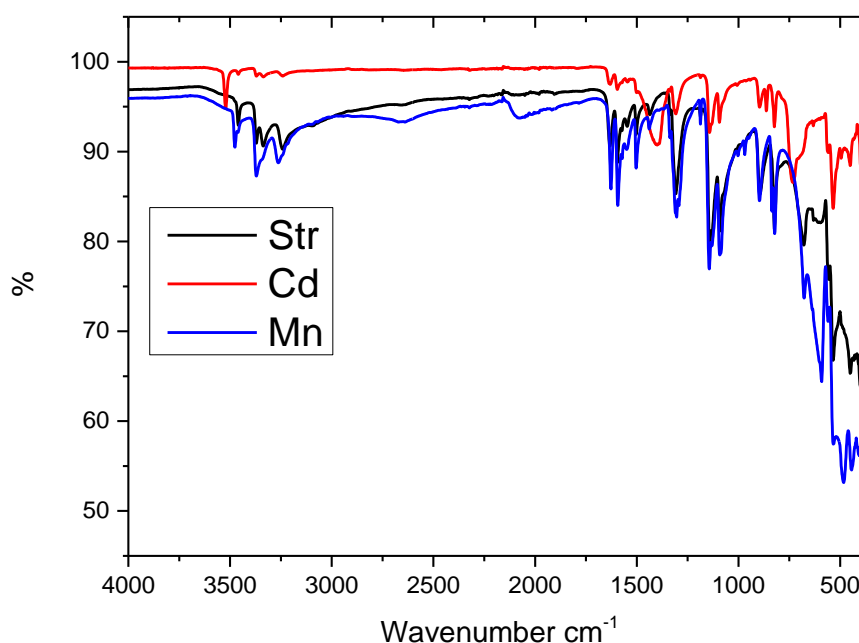


Рис. 2.8. ІЧ-спектри 4-амінобензенсульфаміду (Str) та його комплексів з кадмієм та манганом

Асиметричні коливання SO_2 в групі $\text{SO}_2\text{-N}$ виявляються при 1308 cm^{-1} , а асиметричні коливання в області 1145 cm^{-1} перекриваються з коливаннями зв'язку C–H *para*-заміщеного бензенового ядра [75,76].

Коливання зв'язків M–O спостерігаються в області $546 - 517 \text{ cm}^{-1}$.

Такі області поглинання зв'язків M–O і M–N також спостерігаються і для комплексів одержаних на основі ароїлгідразону і 2-гідрокси-5-хлоро-4-метилацетофенону [77], а також азометинів синтезованих за участю 1-гідрокси-2-ацетилнафталену [78] і 5-метилсаліцилового альдегіду [79].

Раман-спектроскопія. Спектри комбінаційного розсіювання демонструють ті ж тенденції, що і спектри ІЧ (рис.2.9, 2.10). Спектри є

подібними між собою та зі спектром 4-амінобензенсульфаміду. Це підтверджує ідентичність будови та типу зв'язку в усіх сполуках.

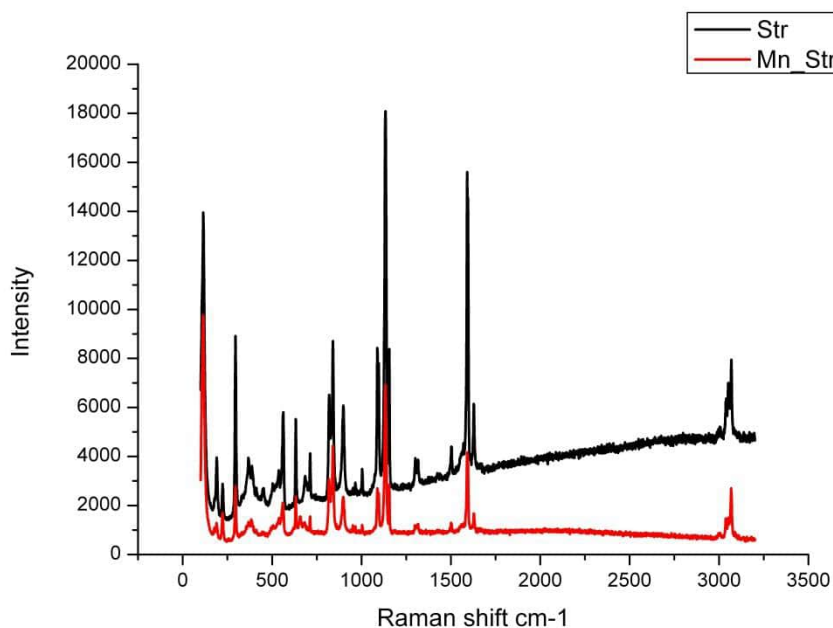


Рис. 2.9. Раман-спектр комплексу Мангану з 4-амінобензенсульфамідом

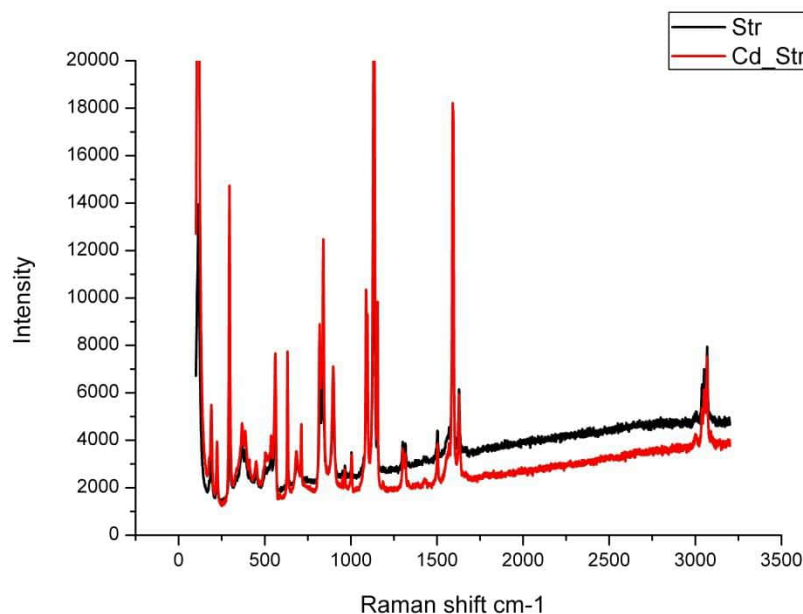


Рис. 2.10. Раман-спектр комплексу Кадмію з 4-амінобензенсульфамідом

Методом *кондуктометричного титрування* визначили співвідношення стехіометричних коефіцієнтів у металоорганічних комплексах з 4-амінобензенсульфамідом. В основі методу лежить вимірювання зміни електричної провідності розчину залежно від кількості

доданого реагенту. Йон металу утворює з лігандом єдиний комплекс M^2+L , і в момент його утворення електропровідність розчину буде мінімальною (кінцева точка титрування). Кінцева точка титрування знаходиться на перетині двох прямих ліній, що відповідають частинам кривої титрування (описує залежність електричної провідності від об'єму, витраченого на титрування) і відповідає відношенню стехіометричних коефіцієнтів, тобто $[L]/[M^{2+}]$ [80].

Готували розчини однакової концентрації – 0,1 М розчин $MCl_2 \cdot nH_2O$ у воді та 0,1 М розчин 4-амінобензенсульфаміду в 0,1 М розчині натрій гідроксиду. Розчин $MCl_2 \cdot nH_2O$ об'ємом 5 мл титрували розчином 4-амінобензенсульфаміду за нагрівання до температури $50^\circ C$, при постійному перемішуванні та вимірюванні зміни електропровідності. Будували графік залежності зміни електропровідності від $[L]/[M^{2+}]$. Результати наведені на рис. 2.11.

У досліджених комплексах відношення $[L]/[M^{2+}]$ знаходиться в межах 1,5–2.

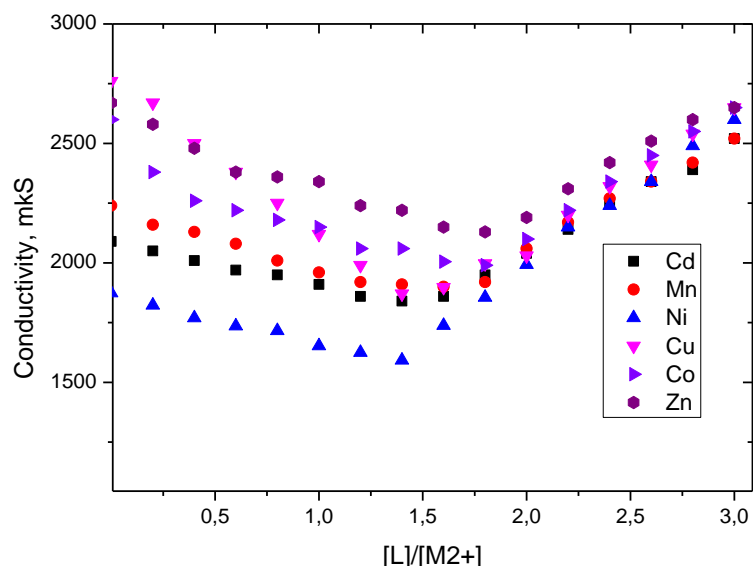


Рис. 2.11. Кондуктометричні криві титрування розчинів хлоридів M^{2+} розчином 4-амінобензенсульфаміду в 0,1 М розчині натрій гідроксиду

Відсотковий вміст металів у комплексах з 4-амінобензенсульфамідом встановлено за результатами *атомно-адсорбційного аналізу* (табл. 2.2). Отримані результати практично співпадають з результатами кондуктометричного титрування, співвідношення $[L]/[M^{2+}]$ знаходиться в межах 1,5 – 2.

Таблиця 2.2

Вміст d-елементів у комплексах з 4-амінобензенсульфамідом за результатами атомно-адсорбційного аналізу

Метал (M)	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$[M^{2+}]$, %	13.4±0.6	11.8±2.3	21.2±1.4	14.9±2.1	21.6±2.7	38.3±0.8

Висока термічна стійкість, слабка здатність до іонізації, розкид стехіометричних співвідношень між лігандом та центральними іонами свідчать про те, що утворені комплекси є аналогічними до координаційних полімерів складу $[M(\mu_2N, OpNH_2C_6H_4SO_3)_2(H_2O)_2]_n$ описаних в [81] і мають шарувату структуру. У таких кристалічних структурах M(II) координуються двома $-NH_2$ і двома $-SO_3$ групами з чотирьох різних $NH_2C_6H_4SO_3^-$ лігандів та двома молекулами води в осьовому положенні, у результаті чого утворюється восьмигранна координаційна сфера. Аніони $p-NH_2C_6H_4SO_3^-$ поводяться як мости до лігандів створюючи двовимірну шарувату структуру (рис. 2.12).

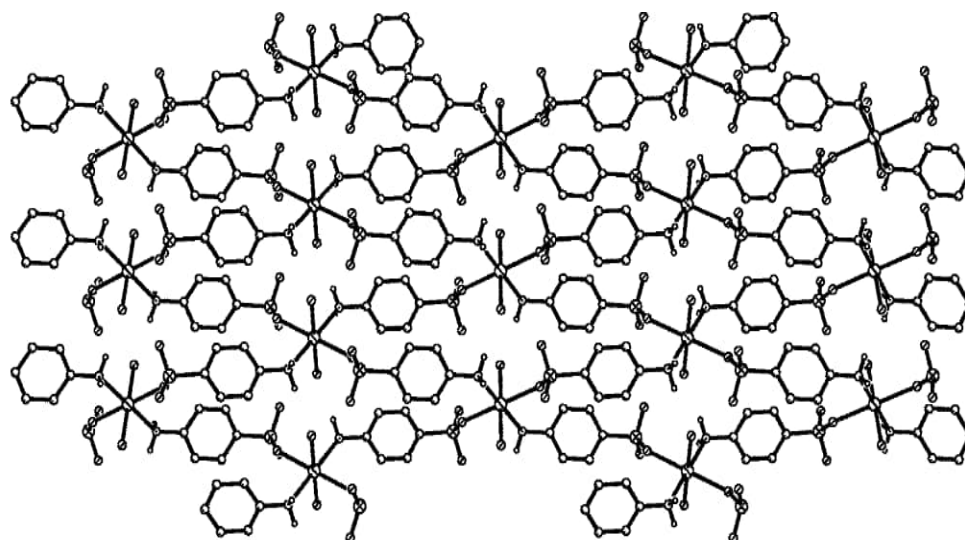


Рис. 2.12. 2-D шарувата структура $[\text{Cd}(\mu_2\text{N}, \text{OpNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [6]

Авторами [81] показано (рис.2.13, TGA analysis), що комплекс кадмію на основі 4-амінобензенсульфоїкислоти (сполука 1) стабільний до 100°C , вище якої вивільняються молекули води. Зневоднена сполука (1') також є кристалічною, відстань між шарами скорочується від $9,37 \text{ \AA}$ в 1 до $8,77 \text{ \AA}$ в 1'. У кімнатних умовах 1' – це стабільна фаза, як показано методом порошкової дифракції після впливу повітря протягом 12 год. Однак, коли 1' піддається впливу вологи, він може поглинати воду і переходити в 1. Тому, зневоднення 1 – це оборотний процес.

Для всіх досліджених комплексів 4-амінобензенсульфаміду отримані подібні спектральні дані. Це дозволяє припустити, що й інші комплекси d-елементів на основі 4-амінобензенсульфаміду мають однотипну структуру координаційних полімерів.

Для подальших кінетичних досліджень інгібуючої здатності комплексів перехідних металів на основі 4-амінобензенсульфаміду їх кількості розраховували на умовний мономер складу 1:2 $[\text{M}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]$.

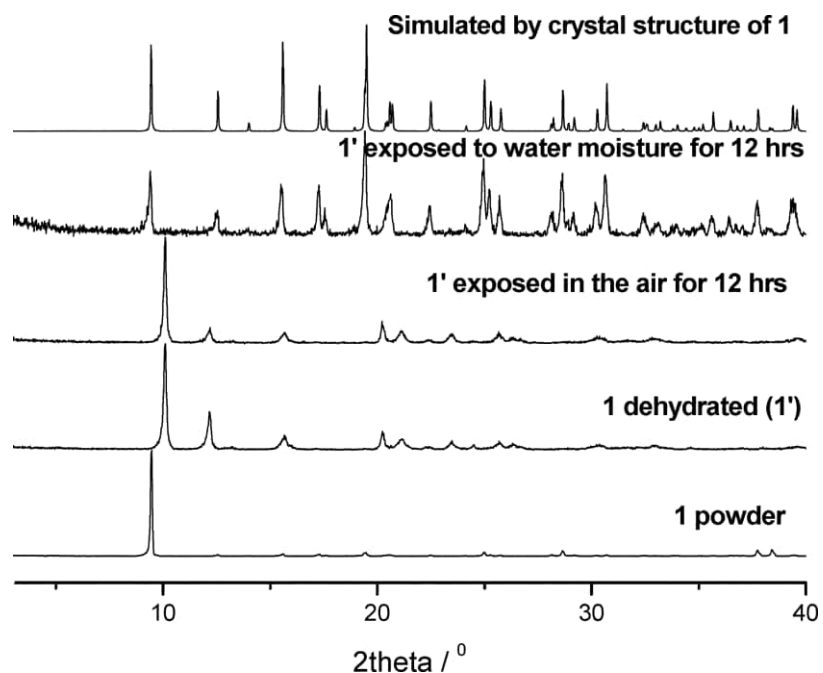
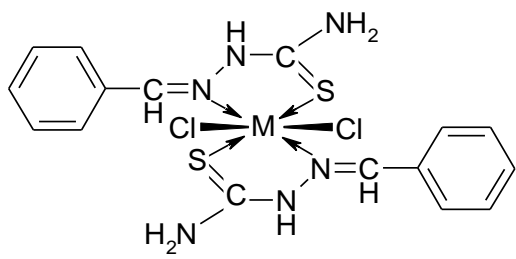
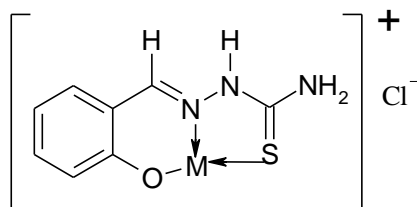


Рис. 2.13. PXRD (метод порошкової дифракції), що показує процес зневоднення та гідратації 1 – $[\text{Cd}(\mu_2\text{N}, \text{OpNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 1' – його зневоднена форма [81]

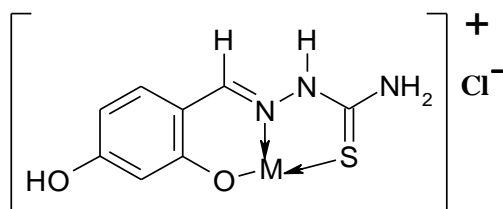
Також нами отримано та досліджено будову та властивості **металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів (ТСК) ароматичних альдегідів**, а саме комплексів з ТСК бензальдегіду:



комплексів з ТСК саліцилового альдегіду:

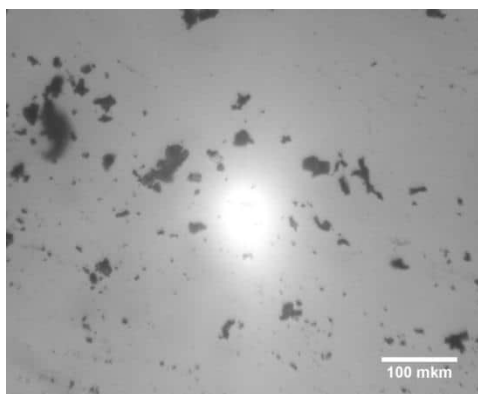


та комплексів з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду:

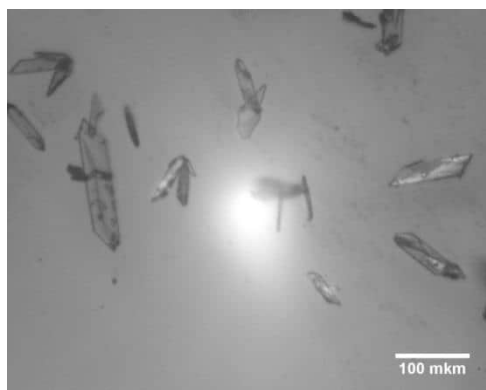


де M = Cd, Cu, Mn, Ni.

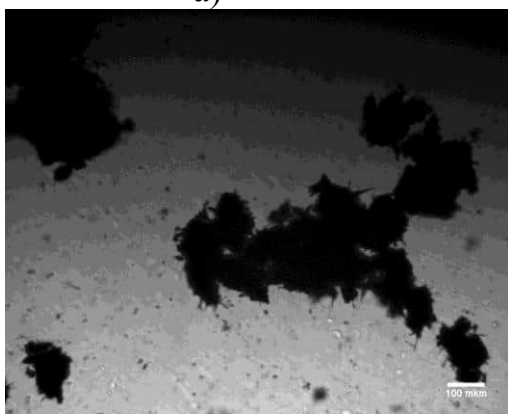
Розмір та форму кристалів отриманих комплексів досліджено за допомогою металографічного мікроскопа "Orthoplan". Утворені кристали комплексу Купруму з ТСК бензальдегіду пластинчастої форми розміром близько 100 мкм. Для комплексів Купруму з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду, Кадмію та Мангану з ТСК саліцилового альдегіду характерним є утворення кристалів значно менших розмірів голчастої форми (рис. 2.14).



а)



б)



в)



г)

Рис. 2.14. Мікрофотографії кристалів комплексів металів: а) комплекс Купруму з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду; б) комплекс Купруму з ТСК бензальдегіду; в) комплекс Кадмію з ТСК саліцилового альдегіду; г) комплекс Мангану з ТСК саліцилового альдегіду.

Будову отриманих комплексів підтверджено даними мас-спектрометрії, ІЧ-спектроскопії, та раман-спектроскопії.

Мас-спектрометрія. У спектрі комплексу купруму з ТСК бензальдегіду (рис. 2.15) є пік іонів з m/z 180, що відповідає протонованим молекулам тіосемікарбазиду бензальдегіду. У спектрі спостерігаються металовмісні комплексні йони $[\text{Cu}(\text{LH})]^+$ з m/z 242 та йони $[\text{Cu}(\text{LH})_2\text{H}]^+$ з m/z 421. При цьому в структурі ліганду сумніватися не доводиться, оскільки в спектрі електронного удару спостерігаються піки іонів, характерні для тіосемікарбазиду бензальдегіду (рис. 2.16). Еталонний спектр тіосемікарбазиду з бази даних наведений на рис. 2.17. Відмінність в інтенсивностях зумовлена відмінностями в умовах реєстрації.

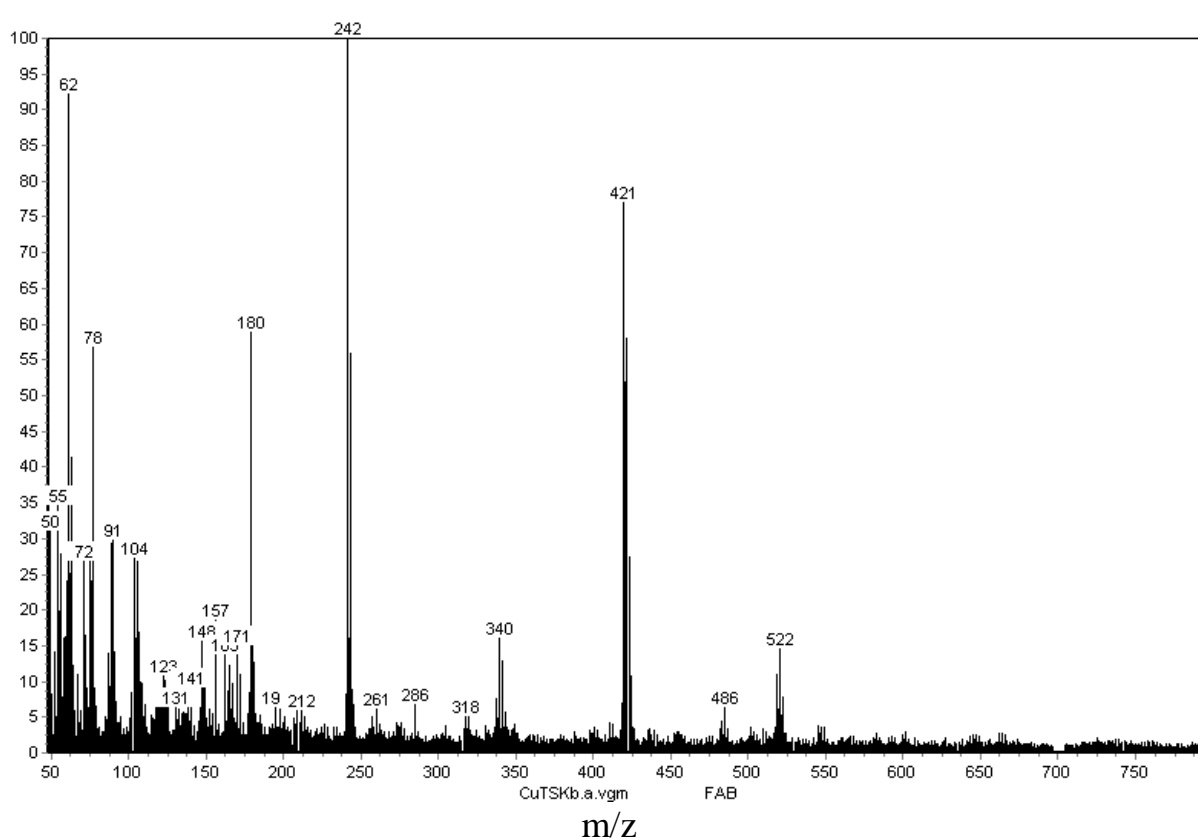


Рис.2.15. Мас-спектр комплексу Купруму з ТСК бензальдегіду (бомбардування швидкими атомами)

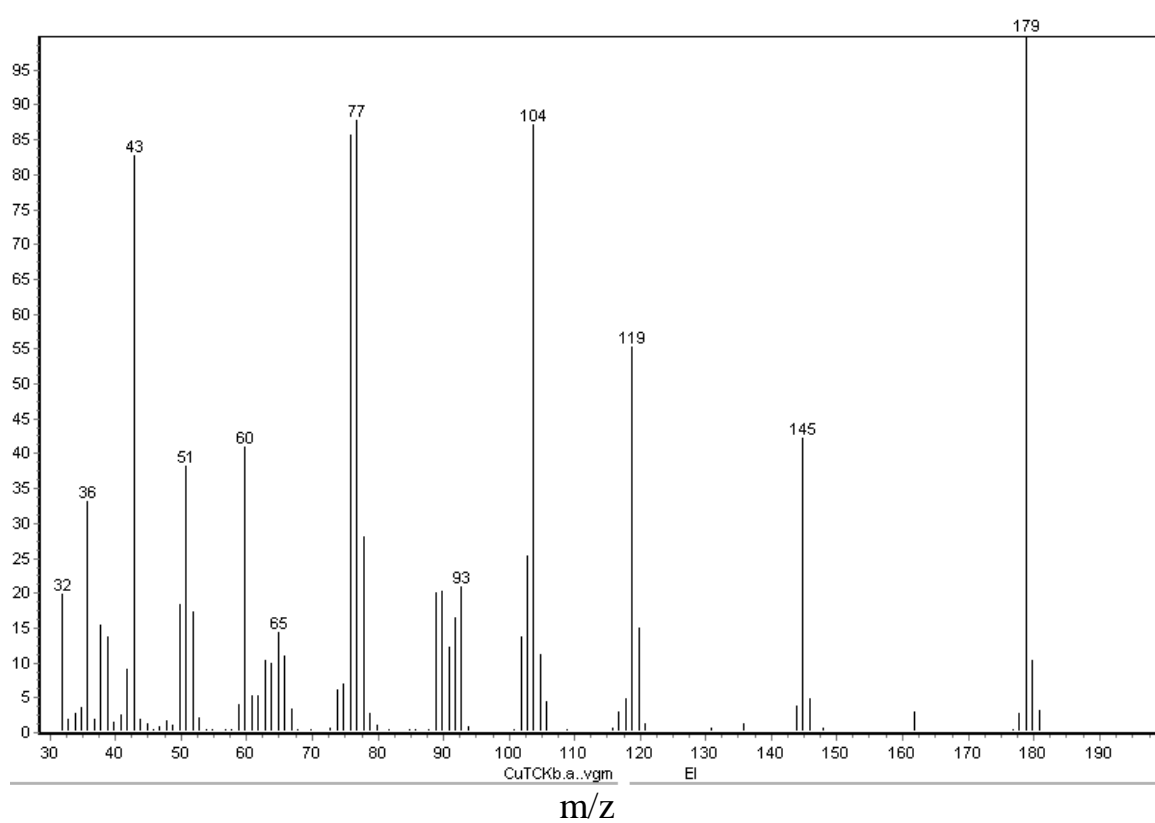


Рис.2.16. Мас-спектр комплексу Купруму з ТСК бензальдегіду (електронна іонізація)

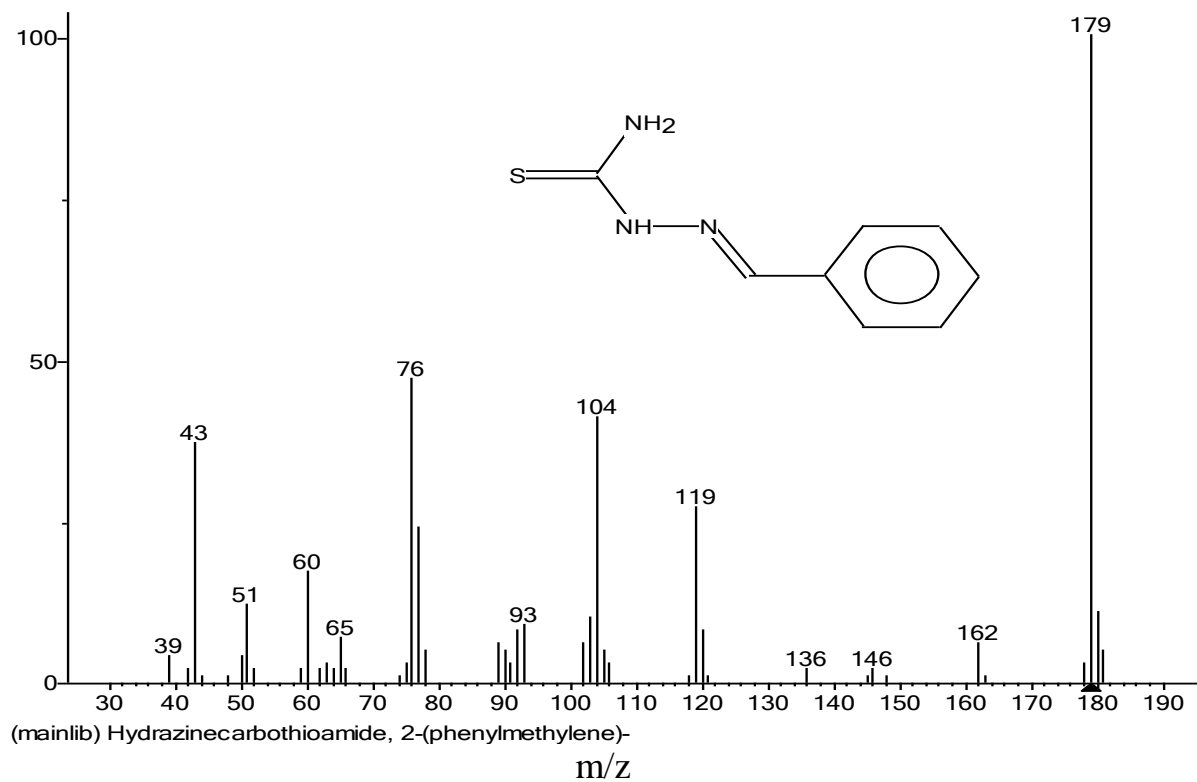


Рис.2.17. Мас-спектр ТСК бензальдегіду (електронна іонізація)

На рис. 2.18. наведено мас-спектр манганового комплексу ТСК бензальдегіду.

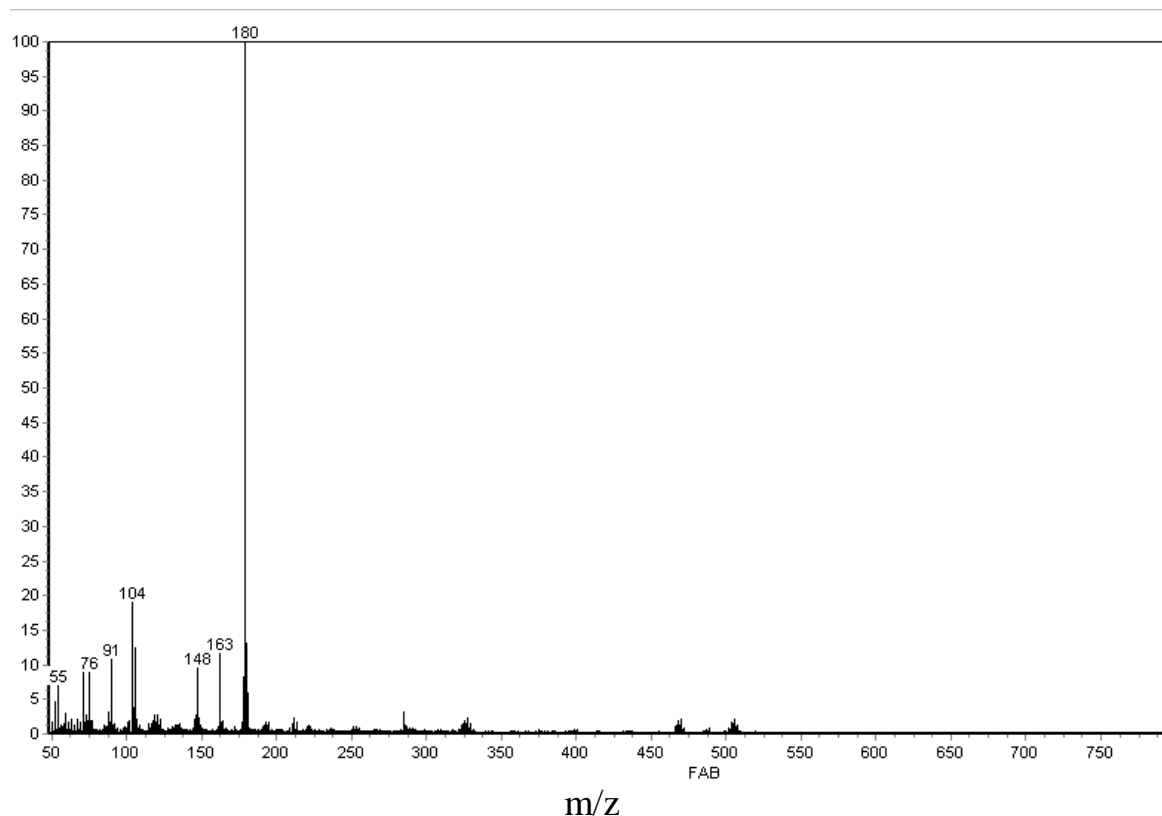


Рис.2.18. Мас-спектр манганового комплексу ТСК бензальдегіду (бомбардування швидкими атомами)

У мас-спектрі манганового комплексу ТСК бензальдегіду спостерігається інтенсивний пік іонів 180, що відповідає протонованим молекулам з масою 179. Цей висновок узгоджується з тим, що в спектрі електронного удару цього зразка спостерігається інтенсивний пік йонів з масою 179.

На рис. 2.19. наведено спектр тіосемікарбазиду саліцилового альдегіду. Пік 196 – відповідає протонованим молекулам ліганда.

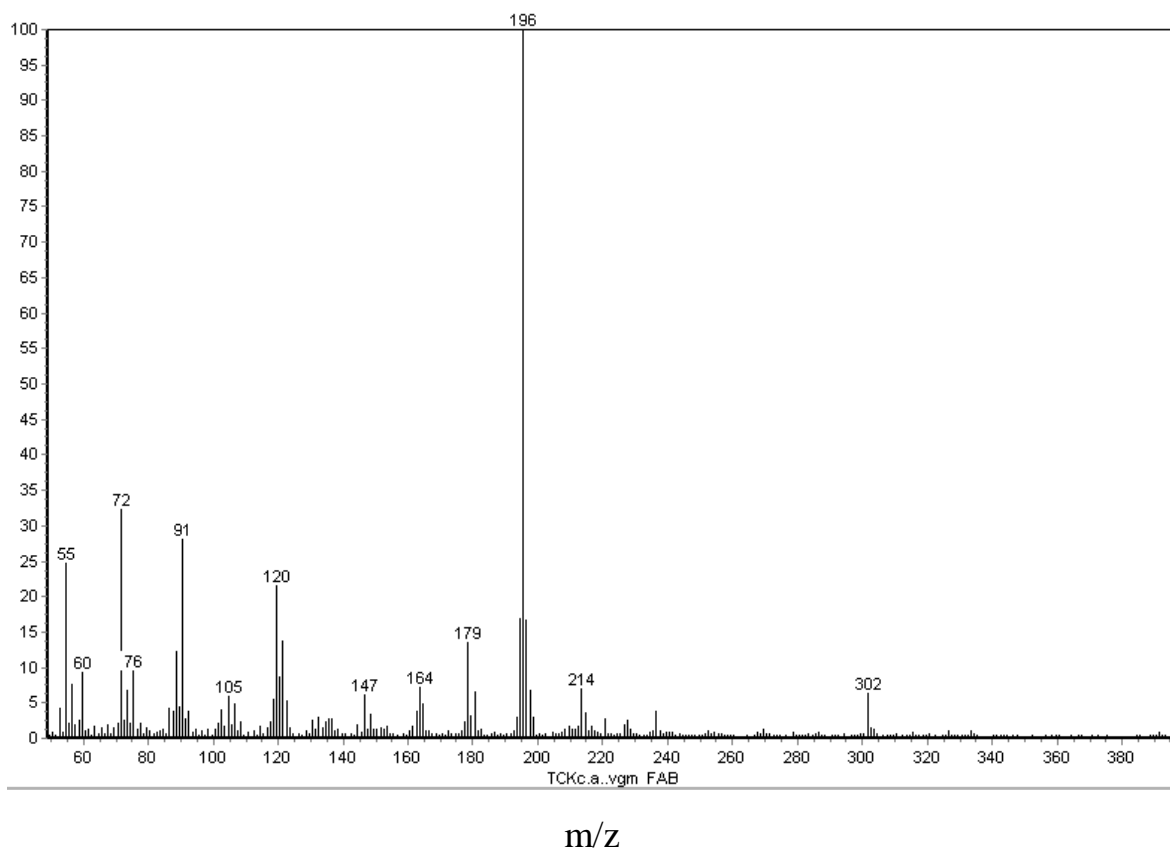


Рис.2.19. Мас-спектр ТСК саліцилового альдегіду (бомбардування швидкими атомами)

Мас-спектр кадмієвого комплексу на основі ТСК саліцилового альдегіду наведений на рис. 2.20. Пік при 196 відповідає ТСК саліцилового альдегіду. Поряд з ним спостерігаються групи піків в області мас 308 та 503. З огляду на той факт, що кадмій в природі існує у вигляді 8 ізотопів і 100%-ву поширеність має ізотоп з масою 114, можна припустити, що група піків в області 308 – це йони складу CdL^+ ($194 + 114 = 308$), а йони групи 503 – протоновані молекули складу CdL_2 . Тобто, для цього комплексу в спектрі спостерігаються комплексні йони складу CdL і фрагментно йони складу CdL_2 .

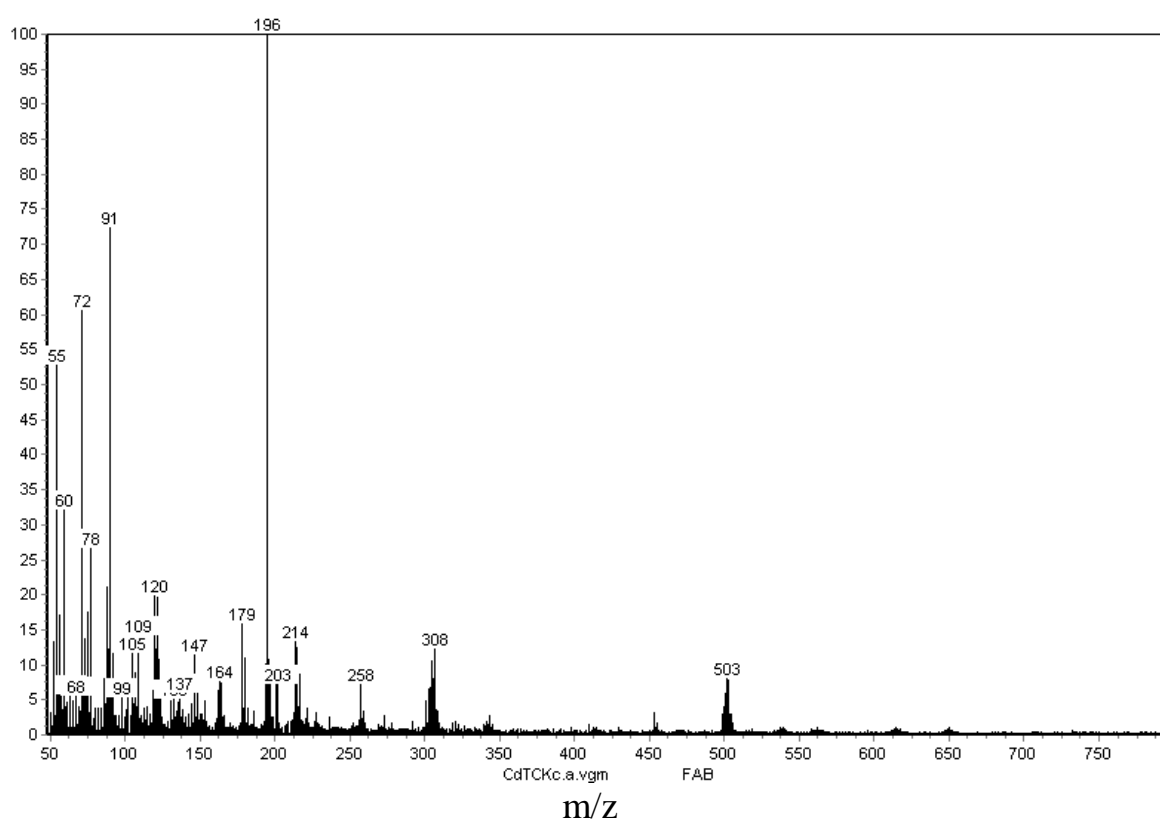


Рис.2.20. Мас-спектр кадмієвого комплексу ТСК саліцилового альдегіду (бомбардування швидкими атомами)

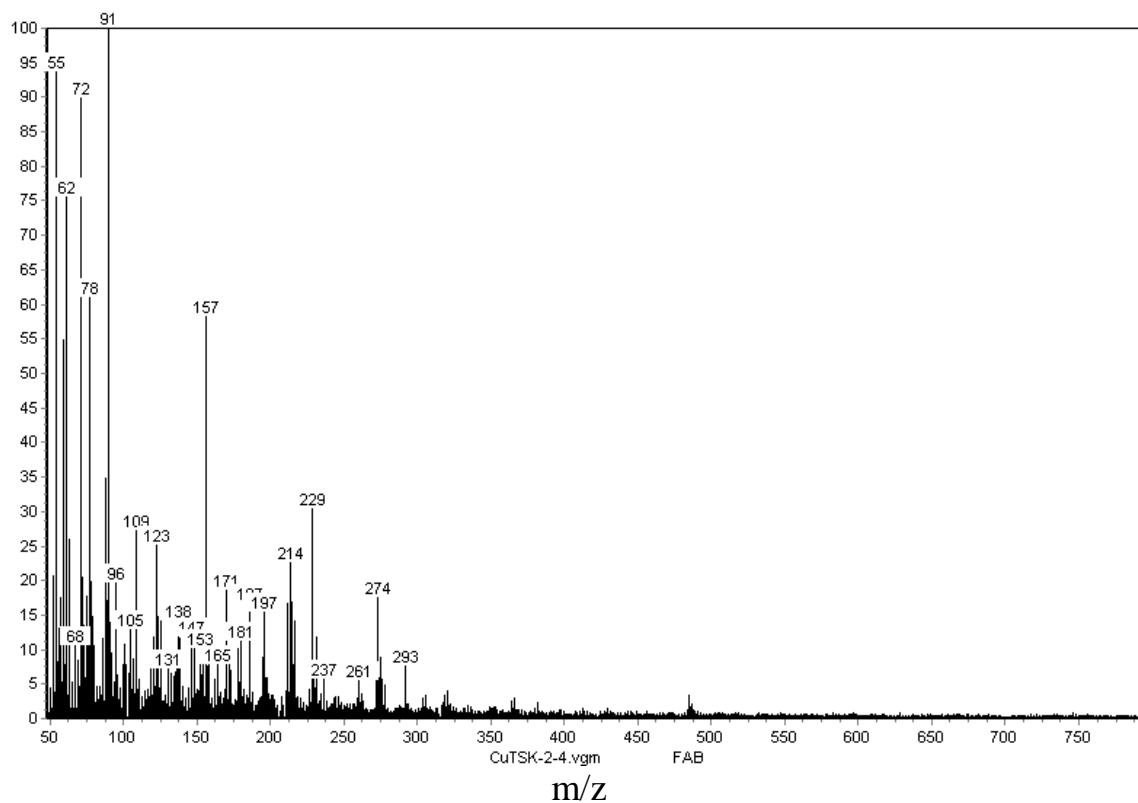
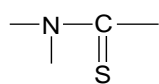


Рис.2.21. Мас-спектр мідного комплексу ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду (бомбардування швидкими атомами)

Мас-спектр комплексу купруму з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду наведений на рис. 2.21. У спектрі є піки при 274 і 486, які можуть відповідати CuL^+ та CuL_2^+ , оскільки, мідь в природі існує у вигляді двох ізотопів 63 (69,1 %) і 65 (30,9 %).

ІЧ-спектроскопія. У синтезованому тіосемікарбазиді саліцилового альдегіду валентні коливання групи ($\text{NH}_2 + \text{OH}$) спостерігаються при 3458 – 3315 cm^{-1} , а NH при 3150 cm^{-1} . Деформаційні коливання структурної групи



знаходяться при 950 і 820 cm^{-1} [82]. Площинні деформаційні коливання C–H *орто*-заміщеного бензенового кільця характеризуються смугами при 1200, 1116 і 1065 cm^{-1} , а неплосинні коливання знаходяться при 750 cm^{-1} [75].

У спектрах комплексів, які містять атоми мангану і кадмію знаходяться смуги поглинання, які характерні для спектру тіосемікарбазону саліцилового альдегіду. При аналізі спектрів поглинання комплексів виявлено, що вони характеризуються деякими особливостями. Так смуга поглинання валентних коливань C–O зв'язку фенолу у вихідному тіосемікарбазоні знаходиться при 1384 cm^{-1} . Зміщення частоти поглинання пояснюється депротонізацією OH групи і утворенням зв'язків між металом і

аніоном кисню [83,84]. Відомо [82], що група $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \quad \text{S} \end{array}$ досить чутлива до координації з металом. Утворення комплексів призводить до зміщення смуг поглинання групи в область високих частот і спостерігаються у випадку комплексу з манганом при 960 і 825 cm^{-1} , а у випадку комплексу з кадмієм вони зміщуються до 967 і 835 cm^{-1} , що зумовлено утворенням зв'язків між металом і сульфуром.

У спектрах комплексів коливання зв'язків Mn–O і Mn–N знаходяться при 483 і 415 cm^{-1} , а зв'язки Cd–O і Cd–N виявляються при 500 і 432 cm^{-1} відповідно. Такі області поглинання зв'язків також спостерігаються і для комплексів одержаних на основі ароїлгідразону і 2-гідрокси-5-хлоро-4-

метилацетофенона [77], а також азометинів синтезованих за участю 1-гідрокси-2-ацетилнафталену [79] і 5-метилсаліцилового альдегіду [78].

Раман-спектроскопія

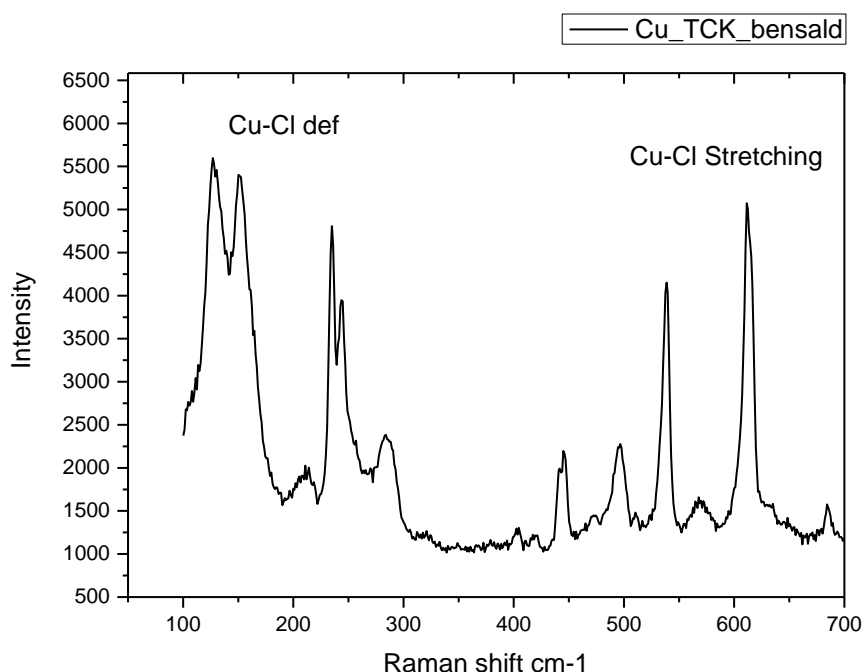


Рис. 2.22. Раман-спектр комплексу Купруму з ТСК бензальдегіду

На спектрах комбінаційного розсіювання комплексу Купруму з ТСК бензальдегіду наявні смуги, зумовлені коливаннями зв'язку Cu – Cl (рис. 2.22). Смуги, зумовлені деформаційними коливаннями зв'язку Cu – Cl спостерігаються при 200 – 100 cm^{-1} . Смуги, зумовлені коливаннями розтягування Cu – Cl, мають сильну інтенсивність і спостерігаються при 610 – 220 cm^{-1} [85].

2.5. Синтез наночастинок кадмій селеніду із використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом

Синтез наночастинок кадмій селеніду здійснювали змішуванням прекурсорів кадмію і селену без створення інертної атмосфери (рис. 2.23) [86, 87]. Комплекс кадмію з 4-амінобензенсульфамідом був використаний одночасно як прекурсор кадмію і стабілізуючий ліганд. Його нагрівали з октадецемом до температури синтезу та інтенсивно перемішували протягом 30 хвилин. До отриманої суспензії вводили прекурсор селену, котрий отримували при тривалому перемішуванні (> 24 годин) суміші селену в октадецені (молярне співвідношення 1:30). Температуру синтезів варіювали в межах 150 – 280 °С, тривалість синтезів – 10 – 315 хв. Виділення кінцевого продукту здійснювали додаванням етанолу (співвідношення обсягів етанол-розчин з наночастинками – 1:1) з подальшим центрифугуванням і редиспергуванням у хлороформі.



Рис. 2.23. Схема установки для проведення синтезу наночастинок

Синтез наночастинок типу ядро CdSe – товста оболонка ZnS. До розчину наночастинок CdSe в октадецені додавали цинк стеарат і нагрівали за температури 200 °С 30 хв. Додавали тіосечовину і продовжували

нагрівати за температури 200 °С. Відбирали аліквоти через певні проміжки часу. Загальна тривалість синтезу – 150 хв. [88]

Вимірювання фотолюмінесценції і спектрів поглинання проводили використовуючи спектрофотометр USB-650 (Ocean Optic (USA)) та програмне забезпечення Ocean Optic Spectra Suite. Для збудження фотолюмінесценції використовували діодний лазер із довжиною хвилі 405 нм. Спектри розчинів наноструктур CdSe/ZnS вимірювали після розведення суспензії хроформом.

Просвічувальну електронну мікроскопію зразків проводили за допомогою мікроскопа ПЕМ-125 при прискорюючій напрузі пучка 90 КВ після нанесення краплі розчину на графітну підкладку.

Утворення наноструктур CdSe/ZnSe підтверджували також атомно-силовою мікроскопією. Для цього розчин наноструктур відцентрифугували, відділяли отримані наноструктури і промивали хлороформом. На поверхню слюди наносили хлороформний розчин CdSe/ZnSe і сушили стиснутим очищеним повітрям Eco Puff-Air. Для встановлення розміру наноструктур, поверхню слюди сканували за допомогою скануючого зондового атомно-силового мікроскопа.

Якісний та кількісний склад наноструктур CdSe/ZnS встановлений методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (EDX).

2.6. Статистична обробка результатів кінетичних експериментів

Волюмометрична установка дозволяє у кінетичному режимі окиснення вимірювати швидкості поглинання кисню від 10^{-7} до 10^{-4} моль/(л·с) за мінімального окиснення RH від 0,1 до 1,0 % відповідно. Зниження тиску у ході експерименту незначне і не впливає на проходження реакції. Похибка вимірювання в межах 5 – 8%.

Кінетичні криві швидкості поглинання кисню при окиснення кумену та витрати ГПК при розкладі кумен гідропероксиду, після відповідних перетворень координат, описували методом лінійної регресії. Для цього використовували демонстраційну версію пакету OriginLab. За даними наближеннями встановлено відповідні похибки визначених констант, які не перевищують 7%.

Для опису тенденцій залежностей швидкостей досліджуваних вільнорадикальних процесів від концентрації добавок використаний метод сплайнів (OriginLab).

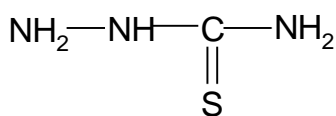
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ ТА ЇХ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ З d-ЕЛЕМЕНТАМИ ЯК ІНГІБІТОРІВ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КУМЕН ГІДРОПЕРОКСИДУ

3.1. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену за наявності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів

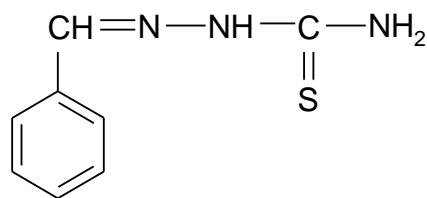
Цікавими як антиоксиданти є продукти конденсації карбонільних сполук з: гідразинами, серед яких виявлено сполуки, що проявляють антиоксидантні властивості [89-92]; та тіосемікарбазидами, серед яких відомі лікарські засоби з антиоксидантною, антибактеріальною, противірусною та канцеростатичною дією [31-34,93,94].

Для одержання металоорганічних комплексів перехідних металів як ліганди нами використано тіосемікарбазони ароматичних альдегідів.

Тому перший етап наших досліджень – вивчення кінетичних закономірностей розкладу гідропероксиду кумену під впливом власне тіосемікарбазиду (I) і тіосемікарбазонів (ТСК) таких ароматичних альдегідів: бензальдегіду (II), *n*-бромобензальдегіду (III), саліцилового альдегіду (IV), 2,4-дигідроксибензальдегіду (V), 2,4-диметоксибензальдегіду (VI), 2-гідроксинафтальальдегіду (VII), а також тіосемікарбазонів гетероциклічної структури: β -ТСК *N*-метилізатину (VIII) та ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину (IX) [95-97].



I



II

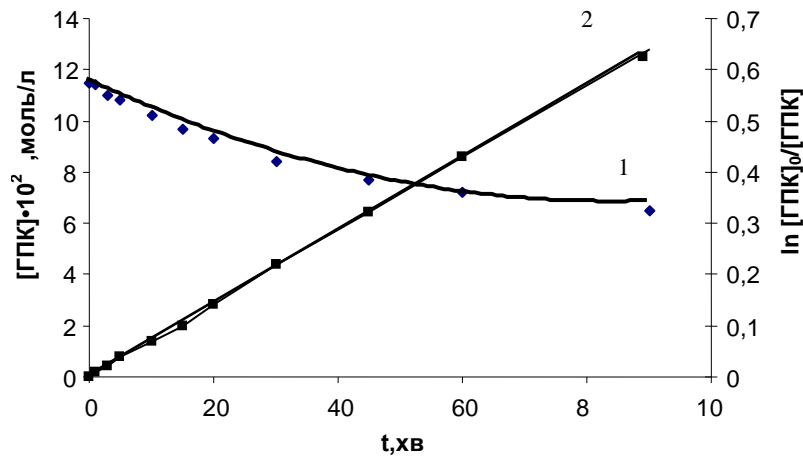


Рис.3.1. Кінетична крива витрати ГПК (1) та її напівлогарифмічна анаморфоза (2) у присутності ТСК *n*-бромобензальдегіду (IV) ($C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), розчинник ДМФА, $T=363$ К.

Для розрахунку константи швидкості будували залежність $\ln \frac{[ГПК]_0}{[ГПК]} - t$, де $[ГПК]_0$ – початкова концентрація ГПК, $[ГПК]$ – біжуча концентрація ГПК, t – час реакції. Залежність має вигляд прямої, це свідчить про перший порядок за концентрацією гідропероксиду. Ефективну константу швидкості розраховували з тангенсу кута нахилу одержаної прямої (рис. 3.1, крива 2).

За даних умов реакція розкладу кумен гідропероксиду відбувається з першим порядком за ГПК і описується наступних кінетичним рівнянням:

$$W = k_{ef} \cdot [ГПК].$$

Величини ефективних констант швидкості наведені в таблиці 3.1.

Як видно з табл. 3.1, всі використані ТСК сповільнюють розклад ГПК, проте ця гальмівна дія залежить від природи використаної сполуки.

Таблиця 3.1

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу кумен
гідропероксиду залежно від природи сполуки.

$$T = 363 \text{ K}, [\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}, V_{\text{ДМФА}} = 15 \text{ мл}$$

№ _{п.п.}	Сполука	$C \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, хв ⁻¹
1.	Контрольний дослід	—	14,5
2.	I	2,5	12,5
3.		5,0	11,3
4.		10,0	11,2
5.		15,0	11,3
6.		20,0	11,4
7.	II	2,5	9,0
8.		5,0	8,5
9.		10,0	8,0
10.		15,0	7,1
11.		20,0	7,0
12.	III	2,5	7,5
13.		5,0	6,0
14.		10,0	6,5
15.		15,0	5,5
16.		20,0	6,0
17.	IV	2,5	4,5
18.		5,0	5,2
19.		10,0	5,8
20.		15,0	6,1
21.		20,0	7,0
22.	V	2,5	3,3
23.		5,0	3,6
24.		10,0	3,1
25.		15,0	6,5
26.		20,0	10,0
27.	VI	2,5	6,0
28.		5,0	6,0
29.		10,0	5,6
30.		15,0	7,8
31.		20,0	9,2
32.	VII	2,5	4,1
33.		5,0	4,6
34.		10,0	4,9
35.		15,0	5,0
36.		20,0	6,2

Таблиця 3.1 (продовж.)

№п.п.	Сполука	$C \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{еф}} \cdot 10^3$, хв ⁻¹
37.	VIII	2,5	7,0
38.		5,0	Розклад відсутній
39.		10,0	Розклад відсутній
40.		15,0	1,9
41.		20,0	5,0
42.		IX	2,5
43.	5,0		2,6
44.	10,0		10,5
45.	15,0		12,5
46.	20,0		12,2

Для наглядності на рис. 3.2. – 3.6 подані залежності зміни ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазонів. Концентрації ТСК змінювали в межах $(2,5 - 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

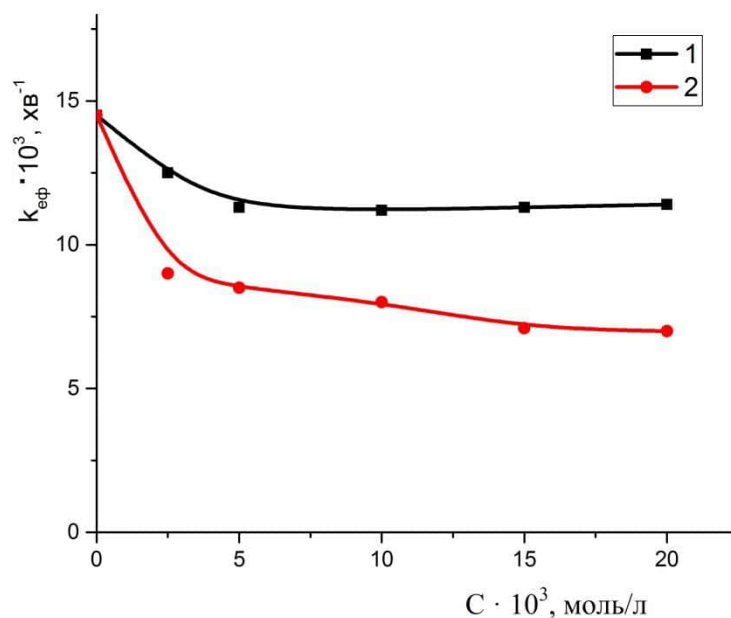


Рис. 3.2. Зміна ефективної константи швидкості розкладу ГПК залежно від концентрації тіосемікарбазиду I (1) і тіосемікарбазону бензальдегіду II (2).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

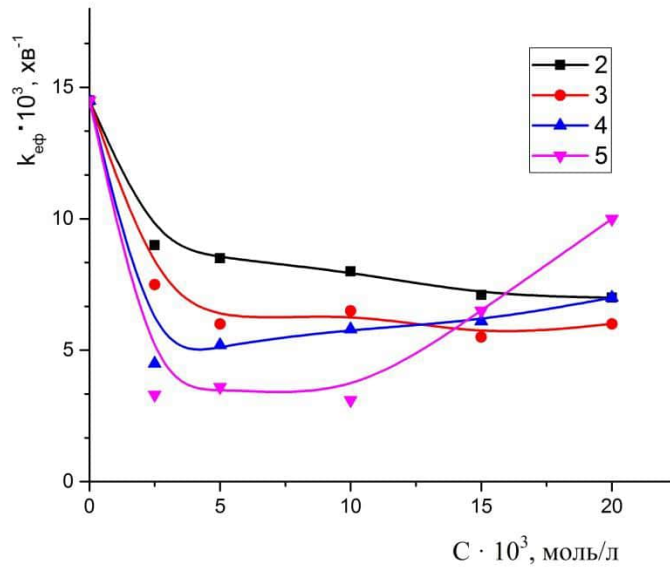


Рис. 3.3. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації ТСК бензальдегіду II (2), *n*-бромобензальдегіду III (3), саліцилового альдегіду IV (4) і 2,4-дигідроксибензальдегіду V (5).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

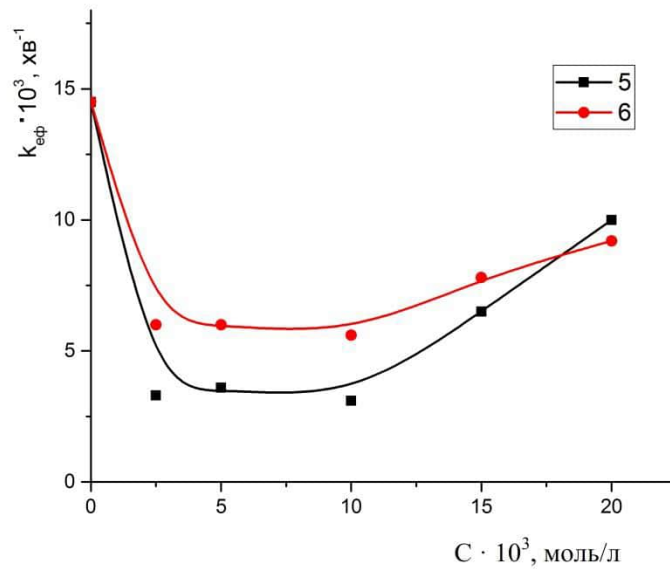


Рис. 3.4. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду V (5) і 2,4-диметоксибензальдегіду VI (6).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$ розчинник ДМФА

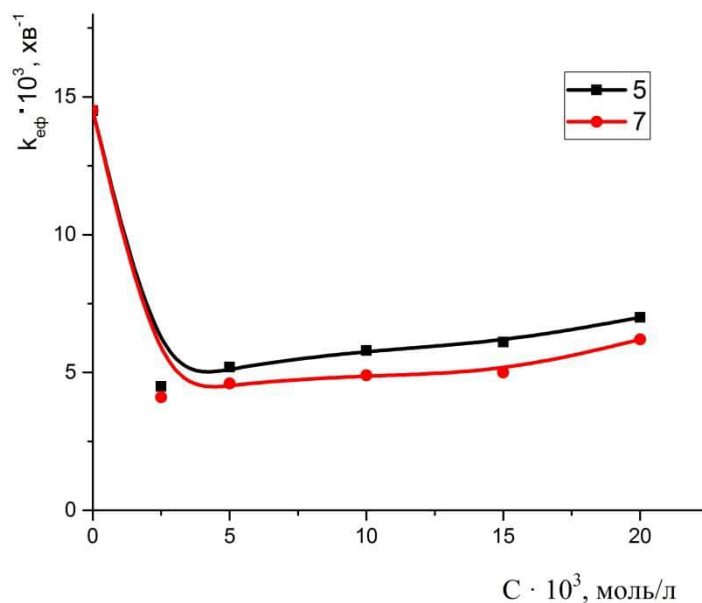


Рис. 3.5. Зміна ефективної константи швидкості розкладу ГПК залежно від концентрації ТСК саліцилового альдегіду V (5) і 2-гідроксинафтальальдегіду VII (7).
 $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

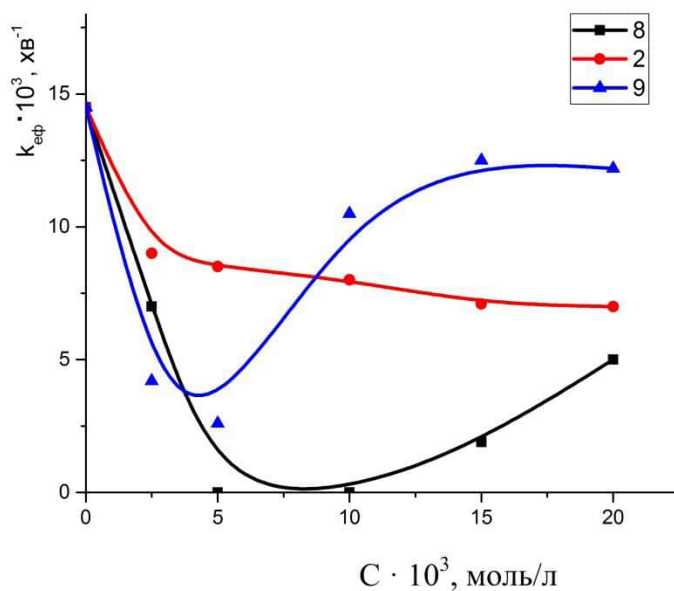


Рис. 3.6. Зміна ефективної константи швидкості розкладу ГПК залежно від концентрації ТСК N-метилізатину (8), бензальдегіду (2) і 3-ацетил-5,6-бензокумарину (9).
 $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

Як видно з рис. 3.2. – 3.6 характер зміни k_{ef} у присутності ТСК ароматичних альдегідів гетероциклічних карбонільних сполук схожий. При збільшенні концентрації тіосемікарбазону ефективна константа швидкості розкладу ГПК різко зменшується, а далі досягає певного стаціонарного значення. У разі ТСК саліцилового альдегіду (рис.3.3, крива 3), 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис.3.3, крива 4), 2-гідроксинафтальальдегіду (рис.3.5, крива 2), 2,4 диметоксибензальдегіду (рис 3.4, крива 2), N-метилізатину (рис.3.6, крива 1) після стаціонарного періоду спостерігається деяке збільшення ефективної константи швидкості. При використанні ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину (рис.3.6, крива 3) залежність k_{ef} від його концентрації проходить через мінімум, далі зростає і набуває стаціонарного значення.

Для оцінки гальмівної дії досліджуваних речовин на розклад ГПК нами розраховано ступінь інгібування процесу розкладу ГПК:

$$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$$

де k_0 – ефективна константа швидкості розкладу ГПК без добавки ТСК (контрольний дослід); k – середня константа швидкості розкладу ГПК за наявності ТСК у стаціонарному періоді.

Результати наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Ступінь інгібування розкладу кумен гідропероксиду тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів гетероциклічних систем.

$T = 363 \text{ K}, [\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$

ТСК	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$	21	52	59	68	75	59	70	99	82

Крім того, нами розрахована швидкість падіння k_{ef} на одиницю концентрації ТСК, яка характеризує ефективність інгібування розкладу

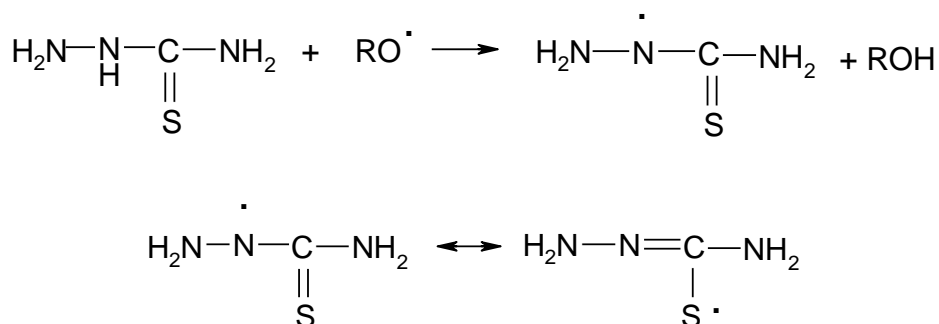
кумен гідропероксиду тіосемікарбазонами. Дану величину визначали через тангенс кута нахилу залежності $k_{\text{эф}} - [\text{ТСК}]$, коли відбувається різке зменшення швидкості розкладу ГПК. Одержані результати наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Ефективність інгібування (швидкість падіння $k_{\text{эф}}$ на одиницю концентрації ТСК) розкладу кумен гідропероксиду тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і гетероциклічних систем. $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$

ТСК	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Ефективність інгібування	0,9	2,2	2,4	4,3	4,8	3,6	4,3	3,6	4,3

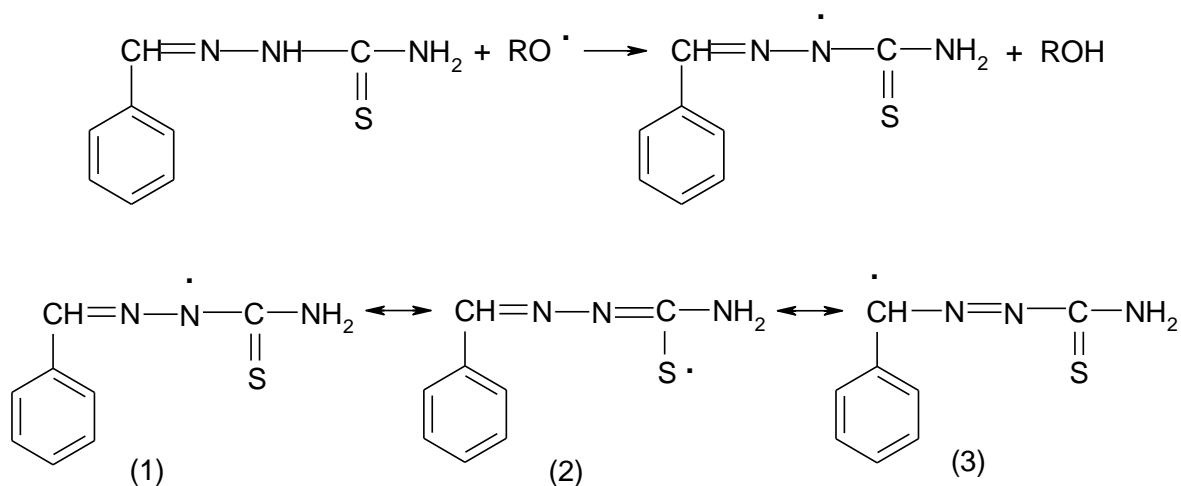
Як видно з рис. 3.2, табл. 3.2 і 3.3, найменшою сповільнюючою дією на розклад ГПК володіє тіосемікарбазид. Гальмівна дія сполуки I зумовлена утворенням з неї проміжних стабільних вільних радикалів, які стійкіші за рахунок утворення двох можливих резонансних структур:



Ступінь інгібування при цьому складає 21% (табл. 3.2), а швидкість зниження $k_{\text{эф}}$ на одиницю концентрації I – 0,9.

Гальмівна дія ТСК бензальдегіду значно вища, ніж тіосемікарбазиду (рис.3.2). Ступінь інгібування рівна 52% (табл. 3.2), а ефективність інгібування складає 2,2 (табл. 3.3).

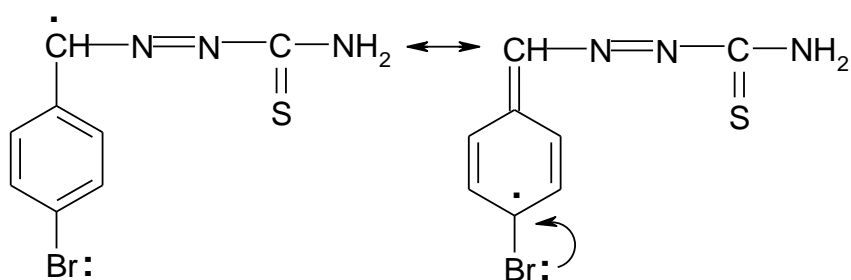
Утворені з ТСК бензальдегіду вільні радикали значно стійкіші (за рахунок кращої делокалізації неспареного електрона) порівняно з вільними радикалами, що утворені з тіосемікарбазиду.



Найстійкішою є структура (3), оскільки неспарений електрон стабілізується π -електронною системою бензенового ядра і π -електронами азофрагмента.

Уведення в *para*-положення бензенового ядра атома бром (сполука III) дещо покращує гальмівну дію ТСК *n*-бромобензальдегіду на розклад ГПК. Ступінь інгібування складає 59%, ефективність інгібування – 2,4.

Атоми галогенів належать до замісників, які володіють негативним індукційним і позитивним мезомерним ефектом. За рахунок позитивного мезомерного ефекта атому бром у *n*-положенні бензенового ядра може відбуватися додаткова стабілізація вільного радикала у разі *n*-хіноїдної резонансної структури:



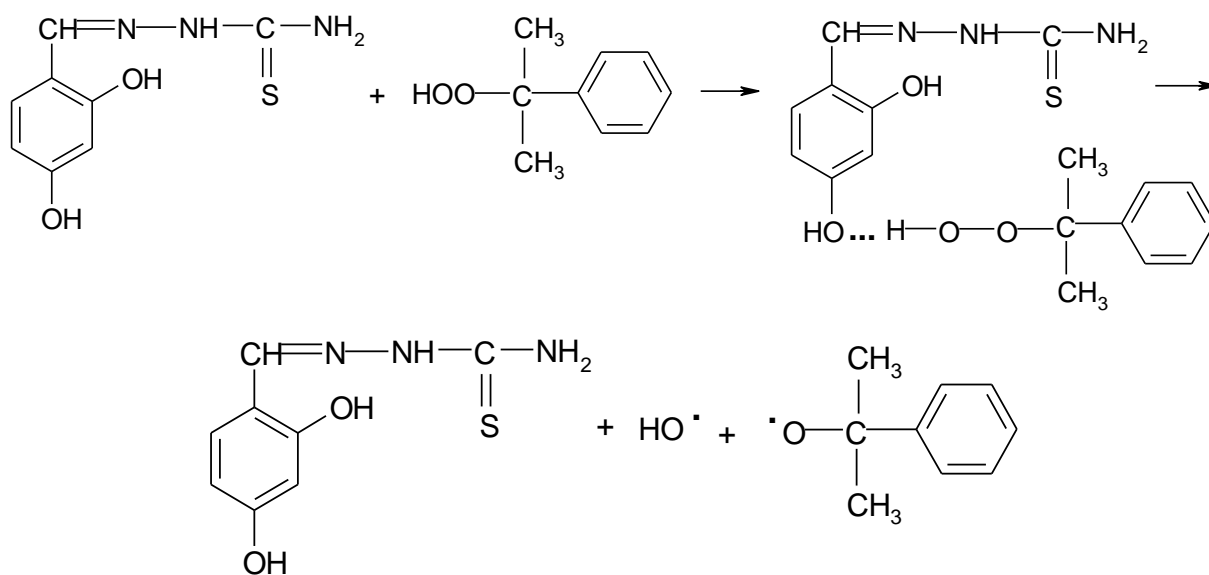
Тому ТСК *n*-бромобензальдегіду виявляє в процесі розкладу ТСК вищу гальмівну дію, ніж ТСК бензальдегіду. Можна зробити попередній висновок, що у ряді ТСК ароматичних альдегідів наявність у *o*- або *n*-положенні ароматичного ядра замісників з позитивним мезомерним ефектом гальмівна дія буде зростати. Подібна закономірність спостерігалася для

фенольних антиоксидантів за наявності у *o*- або *n*-положенні електродонорних замісників [9,10,98-101].

ТСК саліцилового альдегіду володіє ще вищими інгібіторними властивостями у процесі розкладу ГПК (рис. 3.3, крива 3). Ступінь інгібування розкладу ГПК за його наявності зростає до 68%, що на третину вище, ніж у разі ТСК бензальдегіду (табл. 3.2). Водночас дуже сильно зростає швидкість падіння $k_{\text{еф}}$ (до 4,3), що майже у два рази вище, ніж для ТСК бензальдегіду. Це зумовлено тим, що у ТСК саліцилового альдегіду, крім аміногрупи, є ще один інгібіторний центр – фенольний гідроксил. Наявність ще одного інгібіторного центру суттєво підвищує ефективність інгібування.

Уведення ще однієї гідроксильної групи в бензенове ядро (ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду) підвищує інгібіторні властивості сполуки V порівняно зі сполукою IV, однак це підвищення незначне (табл. 3.2 і 3.3), ніж це можна було б очікувати. З появою третього інгібіторного центру ступінь інгібування у разі ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду складає 75%, ефективність інгібування – 4,8.

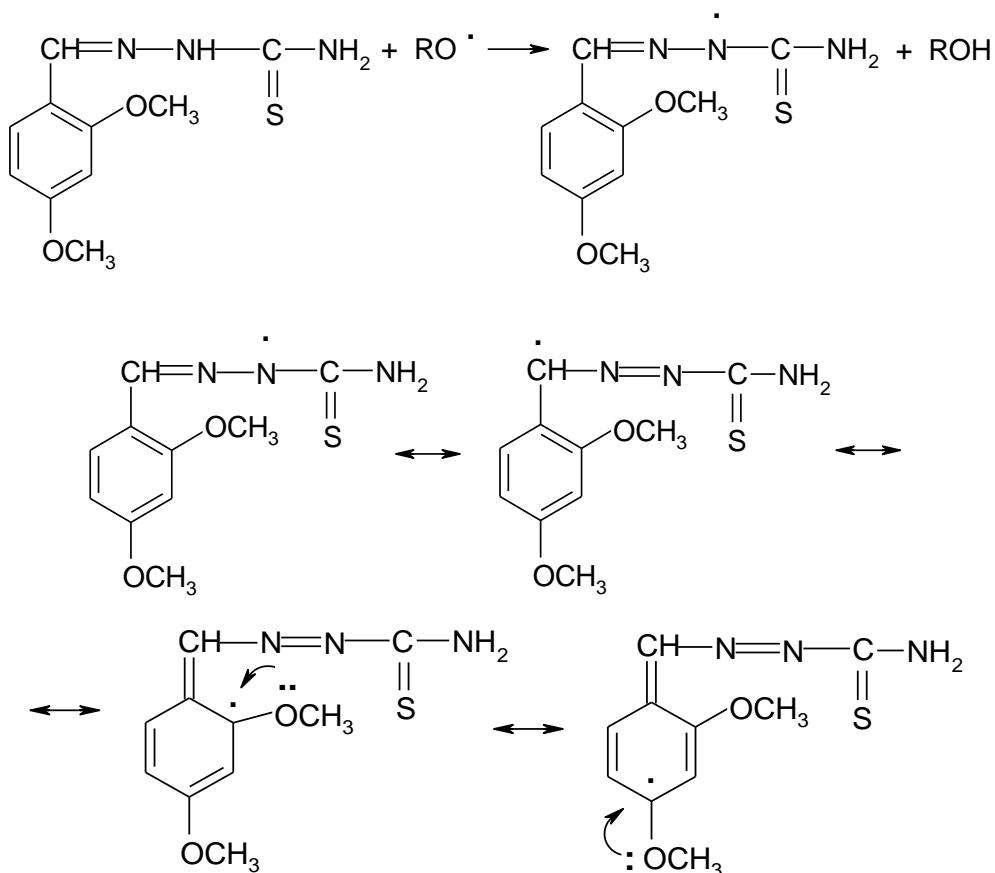
За участі фенольного гідроксилу можливе утворення проміжного комплексу з гідропероксидом, який, мабуть, легше розщеплюється гомолітичним шляхом:



Для підтвердження участі фенольних гідроксилів у реакції обриву ланцюгів ми дослідили розклад ГПК за наявності ТСК 2,4-диметоксибензальдегіду. Результати наведені на рис. 3.4. (крива 2) і в табл. 3.2 і 3.3. Порівняно з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду інгібіторні властивості сполуки VI виражені слабше. Знижується як ступінь інгібування розкладу ГПК, так і ефективність інгібування.

Отже, у процесі сповільнення індукованого розкладу ГПК беруть участь і фенольні гідроксильні групи.

Порівняно з ТСК бензальдегіду ТСК 2,4-диметоксибензальдегіду володіє вищою сповільнюючою дією. Ступінь інгібування у разі сполуки VI зростає до 59%, а швидкість падіння $k_{\text{эф}}$ збільшується в 1,5 рази. Інгібіторний центр в обох сполуках один – це іміногрупа. Підвищення антиоксидантних властивостей ТСК 2,4-диметоксибензальдегіду зумовлено додатковою стабілізацією проміжних вільних радикалів за рахунок позитивного мезомерного ефекту метоксигрупи:



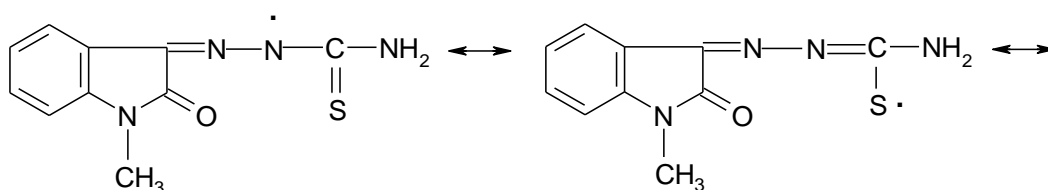
Отже, можна зробити остаточний висновок, що наявність в *o*- або *n*-положеннях бензенового ядра ТСК ароматичних альдегідів замісників з позитивним мезомерним ефектом підвищує їхні інгібіторні властивості за рахунок додаткової стабілізації проміжних вільних радикалів.

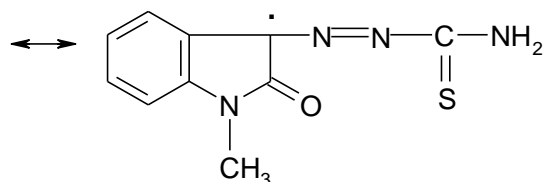
Крім того, як видно з рис. 3.4 (крива 2), ТСК 2,4-диметоксибензальдегіду починаючи з високих концентрацій ($\geq 10 \cdot 10^{-3}$) також здатний прискорювати розклад ГПК, мабуть, за рахунок утворення проміжного комплексу з гідропероксидом.

Вплив ТСК 2-гідроксинафтальальдегіду на розклад ГПК такий, як і ТСК саліцилового альдегіду (рис. 3.5, крива 2, табл. 3.2 і 3.3). В інтервалі його концентрацій $(10 \div 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається незначне прискорення розкладу гідропероксиду. Отже, наявність конденсованої ароматичної системи суттєво не впливає на антиоксидантні властивості досліджуваних сполук. Вирішальна роль у гальмуванні індукованого розкладу ГПК належить іміногрупі і фенольному гідроксилу. Для прискорення розкладу гідропероксиду необхідна наявність у бензеновому ядрі електронодонорних груп, здатних до утворення водневих зв'язків.

Цікаві результати отримані при вивченні розкладу ГПК під впливом ТСК гетероциклічної структури – сполук VIII і IX. Результати наведені на рис. 3.6 (криві 1,3) і в табл. 3.2 і 3.3.

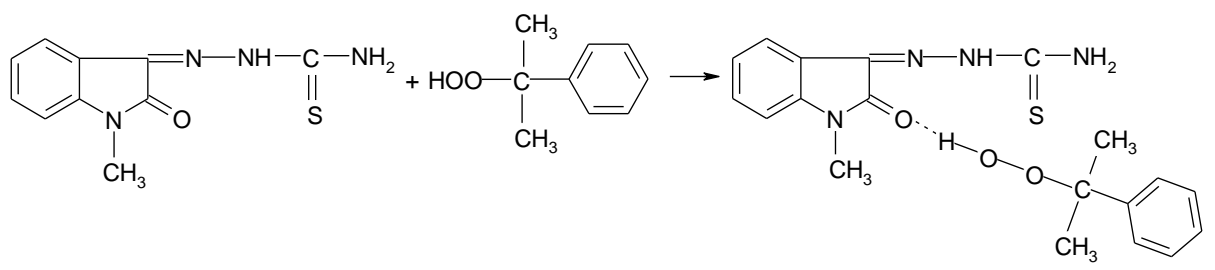
У разі β -тіосемікарбазону N-метилізатину в інтервалі його концентрацій $(5 \div 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л ступінь інгібування складає майже 100% (розклад гідропероксиду відсутній). Це свідчить про те, що сполука VIII гальмує не тільки індукований, але і гомолітичний розклад ГПК. Гальмування індукованого розщеплення відбувається внаслідок утворення з сполуки VIII стабільних вільних радикалів:





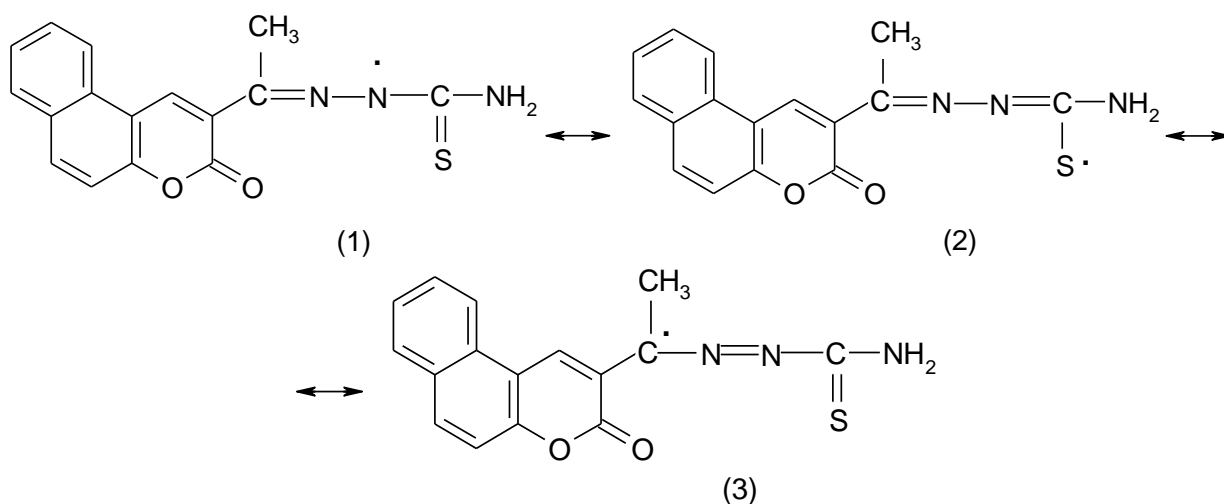
Остання резонансна структура найстійкіша внаслідок стабілізації неспареного електрона π -електронними системами бензенового ядра, азо- і карбонільної групи.

Сповільнення гомолітичного розкладу ГПК під впливом ТСК N-метилізатину зумовлено, на нашу думку, можливістю утворення проміжного комплексу з гідропероксидом:



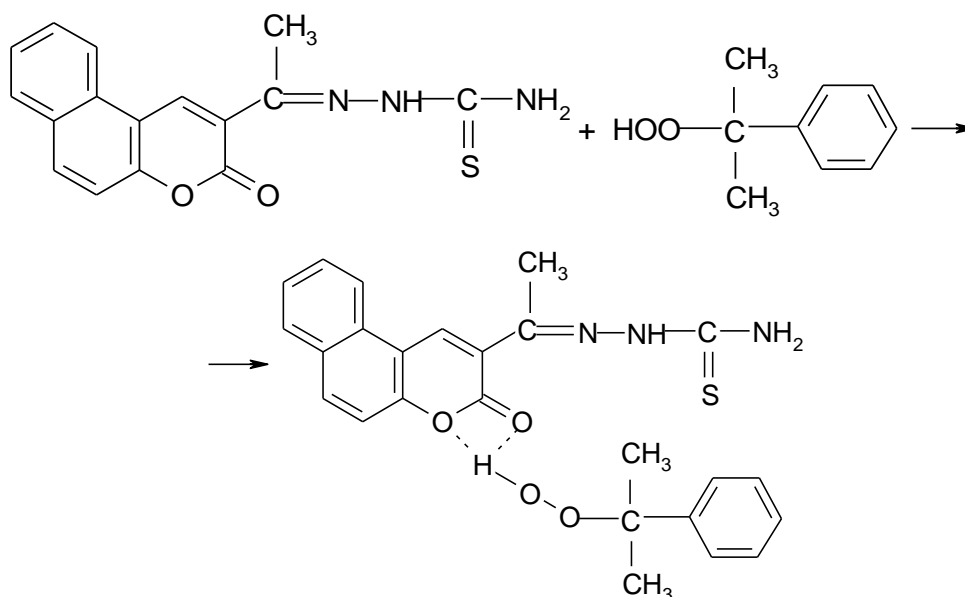
в якому гомолітичний розклад ГПК сповільнений або зовсім не відбувається. Швидкість падіння $k_{\text{еф}}$ за наявності сполуки VIII складає 3,6.

Особливістю розкладу ГПК за наявності ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину є те, що залежність $k_{\text{еф}} - [\text{ТСК}]$ характеризується чітко вираженим мінімумом. Стаціонарний період, у якому ефективна константа швидкості зберігає постійне мінімальне значення, відсутній. Після мінімуму $k_{\text{еф}}$ зростає, а далі не змінюється (рис. 3.6, крива 3). У точці мінімуму ступінь інгібування максимальний серед усіх досліджених сполук і складає 82% (табл. 3.2). Ефективність інгібування набуває такого ж значення, як і для ТСК саліцилового альдегіду і 2-гідроксинафтальальдегіду (табл. 3.3). Оскільки в молекулі ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину фенольний гідроксил відсутній, то така гальмівна дія сполуки IX на розклад ГПК зумовлена ще сильнішою стабілізацією утворених з неї вільних радикалів:



Найстійкіша резонансна структура (3), оскільки утворюється вільний радикал типу третинного, стабілізований спряженою системою π -електронів подвійного C=C-зв'язку і π -електронів азогрупи.

Причиною прискорення розкладу ГПК за концентрації [ТСК] $> 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л є утворення реакційноздатного комплексу з гідропероксидом за участю, мабуть, обидвох атомів кисню:



Здатність ГПК до розкладу у складі такого комплексу вища, ніж у разі комплексів з ТСК саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду, 2,4-диметоксибензальдегіду і 2-гідроксинафтальальдегіду. Тому при використанні ТСК 3-ацетил-5,6-бензокумарину стаціонарний період мінімального значення $k_{\text{эф}}$ відсутній і спостерігається максимальне прискорення розкладу за великих концентрацій добавки.

Отже, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і гетероциклічних систем є інгібіторами індукованого розкладу гідропероксиду кумену. Їхня гальмівна дія зумовлена утворенням проміжних вільних радикалів, які стабілізовані за рахунок делокалізації неспареного електрона (можливе утворення кількох резонансних структур).

Електронодонорні замісники у бензеновому ядрі (позитивний мезомерний ефект) сприяють стабілізації проміжних вільних радикалів. Крім того, за наявності у складі таких замісників атома оксигену за великих концентрацій ТСК можливе прискорення розкладу гідропероксиду.

Ще одним важливим висновком є те, що реакцію розкладу кумен гідропероксиду можна використовувати як модельну для дослідження інгібіторних властивостей органічних речовин.

3.2. Кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду під впливом органічних комплексів перехідних металів

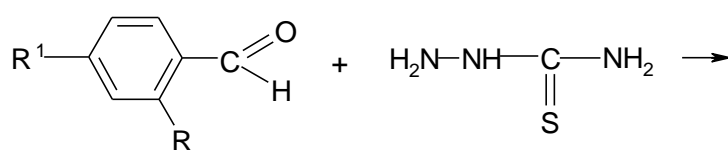
Комплексам d-елементів належить особливе місце серед інгібіторів окиснення [102,103]. Серед них відомі інгібітори з різним механізмом дії, зокрема такі комплекси можуть або обривати ланцюги окиснення реагуючи з вільними радикалами або руйнувати гідропероксиди (каталізувати розклад) без утворення вільних радикалів [28,104-108].

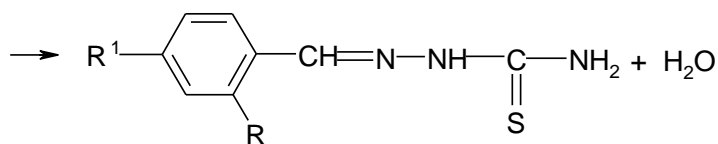
Перспективними як антиоксиданти є комплекси d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів. Відомо, що такі тіосемікарбазони володіють бактерицидною, антибластичною та канцеростатичною дією [31,93]. Крім того, комплексні сполуки з такими фізіологічно активними лігандами будуть мати вищу активність і меншу токсичність за рахунок координаційно зв'язаного металу [32,33,109,110].

У попередньому розділі нами показано, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і гетероциклічних систем здатні помітно сповільнювати розклад кумен гідропероксиду за рахунок обриву реакційних ланцюгів і гальмування індукованого розкладу гідропероксиду.

У даному розділі досліджено розклад ГПК за присутності деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. Використані тіосемікарбазони бензальдегіду, саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду. На їх основі одержані координаційні комплекси з йонами цинку, мангану, кобальту і кадмію [111].

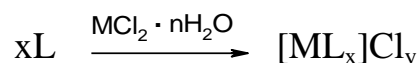
Синтез таких комплексів здійснювали у дві стадії. На першій стадії при взаємодії відповідного альдегіду з тіосемікарбазидом отримали тіосемікарбазон:





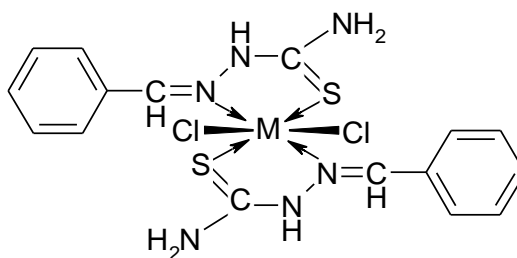
- де
- 1) $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$;
 - 2) $\text{R}=\text{OH}$, $\text{R}^1=\text{H}$;
 - 3) $\text{R}=\text{R}^1=\text{OH}$.

Далі при взаємодії тіосемікарбазонів (L) з хлоридами d-елементів отримали відповідні комплексні сполуки:

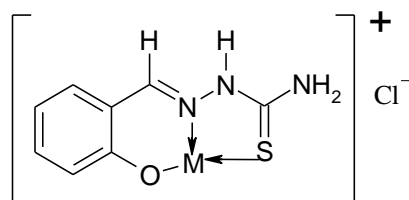


де $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cd}$; для 1) $x = y = 2$; 2) і 3) $x = y = 1$;

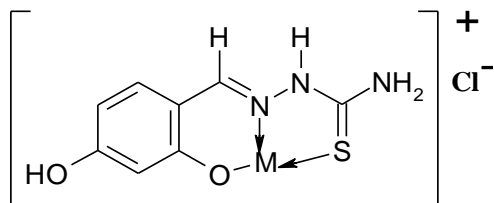
Синтезовані металоорганічні комплексні сполуки використано для дослідження розкладу ГПК, а саме наступні:



де $\text{M} = \text{Zn}$ (10), Mn (13), Co (16), Cd (19).



де $\text{M} = \text{Zn}$ (11), Mn (14), Co (17), Cd (20).



де $\text{M} = \text{Zn}$ (12), Mn (15), Co (18), Cd (21).

Кінетичні дослідження проводили за температури 363 К, як розчинник використовували ДМФА. Концентрація металоорганічних комплексів складала $(2,5 \div 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для розрахунку константи швидкості використовували метод напівлогарифмічних анаморфоз. Розклад ГПК у присутності всіх досліджених металоорганічних комплексів з ТСК ароматичних альдегідів відбувається з першим порядком за ГПК, а швидкість описується наступним кінетичним рівнянням: $W = k_{ef} \cdot [ГПК]$.

Величини ефективних констант швидкості залежно від природи комплексу наведені в таблиці 3.4. На рис. 3.7 – 3.10 наведені концентраційні залежності зміни ефективної константи швидкості розкладу ГПК за наявності відповідного комплексу.

Як видно з табл. 3.4 і рис. 3.7 – 3.10, характер зміни ефективної константи швидкості розкладу ГПК при збільшенні концентрації комплексу метал-тіосемікарбазон подібний, незалежно від природи комплексу. Спочатку k_{ef} досить різко знижується, проходить через мінімум, а потім зростає.

За концентрації металоорганічного комплексу $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при використанні таких сполук як Zn-ТСК бензальдегід (рис. 3.7, крива 1) і Со-ТСК бензальдегід (рис. 3.9, крива 1) швидкість розкладу гідропероксиду значно вища, ніж швидкість у контрольному досліді (без добавки). У разі комплексів Zn-ТСК саліциловий альдегід (рис. 3.7, крива 2), Mn-ТСК бензальдегід (рис. 3.8, крива 1) і Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід (рис. 3.8, крива 3) ефективна константа швидкості розкладу ГПК порівняно з термічним процесом практично не змінюється. При використанні решти металоорганічних комплексів швидкість розкладу ГПК за їх концентрації $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л помітно нижча, ніж швидкість контрольного досліді.

Отже, координаційні комплекси перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів у процесі розкладу кумен

гідропероксиду володіють подвійною функцією. За низьких концентрацій (до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) вони виявляють інгібіторні властивості, а за вищих концентрацій ($> 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) прискорюють розклад гідропероксиду (рис. 3.7 – 3.10).

Таблиця 3.4

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу ГПК за наявності металоорганічних комплексів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів. $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0.12 \text{ моль/л}$

№ _{п.п.}	М-ТСК	$[\text{М-ТСК}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3 \text{ хв}^{-1}$
1.	—————	—————	14,6
2.	Zn-ТСК бензальдегід (10)	2,5	7,1
		4,0	6,0
		5,0	6,2
		10,0	9,4
		15,0	16
		20,0	21,2
3.	Zn-ТСК саліциловий альдегід (11)	2,5	5,6
		4,0	4,0
		5,0	4,5
		10,0	8,5
		15,0	13,0
		20,0	16,0
4.	Zn-ТСК 2,4- дигідроксибензальдегід (12)	2,5	4,2
		4,0	2,6
		5,0	3,0
		10,0	8,0
		15,0	10,9
		20,0	12,6
5.	Mn-ТСК бензальдегід (13)	2,5	10,6
		5,0	7,3
		10,0	8,0
		15,0	10,1
		20,0	15,1
6.	Mn-ТСК саліциловий бензальдегід (14)	2,5	4,0
		5,0	2,5
		10,0	3,5
		15,0	5,7
		20,0	11,7

Таблиця 3.4 (продовж.)

№ _{п.п.}	М-ТСК	[М-ТСК]·10 ³ , моль/л	к _{сф} ·10 ³ хв ⁻¹
7.	Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід (15)	2,5	1,5
		3,5	1,0
		5,0	1,5
		10,0	5,1
		15,0	11,0
		20,0	15,0
8.	Co-ТСК бензальдегід (16)	2,5	11,7
		5,0	9,2
		10,0	10,2
		15,0	12,5
		20,0	17,8
9.	Co-ТСК саліциловий бензальдегід (17)	2,5	10,7
		5,0	7,4
		10,0	8,7
		15,0	10,1
		20,0	11,5
10.	Co-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід (18)	2,5	6,0
		5,0	5,5
		10,0	5,8
		15,0	7,7
		20,0	9,4
11.	Cd-ТСК бензальдегід (19)	2,5	5,0
		3,5	4,5
		5,0	6,0
		10,0	10,9
		15,0	12,0
		20,0	12,0
12.	Cd-ТСК саліциловий бензальдегід (20)	2,5	1,5
		3,5	1,0
		5,0	1,7
		10,0	7,0
		15,0	9,0
		20,0	10,0
13.	Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід (18)	2,5	Розклад відсутній
		5,0	Розклад відсутній
		10,0	4,9
		15,0	6,5
		20,0	8,3
14.	α-нафтол	5,0	2,45

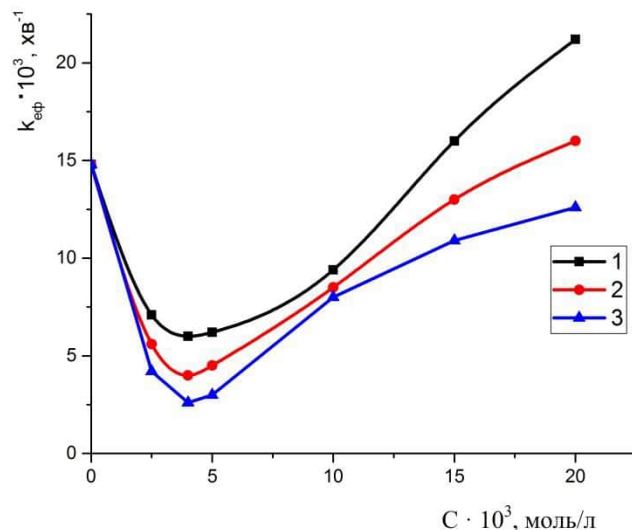


Рис. 3.7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації цинкових комплексів з тіосемікарбазонами: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2) і 2,4-дигідроксибензальдегіду (3).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

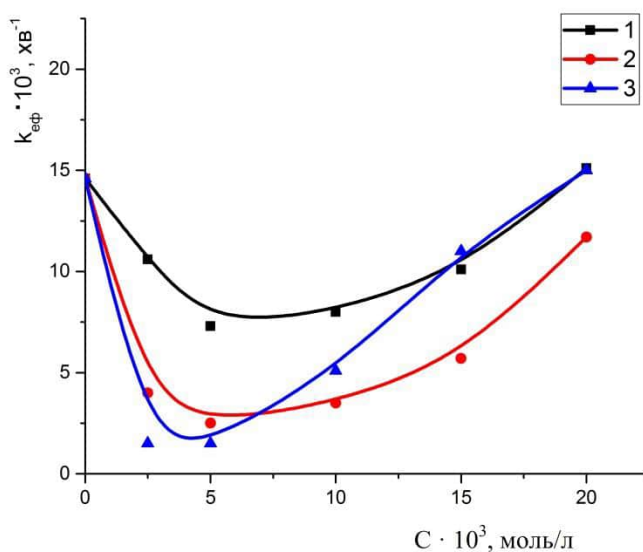


Рис. 3.8. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації манганових комплексів з тіосемікарбазонами:

бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2) і 2,4-дигідроксибензальдегіду (3).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

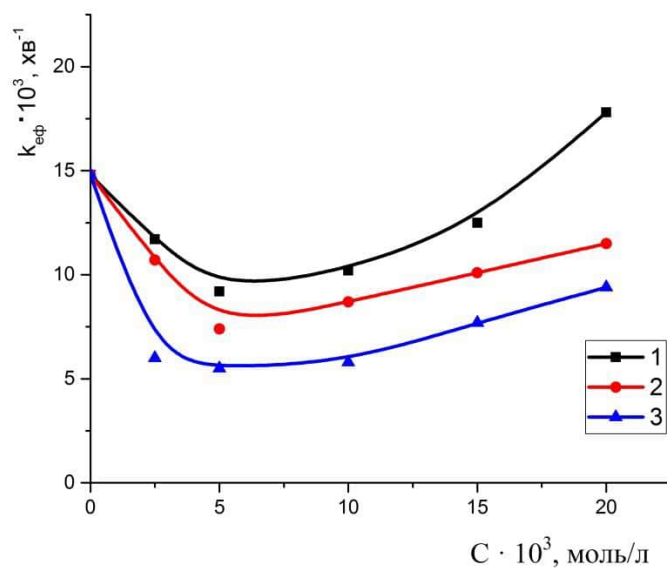


Рис. 3.9. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації кобальтових комплексів з тіосемікарбазонів: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2) і 2,4-дигідроксибензальдегіду (3).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

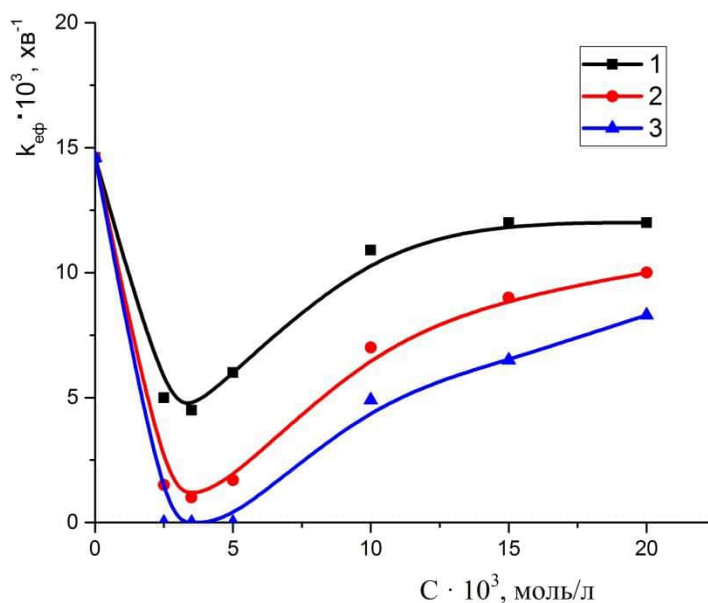
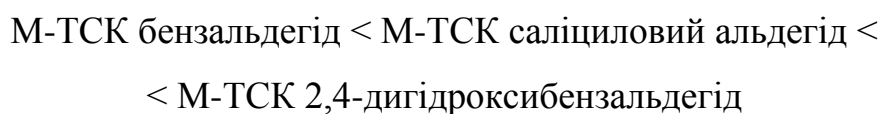


Рис. 3.10. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації кадмієвих комплексів з тіосемікарбазонами: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2) і 2,4-дигідрокси-

бензальдегіду (3). $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

Проаналізуємо нисхідні ділянки концентраційних залежностей ефективної константи швидкості розкладу ГПК, поданих на рис. 3.7 – 3.10. За даними цих рисунків розраховані такі параметри як ступінь інгібування та ефективність інгібування (швидкість падіння k_{ef} на одиницю концентрації координаційного комплексу). Результати наведені в табл. 3.5. Як видно з табл. 3.5, для всіх використаних координаційних комплексів спостерігається така закономірність – ступінь інгібування та ефективність інгібування зростають у такому ряду:



Таблиця 3.5

Ступінь інгібування та ефективність інгібування розкладу кумен гідропероксиду під впливом комплексів Zn, Mn, Co, Cd з ТСК ароматичних альдегідів. $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

№ _{п.п}	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.	α -Нафтол	83,0	4,6

При термічному розкладі ГПК у ДМФА частка індукованого розкладу досить суттєва [112]. Тому, сповільнення розкладу ГПК, ймовірно, зумовлене зниженням частки саме індукованого розкладу. Для перевірки цього припущення проведено розклад ГПК у присутності α -нафтолу. Кінетичні криві інгібованого і неінгібованого розкладу кумен гідропероксиду наведені на рис. 3.11. Як видно з рис. 3.11, введення інгібітора суттєво сповільнює процес розкладу, що свідчить про наявність індукованого розщеплення гідропероксиду. Частка індукованого розкладу складає 83% (табл. 3.4, 3.5).

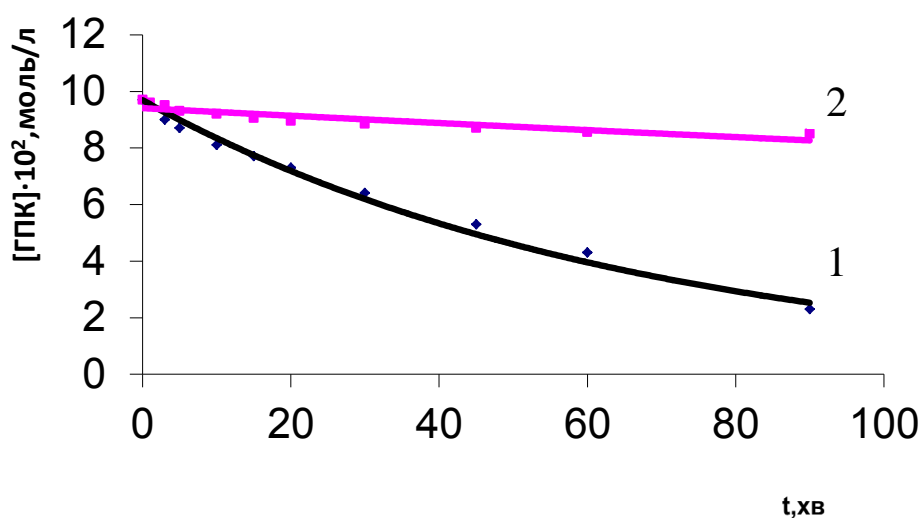
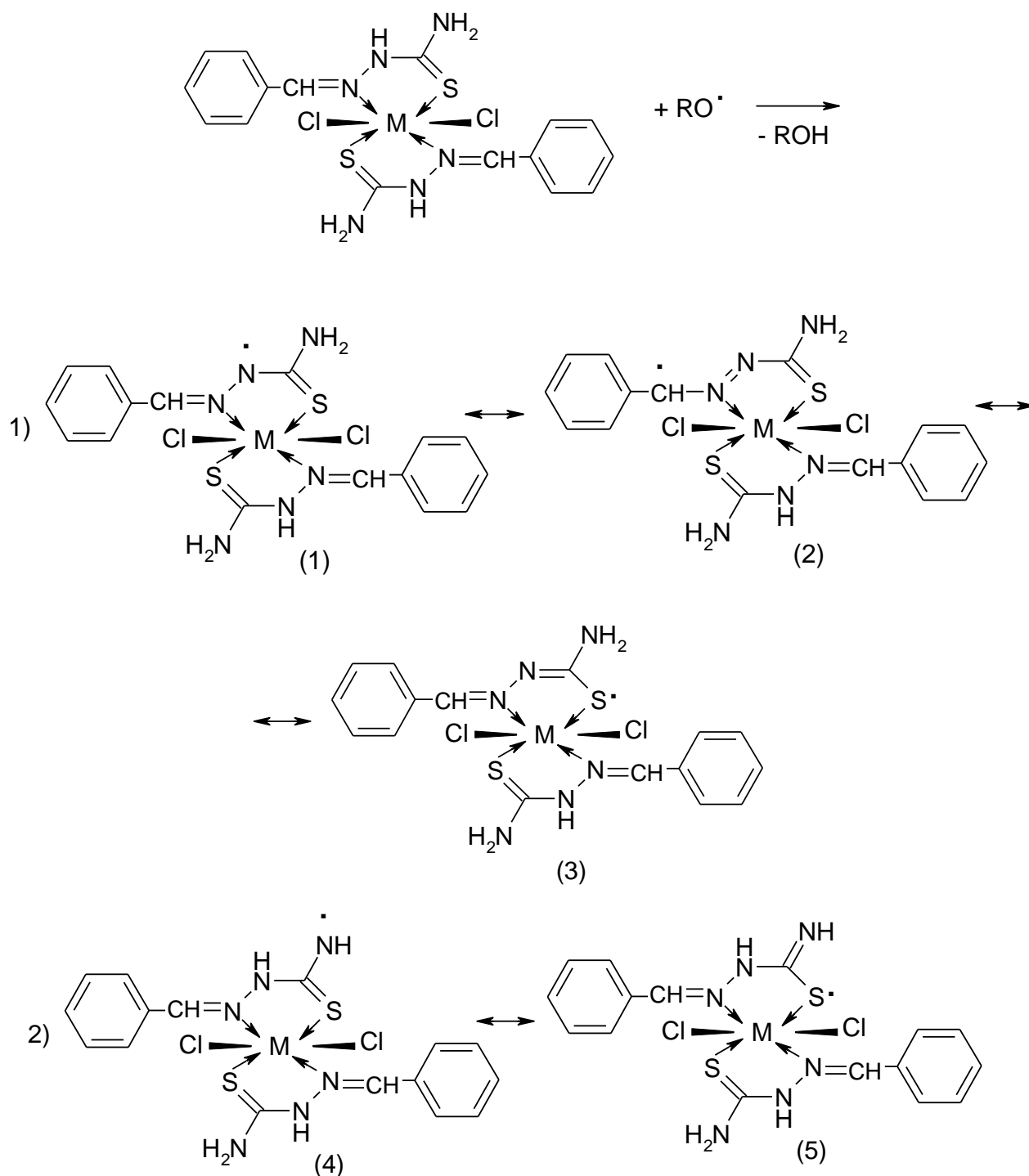


Рис. 3.11. Кінетичні криві витрати ГПК неінгібованого (1) та інгібованого α -нафтолом (2) розкладу гідропероксиду кумену. Розчинник ДМФА, $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, $[\alpha\text{-нафтол}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

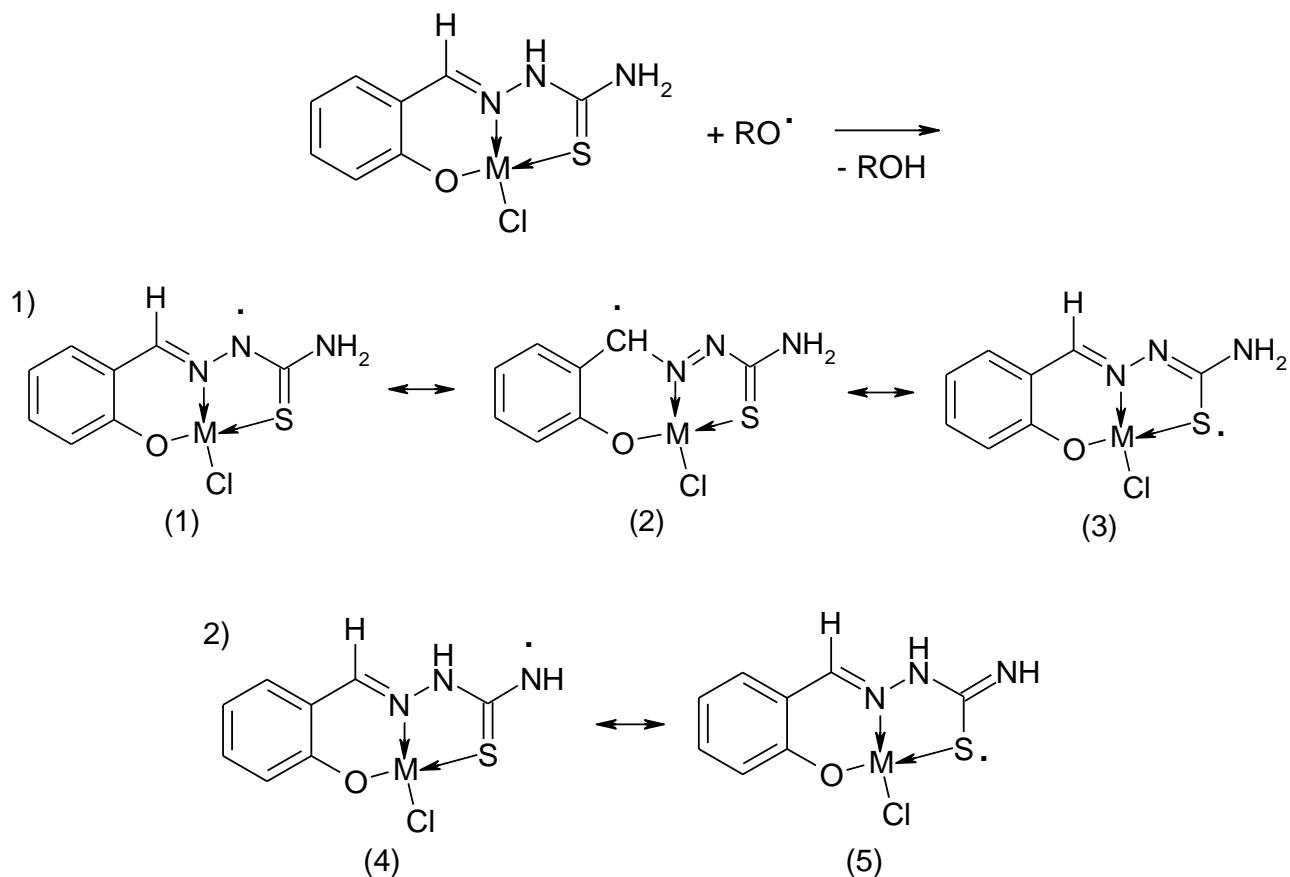
Отже, гальмівна дія металоорганічних комплексів зумовлена гальмуванням саме індукованого розкладу внаслідок обриву реакційних ланцюгів з утворенням стійкіших проміжних вільних радикалів. Розглянемо будову таких вільних радикалів та їх можливі резонансні структури.

Для комплексів металів з ТСК бензальдегіду ймовірні центри атаки – гідроген іміно- та аміногруп:



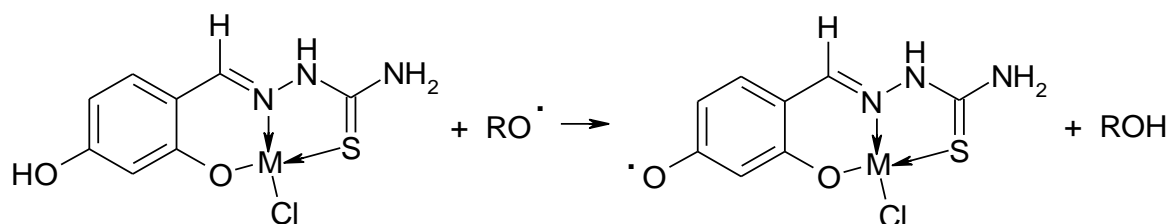
Аналогічні схеми можна навести і для другої молекули ТСК бензальдегіду у складі комплексу. Всі наведені резонансні структури вільного радикалу, який утворюється з координаційного комплексу метал-тіосемікарбазон бензальдегіду, належать до стійких за рахунок стабілізації за алільним (1,3,4,5) та бензильним (2) типом. Найстійкішою буде резонансна структура (2).

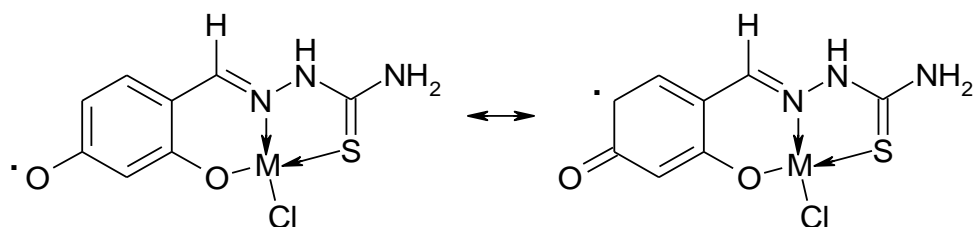
У разі комплексів металів з тіосемікабазоном саліцилового альдегіду обрив реакційних ланцюгів також може відбуватися як на аміно-, так і на іміногрупі. Можливе утворення таких резонансних структур проміжних вільних радикалів:



Найстійкішою буде структура (2) за рахунок стабілізації неспареного електрона π -електронними системами бензенового ядра і азогрупи, та додаткової стабілізації за рахунок атома кисню, порівняно з комплексами з ТСК бензальдегіду

Для комплексів металів з ТСК 2,4-гідроксибензальдегіду обрив реакційних ланцюгів, крім вже зазначених інгібіторних центрів, може відбуватися також і за фенольним фрагментом з утворенням стійкого фенокисьного радикалу.





Отже, зростання антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів у процесі розкладу ГПК у ряду ТСК:

бензальдегід < саліциловий альдегід < 2,4-дигідроксибензальдегід, зумовлено можливістю утворення стійкіших проміжних вільних радикалів, які нездатні викликати індукований розклад гідропероксиду або викликають його значно повільніше.

Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазону бензальдегіду та тіосемікарбазону саліцилового альдегіду містять два реакційні центри – аміно- і іміногрупи. Можливе утворення п'яти резонансних структур проміжних вільних радикалів, однак у випадку комплексів з ТСК саліцилового альдегіду утворюється стійкіша резонансна структура (2). А в структурі комплексів на основі ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду містяться вже три інгібіторні центри – аміно-, іміногрупи та фенольний гідроксил. У цьому разі вже можливе утворення семи резонансних структур проміжних вільних радикалів.

Саме збільшенням кількості реакційних центрів і утворенням стійкіших резонансних структур проміжних вільних радикалів зумовлено зростання антиоксидантних властивостей у ряду металоорганічних комплексів на основі ТСК бензальдегіду, саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Антиоксидантні властивості досліджуваних металоорганічних комплексів у процесі розкладу ГПК ми порівняли з дією відомого інгібітора α -нафтолу. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації α -нафтолу (розчиник ДМФА) наведена на рис. 3.12. Дана залежність типова для сильних інгібіторів [9,100,113,114]. Ефективна константа швидкості розкладу ГПК спочатку різко знижується, а далі не

змінюється при збільшенні концентрації інгібітора (рис.3.12) (індукований розклад кумен гідропероксиду за цих умов повністю пригнічений).

З експериментальних даних рис. 3.12 розраховані ступінь та ефективність інгібування під час розкладу ГПК за наявності α -нафтолу (табл. 3.5).

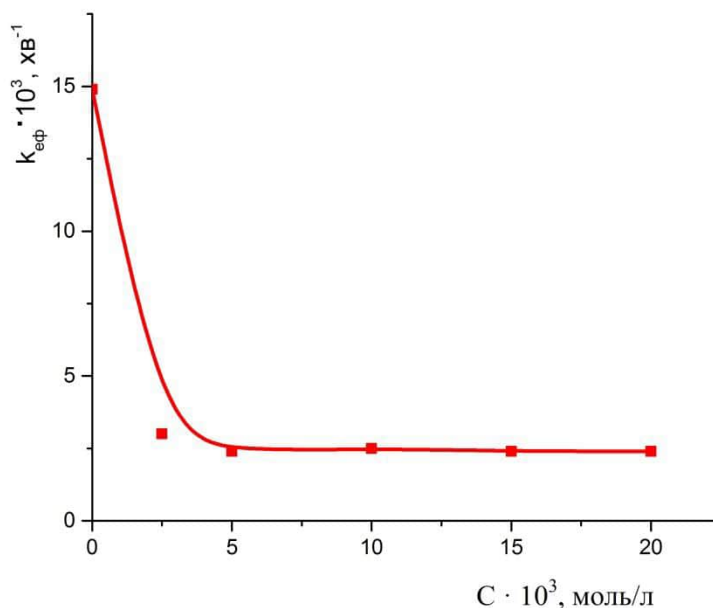


Рис.3.12. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації α -нафтолу. $T = 363$ К, $[ГПК]_0 = 0,12$ моль/л

Як видно з табл.3.5 всі металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазону бензальдегіду, комплекси кобальту на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду, а також комплекс Zn -ТСК саліцилового альдегіду, володіють слабшими антиоксидантними властивостями порівняно з α -нафтолом.

Наближаються до α -нафтолу за здатністю сповільнювати розклад ГПК комплекси цинку з тіосемікарбазоном 2,4-дигідроксибензальдегіду і мангану з тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду. Що стосується комплексів Mn -ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду і Cd -ТСК саліцилового альдегіду і

Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду, то їхні антиоксидантні властивості помітно вищі, ніж α -нафтолу.

Отже, сповільнююча здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у процесі розкладу кумен гідропероксиду залежать не тільки від будови ліганда, але й від природи центрального йона металу.

Слід зазначити, що металоорганічні комплекси Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду і Cd-ТСК саліцилового альдегіду сповільнюють також гомолітичний розклад гідропероксиду кумену (ступінь інгібування складає 93% і 90% відповідно). Тому вказані комплекси можна розглядати як перспективні інгібітори вільнорадикальних реакцій.

Вплив природи центрального йону показано на рис. 3.13 – 3.15, де подані концентраційні залежності ефективної константи швидкості розкладу ГПК за наявності досліджених металоорганічних комплексів з тіосемікарбазоном бензальдегіду (рис. 3.13), саліцилового альдегіду (рис. 3.14) і 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис. 3.15). Для порівняння на кожному рисунку наведена залежність зміни $k_{\text{еф}}$ від концентрації відповідного тіосемікарбазону (рис. 3.13, 3.14, 3.15; криві 3).

Слід зауважити, що таке порівняння коректне тільки у разі тіосемікарбазону бензальдегіду, оскільки його структура у металоорганічному комплексі не змінюється. Що стосується комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду, то порівняно з індивідуальними тіосемікарбазонами у них для утворення зв'язку з йоном металу задіяний фенольний гідроксил. Однак певні висновки зробити можна.

Кількісні характеристики антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів з ТСК ароматичних альдегідів залежно від природи центрального йона наведені в табл. 3.5а.

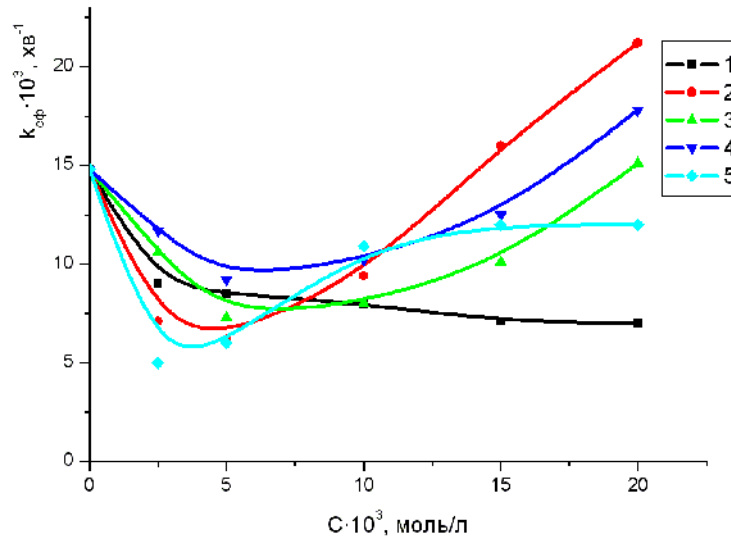


Рис. 3.13. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазону бензальдегіду (1), та його комплексів з металами: Zn (2), Mn (3), Co (4) і Cd (5).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

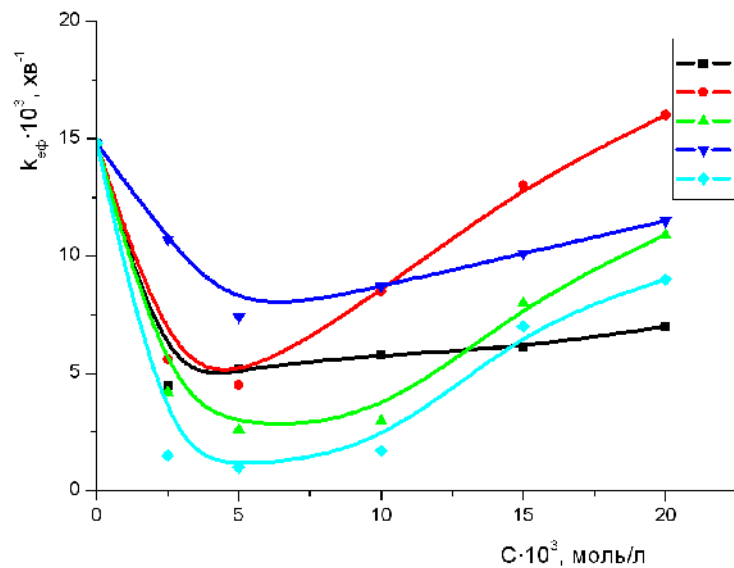


Рис. 3.14. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазону саліцилового альдегіду (1), та його комплексів з металами: Zn (2), Mn (3), Co (4) і Cd (5).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

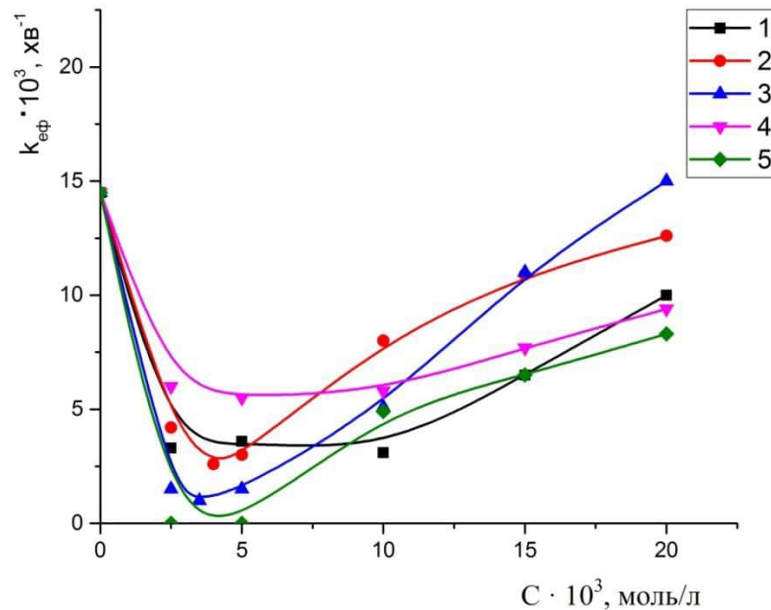


Рис.3.15. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду (1), та його комплексів з металами: Zn (2), Mn (3), Co (4) і Cd (5).

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

У разі координаційних комплексів на основі тіосемікарбазону бензальдегіду їхня інгібувальна здатність зростає у ряду (рис.3.13, табл.3.15а):



Отже, комплекси на основі ТСК бензальдегіду з центральним іоном металу змінної валентності (Co^{2+} , Mn^{2+}) виявляють нижчу гальмівну дію порівняно з самим лігандом. Водночас комплекси металів постійної валентності (Zn^{2+} , Cd^{2+}) сильніші інгібітори, ніж тіосемікарбазон бензальдегіду (табл. 3.5а).

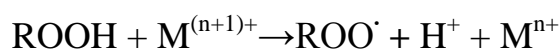
Таблиця 3.5а

Ступінь інгібування та ефективність інгібування розкладу кумен гідропероксиду під впливом координаційних комплексів М – ТСК ароматичних альдегідів залежно від природи центрального йона.

$$T = 363 \text{ K}, [\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$$

№ п.п	Сполука	$\beta = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100\%$	Ефективність інгібування
1.	Со-ТСК бензальдегід	39,0	1,2
2.	Мn-ТСК бензальдегід	53,0	1,7
3.	ТСК бензальдегід	52,0	2,2
4.	Zn-ТСК бензальдегід	60,0	3,1
5.	Cd-ТСК бензальдегід	69,0	3,9
6.	Со -ТСК саліциловий альдегід	49,0	1,7
7.	Zn-ТСК саліциловий альдегід	73,0	3,7
8.	ТСК саліциловий альдегід	68,0	4,3
9.	Мn-ТСК саліциловий альдегід	83,0	4,4
10.	Cd -ТСК саліциловий альдегід	90,0	5,4
11.	Со-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	62,0	3,5
12.	Zn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	81,0	4,2
13.	ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	75,0	4,8
14.	Мn-ТСК 2,4-дигідрокси- бензальдегід	93,0	5,4
15.	Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегід	100,0	5,9

Це зумовлено тим, що сполуки металів змінної валентності є каталізаторами розкладу гідропероксидів. Це відбувається внаслідок чергування процесів окиснення і відновлення з утворенням вільних радикалів [29,30] згідно механізму Габер-Вейса:



Унаслідок такого циклу каталізатор регенерується, а гідропероксид зазнає розкладу за радикальним напрямком. Даний процес відбувається через проміжне утворення координаційного комплексу йон металу-гідропероксид [9,28].

Комплекс йону Co^{2+} з гідропероксидом внаслідок нестійкої електронної конфігурації останнього ($3d^7$) більш реакційно здатний і активніший у процесі розкладу ГПК порівняно з йоном Mn^{2+} , у якого електронна оболонка стійкіша ($3d^5$).

Комплекси металів постійної валентності (Zn^{2+} , Cd^{2+}) не здатні до розкладу гідропероксидів за механізмом Габер-Вейса. Проте вони також можуть утворювати координаційні комплекси з гідропероксидом. Оскільки антиоксидантні властивості сполук Zn-ТСК бензальдегіду і Cd-ТСК бензальдегіду значно вищі, ніж самого тіосемікарбазона бензальдегіда, то ймовірним є припущення про підвищену стійкість комплексів Zn-ТСК бензальдегіду – ГПК і Cd- ТСК бензальдегіду – ГПК до розкладу. Крім того, під впливом центрального йона металу може підвищуватися стабільність проміжних вільних радикалів.

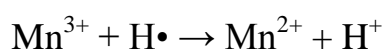
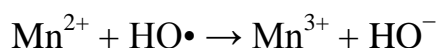
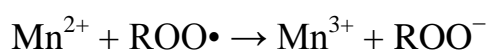
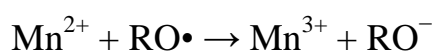
З порівняння максимального ступеня інгібування в процесі розкладу ГПК за наявності комплексів М – ТСК бензальдегіду і ТСК бензальдегіду (табл. 3.5а) видно, що цей параметр значно нижчий порівняно з лігандом тільки для кобальтового комплексу. У разі манганового комплексу він близький до ступеня інгібування для ТСК бензальдегіду, а у випадку сполук Zn і Cd помітно його перевищує, проте повного гальмування індукованого розкладу гідропероксиду не досягається (табл. 3.5а).

Найнижчі антиоксидантні властивості всіх комплексів Co^{2+} на основі ТСК ароматичних альдегідів зумовлені їхньою підвищеною активністю до розкладу гідропероксиду радикальним шляхом [9], як уже зазначалося, через нестабільність електронної конфігурації йону кобальту.

Нижча сповільнювальна дія цинкових комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду порівняно з відповідними тіосемікарбазонами зумовлена зміною структури ліганду у комплексі: фенольний гідроксил відсутній, оскільки за його рахунок утворений зв'язок з центральним йоном металу.

Проте, здатність цинкових комплексів підвищувати порівняно з індивідуальними тіосемікарбазонами максимальний ступінь інгібування свідчить про вплив центрального йона на стійкість проміжних вільних радикалів.

Манганові комплекси на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду виявляють вищі антиоксидантні властивості порівняно з відповідними цинковими комплексами і відповідними тіосемікарбазонами (табл. 3.5а), на відміну від комплексів на основі ТСК бензальдегіду. Це зумовлено, на нашу думку відмінностями будови комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду з одного боку і комплексів на основі ТСК бензальдегіду з іншого. Унаслідок такої відмінності стійкість проміжних комплексів вказаних сполук з кумен гідропероксидом також буде різною. Ми припускаємо, що у разі металоорганічних сполук на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду стійкість комплексів з ГПК буде вищою, ніж у разі металоорганічних сполук на основі ТСК бензальдегіду. Побічно на це вказують високі значення максимального ступеня інгібування (табл. 3.5а). Крім того, йони Mn^{2+} у процесі розкладу гідропероксидів володіють подвійною функцією: прискорення розкладу гідропероксиду і обрив ланцюгу за рахунок взаємодії з вільними радикалами [9]:



Саме цими двома чинниками зумовлена, на нашу думку, висока сповільнювана дія сполук Mn-ТСК саліцилового альдегіду і Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду. Антиоксидантні властивості першої сполуки у реакції розкладу ГПК наближаються до властивостей α -нафтолу (табл.3.5а), а сповільнювана дія сполуки Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду значно вища, ніж α -нафтолу (табл.3.5а).

Антиоксидантні властивості кадмієвих комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду значно перевищують такі для α -нафтолу. Оскільки кадмій належить до металів, які виявляють постійну валентність, то він не може викликати гомолітичний розклад гідропероксиду за механізмом Габер-Вейса. Тому сповільнювана дія досліджуваних сполук кадмію зумовлена утворенням стійких до розкладу комплексів Cd-ТСК-ROOH, обривом реакційних ланцюгів на ліганді, а також підвищенням стабільності утворених проміжних вільних радикалів, які утворюються з ліганда під впливом центрального йона Cd²⁺.

При збільшенні концентрації металоорганічних комплексів на основі ТСК ароматичних альдегідів ($> 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) спостерігається підвищення швидкості розкладу ГПК (рис. 3.13 – 3.15). Прискорення розкладу гідропероксиду також залежить від природи ліганду і центрального йону металу, проте чітких закономірностей не спостерігається.

За концентрації металоорганічних комплексів $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л швидкість розкладу ГПК залежно від природи ліганду і центрального йона збільшується у таких рядах:

ТСК бензальдегіду: Cd < Mn < Co < Zn

ТСК саліцилового альдегіду: Cd < Mn \approx Co < Zn

ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду: Cd < Co < Zn < Mn

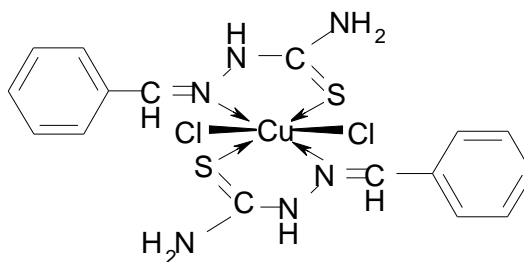
Спільним є те, що незалежно від природи ліганда найменшою прискорюючою дією володіють кадмієві комплекси.

Отже, при розкладі кумен гідропероксиду за наявності металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазону бензальдегіду

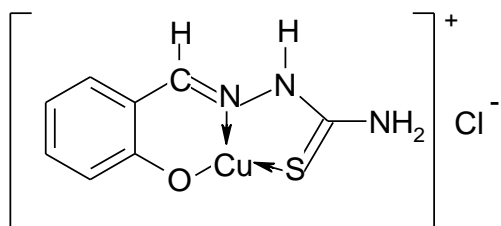
відбувається дві групи процесів. Одна група – це сповільнення індукованого розкладу внаслідок утворення стійкіших комплексів М–ТСК–ГПК і гальмування індукованого розщеплення внаслідок обриву ланцюгів лігандами комплексу М-ТСК; друга – прискорення розкладу гідропероксиду під впливом йонів металу металоорганічних комплексів. За низьких концентрацій досліджуваних речовин домінує перша група процесів (гальмування), а за вищих концентрацій – друга (прискорення).

3.3. Кінетичні закономірності розкладу кумен гідропероксиду під впливом комплексів купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів

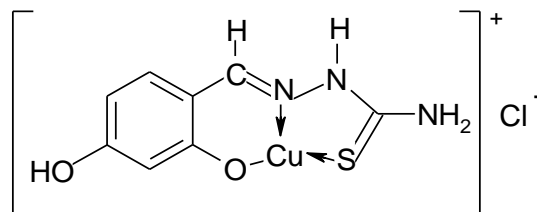
Для дослідження кінетичних закономірностей розкладу ГПК використані комплекси купруму з тіосемікарбазонами бензальдегіду, саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду такої будови:



(22)



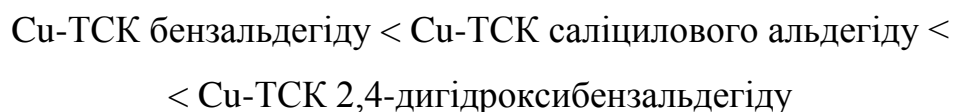
(23)



(24)

Виявилося, що на відміну від аналогічних комплексів цинку, мангану, кадмію і кобальту (розділ 3.2), сполуки 22 – 24 відразу прискорюють розклад ГПК. Тобто ці комплекси є каталізаторами даного процесу. Кінетика розкладу ГПК за наявності вказаних мідних комплексів задовільно описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. Значення ефективних констант швидкості за різних концентрацій комплексу наведені в табл.3.6 [102,103].

Як видно з табл. 3.6, швидкість розкладу гідропероксиду залежить від природи ліганду в комплексі і зростає у такому ряду:



Таблиця 3.6.

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу ГПК за наявності комплексів купруму на основі ТСК ароматичних альдегідів.

$[ГПК]_0 = 0,12$ моль/л, розчинник ДМФА, $T = 363$ К

№ _{п.п.}	Речовина	$C \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{еф}}$, хв ⁻¹
1.	—————	—————	0,015
2.	Cu-ТСК бензальдегіду (22)	2,5	0,11
3.		5,0	0,20
4.		10,0	0,40
5.	Cu-ТСК саліцилового альдегіду (23)	1,0	0,30
6.		2,5	0,83
7.		4,0	1,28
8.		5,0	1,65
9.	Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду (24)	0,5	0,35
10.		1,5	0,95
11.		2,5	1,55

Мабуть це зумовлено різною реакційною здатністю проміжних комплексів Cu-ТСК-ROOH.

Крім того, з підвищенням концентрації досліджуваних сполук 22 – 24 зростає ефективна константа швидкості розкладу ГПК. Це означає, що концентрація комплексу входить у кінетичне рівняння, тобто досліджуваний процес описується таким рівнянням:

$$W = k_{\text{еф}}[ГПК] = k_0[ГПК] + k[ГПК][Cu-ТСК]^n,$$

Звідси

$$k_{\text{еф}} = k_0 + k[Cu-ТСК]^n,$$

де k_0 – константа швидкості розкладу ГПК без добавки;

k – константа швидкості розкладу ГПК під дією комплексів купруму;

n – порядок реакції за концентрацією Cu-ТСК.

Концентраційні залежності ефективної константи швидкості розкладу ГПК за наявності комплексів купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів наведені на рис. 3.16.

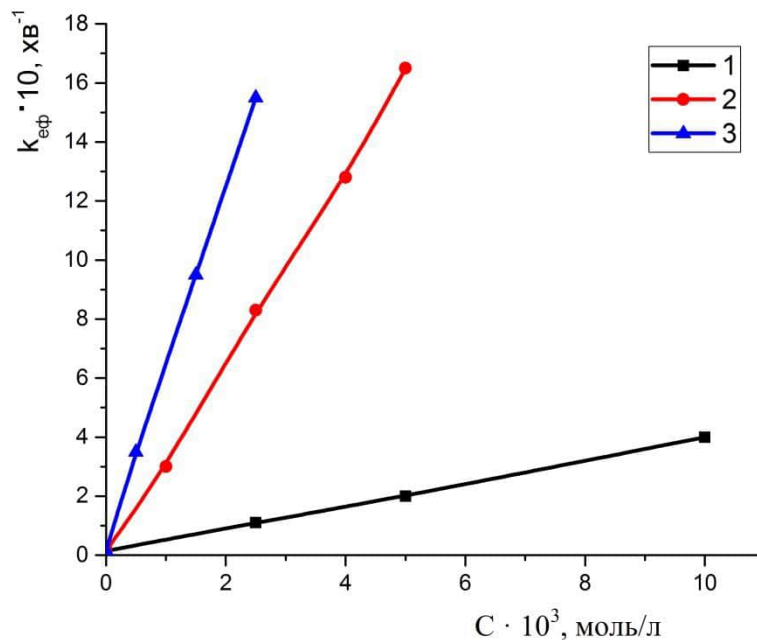


Рис. 3.16. Залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК від концентрації комплексів купруму з ТСК: бензальдегіду (1), саліцилового альдегіду (2), 2,4-дигідроксибензальдегіду (3), $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник – ДМФА

Як видно з рис. 3.16 наведені залежності мають лінійний характер, що свідчить про перший перший порядок досліджуваного процесу за концентрацією комплексів купруму ($n=1$).

З тангенсу кута нахилу лінійних залежностей, поданих на рис. 3.16, розраховані величини констант швидкості k (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Значення констант швидкості k розкладу ГПК під дією комплексів купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів.

$$T=363 \text{ К}, [\text{ГПК}]_0=0,12 \text{ моль/л}$$

Комплекс	k , л/моль·с
Cu-ТСК бензальдегіду	$0,63 \pm 0,01$
Cu-ТСК саліцилового альдегіду	$5,40 \pm 0,11$
Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	$10,20 \pm 0,14$

Отже, процес розкладу ГПК за наявності комплексів купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів описується таким кінетичним рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu-ТСК}].$$

Оскільки за температури 363 К розклад гідропероксиду під дією комплексу відбувається досить швидко, то нами досліджено перебіг даного процесу за нижчих температур. Результати наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8.

Значення величин ефективних констант швидкості розкладу ГПК за присутності Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду.

$$[\text{ГПК}]_0=0,12 \text{ моль/л, розчинник ДМФА}$$

№ _{п.п.}	T, К	$[\text{Cu-ТСК}] \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{эф}}$, хв ⁻¹
1.	303	2,5	$3,4 \cdot 10^{-3}$
2.		5,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$
3.		10,0	$15,0 \cdot 10^{-3}$
4.	318	2,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
5.		5,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$
6.		10,0	$6,7 \cdot 10^{-2}$
7.	333	2,5	$0,8 \cdot 10^{-1}$
8.		5,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$
9.		10,0	$3,1 \cdot 10^{-1}$
10.	348	2,5	$3,5 \cdot 10^{-1}$
11.		5,0	$6,4 \cdot 10^{-1}$
12.		10,0	$13,0 \cdot 10^{-1}$

Як видно з табл. 3.8, характер кінетичних закономірностей не змінюється. Ефективна константа швидкості розкладу гідропероксиду лінійно зростає з підвищенням концентрації добавки. Зберігається перший порядок за концентрацією комплексу Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду. З концентраційних залежностей $k_{\text{еф}}$ розраховані значення констант швидкості розкладу ГПК під дією комплексу (k), які наведені в табл. 3.9. На основі цих експериментальних даних розраховані передекспоненційний множник та енергія активація досліджуваного процесу:

$$E_a = 90300 \text{ Дж/моль}; A_0 = 1,7 \cdot 10^{14} \text{ л/моль}\cdot\text{с}.$$

Таблиця 3.9.

Значення константи швидкості розкладу ГПК за присутності Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду за різних температур.

$[ГПК]_0 = 0,12 \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

Т, К	303	318	333	348	363
k , л/моль·с	0,023±0,002	0,110±0,005	0,51±0,01	2,15±0,04	10,20±0,14

Константа розкладу ГПК під дією Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду описується таким рівнянням:

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

Отже, комплекси купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є каталізаторами розкладу кумен гідропероксиду, незважаючи на наявність у молекулах лігандів достатньо потужних інгібіторних центрів. Це можливо тільки в одному випадку: якщо розклад гідропероксиду за даних умов відбувається неланцюговим шляхом (відсутній індукований розклад).

Для того щоб перевірити це припущення, ми дослідили реакцію розкладу ГПК під дією комплексу купруму з тіосемікарбазоном бензальдегіду в присутності α -нафтолу як інгібітора вільнорадикальних реакцій. Результати наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10.

Значення величин ефективних констант швидкості неінгібованого та інгібованого α -нафтолом розкладу ГПК за наявності Cu-ТСК бензальдегіду. $[ГПК]_0=0,12$ моль/л, розчинник ДМФА

$[Cu-ТСК] \cdot 10^3$, моль/л	$k_{ef} \cdot 10$, хв ⁻¹	(+ α -нафтол) $k_{ef} \cdot 10$, хв ⁻¹
2,5	1,1	1,2
5,0	2,0	2,1
10,0	4,0	3,9

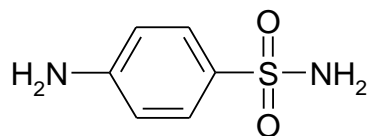
Як видно з табл. 3.10, за одночасної присутності α -нафтолу та комплексу купруму(II) з ТСК бензальдегіду ефективна константа швидкості практично не змінюється. Отже, розклад гідропероксиду за цих умов відбувається переважно неланцюговим шляхом і наявність інгібіторних центрів в молекулі ліганду не впливає на швидкість процесу.

Таким чином, комплекси купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів на відміну від аналогічних комплексів цинку, кадмію, мангану і кобальту виступають як каталізатори розкладу гідропероксиду кумену. Їхня каталітична дія зумовлена утворенням реакційно здатних проміжних комплексів Cu-ТСК-гідропероксид, які розпадаються переважно неланцюговим шляхом. Тому інгібіторні центри в молекулах ліганду не впливають на швидкість процесу.

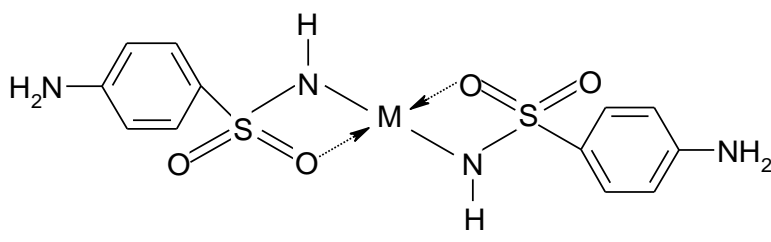
3.4. Закономірності розпаду кумен гідропероксиду у присутності металокомплексів на основі 4-амінобензенсульфаміду

Одними з промислових інгібіторів окиснення є ароматичні аміни [9,115-117]. Однак висока токсичність ароматичних амінів зумовлює обмеженість їх застосування. Тому, цікавим було дослідити антиоксидантні властивості як самого 4-амінобензенсульфаміду, котрий є лікарським засобом (стрептоцид) і містить у своєму складі первинну ароматичну аміногрупу та сульфаніламідну групу, так і його комплексів з d-елементами. Крім того, шляхом координації функціональних груп органічних антиоксидантів з d-елементами можна очікувати посилення їх антирадикальної дії [24,118].

Ми дослідили антиоксидантні властивості 4-амінобензенсульфаміду, котрий містить у своїй структурі первинну ароматичну аміногрупу:



та металокомплексів на його основі такої будови:



Де M = Ni, Mn, Cu, Zn, Cd.

Для оцінки антиоксидантних властивостей використовували реакцію розкладу ГПК за температури 363 К, як розчинник використовували ДМФА [119].

Кінетичні криві інгібованого розкладу ГПК мають різний вигляд залежно від концентрації 4-амінобензенсульфаміду, яку змінювали в межах $(2,5 - 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розклад ГПК практично відсутній за концентрації 4-амінобензенсульфаміду $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (концентрація ГПК практично не

змінюється у часі). В інтервалі концентрацій $(5 - 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л розклад ГПК відбувається дуже повільно (рис. 3.17, табл. 3.11).

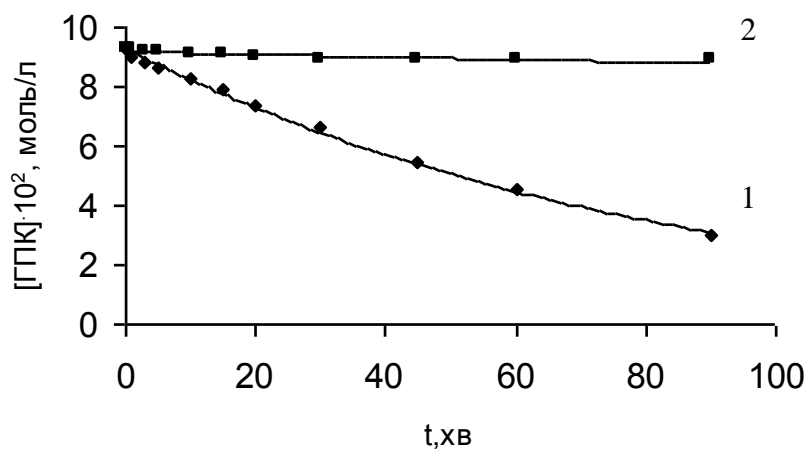


Рис. 3.17. Кінетичні криві витрати ГПК в реакції: неінгібованого (1) та інгібованого 4-амінобензенсульфамідом (2) розкладу.
 $[4\text{-амінобензенсульфамід}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 363$ К,
 $[\text{ГПК}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, розчинник ДМФА

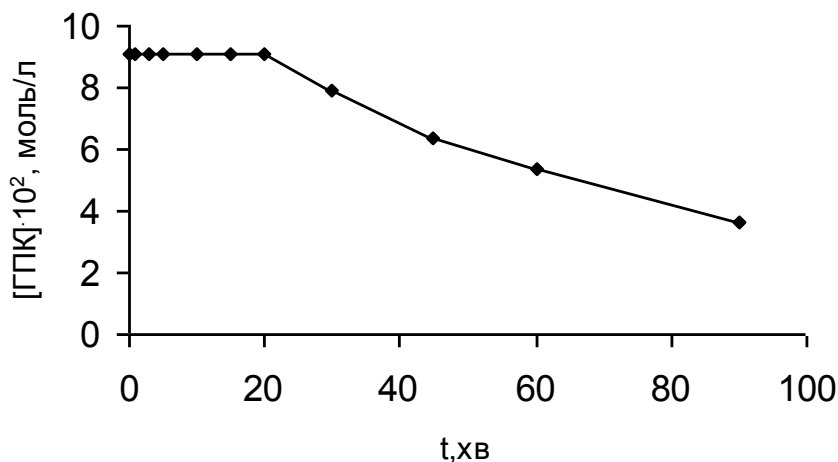


Рис. 3.18. Кінетична крива витрати ГПК у присутності 4-амінобензенсульфаміду, $T = 363$ К,
 $[4\text{-амінобензенсульфамід}] = 15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, розчинник ДМФА

За вищих концентрацій $((15 \div 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л) характер кінетичних кривих змінюється. Період індукції, в якому розклад кумен гідропероксиду

практично відсутній, значно зменшується. Після періоду індукції досліджуваний процес відбувається значно швидше, ніж за концентрацій 4-амінобензенсульфаміду $(2,5 \div 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 3.18).

З підвищенням концентрації 4-амінобензенсульфаміду з $15 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $20 \cdot 10^{-3}$ моль/л тривалість періоду індукції знижується від 20 до 15 хвилин.

Установлено, що і за наявності 4-амінобензенсульфаміду розклад кумен гідропероксиду описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. Значення ефективних констант швидкості наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Величини ефективних констант швидкості розпаду кумен гідропероксиду залежно від концентрації 4-амінобензенсульфаміду

$$[\text{ГПК}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л, } V_{\text{ДМФА}} = 15 \text{ мл, } T = 363 \text{ К}$$

№ _{п.п.}	[4-амінобензенсульфамід] · 10 ³ , моль/л	k _{еф} · 10 ³ , хв ⁻¹
1.	—	14,6
2.	2,5	1,0
3.	5,0	1,4
4.	10	1,8
5.	15	12,8
6.	20	14,0

Як видно з табл. 3.11, вплив концентрації 4-амінобензенсульфаміду на швидкість розкладу двоякий. За концентрації 4-амінобензенсульфаміду $(2,5 \div 10) \cdot 10^{-3}$ моль/л розклад гідропероксиду сильно уповільнений. З підвищенням його концентрації до $(15 \div 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л швидкість розкладу ГПК після періоду індукції стрімко зростає і наближається до швидкості процесу без добавки (табл. 3.11, рис. 3.19). Крім того, зі збільшенням концентрації 4-амінобензенсульфаміду тривалість періоду індукції знижується.

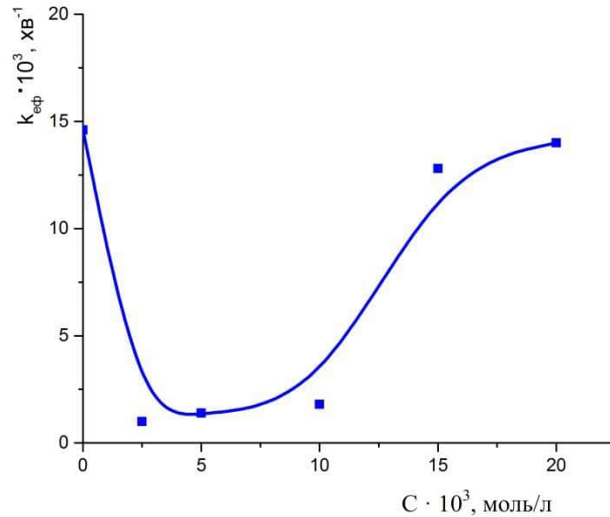


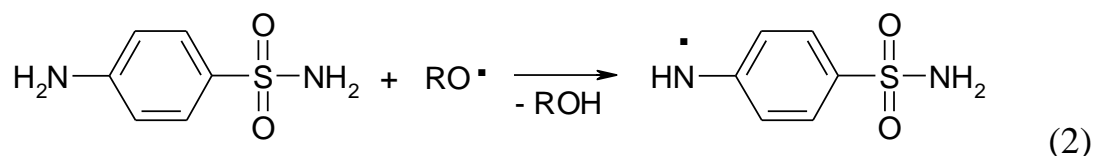
Рис. 3.19. Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації 4-амінобензенсульфаміду. $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}] = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

З наведених експериментальних даних випливає, що 4-амінобензенсульфамід у процесі розкладу ГПК виявляє подвійну дію: інгібуючу і прискорюючу. Інгібуюча здатність проявляється за концентрацій 4-амінобензенсульфаміду, які не перевищують $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, а прискорююча – за концентрацій, вищих за $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ (рис. 3.19).

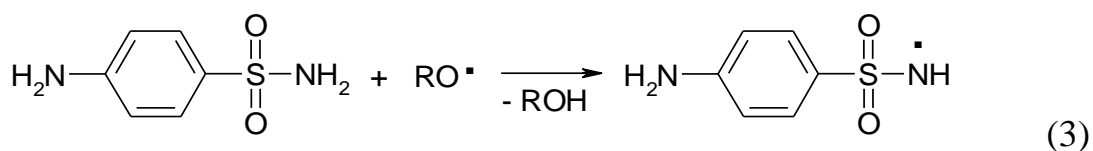
Для пояснення одержаних закономірностей розглянемо можливий механізм досліджуваного процесу.



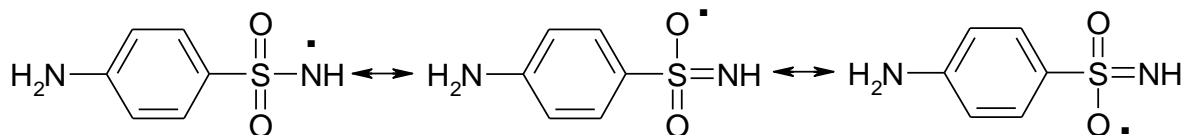
У молекулі 4-амінобензенсульфаміду є два ймовірні інгібиторні центри: аміногрупа і амідна група.



Утворений вільний радикал володіє підвищеною стійкістю за рахунок делокалізації електронної густини в *орто*- і *пара*-положення бензенового ядра.



У даному випадку можливе утворення трьох резонансних структур:



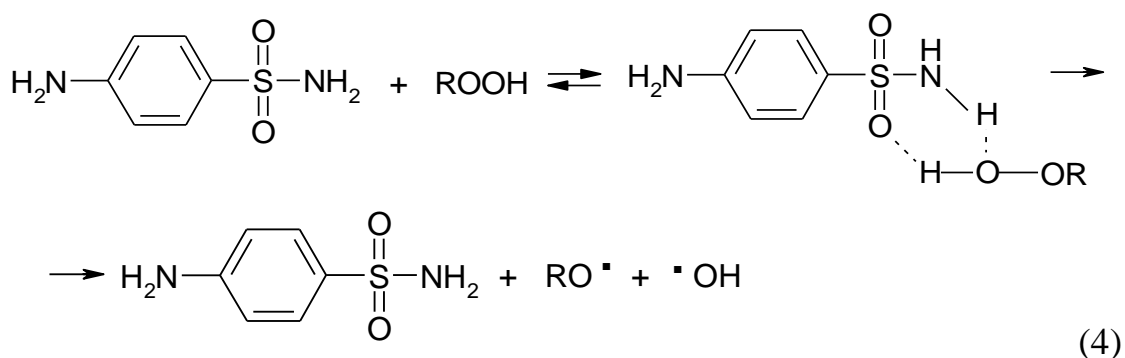
Це сприятиме підвищенню стабільності утвореного проміжного радикалу.

За рахунок цих двох реакційних центрів відбувається обрив реакційних ланцюгів та сповільнення швидкості індукованого розкладу ГПК і, як наслідок, сповільнення розкладу загалом.

Атоми гідрогену у сульфамідній групі володіють підвищеною рухливістю (виявляють кислотні властивості) [120-123].

Відомо, що кислоти здатні прискорювати розклад гідропероксидів внаслідок утворення активних проміжних комплексів [15,124-126].

У разі 4-амінобензенсульфаміду можна передбачити утворення наступного проміжного комплексу:



Утворення комплексу відбувається повільно, а його розпад – швидко. За низьких концентрацій 4-амінобензенсульфаміду рівновага утворення проміжного комплексу зсунута ліворуч, його концентрація низька, і розклад гідропероксиду відбувається за гомолітичним та індукованим напрямком. За цих умов 4-амінобензенсульфамід є інгібітором і обриває реакційні ланцюги

за реакціями (2) і (3). На кінетичних кривих спостерігається сповільнення розкладу ГПК.

За вищих концентрацій 4-амінобензенсульфаміду $(15\div 20) \cdot 10^{-3}$ моль/л рівновага утворення проміжного комплексу з гідропероксидом зсувається праворуч, його концентрація зростає і внесок реакції (4) у загальний баланс процесу розкладу ГПК зростає.

За цих умов період індукції, який спостерігається, зумовлений встановленням рівноваги утворення комплексу, а прискорення розкладу ГПК зумовлене утворенням і швидким розпадом проміжного комплексу.

У цьому разі 4-амінобензенсульфамід працює і як інгібітор (реакції (2) і (3), і як каталізатор (реакція (4)).

Тому спостерігається двоякий вплив концентрації 4-амінобензенсульфаміду на перебіг процесу розкладу кумен гідропероксиду.

Далі досліджено розпад ГПК у присутності комплексів Cu, Cd, Ni, Zn і Mn з 4-амінобензенсульфамідом. За цих умов кінетика процесу також описується рівнянням реакції першого порядку. Розраховані величини відповідних констант швидкості, які наведені в табл. 3.12.

Як видно з табл. 3.12, всі використані металоорганічні комплекси, за винятком комплексу купруму, сповільнюють розклад ГПК. Водночас комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ є досить ефективним каталізатором досліджуваного процесу.

Таблиця 3.12

Величини ефективних констант швидкості розпаду кумен
гідропероксиду залежно від концентрації комплексів з 4-аміно-
бензенсульфамідом $[ГПК]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{\text{ДМФА}} = 15$ мл, $T = 363$ К

№ п/п	Сполука	$C \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{ef}} \cdot 10^3$, хв ⁻¹
1.	—	—	14,5
2.	Cu(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	2,5	125
3.		5,0	200
4.		10,0	240
5.		15,0	263
6.		20,0	295
7.	Ni(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	2,5	4,8
8.		5,0	4,7
9.		10,0	5,4
10.		15,0	5,3
11.		20,0	5,5
12.	Cd(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	2,5	8,9
13.		5,0	10
14.		10,0	4,9
15.		15,0	Розклад відсутній
16.		20,0	1,2
17.	Mn(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	2,5	5,0
18.		5,0	6,6
19.		10,0	5,6
20.		20,0	6,0
21.	Zn(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	2,5	2,5
22.		5,0	2,7
23.		10,0	3,6
24.		15,0	2,5
25.		20,0	3,3

Концентраційна залежність ефективної константи швидкості розкладу ГПК за наявності комплексу купруму наведена на рис.3.20.

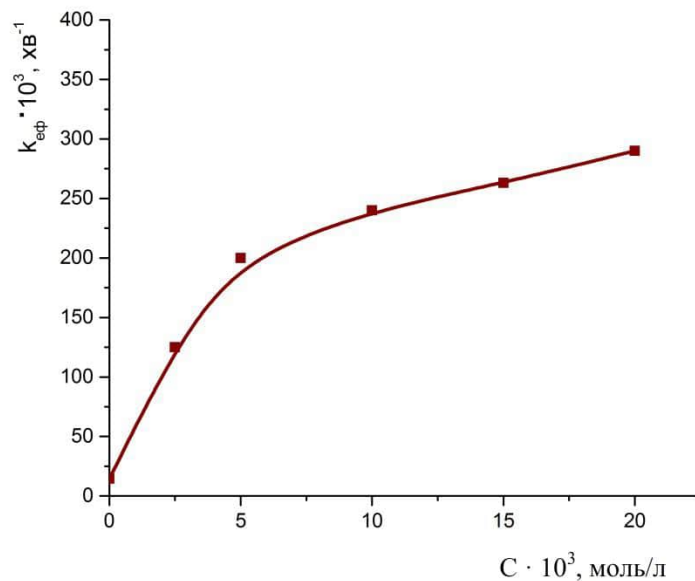


Рис. 3.20. Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$
 $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}] = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

Дана залежність нелінійна, на відміну від подібних концентраційних залежностей для комплексів купруму з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів (розділ 3.3, рис.3.16).

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]^n;$$

оскільки $W = k_{\text{эф}}[\text{ГПК}]$,

$$\text{то } k_{\text{эф}} = k_0 + k [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]^n.$$

Для розрахунку порядку реакції за концентрацією комплексу $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ і константи швидкості k останнє рівняння перетворюють наступним чином:

$$k_{\text{эф}} - k_0 = k [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]^n$$

$$\ln(k_{\text{эф}} - k_0) = \ln k + n \ln[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2].$$

Далі будують залежність $\ln(k_{\text{эф}} - k_0)$ від $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]$ (рис. 3.21).

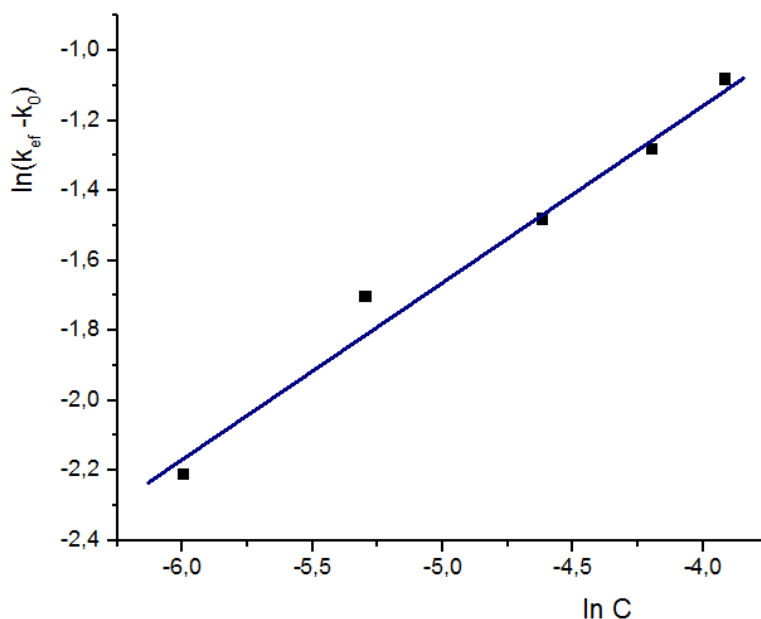


Рис. 3.21. Залежність $\ln(k_{\text{ef}} - k_0)$ від $\ln[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]$ при розкладі ГПК за наявності комплексу $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$

$T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

З наведеної на рис. 3.21 залежності розраховано порядок реакції за концентрацією комплексу $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ і значення константи швидкості k :

$$n = 0,50 \pm 0,04,$$

$$k = 2,40 \pm 0,45 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль}^{0,5} \cdot \text{хв}).$$

Отже, кінетика розкладу ГПК за наявності комплексу $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ описується таким рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2]^{0,5}$$

Таким чином, комплекс купруму з 4-амінобензенсульфамідом у процесі розпаду кумен гідропероксиду у розчині ДМФА виступає як каталізатор.

Решта досліджених комплексів металів з 4-амінобензенсульфамідом сповільнюють розклад ГПК (табл. 3.12).

Концентраційні залежності ефективної константи швидкості за наявності комплексів Mn, Ni, Zn і Cd з 4-амінобензенсульфамідом наведені на рис. 3.22.

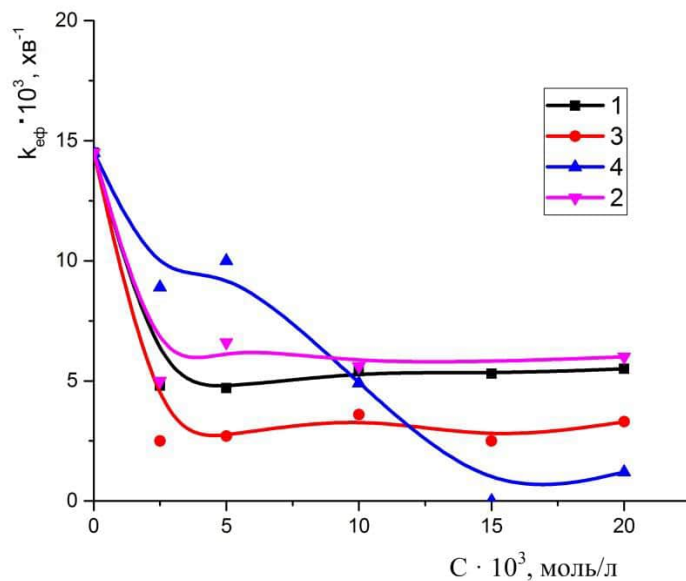


Рис. 3.22. Залежність ефективної константи швидкості розпаду ГПК від концентрації комплексів з 4-амінобензенсульфамідом: Ni (1), Mn (2), Zn (3) і Cd (4). $T = 363 \text{ K}$, $[\text{ГПК}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, розчинник ДМФА

З наведених рисунків видно, що вплив комплексів Mn, Ni, Zn і Cd з 4-амінобензенсульфамідом на розклад ГПК схожий. Зі збільшенням концентрації добавки $k_{\text{эф}}$ знижується, а далі не змінюється.

Відмінність полягає в тому, що у разі цинкового, манганового і нікелевого комплексів має місце досить різке зменшення константи швидкості (рис. 3.22, криві 1 – 3), а у випадку комплексної сполуки $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ це відбувається більш полого (рис. 3.22, крива 4) з більшим розкидом експериментальних даних. Причиною такої поведінки кадмієвого комплексу є його повільне розчинення в ДМФА, можливо, з утворенням колоїдного розчину. Повна гомогенізація реакційної системи не завжди досягається, тому спостерігаються такі результати.

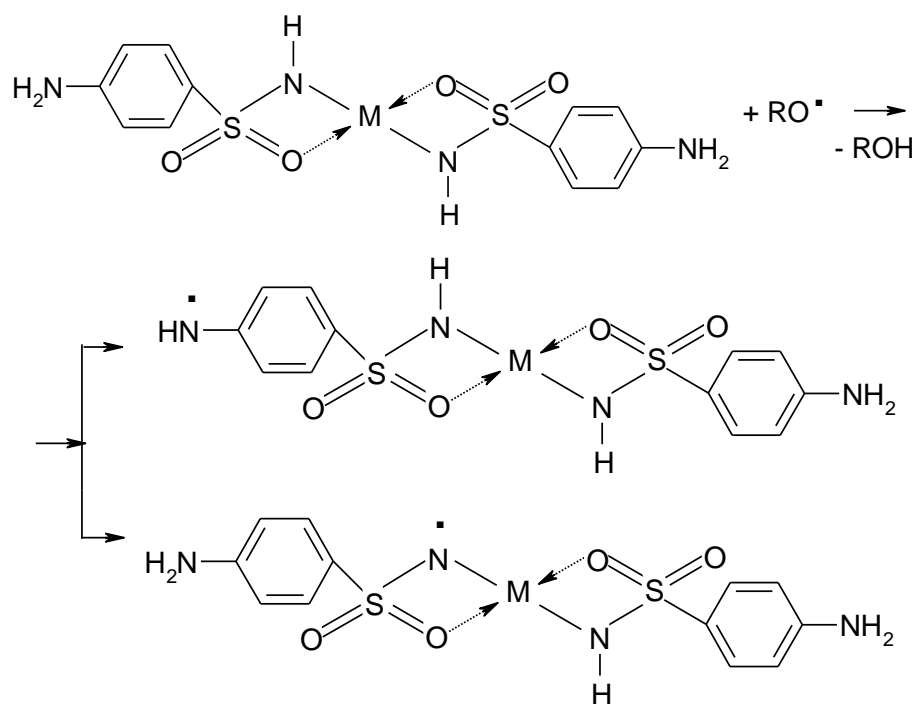
Аналіз експериментальних даних, поданих на рис. 3.22 дозволяє зробити наступні висновки:

1. Антиоксидантні властивості комплексів Mn, Ni і Zn з 4-амінобензенсульфамідом не залежать від їхньої концентрації (табл.3.12). В інтервалі концентрацій $(2,5 - 20) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ величина ефективної

константи швидкості розкладу ГПК майже не змінюється. Це свідчить про витрату вказаних комплексів тільки за реакцією з вільними радикалами.

2. Комплекси Mn, Ni, Zn і Cd з 4-амінобензенсульфамідом не володіють каталітичною дією в процесі розкладу ГПК.

З молекули металокомплекса можливо утворення двох типів проміжних стабільних радикалів.



Утворені проміжні вільні радикали не здатні до продовження ланцюга і не викликають індукований розклад гідропероксиду.

Кількісні характеристики антиоксидантних властивостей досліджених комплексів, самого 4-амінобензенсульфаміду і α -нафтолу наведені в табл. 3.13. Найнижчий ступінь інгібування спостерігається для комплексу $Cd(NH_2C_6H_4SO_2NH)_2$. Для решти комплексів ефективність інгібування зростає в такому ряду йонів:



причому спостерігається повна кореляція між ступенем та ефективністю інгібування (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Ступінь інгібування 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 $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ є ефективним інгібітором розкладу ГПК при високих концентраціях $(15 \div 20) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (рис. 3.22, крива 4).

Як видно з табл. 3.13, у процесі розкладу кумен гідропероксиду найефективнішим інгібітором є 4-амінобензенсульфамід. Його інгібуюча здатність вища, ніж α -нафтолу.

З досліджених комплексів наближається до α -нафтолу $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ і $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$ за вищих концентрацій (табл. 3.13).

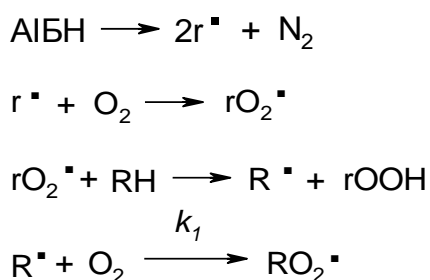
Отже, 4-амінобензенсульфамід і металокомплекси на його основі (за винятком комплексу купруму) є ефективними інгібіторами процесу розпаду кумен гідропероксиду внаслідок гальмування його індукованого розщеплення.

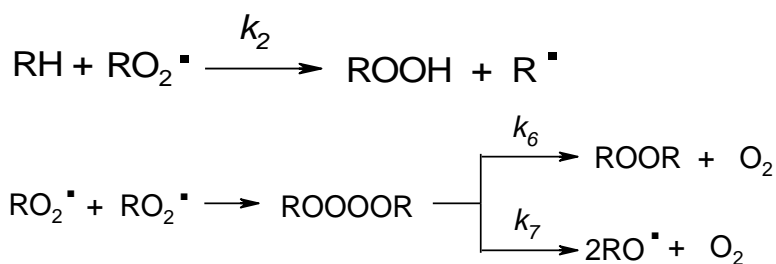
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ЗДАТНОСТІ КОМПЛЕКСІВ d-ЕЛЕМЕНТІВ З ТІОСЕМІКАРБАЗОНАМИ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФАМІДОМ У МОДЕЛЬНІЙ РЕАКЦІЇ ІНІЦІЙОВАНОГО ОКИСНЕННЯ КУМЕНУ

У попередніх розділах нами досліджені антиоксидантні властивості комплексів d-елементів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфаміду методом вивчення розкладу кумен гідропероксиду за наявності вказаних сполук. Виявлено, що такі сполуки є досить ефективними інгібіторами радикально-ланцюгових процесів, зокрема індукованого розкладу ГПК.

У даному розділі досліджені антиоксидантні властивості комплексів d-елементів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфаміду в реакції ініційованого окиснення кумену волюмометричним методом. У цьому методі модельною системою є рідиннофазне окиснення кумену за наявності ініціатора динітрилу азоізомасляної кислоти (2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил, АІБН) [15]. Він ґрунтується на вимірюванні швидкості окиснення (генерування вільних радикалів) за поглинанням кисню. Цей метод знаходить широке застосування тоді, коли впливом продуктів окиснення можна знехтувати, тобто при дослідженні процесу окиснення кумену на неглибоких його стадіях ($x_{RH} \leq 1\%$).

Ініціювання окиснення кумену на початкових стадіях за достатньо високого парціального тиску (кінетичний режим) перебігає за такою схемою:





Швидкість ініційованого окиснення описується рівнянням:

$$W_{\text{OK}} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{W_i} \quad (4.1)$$

де $[\text{RH}]$ – концентрація кумену;

$W_i = k_i [\text{AIBN}]$ – швидкість ініціювання;

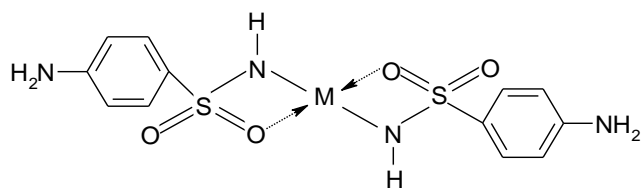
k_i – константа швидкості ініціювання, яку розраховують за даними роботи [18];

$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ – співвідношення констант швидкості продовження і обриву ланцюгів.

Оскільки комплекси d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамідом у вуглеводнях не розчиняються, то реакцію ініційованого окиснення кумену проводили в ДМФА ($V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 1:1$).

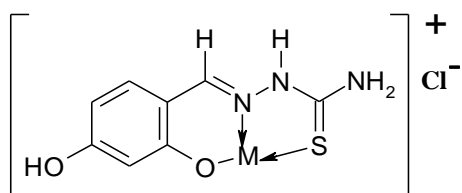
Були використані наступні металоорганічні комплекси:

Комплекси 4-амінобензенсульфаміду:



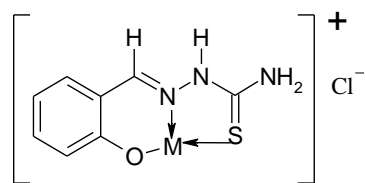
$M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$.

Комплекси тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду:



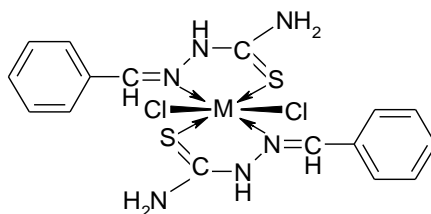
$M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$.

Комплекси тіосемікарбазону саліцилового альдегіду:



M = Cd, Cu, Mn, Ni.

Комплекси тіосемікарбазону бензальдегіду:



M = Cd, Cu, Mn, Ni.

У присутності комплексних сполук d-елементів кінетична крива поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену має вигляд прямої (рис. 5.1). Як видно з рис. 5.1, дана залежність має прямолінійний характер [127,128].

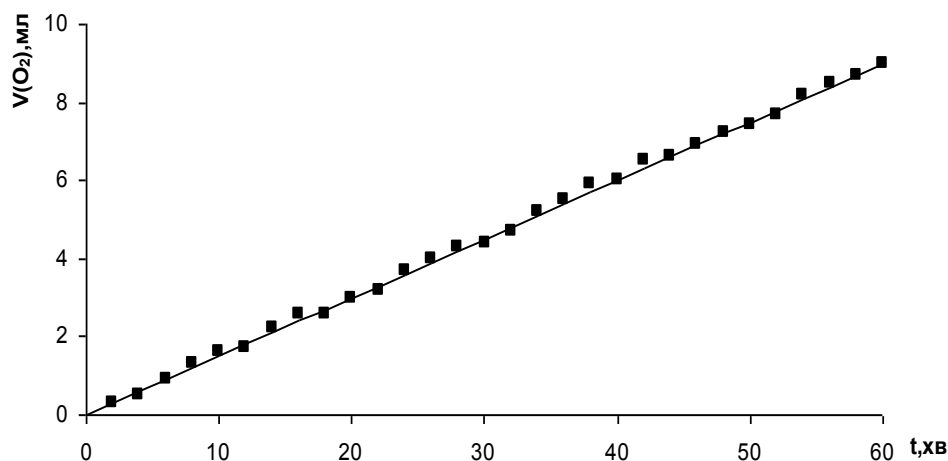


Рис. 5.1. Кінетична крива поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену за 363 К, $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $V_{кумен} = V_{ДМФА} = 7,5$ мл у присутності комплексу мангану з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Швидкість поглинання кисню (мл/хв) під час ініційованого АІБН окиснення кумену знаходиться за тангенсом кута нахилу експериментальної залежності об'єму поглинутого кисню від часу (рис. 5.1). Для розрахунку швидкості окиснення кумену (моль/л) використовували наступну формулу:

$$W_{\text{OK}} = \frac{W_{\text{O}_2}}{V_m' V_{\text{p.c.}}} \quad (4.2)$$

Де: W_{O_2} – швидкість поглинання кисню (мл/хв); $V_{\text{p.c.}}$ – об'єм реакційної суміші (15 мл); V_m' – приведений молярний об'єм.

Співвідношення констант $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ знаходили з рівняння (4.1).

На основі одержаних експериментальних даних розраховано швидкість поглинання кисню і швидкість ініційованого окиснення кумену за різних концентрацій металоорганічних комплексів (табл. 5.1) та побудовано відповідні концентраційні залежності (рис. 5.2 – 5.5).

Таблиця 5.1

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену і величини $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ залежно від концентрації комплексних сполук d-елементів. $T = 363 \text{ K}$, $[\text{АІБН}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

№ п/п	Сполука	$C \cdot 10^3$, моль/л	$W(\text{O}_2) \cdot 10^2$, мл/хв	$W_{\text{OK}} 10^4$, моль/л·хв	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} 10^4$, $\text{л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$
1	$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	1	8,2	2,44	6,5
		2,5	5,2	1,55	4,2
		5	4,3	1,28	3,4
		10	4,15	1,24	3,3
		15	4,1	1,22	3,3
2	Cd-ТСК бензальдегіду	2,5	15	4,46	12,0
		5	8,1	2,41	6,5
		10	6,7	1,99	5,3
		15	6	1,79	4,8
		25	5	1,49	4,0
3	Cd-ТСК саліцилового альдегіду	2,5	16,25	4,84	13,0
		5	7,56	2,25	6,0
		10	5	1,49	4,0
		15	4,5	1,34	3,6

Таблиця 5.1(продовж.)

№ п/п	Сполука	$C \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$W(O_2) \cdot 10^2$, МЛ/ХВ	$W_{ок} 10^4$, МОЛЬ/Л·ХВ	$k_2/\sqrt{k_6} 10^4$, Л ^{0,5} /(МОЛЬ·С) ^{0,5}
4	Cd-ТСК 2,4-дигідрокси-бензальдегіду	2,5	17	5,06	13,6
		5,0	11,4	3,39	9,1
		10	5,5	1,64	4,4
		15	5,0	1,49	4,0
5	Cu(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	1,0	22	6,55	17,6
		2,5	13,5	4,02	10,8
		5,0	12,4	3,69	9,9
		10	11,7	3,48	9,3
		15	10,5	3,13	8,4
6	Cu-ТСК бензальдегіду	2,5	7,0	2,08	5,6
		5,0	4,0	1,19	3,2
		10	2,1	0,63	1,7
		15	1,6	0,48	1,3
7	Cu-ТСК саліцилового альдегіду	2,5	8,5	2,53	6,8
		5	5,0	1,49	4,0
		10	3,0	0,9	2,4
		15	3,0	0,9	2,4
8	Cu-ТСК 2,4-дигідрокси-бензальдегіду	2,5	10	2,98	8,0
		5,0	6,0	1,79	4,8
		10	3,8	1,13	3,0
		15	3,5	1,04	2,8
9	Mn(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	1,0	23	6,85	18,4
		2,5	13,5	4,02	10,8
		5,0	10,5	3,13	8,4
		10	8,0	2,38	6,4
		15	7,5	2,23	6,0
10	Mn-ТСК бензальдегіду	2,5	23	6,85	18,4
		5,0	18	5,36	14,4
		10	14,8	4,40	11,8
		15	15	4,46	12,0
11	Mn-ТСК саліцилового альдегіду	2,5	18	5,36	14,4
		5,0	11	3,27	8,8
		10	6,5	1,93	5,2
		15	5,5	1,64	4,4

Таблиця 5.1(продовж.)

№ п/п	Сполука	$C \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$W(O_2) \cdot 10^2$, МЛ/ХВ	$W_{ок} 10^4$, МОЛЬ/Л · ХВ	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} 10^4$, $Л^{0,5}/(МОЛЬ \cdot С)^{0,5}$
12	Mn-ТСК 2,4-дигідрокси-бензальдегіду	2,5	18,5	5,51	14,8
		5,0	13,5	4,02	10,8
		10	7,5	2,23	6,0
		15	6,0	1,79	4,8
13	Ni(NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ NH) ₂	1,0	24	7,14	19,2
		2,5	17,2	5,12	13,7
		5,0	15	4,46	12,0
		10	12	3,57	9,6
14	Ni-ТСК бензальдегіду	15	11	3,27	8,8
		2,5	12	3,57	9,6
		5,0	8,5	2,53	6,8
		10	5,2	1,55	4,2
15	Ni-ТСК саліциловий альдегіду	15	4,5	1,34	3,6
		2,5	8	2,38	6,4
		5,0	5,3	1,58	4,2
		10	2,1	0,63	1,7
16	Ni-ТСК 2,4-дигідрокси-бензальдегіду	15	1,8	0,54	1,4
		2,5	6,5	1,93	5,2
		5,0	5,3	1,58	4,2
		10	3,1	0,92	2,5
17	Іонол	15	3	0,89	2,4
		0,5	17,5	5,21	14,0
		1,0	6,5	1,93	5,2
		1,5	6,0	1,79	4,8
		2,0	5,5	1,64	4,4
		3,0	5,0	1,49	4,0
18	АІБН	5,0	5,0	1,49	4,0
		10	5,0	1,49	4,0
18	АІБН	–	28,0	8,33	22,4

Антиоксидантна здатність металоорганічних комплексів залежить від природи як ліганда, так і центрального йона. На концентраційних залежностях швидкості поглинання кисню (рис. 5.2 – рис. 5.5) можна

виділити два періоди: початковий, коли відбувається досить стрімке зниження швидкості окиснення зі зміною концентрації антиоксиданту, і стаціонарний, коли швидкість процесу практично не змінюється при збільшенні концентрації добавки.

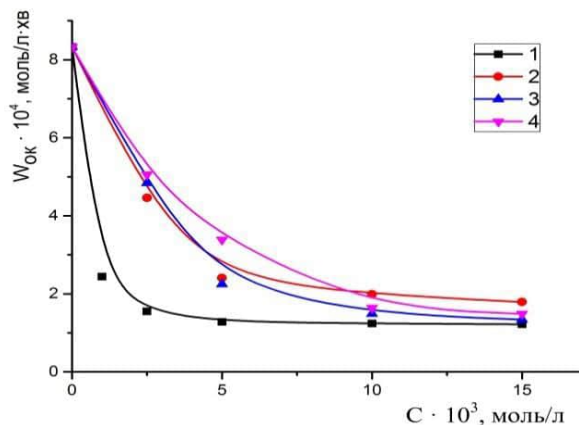


Рис. 5.2. Залежність швидкості окиснення кумену від концентрації комплексів кадмію з різними лігандами:

1 – 4-амінобензенсульфамід, 2 – ТСК бензальдегіду, 3 – ТСК саліцилового альдегіду, 4 – ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

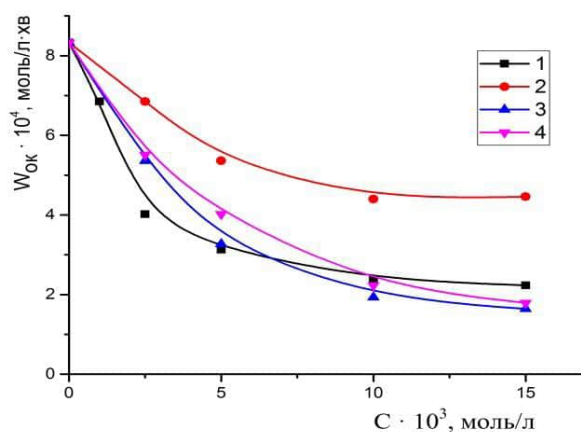


Рис. 5.3. Залежність швидкості окиснення кумену від концентрації комплексів мангану з різними лігандами:

1 – 4-амінобензенсульфамід, 2 – ТСК бензальдегіду, 3 – ТСК саліцилового альдегіду, 4 – ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

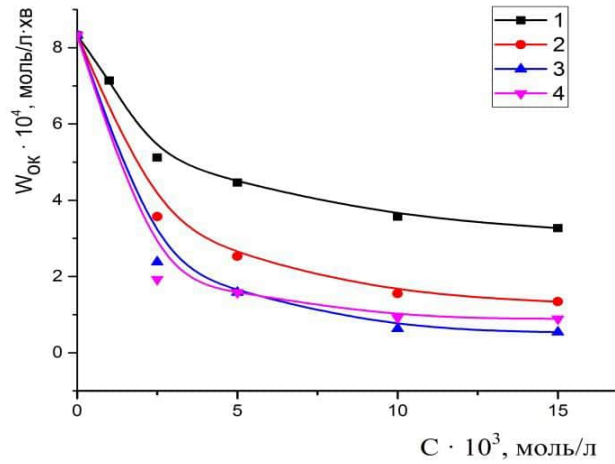


Рис. 5.4. Залежність швидкості окиснення кумену від концентрації комплексів нікелю з різними лігандами:

1 – 4-амінобензенсульфамід, 2 – ТСК бензальдегіду, 3 – ТСК саліцилового альдегіду, 4 – ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

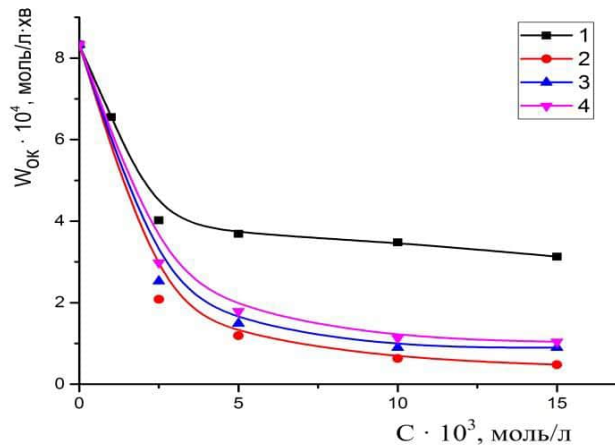


Рис. 5.4. Залежність швидкості окиснення кумену від концентрації комплексів купруму з різними лігандами:

1 – 4-амінобензенсульфамід, 2 – ТСК бензальдегіду, 3 – ТСК саліцилового альдегіду, 4 – ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду
 $T = 363 \text{ K}$, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

При використанні кадмієвих комплексів найбільшу сповільнювальну дію в обох періодах виявляє комплекс кадмію з 4-амінобензенсульфамідом (рис. 5.2, крива 1). У початковому періоді антиоксидантна здатність

комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів близька, хоча і спостерігається незначне зростання у такому ряду лігандів:

$$\begin{aligned} \text{TСК бензальдегіду} < \text{TСК саліцилового альдегіду} < \\ < \text{TСК 2,4-дигідроксибензальдегіду} \end{aligned}$$

У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексу кадмію на основі 4-амінобензенсульфаміду наближається до антиоксидантної здатності комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів (рис. 5.2). Сповільнювальна дія комплексних сполук кадмію на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у стаціонарному періоді також майже однакова. Хоча дещо нижчою дією володіє комплекс кадмію з тіосемікарбазоном бензальдегіду (рис. 5.2, крива 2). Для стаціонарного періоду можна скласти такий ряд комплексів, у якому спостерігається незначне зростання антиоксидантної здатності залежно від природи ліганда:

$$\begin{aligned} \text{TСК бензальдегіду} < \text{TСК саліцилового альдегіду} \approx \\ \approx \text{TСК 2,4-дигідроксибензальдегіду} < \text{4-амінобензенсульфамід} \end{aligned}$$

В умовах ініційованого окиснення кумену антиоксидантна активність комплексних сполук кадмію на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів мало залежить від природи ліганда. За великих концентрацій (вище $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), антиоксидантна активність всіх досліджених комплексних сполук кадмію практично однакова. Це зумовлено тим, що за високих концентрацій антиоксиданта всі утворені активні вільні радикали гинуть на молекулі інгібітора, а продовжують ланцюг радикали утворені з молекули антиоксиданта, реакційна здатність яких майже однакова.

При використанні манганових комплексів (рис. 5.3) антиоксидантна здатність вже помітно залежить від природи ліганда і змінюється наступним чином:

- початковий період:

$$\begin{aligned} \text{TСК бензальдегіду} < \text{TСК саліцилового альдегіду} \approx \\ \approx \text{TСК 2,4-дигідроксибензальдегіду} < \text{4-амінобензенсульфамід}; \end{aligned}$$

- стаціонарний період:

$\text{TСК бензальдегіду} < \text{TСК саліцилового альдегіду} \approx$

$\approx \text{TСК 2,4-дигідроксибензальдегіду} \approx \text{4-амінобензенсульфамід}$

Отже, манганові комплекси на основі ТСК саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду володіють приблизно однаковою антиоксидантною здатністю (рис. 5.3, криві 3,4). У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексної сполуки мангану з 4-амінобензенсульфаніламідом наближається до сповільнювальної дії манганових комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис. 5.3, криві 1,3,4). Найнижчою сповільнювальною дією володіє комплекс мангану з ТСК бензальдегіду (рис. 5.3, крива 2).

При використанні комплексних сполук на основі нікелю характер зміни антиоксидантної здатності у початковому періоді залежно від природи ліганда має такий вигляд (рис. 5.4):

$4\text{-амінобензенсульфамід} < \text{TСК бензальдегіду} < \text{TСК саліцилового альдегіду}$
 $\approx \text{TСК 2,4-дигідроксибензальдегіду}$

Аналогічна закономірність спостерігається і у стаціонарному періоді.

При використанні комплексних сполук купруму (рис. 5.5) найменшу сповільнювальну дію також виявляє комплекс з 4-амінобензенсульфамідом. Комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів виявляють близьку за величиною антиоксидантну здатність як у початковому так і в стаціонарному періодах (рис. 5.5).

Отже, при використанні комплексних сполук кадмію та купруму на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів природа ліганда мало впливає на їх антиоксидантну здатність у процесі ініційованого окиснення кумену (рис. 5.2 і рис. 5.5).

При використанні комплексних сполук мангану та нікелю майже однакова антиоксидантна здатність спостерігається у разі комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду, а для комплексу на основі ТСК бензальдегіду вона завжди нижча. Отже вплив фенольного

гідроксилу в комплексі з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду майже не проявляється.

Це зумовлено, на нашу думку, впливом центрального йона комплексу на реакційну здатність лігандів у реакціях з пероксидними радикалами $\text{RO}\bullet$, а також на стабільність утворених з ліганду вільних радикалів. Можливо за обрив ланцюгів відповідають іміно- та аміногрупа, активовані центральним йоном. Не виключений також обрив ланцюгів на йоні металу.

Йони Cd^{2+} і Cu^{2+} мають завершений або майже завершений d-підрівень передостаннього електронного рівня ($\text{Cd}^{2+}-3\text{d}^{10}$, $\text{Cu}^{2+}-3\text{d}^9$). Йони Ni^{2+} і Mn^{2+} мають незавершений d-підрівень попереднього електронного рівня ($\text{Ni}^{2+}-3\text{d}^8$, $\text{Mn}-3\text{d}^5$).

Залежно від типу центрального йону змінюється внесок тих чи інших реакційних центрів ліганда у реакцію обриву ланцюгів у процесі ініційованого окиснення кумену.

Отже, для металоорганічних комплексів на основі ТСК ароматичних альдегідів у разі центрального йона із завершеним або майже завершеним d-підрівнем вплив природи ліганда незначний. При використанні центральних йонів із незавершеним d-підрівнем антиоксидантна здатність комплексів на основі ТСК саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду майже однакова, а на основі ТСК бензальдегіду завжди нижча.

У випадку комплексних сполук 3d-елементів на основі 4-амінобензенсульфаміду спостерігаються інші закономірності. Максимальну антиоксидантну здатність виявляють комплекси Cd^{2+} і Mn^{2+} , які мають найстабільнішу електронну конфігурацію d-підрівня попереднього електронного рівня. Мінімальна уповільнююча дія характерна для комплексів із незаповненим d-підрівнем попереднього електронного рівня (нестійка електронна конфігурація). Мабуть, центральні йони (залежно від електронної конфігурації) по-різному впливають на реакційну здатність іміногруп у реакції з пероксидними радикалами, а також на стабільність утворених з них вільних радикалів.

Для кадмієвих і манганових комплексів на основі ТСК ароматичних альдегідів спостерігається кореляція характеру зміни антиоксидантної здатності, визначеної волюмометричним методом у реакції ініційованого окиснення кумену та дослідженням розкладу ГПК. Отже, обидва методи дають близькі результати.

Для встановлення впливу природи центрального йону в комплексі на антиоксидантні властивості нами побудовані відповідні концентраційні залежності швидкості поглинання кисню під час ініційованого окиснення кумену (рис. 5.6 – 5.9).

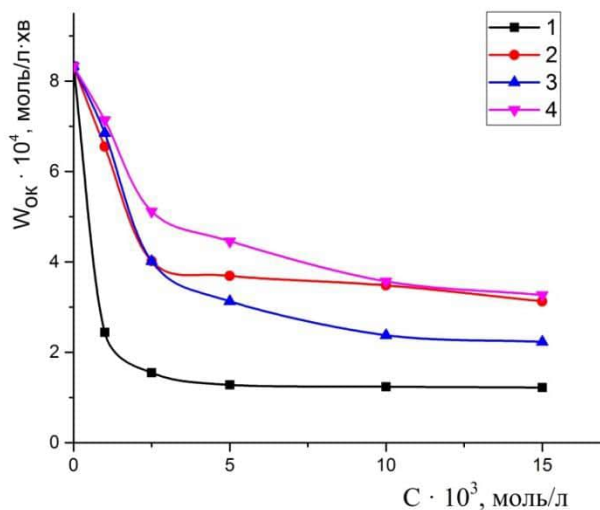


Рис. 5.6. Залежність швидкості окиснення кумену в розчині ДМФА від концентрації комплексних сполук з 4-амінобензенсульфамідом:

1 – Cd, 2 – Cu, 3 – Mn, 4 – Ni

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

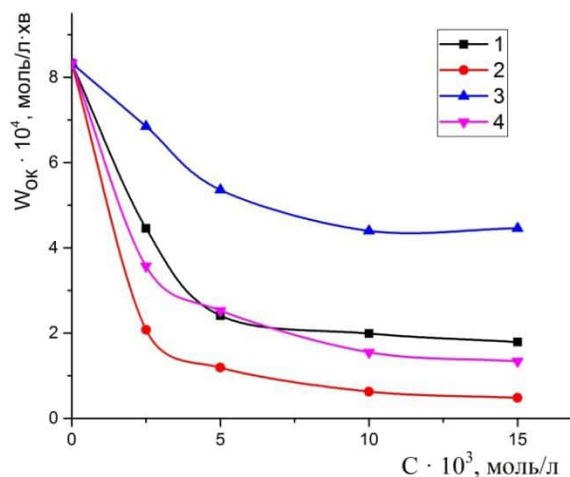


Рис. 5.7. Залежність швидкості окиснення кумену у розчині ДМФА від концентрації комплексних сполук з ТСК бензальдегіду:

1 – Cd, 2 – Cu, 3 – Mn, 4 – Ni

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

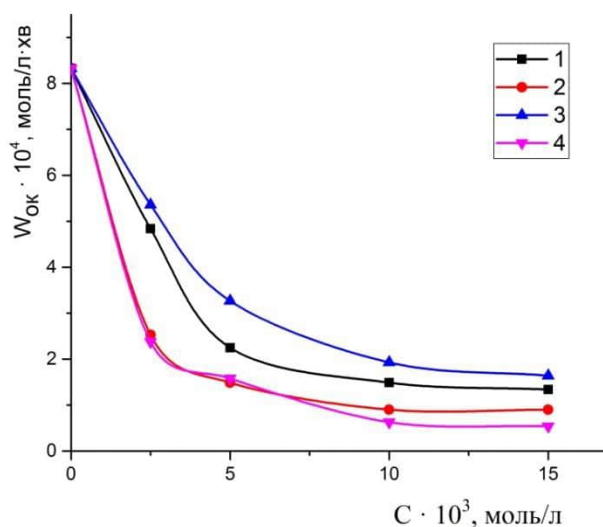


Рис. 5.8. Залежність швидкості окиснення кумену у розчині ДМФА від концентрації комплексних сполук з ТСК саліцилового альдегіду:

1 – Cd, 2 – Cu, 3 – Mn, 4 – Ni

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

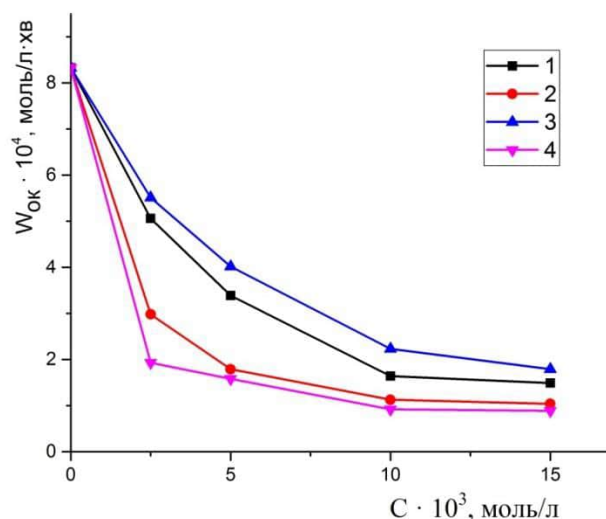


Рис. 5.9. Залежність швидкості окиснення кумену в розчині ДМФА від концентрації комплексних сполук з

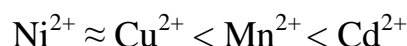
ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду: 1 – Cd, 2 – Cu, 3 – Mn, 4 – Ni

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

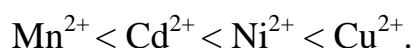
Для комплексів з 4-амінобензенсульфамідом сповільнювальна дія у початковому періоді зростає у такому ряду (рис 5.6):



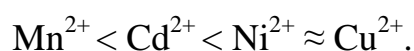
у стаціонарному періоді цей ряд набуває наступного вигляду:



Однак найвищою сповільнювальною дією володіє комплекс кадмію з 4-амінобензенсульфаніламідом. При використанні комплексів йон металу – ТСК бензальдегіду характер зміни антиоксидантної активності в початковому і стаціонарному періоді однаковий (рис. 5.7) і має такий вигляд:



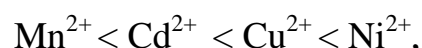
Для металоорганічних комплексів на основі ТСК саліцилового альдегіду (рис. 5.8) вплив природи металу проявляється тільки в початковому періоді:



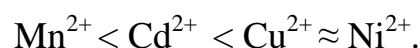
У стаціонарному періоді сповільнююча дія всіх комплексів, за винятком нікелевого, майже однакова.

У разі комплексів на основі ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис. 5.9) характер зміни антиоксидантної активності в обох періодах залишається майже незмінним, але дещо інакшим, ніж для комплексів на основі ТСК бензальдегіду і саліцилового альдегіду.

У початковому періоді характер зміни антиоксидантної активності такий:



у стаціонарному подібний:



Загалом для металоорганічних комплексів на основі ТСК бензальдегіду, саліцилового та 2,4-дигідроксибензальдегіду характер зміни їхньої антиоксидантної активності залежно від природи центрального йона залишається практично незмінним для всіх трьох лігандів.

Антиоксидантну здатність досліджених комплексів ми порівняли з електронною будовою центрального йону. Виявлена така закономірність. При використанні комплексів на основі 4-амінобензенсульфаміду максимальну активність виявляють ті комплекси, центральний йон яких має завершений (Cd^{2+} , $3d^{10}$) або напівзавершений (Mn^{2+} , $3d^5$) d-підрівень попереднього електронного рівня. Мінімальною сповільнюючою дією володіють ті комплекси, центральний йон яких має незавершений d-підрівень (Ni^{2+} , $3d^8$), (Cu^{2+} , $3d^9$). У разі використання металоорганічних комплексів на основі ТСК ароматичних альдегідів вказана залежність змінюється на протилежну. Максимальну антиоксидантну здатність виявляють ті комплексні сполуки, центральний йон яких має нестійку електронну конфігурацію.

Далі на основі одержаних експериментальних даних розраховано величину параметра $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$, який характеризує співвідношення констант

швидкості продовження і обриву ланцюгів у процесі ініційованого окиснення кумену. Результати наведені в табл. 5.1.

Величина $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ кількісно характеризує здатність субстрату (кумену) до окиснення за даних умов. У разі окиснення кумену за наявності добавок, які здатні до сповільнення процесу, цей параметр дозволяє кількісно оцінити і порівняти антиоксидантну здатність. Для цього у табл.5.2 наведені значення кінетичних параметрів ініційованого окиснення кумену за наявності комплексів 3d-елементів на основі 4-амінобензенсульфаміду і ТСК ароматичних альдегідів за концентрації добавки $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (стаціонарний період).

Як видно з табл. 5.2, серед комплексних сполук на основі 4-амінобензенсульфаміду найвищою уповільнюючою дією володіє комплекс кадмію, серед комплексних сполук на основі тіосемікарбазону бензальдегіду – комплекс купруму, серед комплексних сполук на основі тіосемікарбазону саліцилового альдегіду – комплекс нікелю, серед комплексних сполук на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду – комплекс нікелю та купруму.

Для порівняння у табл.5.2 наведені кінетичні параметри ініційованого окиснення кумену за наявності іонулу.

Як видно з табл. 5.2 за антиоксидантною здатністю наближаються до іонулу комплекси нікелю з ТСК бензальдегіду, кадмію з ТСК саліцилового альдегіду, кадмію з 2,4-дигідроксибензальдегіду. Вищі антиоксидантні властивості виявляють наступні комплексні сполуки: кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, купруму з ТСК бензальдегіду, купруму з ТСК саліцилового альдегіду, нікелю з ТСК саліцилового альдегіду, купруму з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду і нікелю з ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену і величини $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ залежно від природи комплексної сполуки ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), $T = 363$ К, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{\text{кумен}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5$ мл

№ п/п	Назва комплексу	$W(O_2) \cdot 10^2$, мл/хв	$W_{\text{ок}} 10^4$, моль/л·хв	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} 10^4$, $\text{л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$
1	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	12,0	3,57	9,6
2	$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	11,7	3,48	9,3
3	$\text{Mn}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	8,0	2,38	6,4
4	$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH})_2$	4,15	1,24	3,3
5	Mn-ТСК бензальдегіду	14,8	4,40	11,8
6	Cd-ТСК бензальдегіду	6,7	1,99	5,3
7	Ni-ТСК бензальдегіду	5,2	1,55	4,2
8	Cu-ТСК бензальдегіду	2,1	0,63	1,7
9	Mn-ТСК саліцилового альдегіду	6,5	1,93	5,2
10	Cu-ТСК саліцилового альдегіду	5	1,49	2,4
11	Cd- ТСК саліцилового альдегіду	5	1,49	4,0
12	Ni- ТСК саліцилового альдегіду	2,1	0,63	1,7
13	Mn-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	7,5	2,23	6,0
14	Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	5,5	1,64	4,4
15	Cu-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,8	1,13	3,0
16	Ni-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,1	0,92	2,5
17	Іонол	5	1,49	4,0
18	Без добавки	28	8,33	22,4

Слід зауважити, що наведені в табл. 5.2 кінетичні параметри ініційованого окиснення кумену в присутності іонолу спостерігаються вже за його концентрації $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 5.10). Незважаючи на це, можна зробити висновок, що комплексні сполуки d-елементів на основі 4-амінобензенсульфаміду та тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів є перспективними інгібіторами вільнорадикальних процесів.

РОЗДІЛ 5. ВИКОРИСТАННЯ КАДМІЄВОГО КОМПЛЕКСУ З 4-АМІНОБЕНЗЕНСУЛЬФАМІДОМ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ЧАСТИНОК КАДМІЙ СЕЛЕНІДУ

Комплекс кадмію з 4-амінобензенсульфамідом завдяки особливостям своєї будови та властивостей є цікавим для синтезу наночастинок кадмій селеніду. Напівпровідникові нанокристали мають унікальні оптичні властивості та знаходять широке застосування як активні середовища лазерів у світловипромінюючих пристроях [129], у прототипах сонячних батарей [130, 131], для створення дисплеїв смартфонів і телевізорів [132], а також як біологічні флуоресцентні мітки [133]. Серед широкого спектру напівпровідникових нанокристалів становлять інтерес нанокристали кадмій селеніду, які отримані в органічному середовищі та володіють високим квантовим виходом, монодисперсністю і фотолюмінесценцією в широкому діапазоні спектра [134].

Стабільні нанокристали кадмій селеніду в органічних розчинниках можна отримати різними методами [134-137]. Так, Вільям Ю і Сяоган Пенг успішно синтезували II-VI напівпровідникові нанокристали в неполярних розчинниках. Нанокристали CdS, CdSe та ZnSe синтезували в октадецені з олеїною кислотою, як лігандом для стабілізації нанокристалів та катіонних прекурсорів [134].

Для створення світлоперетворюючих елементів на основі нанокристалів кадмій селеніду важливим є отримання колоїдів із високою концентрацією та монодисперсністю. Особливо перспективними для цього є наночастинки, що володіють високим питомим коефіцієнтом екстинкції та фотолюмінесценцією в зеленому діапазоні спектра. У [135] запропоновано використання недорогих та комерційно доступних рідин для теплопередачі (таких як Dowtherm® A) як розчинників для синтезу нанокристалів CdSe. Автори пропонують прекурсор селену готувати розчиненням селенового порошку в триоктилфосфіні. CdO змішують з рідиною Dowtherm A (дифенілетером, біфенілом) та олеїною кислотою при кімнатній

без створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

Особливість синтезу наночастинок з використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом полягає у стійкості цього комплексу. Він не плавиться і не розкладається до 300°C. Це означає, що в умовах проведення синтезу, кадмій знаходиться у зв'язаній формі комплексу, реакційна здатність якого суттєво залежить від температури [138]. Це дозволяє використовувати такі комплекси для повільного нарощування оболонки з одноразовим завантаженням реагентів, на відміну від методу SILAR.

Синтез наночастинок кадмій селеніду здійснювали змішуванням прекурсорів кадмію і селену без створення інертної атмосфери за різних температур (150°C, 200°C, 250°C, 280°C).[86,87] Утворення нанокристалів CdSe відбувалося з поступовою зміною кольору реакційного розчину (рис. 6.1):



Рис. 6.1. Фотографія проб розчину наночастинок CdSe відібраних через 1 – 15 хв, 2 – 30 хв, 3 – 75 хв, 4 – 135 хв, 5 – 195 хв, 6 – 255 хв, 7 – 315 хв за температури синтезу 200 °С

Спектри поглинання отриманих наночастинок CdSe, стабілізованих 4-амінобензенсульфамідом є типовими для наночастинок кадмій селеніду. Край поглинання знаходиться в діапазоні хвиль 500-570 нм, що згідно Yu [134] відповідає утворенню частинок діаметром 2-3 нм. Відсутність яскраво вираженого екситонного максимуму в спектрі поглинання свідчить про досить високу полідисперсність синтезованих частинок (рис. 6.2). Ці спостереження загалом відповідають даним електронної мікроскопії

(рис. 6.3 вставка). Максимуми спектрів фотолюмінесценції всіх вивчених серій отриманих зразків характеризуються батохромним зсувом в область 500 – 600 нм відносно краю поглинання (рис. 6.2). Ширина смуги на половині висоти максимуму – близько 100 нм. Для ранніх стадій росту частинок спостерігається деяка асиметрія смуги випромінювання. Зокрема, спотворення правого краю якої може бути пояснено дефектним механізмом випромінювання, а його близькість до головного піку – невеликою глибиною залягання дефектних поверхневих станів. У процесі росту частинок пік стає більш симетричним.

Квантовий вихід фотолюмінесценції, розрахований щодо лужного розчину флуоресцеїну (квантовий вихід – 95%), становить близько 40%.

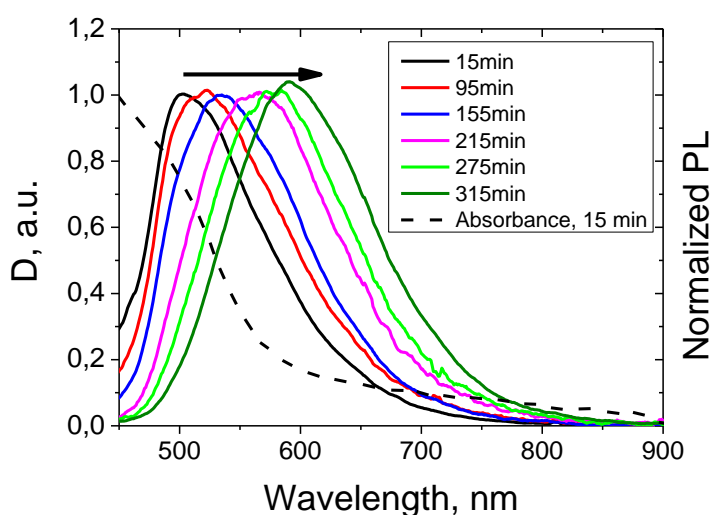


Рис. 6.2. Спектр поглинання наночастинок кадмій селеніду в октадецені (штрих) і спектри фотолюмінесценції розчинів цих частинок, відібраних через вказаний у легенді час, за температури 200 °С

Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdSe, синтезовані за $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ характеризуються максимумом в інтервалі 510 – 520 нм і незначним зсувом смуги, що свідчить про те, що нагрівання при цій температурі практично не впливає на розмір наночастинок при тривалості синтезу до 315 хв (рис. 6.3).

Для нанокристалів CdSe, отриманих за температури 200 °C характерний зсув максимуму смуги ФЛ від 500 до 600 нм (рис. 6.3), що є найбільшим з спостережуваних. При цьому незначно збільшується її ширина. Подібні зміни оптичних властивостей нанокристалів CdSe спостерігаються і під час синтезу за температури 250 °C (рис. 6.3). У перші 20 хв істотних змін не відбувається, а наступне нагрівання призводить до співмірного зсуву спектрів ФЛ.

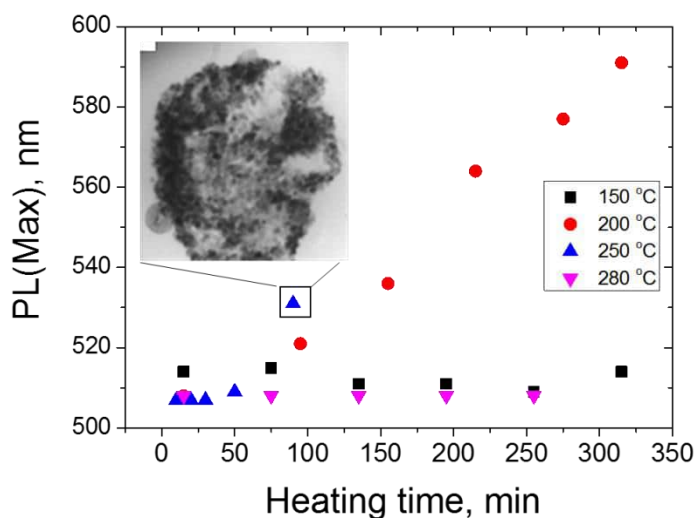


Рис. 6.3. Положення максимумів смуг фотолюмінесценції наночастинок кадмію селеніду в октадецені синтезованих при зазначених температурах. Вставка – ПЕМ зображення наночастинок осаджених з позначеного розчину

Зовсім інша поведінка нанокристалів CdSe спостерігається при проведенні синтезу при 280 °C. Тривале нагрівання не призводить до змін спектрів ФЛ наночастинок, що утворилися в перші хвилини синтезу. Зокрема, максимум смуги поглинання залишається в області 500 – 520 нм навіть при нагріванні понад 4 години.

Узагальнені дані про положення максимуму ФЛ, в залежності від часу термообробки для синтезів при різних температурах, наведені на рис. 6.3. З спостережуваних залежностей випливає, що при температурі 150 °C, через високу термостійкість і стабільність комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, зростання зародків кристалів відбувається

настільки повільно, що з співмірною швидкістю відбувається ізотермічна перегонка (дозрівання Оствальда). Вона призводить до зменшення розкиду розмірів наночастинок, яке проявляється у звуженні смуги ФЛ. При температурах 200 – 250 °С реакційна здатність комплексу істотно зростає, що прискорює як процес утворення зародків, так і створює сприятливі умови для контрольованого зростання наночастинок.

Синтез при температурах близьких до межі термічної стійкості комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, зокрема при 280 °С, призводить до швидкого формування великої кількості зародків нано CdSe і вичерпанню прекурсорів, що зупиняє зростання на ранніх стадіях. Відповідно спектри фотолюмінесценції таких розчинів також не виявляють помітного зсуву при ізотермічній витримці.

Для підвищення яскравості ФЛ і стабільності наночастинок CdSe покривають оболонками більш широкозонних напівпровідників, наприклад ZnS. У структурі ядро-оболонка більш широкозонний напівпровідник пасивує поверхню флуоресціюючого ядра, зменшуючи кількість вільних валентних станів, через які носії заряду можуть рекомбінувати безвипромінювально. Також оболонка просторово відділяє ядро від навколишнього середовища, таким чином зменшується чутливість оптичних властивостей до впливу зовнішніх факторів. Для нарощення таких оболонок часто використовують метод, який полягає у послідовному додаванні до розчину прекурсорів металу і халькогеніду при високих температурах. Щоб уникнути дефектів на межі двох кристалічних решіток CdSe і ZnS між ними поміщали шар кадмій сульфід, який володіє проміжними значеннями параметрів кристалічної ґратки та ширини забороненої зони [140].

Досягнення в синтезі гетероструктурних квантових точок (КТ) відкривають можливість виготовлення КТ з подвійною люмінесценцією, які можуть бути корисними для різних застосувань [141]. Такі подвійні КТ дозволяють досліджувати електронні ефекти спряження між двома субкомпонентами. Це можливо завдяки просторовому розділенню

збуджених хвильових функцій носіїв заряду в них, що дозволяє двом випромінювачам частково зберігати свої індивідуальні характеристики.

Перші КТ із подвійною фотолюмінесценцією, були структурами ядро/оболонка, які містили декілька шарів оболонки складених з напівпровідникових матеріалів з вузькою забороненою зоною, які розділені бар'єром – широкозонним матеріалом. Такі структури одержують або за допомогою катіонного обміну, або шляхом послідовної адсорбції і реакції іонних шарів (SILAR). У цих випадках прекурсори вводять або шляхом чергування ін'єкцій, або повільним, безперервним додаванням [142].

Іншим типом структур у яких проявляється подвійна ФЛ є структури типу ядро-товста оболонка. Вперше такий ефект спостерігали в структурах ядро CdSe вкрите товстою оболонкою CdS. Цікаво зауважити, що при низьких інтенсивностях збудження спостерілося випромінювання лише червоної смуги люмінесценції, але при вищій інтенсивності збудження частинки також випромінювали смугу в зеленій області спектра [143].

Наночастинки типу ядро CdSe – товста оболонка ZnSe були вперше описані в 2015 році [144]. Для них спостерігалось зменшення ефекту «блимвання» завдяки більш повній локалізації носіїв заряду в ядрі. Автори також передбачили існування можливості утворення структури ядро-оболонка квазі II-типу в таких системах при достатньо малих розмірах ядра (2-3 нм). Проте, у цій роботі не проводилися вимірювання спектрів збудження ФЛ та залежності спектрів від інтенсивності збудження.

У [145] показано, що ефективна пасивація кристалів CdSe оболонкою з ZnSe, із застосуванням цинк стеарату, підвищує квантовий вихід фотолюмінесценції за кімнатної температури до 60–85%.

У нашій роботі вперше описано синтез наночастинок типу ядро CdSe – товста оболонка ZnS, які проявляють мультиколірну фотолюмінесценцію [88].

Квантові точки CdSe, проміжні наноструктури, які отримані після додавання цинк стеарату, та наноструктури CdSe/ZnS проявляють флуоресценцію зеленого, жовтого та помаранчевого кольору (рис. 6.4).

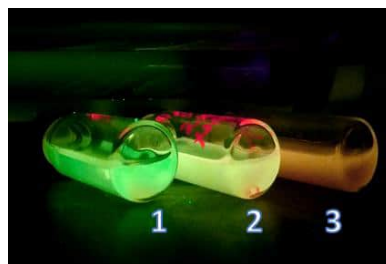


Рис. 6.4. Флуоресценція при освітленні ультрафіолетом розчинів 1 - квантових точок CdSe, 2 - проміжних наноструктур (CdSe + цинк стеарат) та 3 - наноструктур CdSe/ZnS.

Дослідження ПЕМ показують, що отримані наночастинки CdSe/ZnS мають форму близьку до тетраедричної з ефективним діаметром до 10 нм (рис.6.5). 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. Утворення частинок з подібною структурою спостерігалось у роботі [146].

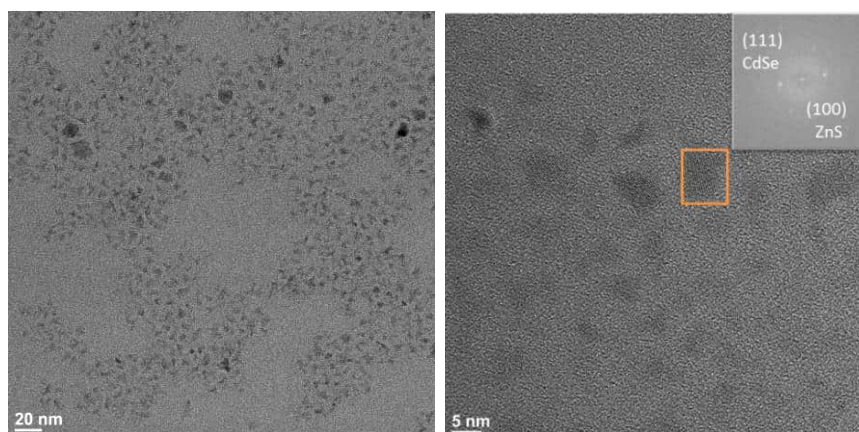


Рис. 6.5. ПЕМ наноструктур CdSe/ZnS. Вставка – Фур'є перетворення виділеного прямокутником фрагменту зображення з ідентифікованими індексами.

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 сульфаніламідного комплексу кадмію та цинк стеарату (рис.6.6).

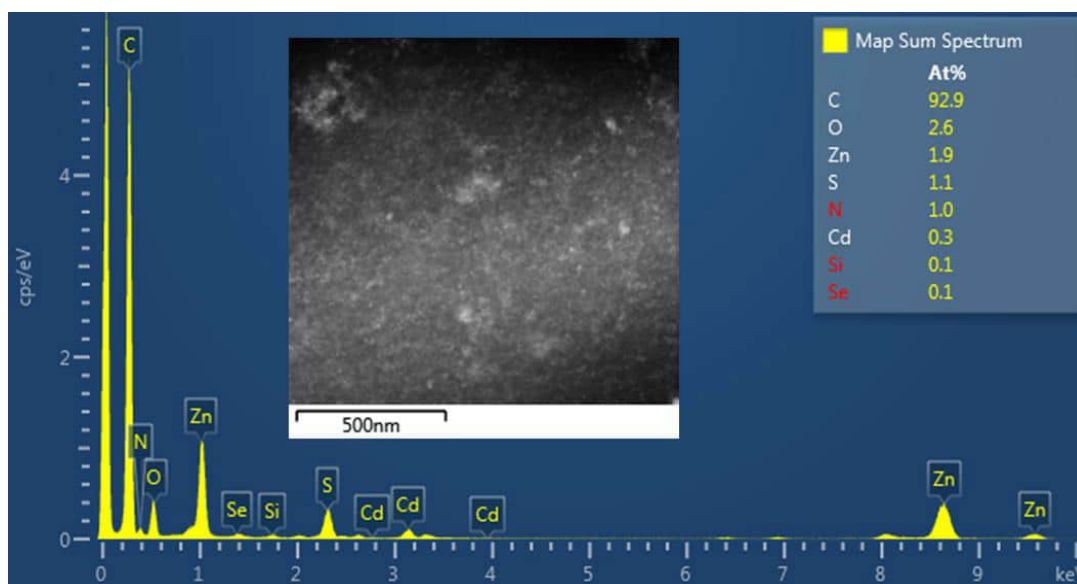


Рис. 6.6. Рентгенофлуоресцентний спектр (EDX) наноструктур CdSe/ZnS зображених на вставці

За допомогою атомно-силової мікроскопії, також, підтверджено наявність утворених наноструктур CdSe/ZnS. 3D зображення та зображення профілю поверхні слюди з нанесеними на неї наночастинками наведено на рисунках 6.7 і 6.8 відповідно. Розмір нанокристалів визначений цим методом становить 10 – 14 нм. Розрахована з ПЕМ та АСМ вимірювань товщина оболонки є більшою у порівнянні з радіусом екситону Бора для цинк сульфідіду (3,8 нм) [147], що призводить до утворення енергетичних рівнів, які відповідають масивному ZnS.

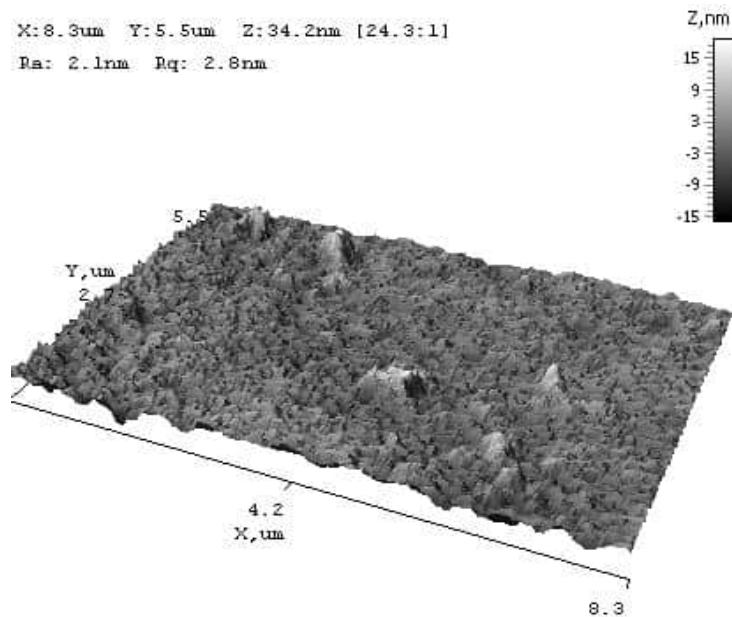


Рис. 6.7. 3D зображення поверхні слюди з нанесеними на неї наночастинками CdSe/ZnS, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа

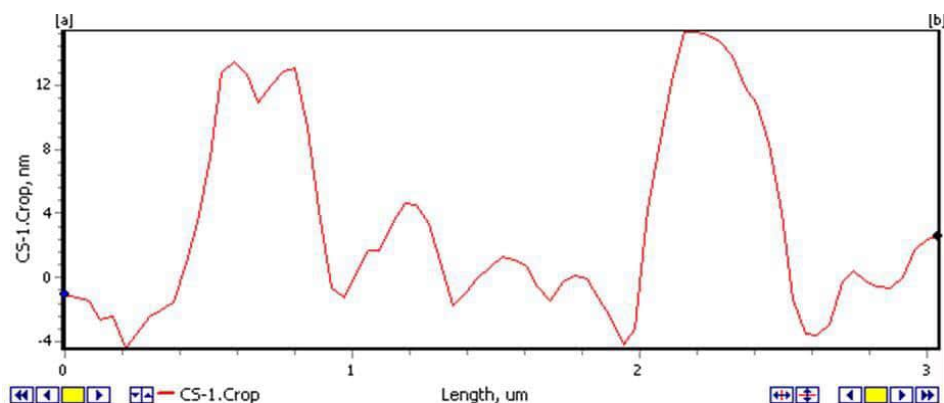


Рис. 6.8. Схематичне зображення профілю поверхні слюди з нанесеними на неї нанокристаллами CdSe/ZnS

Для дослідження оптичних властивостей утворених наноструктур проведено вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції (рис. 6.9) [148-150].

Ріст оболонки призводить до різкого збільшення поглинання в коротковильовій області (рис. 6.9а), що відповідає утворенню широкозонного матеріалу ZnS. Як видно з рис. 6.9б, цей процес також супроводжується розширенням правого краю спектру люмінесценції.

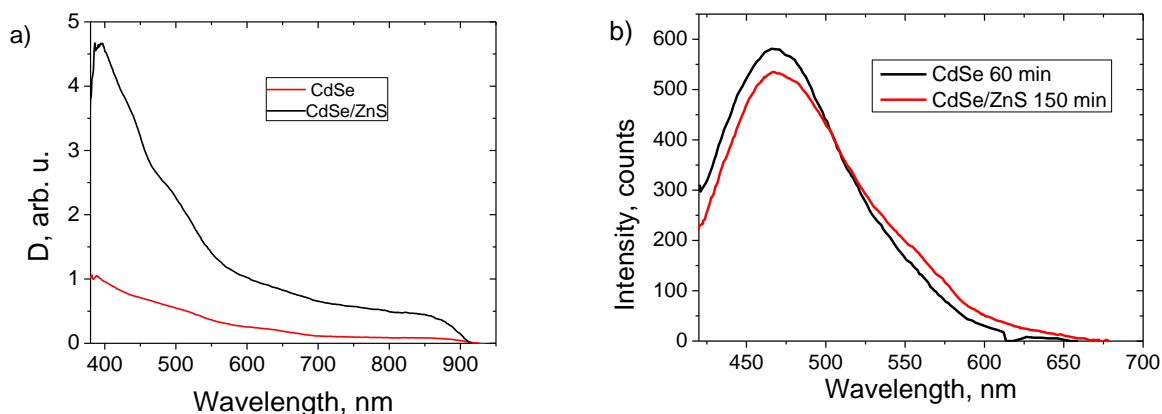


Рис. 6.9. а) Спектри оптичної густини наночастинок CdSe та наночастинок CdSe з оболонкою ZnS. б). Спектри ФЛ розчинів наночастинок CdSe і CdSe/ZnS після нарощування оболонки протягом 150 хв

Асиметрія піку фотолюмінесценції розчинів наночастинок CdSe свідчить про наявність кількох механізмів випромінювальної рекомбінації.

Таким чином шляхом застосування комплексу 4-аміно-бензенсульфаніламіду з кадмієм нами розроблено технологію синтезу наноструктур CdSe та CdSe/ZnS типу core-shell, які володіють мультиколірним випромінюванням. Розроблений метод синтезу передбачає використання менш токсичних реагентів, та дозволяє керувати як розміром ядра так і розміром оболонки, що, як показав спектральний аналіз, суттєво впливає на кінцеві параметри отриманих наноматеріалів.

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-дигідроксибензальдегіду*. 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 комплекси 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-амінобензенсульфамідом 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Денисов Е.Т. Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. – М.: Химия, 1983. – 272 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
3. Эмануэль Н.М. Торможение процессов окисления жиров // Н.М. Эмануэль, Ю.Н. Лясковская. – М.: Пищепромиздат, 1961. – 358 с.
4. Полумбрик М.О. Природные антиоксиданты пищевых продуктов / М.О. Полумбрик, З.В. Ловкис, В.В. Литвяк, И.М. Почицкая, Л.В. Баль-Прилипка. – Минск: ИВЦ Минфина, 2017. – 158 с.
5. Беленічев І.Ф. Антиоксиданти: сучасне уявлення, перспективи створення / І.Ф. Беленічев, С.І. Коваленко, В.В. Дунаєв // Ліки. – 2002. – №1. – С. 25 – 29.
6. Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров/ Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
7. Шляпников Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М., 1986. – 252 с.
8. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
9. Ковтун Г.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Г.А. Ковтун, В.А. Плужников. – Киев: Наукова думка, 1995. – 190 с.
10. Фомин В.М. Радиально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие / В.М. Фомин. – Нижний Новгород, 2010. – 37 с.
<https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=779>
11. Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черногловка, 1996. – 268 с.

12. Черняева И.И. Химия перекисных соединений / И.И. Черняева, Г.А. Разуваева, И.И. Вольнова, Т.А. Добрыниной // Изд-во АН СССР. – Москва, 1963. – 316 с.
13. Круглякова К.Е. Общие представления о механизме действия антиоксидантов / К.Е. Круглякова, Л.Н. Шишкина // Сб. науч. статей «Исследование синтетических и природных антиоксидантов *in vitro* i *in vivo*». – М., 1992. – С. 5 – 8.
14. Денисов Е.Т. Кинетические критерии эффективности ингибиторов окисления / Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль // Кинетика и катализ. – 1973. – Т.14. – №4. – С. 823 – 829.
15. Антоновский В.Л. Физическая химия органических пероксидов / В.Л. Антоновский. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. – 391 с.
16. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Монография / М.Г. Перевозкина. – Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. – 240 с.
17. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
18. Журавлева Л.А. Кинетические подходы к проблеме тестирования антиоксидантов. С. 1. Метиллинолеатная модель / Л.А. Журавлева, В.Н. Ушкалова // Современные проблемы науки и образования. – 2008. – №3. – С. 143 – 153.
19. Пучков С.В. Определение кинетических параметров реакции жидкофазного окисления органических соединений кислородом в условиях инициирования азодиизобутиронитрилом и трет-бутилгидропероксидом / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящий, К.Д. Печерина // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – №3. – С. 70 – 78.

20. Денисов Е.Т. Новые эмпирические модели реакции радикального отрыва / Е.Т. Денисов // Усп. химии. – 1997. – Т. 66. – С. 953 – 971.
21. Kharlampidi Kh.E. The kinetic modeling of cumene oxidation taking into account oxygen mass transfer / Kh.E. Kharlampidi, K.A.Tereshchenko, T.Sh. Nurmurodov, D.A.Shiyan, N.P. Miroshkin, N.N. Ziyatdinov, A.S. Ziganshina, N.M. Nurullina, S.L. Khursan, N.V. Ulitin // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol.392. – P. 123811.
22. Закошанский В.М., Бударев А.В. Ингибирование, параметры активации и порядок реакции окисления / В.М. Закошанский, А.В. Бударев // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LI. – №6. – С. 152 – 168.
23. Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов. – М.: Изд. центр “Техинформ”, 1999. – 596 с.
24. Суховеев В.В. Металовмісні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиоксидантна ефективність / В.В. Суховеев, Г.А. Ковтун // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №8. – С. 1 – 9.
25. Нуруллина Н.М. Распад органических гидропероксидов, катализированный бинарными системами на основе соединений магния и цинка / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №13. – С. 42 – 44.
26. Нуруллина Н.М. Кинетическая модель распада гидропероксида кумола, катализированного 2-этилгексаноатом кальция / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №10. – С. 112 – 114.
27. Акперов Н.А. Исследование антиокислительных свойств ариламинзамещенных тиранов / Н.А. Акперов // НефтеГазоХимия. – 2016. – №4. – С. 41 – 44.

28. Parks Christopher M. Density Functional Theory Calculations on Copper-Mediated Peroxide Decomposition Reactions: Implications for Jet Fuel Autoxidation / Christopher M. Parks, Ehsan Alborzi, Simon G. Blakey, Anthony J. H. M. Meijer, Mohamed Pourkashanian // Energy Fuels. – 2020. – Vol. 34. – P. 7439 – 7447.
29. Koppenol W.H. The Haber-Weiss cycle – 70 years later / W.H. Koppenol // Redox Report. – 2001. – Т.6. – №4. – P. 229 – 234.
30. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. – С. 247. <https://chem21.info/page/024184126090176248135072061208084091185218113194/>
31. Овсепян Т.Р. Синтез и противоопухолевая активность замещенных тиосемикарбазонов некоторых гетероциклических карбоксальдегидов и их хелатов с ионами переходных металлов / Т.Р. Овсепян, Дж.М. Терджанян, Ф.Г. Арсепян, Г.М. Степанян, Б.Т. Габриджанян // Хим. фарм. журн. – 1995. – Т. 29. – №1. – С. 36 – 39.
32. Овсепян Т.Р. Синтез и противоопухолевая активность медных комплексов 4-алкоксибензилзамещенных тиосемикарбазонов ароматических альдегидов / Т.Р. Овсепян, Г.Е. Габриелян, Г.К. Симонян, Ф.Г. Арсепян, Г.М. Степанян, Б.Т. Габриджанян // Хим. фарм. журн. – 2000. – Т. 34. – №25. – С. 21 – 23.
33. Самусь Н.М. Синтез, строение и противомикробная активность координационных соединений меди (III) с азинами на основе замещенных изатинов и фурфурола / Н.М. Самусь, Мианперём Гаркоджиель, Т.Ф. Бурденко, В.В. Гилка, В.И. Цапков // Хим. фарм. журн. – 1991. – №12. – С. 40 – 45.
34. Синьдэ Чжу. Синтез, исследование свойств, строения и бактерицидного действия комплексов цинка (II), меди (II), никеля (II), железа (II) с азот и серосодержащим шиффовым основанием / Чжу Синьдэ, Лао Чжифэн, У Цзэньшень, Ян Цзэньхуан // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36. – №5. – С. 1240 – 1243.

35. Заїка Л.А. Противірусні, протипухлинні та імуномодулюючі властивості лікувального препарату Ізатіон: монографія / Л.А. Заїка, О.І. Болсунова, А.І. Потопальський. – К.: Колобіг, 2010. – 211 с.
36. Borhade S. Studies of metal complexes of thiosemicarbazide / S. Borhade // Life sciences Leaflets. – 2012. – №10. – P. 1 – 9.
37. Lobana T.S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazones derivatives of metals / T.S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna // Coordination Chemistry Reviews. – 2009. – Vol. 253. – №7. – P. 977 – 1055.
38. Pelosi G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity / G. Pelosi // Crystallography Journals. – 2010. – Vol. 3. – P. 16 – 28.
39. Орисик С.І. Координаційна хімія ряду 3d, 4d-металів з амбідентатними функціонально заміщеними гідрازیдами, імінами та карботіоамідами. Дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук. – К., 2016. – 446 с.
40. Sasidharan P.P. Magnetic and spectral studies on cobalt complexes of thiosemicarbazones / P.P. Sasidharan // The Journal of Chemical Physics, 2014. – Vol. 3. – №5. – P. 35 – 43.
41. Padhyé S. Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones / S. Padhyé, G.B. Kauffman // Coordination Chemistry Reviews. – 1985. – Vol. 63. – P. 127 – 160.
42. Harness R. Thiosemicarbazone complexes of group 12 elements. 1. An investigation of the thiosemicarbazone from p-dimethylaminobenzaldehyde / R. Harness, C. Robertson, F. Beckford // Journal of Undergraduate Chemistry research. – 2008. – Vol. 7. – №3. – P. 92 – 97.
43. Poyraza M. Theoretical studies on the structure of [(1-aza-2-benzimidazol-2-ylprop-1-enyl)amino]aminomethane-1-thione / M. Poyraza, H. Berber, C. Ogretir // ARKIVOC. – 2007. – Vol. 2007. – №14. – P. 309 – 321.
44. Wang Y.-T. Crystal structure of bis[1-(2-hydroxybenzylidene)thiosemicarbazido]-nickel(II) dinitrate,

- [Ni(C₈H₉N₃OS)₂](NO₃)₂ / Y.-T. Wang, H.-L. Li, J.-G. Wang // Zeitschrift für Kristallographie –NCS. – 2010. – Vol. 225. – P. 79 – 80.
45. Zimmer M. Functional modeling of Ni, Fe, hydrogenases: A Nickel complex in an N, O, S environment / M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R.H. Crabtree // Angewandte Chemie International Edition. – 1991. – Vol.30. – №2. – P. 193 – 194.
46. Neto J.L. Platinum and palladium complexes of thiosemicarbazones derived of 2-acetylthiophene: Synthesis and spectral studies / J.L. Neto, G.M de Lima, H. Beraldo // Spectrochimica Acta; Part A: Molecular Spectroscopy. – 2006. – Vol. 63. – №3. – P. 669 – 672.
47. John R.P. Chelating behavior of 2-hydroxyacetophenone N(4)-disubstituted thiosemicarbazones: Facile formation of Mn(IV) complexes – X-ray structure, EPR and cyclic voltammetric studies / R.P. John, A. Sreekanth, M.R.P. Kurup, H.-K. Fun // Polyhedron. – 2005. – Vol.24. – P. 601 – 610.
48. Присакаръ В.И. Синтез и противомикробная активность координационных соединений меди с тиосемикарбазонами замещенных салицилового альдегида / В.И. Присакаръ, В.И. Цапков, С.А. Бурачева, М.С. Быркэ, А.П. Гуля // Хим. фарм. журн. – 2005. – Т.39. – №6. – С. 30 – 32.
49. West D.X. Metal complexes of N(4)-substituted analogues of the antiviral drug methisazone {1-methylisatin thiosemicarbazone} / D.X. West, A.K. El-Sawaf, G.A. Bain // Transition Metal Chemistry, 1998. – Vol. 23. – №1. – P. 1 – 6.
50. Alahari A. Thiacetazone, an antitubercular drug that inhibits cyclopropanation of cell wall mycolic acids in mycobacteria / A. Alahari, X. Trivelli, Y. Guérardel, L.G. Dover, G.S. Besra, J.C. Sacchettini, R.C. Reynolds, D. Geoffrey, G.D. Coxon, L. Kremer // PloS ONE. – 2007. – №12. – P. 1343 – 1348.
51. Popović-Bijelić A. Ribonucleotide reductase inhibition by metal complexes of Triapine (3-aminopyridine-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone): A

- combined experimental and theoretical study / A. Popović-Bijelić, C.R. Kowol, M.E.S. Lind, J. Luo, F. Himo, E.A. Enyedy, V.B. Arion, A. Gräslund // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2011. – Vol. 105. – №11. – P. 1422 – 1431.
52. Pervez H. Synthesis and biological evaluation of some new N4-substituted isatin3-thiosemicarbazones / H. Pervez, Z.H. Chohan, M. Ramzan, F.U. Nasim, K.M. Khan // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. – 2009. – Vol.24. – №2. – P. 437 – 446.
53. Miller M.C. Multiple mechanisms for cytotoxicity induced by copper(II) complexes of 2-acetylpyrazine-N-substituted thiosemicarbazones / M.C. Miller, C.N. Stineman, J.R. Vance, D.X. West, I.H. Hall // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1999. – Vol.13. – №1. – P. 9 – 19.
54. Singh R.B. Analytical potentialities of thiosemicarbazones and semicarbazones / R.B. Singh, H. Ishii // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 1991. – Vol. 22. – №5. – P. 381 – 409.
55. Suganya S. Heterocyclic thiosemicarbazones as fluorescent sensors for the selective recognition of cations in the aqueous phase / S. Suganya, D. Udhayakumari, S. Velmathi // *Analytical Methods*. – 2013. – Vol.5. – P. 4179-4183.
56. Hakimi M. Nanoporous silica supported novel copper (II) thiosemicarbazone complexes as selective and reusable catalysts for oxidation of alcohols using H₂O₂ / M. Hakimi, H. Vahedi, R. Takjoo, A. Rezaeifard // *International Journal of ChemTech Research*. – 2012. – Vol.4. – №4. – P. 1658 – 1665.
57. Hakimi M. Application of nickel(II) thiosemicarbazone supported on nanoporous silica as a catalyst for selective oxidation of alcohols / M. Hakimi, R. Takjoo, A. Gholami, T. Tabari // *Materials Science and Engineering, B – Journal – Elsevier*. – 2011. – №1. – P. 759 – 765.
58. Fox C.L. Silver Sulfadiazine—A New Topical Therapy for Pseudomonas in Burns / C.L. Fox // *Arch. Surg.* – 1968. – Vol. 96. – P. 184 – 188.

59. Chohan Zahid H. In-vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic properties of sulfonamide – derived Schiff's bases and their metal complexes / Zahid H. Chohan, Mahmood-ul-Hassan, Khalid M. Khan, Claudiu T. Supuran // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. – 2005. – Vol. 20. – P. 183 – 188.
60. Topaçli C. Semi-empirical infrared spectra simulations of metal complexes of sulfanilamide / C. Topaçli, A. Topaçli // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 654. – P. 153 – 159.
61. Chaudhary Pratik R. Complexation: Effect of Metal on Microbiological Activity of Sulfanilamide Derivatives / Pratie R. Chaudhary, Dr. Dhruvo Jyoti Sen // *American Journal of advanced Drug Delivery*. – 2013. – Vol.1. – P. 149 – 156.
62. Скосырева Н.С. Структура серебряных солей сульфаниламидных препаратов / Н.С. Скосырева, О.А. Мельникова, А.Ю. Петров // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2016. – №4. – С. 26 – 31.
63. Banerjee H. Design and Control of Cooperativity in Spin-Crossover in Metal-Organic Complexes: A Theoretical Overview / H. Banerjee, S. Chakraborty, T. Saha-Dasgupta // *Inorganics*. – 2017. – Vol. 5. – 19 p.
64. Halcrow M.A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications* / M.A. Halcrow. – Wiley, 2013. – 564 p.
65. Bousseksou A. Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects / A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – Vol. 40. – P. 3313-35.
66. Kruger C. Spin Crossover in Iron (III) Complexes with Pentadentate Schiff Base Ligands and Pseudohalido Coligands / C. Kruger, P. Augustin, I. Nemeč, Z. Travnicek, H. Oshio, R. Boca, F. Renz // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 5–6. – P. 902 – 915.
67. Wang H. Seven-coordinated iron (II) spin-crossover molecules: some learning from iron substitution in $[Fe_xMn_{1-x}(L_{222}N_3O_2)(CN)_2] \cdot H_2O$ solid solutions

- / H. Wang, C. Balde, A. Grosjean, C. Desplanches, P. Guionneau, G. Chastanet // Dalton Trans. – 2018. – Vol.41. – P. 14741 – 14750.
68. Gu Yue. Spin-Crossover and Coherent Transport Behaviors of a Six-Coordinate Iron(II) Complex with a N₄O₂ Donor Set / Yue Gu, Yujie Hu, Jing Huang, Qunxiang Li, Jinlong Yang // J. Phys. Chem. C. – 2019. – Vol.123 №26. – P. 16366 – 16372.
69. Molnár Gábor. Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices / Gábor Molnár, Sylvain Rat, Lionel Salmon, William Nicolazzi, Azzedine Bousseksou // Adv. Mater. – 2018. – Vol.30. – P. 17003862 (1-23)
70. Baumann Avery E. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices / Avery E. Baumann, David A. Burns, Bingqian Liu, V. Sara Thoi // Communications Chemistry. – 2019. – Vol.2. – №86. <https://www.nature.com/articles/s42004-019-0184-6>
71. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений / А.И. Рахимов. – М.: «Химия», 1979. – 392 с.
72. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
73. Москвіна В.С. Ефективний метод синтезу тіосемікарбазонів піранонеофлавонів / В.С. Москвіна, М.С. Веселовська, С.В. Шилін, В.П. Хиля // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83. – №1. – С. 56 – 60.
74. Черноус В.О. Синтез і біологічна дія тіосемікарбазонів та (1,3-тіазол-2-іл)-гідразонів [(1-арил5-формілімідазол-4-іл)тіо]оцтових кислот / В.О. Черноус, А.О. Паламар, А.М. Грозав, І.М. Яремій, М.В. Вовк // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2013. – Т. 11. – Вип.4 (44). – С. 56 – 60.
75. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Перевод с англ. / Л. Беллами. – Изд. иностранной литературы, 1963. – 590 с.
76. Prajapat G. Thermal, Spectroscopic and Antimicrobial Properties of NOVEL Nickel (II) Complexes with Sulfanilamide and Sulfamerazine Drugs / G.

- Prajapat, R. Gupta, N. Bhojak // Chem. Sci. Inter. J. – 2018. – Vol. 24. – №2. – P. 1 – 13.
77. Yaul S.R. Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes with N, O – Chelating Hydrazone Schiff Base Ligand / S.R. Yaul, A.R. Yaul, G.B. Pethe, A.S. Aswar // American – Eurasian J. Scientific Research. – 2009. – Vol.4. – №4. – P. 229 – 234.
78. Kumar S.P. Synthesis and Characterization of Chromium (III) Schiff base complexes: Antimicrobial activity and its Electrocatalytic sensing ability of catechol / S.P. Kumar, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Munusamy, S. Muthamizh, V. Narayanan // Spectrochimica Acta. Part A: Molec. and biomolec. spec. – 2015. – Vol.139. – P. 431 – 441.
79. Cakmak D. Synthesis of salentype Schiff base metal complexes, electropolymerization on graphite electrode surface and investigation of electrocatalytic effects / D. Cakmak, S. Cakmak, S. Yalcinkaya, C. Demetgül // J. Electroanal. chem. – 2018. – Vol.808. – P. 65 – 74.
80. Danil de Namor Angela F. Ionic Recognition by 7-Nitro-1,3,5-triaza Adamantane: First Thermodynamic Study / Angela F. Danil de Namor, Nwanyinnaya A. Nwogu, Jorge A. Zvietcovich-Guerra, Oskar E. Piro, Eduardo E. Castellano // J. Phys. Chem. – 2009. – P. 4774 – 4780.
81. Zhou Jin-Sen. Reversible and selective amine interactions of $[Cd(\mu_2-N,O-p-NH_2C_6H_4SO_3)_2(H_2O)_2]_n$ / Jin-Sen Zhou, Jiwen Cai, Li Wang, Seik-Weng Ng // Dalton Transactions. – 2004. – P. 1493 – 1497.
82. Ferrari M.B. Synthesis, structural characterization and biological activity of helicon thiosemicarbazone monohydrate and a copper (II) complex of salicylaldehyde thiosemicarbazone / M.B. Ferrari, S. Capacci, G. Pelosi, P. Tarasconi, R. Albertini, S. Pinelli, P. Lunghi // Inorg. Chem. Acta. – 1999. – Vol. 286. – P. 134 – 141.
83. Дайер Дж. Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений. Пер. с англ. / Дж. Дайер. – М.: Химия, 1970. – С. 47.
84. Bagihalli G.B. Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial,

- antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases / G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P.S. Badami // *Europ. J. Med. Chem.* – 2008. – Vol.43. – P. 2639 – 2649.
85. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts / G. Socrates. – WILEY, 2004. – 362 p.
86. 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. – P. 0693 – 0700.
87. 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.
88. 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
89. Виноградов В.В. Антиоксидантная активность пиридилгидразонов ароматических альдегидов / В.В. Виноградов, А.Н. Николаевский, Е.И. Хижан // *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry.* – 2014. – Vol.12. – С. 76 – 82.
90. Божко О.О. Ініційоване окиснення бензилового спирту та циклогексиламіну у присутності металокомплексів. Кінетика та квантово-хімічне моделювання / О.О. Божко, О.Д. Качковський, Л.Є. Калашнікова, Д.М. Година, Т.М. Каменєва, Є.В. Шелудько, Є.В. Полункін // *Катализ и нефтехимия.* – 2018. – № 27. – С. 25 – 30.
91. Маслова В.Ю. Антиоксидантна активність хінолілгидразонів при окисненні органічних речовин / В.Ю. Маслова, А.М. Ніколаєвський,

- Олена І. Хижан, Г. А. Тихонова, Олександр І. Хижан // Вісник Донецького національного університету. – 2014. – № 1. – С. 163 – 165.
92. Романенко Я.І. Похідні 4-гідразинохіноліну та їх біологічна активність (огляд літератури) / Я.І. Романенко, А.В. Лагрон, О.А. Бражко // Біологія та валеологія. – Вип. 21. – 2019. – С. 6 – 14.
93. Мамашвили Т.Н. Синтез тиосемікарбазона метилглиоксаля и его медного комплекса, обладающего ДНК-ингибирующей и противоопухолевой активностью / Т.Н. Мамашвили, Н.А. Кейко и др. // Хим.фарм.журн. – 1999. – Т.185. – № 11. – С. 9 – 11.
94. Самусь Н.М. Синтез, строение и противомикробная активность координационных соединений меди (II) с азинами на основе замещенных изатинов и фурфурола / Н.М. Самусь, Мианперём Гаркоджиель, Т.Ф. Бурденко, В.В. Гилка, В.И. Цапков // Хим.фарм.журн. – 1991. – №12. – С. 40 – 45.
95. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тиосемікарбазонів ароматичних альдегідів/ Ю.М. Андрійчук, О.С. Лявинець, Мосіндз В.О. // Наук. вісник Чернівецького національного університету: Збірник наук. праць. – Вип. 422: Хімія. – Чернівці: Рута. – 2008. – С. 6 – 10.
96. Андрійчук Ю.М. Тиосемікарбазони 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.
97. Лявинець О.С. Тиосемікарбазони ароматичних альдегідів – інгібітори розкладу гідропероксиду кумену / О.С. Лявинець Ю.М. Андрійчук // Катализ и нефтехимия. – 2010. – №18. – С. 27 – 29.
98. Pieter G. Polymer Stabilization / G. Pieter // Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition). – 2012. – P. 209 – 258.
99. Edwin N.F. Antioxidants, in Lipid Oxidation / N.F. Edwin // Oily Press Lipid

Library Series. – 2012 – P. 673 – 714.

100. Ковтун Г. А. Реакционная способность взаимодействия фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами / Г. А. Ковтун // Катализ и нефтехимия. – 2000. – №4. – С. 1 – 9.
101. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: “Наука”, 1988. – 247 с.
102. 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.
103. 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.
104. Скибида И.П. Кинетика и механизм распада органических соединений переходных металлов / И.П. Скибида // Изв. АИ СССР. – 1975. – Т. 44.– С. 1729 – 1747.
105. Козак С.И. Жидкофазное окисление октена-1 в присутствии оксидов ряда d-металлов / С.И. Козак // Дисс... к.х.н. – Львов: ЛГУ. – 1982. – 158 с.
106. Тимофеев С.В. Кинетика и механизм распада гидропероксида кумола в присутствии селенида меди / С.В. Тимофеев, А.Л. Смирнова, Э.А. Блюмберг // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32. – С. 1176 – 1180.
107. Козлов С.К. Исследования кинетических закономерностей каталитического разложения гидропероксидов в присутствии соединений цинка и кадмия / С.К. Козлов, Ф.И. Товстохатко, В.М. Потехин // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т.5. – С. 1072 – 1076.

108. Слипченко Е.К. Кинетика и механизм некоторых кислотнокаталитических реакций, протекающих при разложении технического гидропероксида изопропилбензола/ Е.К. Слипченко // Дисс. к.х.н. – Черновцы: ЧГУ. – 1986. – 141 с.
109. Крисс Е.Е. Изучение комплексообразования меди (II) с антралиловой кислотой и ее производными / Е.Е.Крисс, А.С.Григорьева, К.Б. Яцимирский // Журн. неорг.химии. – 1995. – Т.20. – С. 1284 – 1300.
110. Крисс Е.Е. Координационные соединения металлов в медицине / Е.Е. Крисс, И.И. Волченкова, А.С. Григорьева, К.Б. Яцимирский, Л.И. Бударин. – Киев: Наукова думка, 1989. – 216 с.
111. 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.
112. Лявинець А.С. Кинетические закономерности разложения 2-нонилгидропероксида в присутствии ванадийсодержащих катализаторов/ А.С. Лявинець, К.А. Червинский, Е.К. Слипченко // Укр. хим. журнал. – 1989. – Т. 55. – С. 1316 – 1319.
113. Gromov B.A. Correlations in the action of oxidation inhibitors – VI. Kinetics of α -naphthol consumption in the induction period/ B.A. Gromov, V.B. Miller, Yu.A. Shlyapnikov// Polymer Science U.S.S.R. – 1964. – Vol. 6. – P. 520 – 523.
114. Denisov E.T. Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies, and enthalpies of reactions/ E.T. Denisov– Taylor & Francis Group, 1995. – 190 p.
115. Ковтун Г. А. Катализ обрыва цепей окисления органических соединений свободными и координированными ароматическими аминами/ Г.А. Ковтун // Катализ и нефтехимия. – 2003. – Т.12. – С. 1 – 9.

116. Meskina M. Ya. Influence of the effectiveness of aromatic amines and phenols on the inhibiting action of their mixtures in oxidation reactions / M. Ya. Meskina, G.V. Karpukhina, Z. K. Maizus // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1974. – V. 23. – P. 765 – 769. [Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. – 1974. – №4. – P. 799 – 804]
117. Опейда Й. О. Синтетичні і природні антиоксиданти / Й. О. Опейда – Вінниця, Львів: ДонНУ, 2016. – 190 с.
118. Ковтун Г.А. Комплексы переходных металлов в катализе обрыва цепей окисления / Г.А. Ковтун, И.И. Моисеев // Координационная химия. – 1983. – Т. 9. – №9. – С. 1155 – 1181.
119. 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.
120. Бартон Д. Общая органическая химия. Т.5. Соединения фосфора и серы / Д. Бартон, У.Д. Оллис. – М.: Химия, 1983. – 720 с.
121. Черных В.П. Органическая химия: учебник для студ. вузов./ В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко. – Х.: НФаУ, 2007. – 776 с.
122. Безуглий П.О. Фармацевтична хімія / П.О. Безуглий. – Вінниця, Нова книга, 2008. – 560 с.
123. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия / В.Г.Беликов. – Ч.2. – Пятигорск, 1996. – 608 с.
124. Закошанский В.М. Реакционная среда в промышленном синтезе фенола/ В.М. Закошанский// Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LI. – С. 89–102.
125. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений/ А.И. Рахимов. – М.: “Химия”, 1979. – 392 с.
126. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции./

- Э.Дж.Э. Хавкинс. – М., Ленинград: “Химия”, 1961. – 536 с.
127. Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю. Вплив природи ліганда на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду // Науковий вісник Чернівецького національного університету: Зб. наук. праць. – Вип.658: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2013. – С. 7 – 16.
128. Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Дука В.В. Вплив природи іона металу на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду // Науковий вісник Чернівецького національного університету: Зб. наук. праць. – Вип. 683: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет. – 2014. – С. 7 – 14.
129. Rogach A.L., Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals / A.L. Rogach, N. Gaponik, J.M. Lupton [et al] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol.47. – P. 6538 – 6549.
130. Yang J. CdTe based quantum dot sensitized solar cells with efficiency exceeding 7% fabricated from quantum dots prepared in aqueous media / J.Yang, X. Zhong // *Mater J. Chem. A.* – 2016. – Vol.4. – P. 16553 – 16561.
131. Bang J.H. Quantum Dot Sensitized Solar Cells. A Tale of Two Semiconductor Nanocrystals: CdSe and CdTe / J.H. Bang, P.V. Kamat // *ACS Nano.* – 2009. – Vol. 3. – P. 1467-76.
132. Frecker T. Review – Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology/ T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, S.J. Rosenthal // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2016. – Vol.5. – P. R3019 – R3031.
133. Ruedas-Rama M.J. Fluorescent nanoparticles for intracellular sensing: a review / M.J. Ruedas-Rama, J.D. Walters, A. Orte // *Anal Chim Acta.* – 2012. – Vol. 751. – P. 1 – 23.
134. Yu W.W. Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor

- Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers/
W.W. Yu, X. Peng // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – Vol.41. – P. 2368 –
2371.
135. Alkhalwaldeh A. S. Solvents and new method for the synthesis of CdSe
semiconductor nanocrystals / A. S. Alkhalwaldeh, M. Pasquali, M. S. Wong //
United States Patent US 7998271B2. – 2011.
136. Diakov M.Y., Semynozhenko V.P, Prodanov M.F., Vashchenko V.V.
Спосіб отримання люмінесцентних наночастинок селеніду кадмію/ M.Y.
Diakov, V.P. Semynozhenko, M.F. Prodanov, V.V. Vashchenko // Патент
UA 114037. – 2017.
137. Матюшкин Л. Б. Особенности синтеза люминесцирующих
полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах/ Л. Б.
Матюшкин, О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников,
С.Ф. Мусихин // *Бионанотехнологии и биоматериаловедение.* – 2013. –
Т. 26. – С. 27 – 31.
138. Selenophene / REACH. Substance Infocard / Режим доступа:
<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.157.009>
[электронный ресурс]
139. Chaudhary R. Complexation: Effect of Metal on Microbiological Activity
of Sulfanilamide Derivatives/ R. Chaudhary, D. J. Sen // *American Journal of
Advanced Drug Delivery.* – 2013. – Vol.2. – P. 149 – 156.
140. Сперанская Е.С. Квантовые точки на основе селенида кадмия:
получение, модификация и применение в иммунохимическом анализе /
Е.С. Сперанская // Автореферат дисс. на соискание ученой степени
канд.хим.наук. Саратовский государственный университет имени
Н.Г.Чернышевского. – Саратов, 2013. – 23 с.
141. Teitelboim A. Colloidal Double Quantum Dots/ A. Teitelboim, N. Meir,
M. Kazes, D. Oron // *Accounts of Chemical Research.* – 2016. – Vol. 49. –
P. 902 – 910.
142. Taylor R. Nanofluid-based optical filter optimization for PV/T systems /

- R.Taylor, T. Otanicar, G. Rosengarten // *Light Sci. Appl.* – 2012. – Vol. 1. – P. e34.
143. Galland C. Dynamic Hole Blockade Yields Two-Color Quantum and Classical Light from Dot-in-Bulk Nanocrystals/C. Galland, S. Brovelli, W.K. Bae, L. A. Padilha, F. Meinardi, V. I. Klimov // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13 – P. 321 – 328.
144. Acharya K. P. Elucidation of Two Giants: Challenges to Thick-Shell Synthesis in CdSe/ZnSe and ZnSe/CdS Core/Shell Quantum Dots / K. P. Acharya, H. M. Nguyen, M. Paulite [at al] // *Journal of the American Chemical Society.* – 2015. – Vol. 137. – P. 3755 – 3758.
145. Reiss P. Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion/ P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron // *Nano Lett.* – 2002. – Vol.2. – P. 781-784.
146. Xia X. Structural Evolution and Photoluminescence of Zinc-Blende CdSe-Based CdSe/ZnS Nanocrystals / Xing X., Zuli L., Guihuan D., Yuebin L., Ming M. // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. –Vol.114. – P. 13414–13420.
147. Wei H. One-pot synthesis of ultranarrow single crystal ZnSe nanowires/ H. Wei, Y. Su, S. Chen, Y. Liu, Y. Lin, Y. Zhang // *Materials Letters.* – 2012. – Vol.67. – P. 269 – 272.
148. Wang X. Visible Emission Characteristics From Different Defects of ZnS Nanocrystals/ X. Wang, J. Shi, Z. Feng, M. Li, C. Li. // *Physical chemistry chemical physics.* – 2011. – Vol.13. – P. 4715-23.
149. Torchynska T. V. Photoluminescence of core-shell CdSe/ZnS quantum dots of different sizes/ T. V.Torchynska, J. Douda, R. P. Sierra // *Phys. Status Solidi.* – 2009. – Vol.6. – P.143-145.
150. Talapin D. V. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals/ D. V.Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller // *The Journal of Physical Chemistry.* – 2004. – Vol. 108. – P. 18826-18831.

ДОДАТОК

Список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи

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, Мосіндз В.О. // 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.
 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.

Zhukovskiy, 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. 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. *(стендова доповідь)*
2. 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. *(стендова доповідь)*
3. 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. *(заочна участь)*
4. 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. *(стендова доповідь)*
5. 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. *(заочна участь)*
6. 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. *(заочна участь)*
7. 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. *(стендова доповідь)*
8. Лявинець О.С. Металокомплекси на основі стрептоциду як інгібітори розпаду кумен гідро пероксиду/ О.С.Лявинець, Ю.М. Андрійчук, А.В. Марчук // Тези доп. XXII Української конференції з органічної хімії. – Ужгород. – 2010. – С. 333. *(заочна участь)*
9. 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. *(заочна участь)*
10. 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. *(заочна участь)*

11. 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. *(заочна участь)*
12. 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), 27–30 August 2019: Abstr. – Lviv, Ukraine, 2019. – P. 364. *(стендова доповідь)*