

© 2013 Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ЛІГАНДА НА АНТИОКСИДАНТНУ ЗДАТНІСТЬ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ НА ОСНОВІ ТІОСЕМІКАРБАЗОНІВ АРОМАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ І СТРЕПТОЦИДУ

*Волюмометричним методом досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду у реакції ініційованого 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом окиснення кумену. Визначена швидкість поглинання кисню і розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу. Проведено порівняння результатів по ініційованому окисненню кумену у присутності металоорганічних комплексів з результатами досліджень по інгібованому розкладу гідропероксиду кумену у присутності цих добавок. Виявлено кореляцію результатів, одержаних різними методами.*

**Ключові слова:** антиоксидантна здатність, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів, стрептоцид, константа швидкості, ліганд, ініціатор, окиснення.

Интерес до вивчення механізму дії антиоксидантів та пошуку їх нових типів зумовлений тим, що вони можуть усунути або сповільнити небажані процеси вільно-радикального окиснення органічних речовин, утворення та перетворення пероксидних сполук [1–5].

Незважаючи на широкий спектр уже відомих інгібіторів, пошук нових, ефективніших стабілізаторів окиснення продовжується. Серед таких речовин важливе місце займають комплекси металів з тіосемікарбазонами, для яких характерна бактерицидна, антибластична та канцеростатична дія [6; 7].

Раніше встановлено, що комплекси перешідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів є інгібіторами окиснення [8–11]. Основним методом оцінки їх антиоксидантних властивостей була реакція розкладу гідропероксиду кумену у присутності досліджуваних сполук. Відомо, що гідропероксиди здатні розкладатися за трьома основними шляхами: радикальним (гомолітичним), індукованим (під впливом вільних радикалів) та молекулярним (з утворенням валентнонасичених молекул). При введенні речовин, які володіють антиоксидантними властивостями, частина утворених вільних радикалів взаємодіє з молекулами антиоксиданту. Це призводить до зменшення швидкості індукованого розкладу і, як наслідок, зниження швидкості процесу розщеплення гідропероксиду взагалі. За різницею у швидкостях брутто- та інгібованого розкладу можна оцінити антиоксидантні властивості досліджуваних

речовин. Таким методом були досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, стрептоциду, а також власне тіосемікарбазонів і стрептоциду як лігандів [8–14].

Проте одержані результати характеризують антиоксидантні властивості досліджених речовин тільки в реакціях розкладу гідропероксидів і виродженого розгалуження ланцюгів, тобто на стадії розвинутого процесу окиснення органічних речовин, коли основним джерелом утворення вільних радикалів є розпад утворених пероксидних сполук. Тому однозначною характеристикою інгібіторних властивостей на початкових стадіях окиснення (зародження і продовження ланцюга) такі результати можуть бути не завжди. Крім того, при розкладі гідропероксидів поряд з основною реакцією (взаємодії утворених вільних радикалів з молекулами антиоксиданту) можливий перебіг побічних реакцій антиоксиданту з гідропероксидом, каталізу ним його молекулярного або гомолітичного розщеплення тощо [2; 4; 15; 16]. Тому бажано одержані вже результати вивчення антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів при розкладі гідропероксидів доповнити дослідженнями з використанням інших методів, зокрема волюмометричного [17].

У ролі еталонного ініціатора для проведення випробувань і визначення швидкості реакції при окисненні кумену використовувався динітрил азоізомаасляної кислоти (2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН)).

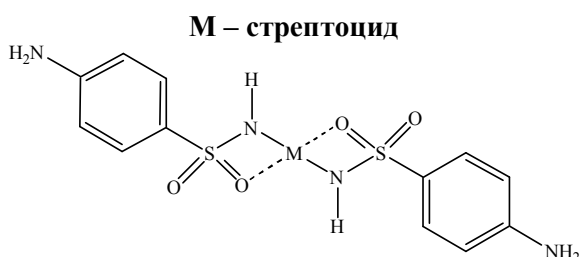
Швидкість ініційованого окиснення кумену описується рівнянням [17]:

$$W_{ок} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i},$$

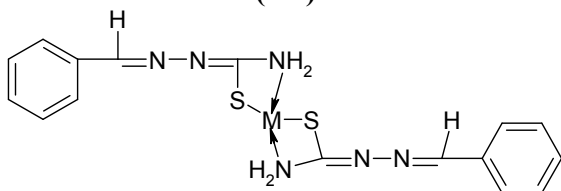
де [RH] – концентрація кумену;  $W_i = k_i [AIBN]$  – швидкість ініціювання. Величину  $k_i$  розраховують за даними [18].

Експериментальним шляхом визначають швидкість поглинання кисню у процесі ініційованого окиснення кумену у присутності антиоксиданту, а потім розраховують величину  $k_2 / \sqrt{k_6}$ , яка і є кількісною характеристикою антиоксидантної активності.

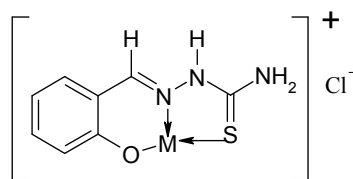
Нами досліджено ініційоване АІБН рідиннофазне окиснення кумену в суміші з диметилформамідом (ДМФА) у присутності таких металоорганічних комплексів:



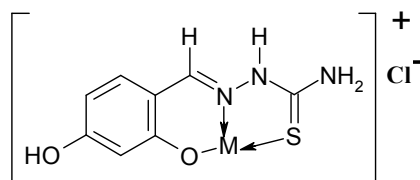
**М – тіосемікарбазон (ТСК) бензальдегіду (БА)**



**М – тіосемікарбазон (ТСК) саліцилового альдегіду (СА)**



**М – тіосемікарбазон (ТСК) 2,4-дигідроксибензальдегіду (ДГБА)**



$M = Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$

Типова кінетична крива поглинання кисню в умовах ініційованого окиснення кумену наведена на рис. 1.

Швидкість поглинання кисню (мл/хв) при ініційованому АІБН окисненні кумену визначали за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої залежності об'єму поглинутого кисню від часу (рис. 1). Швидкість окиснення кумену (моль/л·хв) розраховували за формулою

$$W_{ок} = \frac{W_{O_2}}{22,4V_{p.c.}},$$

де  $W_{O_2}$  – швидкість поглинання кисню (мл/хв.);  $V_{p.c.}$  – об'єм реакційної суміші; 22,4 – молярний об'єм.

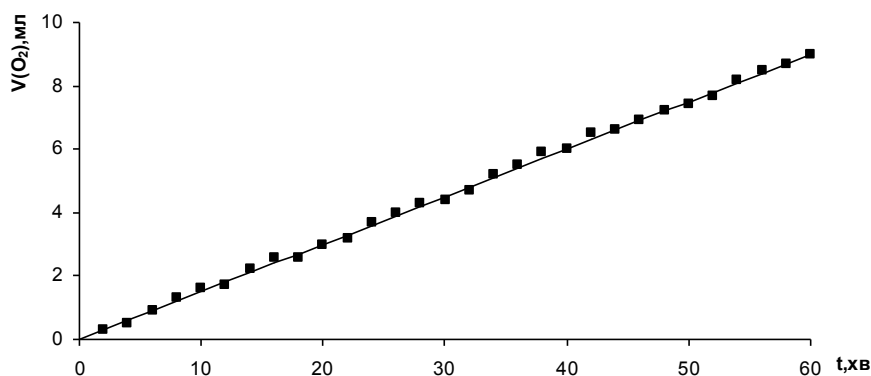


Рис. 1 Кінетична крива поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену у присутності комплексу  $Mn^{2+}$ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

$T = 363\text{ K}$ ,  $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[комплекс] = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $V_{кумен} = V_{ДМФА} = 7,5$  мл

На основі одержаних експериментальних даних розраховано швидкість поглинання кисню і швидкість ініційованого окиснення кумену при різних концентраціях металоорганічних комплексів (табл.1, рис. 2–5).

Як видно з табл.1 і рис. 2–5, для всіх використаних комплексів спостерігається загальна закономірність: зі збільшенням концентрації добавки швидкість окиснення спочатку зменшується, а далі практично не змінюється.

Антиоксидантна здатність металокомплексів залежить як від природи ліганда, так і природи центрального іона. На концентраційних залежностях швидкості поглинання кисню можна виділити два періоди: початковий, коли має місце досить стрімка зміна швидкості окиснення зі зміною концентрації антиоксиданту, і стаціонарний період, коли швидкість процесу практично не змінюється при збільшенні концентрації добавки.

При використанні кадмієвих комплексів найбільша сповільнююча дія в початковому періоді характерна для стрептоцидового комплексу (рис. 2, крива 1). Антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у початковому періоді практично однакова, хоч і спостерігається незначне зростання у такому ряду лігандів:



У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексу  $\text{Cd}^{2+}$ –стрептоцид наближається до антиоксидантної здатності комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. (рис. 2).

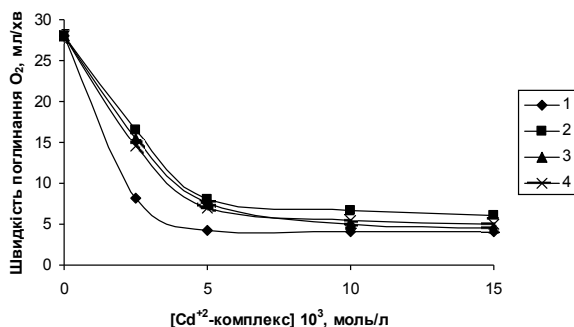


Рис. 2. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона кадмію з різними лігандами

$$T = 363 \text{ K}, [\text{АІБН}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

- 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;  
3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;  
4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

При використанні манганових комплексів (рис. 3) антиоксидантна здатність змінюється так. У початковому періоді вона зростає у ряду лігандів:



У стаціонарному періоді ряд зміни уповільнюючої дії набуває такого вигляду:

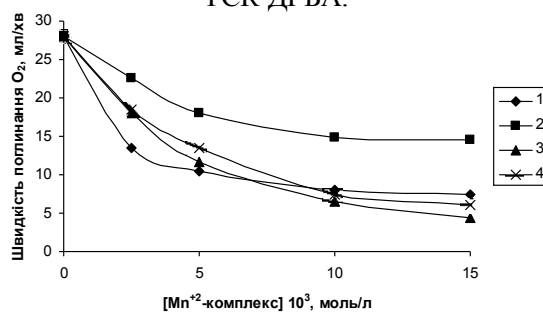
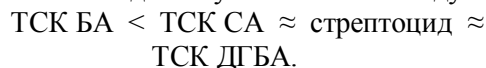


Рис. 3. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона мангану з різними лігандами

$$T = 363 \text{ K}, [\text{АІБН}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

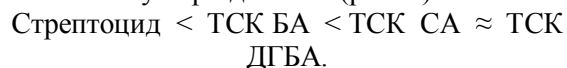
$$V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

- 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;  
3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;  
4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

Отже манганові комплекси на основі тіосемікарбазонів саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду характеризуються приблизно однаковою антиоксидантною дією (рис. 3, криві 3,4). У стаціонарному періоді антиоксидантна здатність комплексу  $\text{Mn}^{2+}$ –стрептоцид наближається до такої комплексів на основі саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду.

Найменша уповільнююча дія типова для комплексу  $\text{Mn}^{2+}$ –тіосемікарбазон бензальдегіду (рис. 3, крива 2).

При використанні нікелевих комплексів характер зміни антиоксидантної здатності у початковому періоді такий (рис. 4):



Аналогічна закономірність спостерігається й у стаціонарному періоді.

У випадку мідних комплексів (рис. 5) найменшу сповільнюючу дію проявляє комплекс  $\text{Cu}^{2+}$ –стрептоцид. Комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів виявляють близьку за величиною антиоксидантну здатність, хоча мають місце і певні відмінності.

Таблиця 1

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену і величини  $k_2/\sqrt{k_6}$  залежно від концентрації металоорганічного комплексу.  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[AIBN]=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$

№ п/п	Комплекс	Концентрація комплексу, $10^3$ , моль/л	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення $\cdot 10^2$ , моль/л·хв	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^2$ , л <sup>1/2</sup> /(моль·с) <sup>1/2</sup>
1	Cd <sup>2+</sup> -стрептоцид	1,0	8,2	2,4	2,9
		2,5	5,2	1,6	1,8
		5,0	4,3	1,23	1,5
		10,0	4,2	1,2	1,5
		15,0	4,1	1,22	1,4
2	Cd <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	15,0	4,5	5,3
		5,0	8,1	2,4	2,9
		10,0	6,7	2,0	2,4
		15,0	6,0	1,8	2,1
		25,0	5	1,5	1,8
3	Cd <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	16,3	4,8	5,7
		5,0	7,6	2,3	2,7
		10,0	5,0	1,5	1,8
		15,0	4,5	1,3	1,6
4	Cd <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	17,0	5,1	6,0
		5,0	11,4	3,4	4,0
		10,0	5,5	1,6	1,9
		15,0	5,0	1,5	1,8
5	Cu <sup>2+</sup> -стрептоцид	1,0	22,0	6,6	7,7
		2,5	13,5	4,0	4,8
		5,0	12,4	3,7	4,4
		10,0	11,7	3,5	4,1
		15,0	10,5	3,1	3,7
6	Cu <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	7,0	2,1	2,5
		5,0	4,0	1,2	1,4
		10,0	2,1	0,6	0,7
		15,0	1,6	0,5	0,6
7	Cu <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	8,5	2,5	3,0
		5,0	5,0	1,5	1,8
		10,0	5,0	1,5	1,8
		15,0	5,0	1,5	1,8
8	Cu <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	10,0	3,0	3,5
		5,0	6,0	1,8	2,1
		10,0	3,8	1,1	1,3
		15,0	3,5	1,0	1,2
9	Mn <sup>2+</sup> -стрептоцид	1,0	23,0	6,9	8,1
		2,5	13,5	4,0	4,8
		5,0	10,5	3,11	3,7
		10,0	8,0	2,4	2,8
		15,0	7,5	2,2	2,6
10	Mn <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон бензальдегіду	2,5	23,0	6,9	8,1
		5,0	18,0	5,4	6,3
		10,0	14,8	4,4	5,2
		15,0	15,0	4,5	2,3

11	Mn <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,5	18,0	5,4	6,3
		5,0	11,0	3,3	3,9
		10,0	6,5	1,9	2,3
		15,0	5,5	1,6	1,9
12	Mn <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	2,5	18,5	5,5	6,5
		5,0	13,5	4,0	5,8
		10,0	7,5	2,2	2,6
		15,0	6,0	1,8	2,1
13	Ni <sup>2+</sup> -стрептоцид	1,0	24,0	7,1	8,4
		2,5	17,2	5,1	6,0
		5,0	15,0	4,5	5,3
		10,0	12,0	3,6	4,2
14	Ni <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон бензальдегіду	15,0	11,0	3,3	3,9
		2,5	12,0	3,6	4,2
		5,0	8,5	2,5	3,0
		10,0	5,2	1,6	1,8
15	Ni <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	15,0	4,5	1,3	1,6
		2,5	8,0	2,4	2,8
		5,0	5,3	1,6	1,9
		10,0	2,1	0,6	0,7
16	Ni <sup>2+</sup> -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	15,0	1,8	0,5	0,6
		2,5	6,5	1,9	2,3
		5,0	5,3	1,6	1,9
		10,0	3,1	0,9	1,1
17	АІБН	–	28,0	8,3	9,8

Отже, при використанні мідних і кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів природа ліганда мало впливає на їх антиоксидантну активність (рис. 2 і 5).

Зауважимо, що іони Cd<sup>2+</sup> і Cu<sup>2+</sup> мають завершений або майже завершений d-підрівень передостаннього електронного рівня (Cd<sup>2+</sup>–3d<sup>10</sup> Cu<sup>2+</sup>–3d<sup>9</sup>).

Манганові та нікелеві комплекси з тіосемікарбазонами саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду відзначаються практично однаковою антиоксидантною дією (рис. 3 і 4), тобто вплив фенольного гідроксилу в останньому комплексі практично не проявляється. Однією з імовірних причин цього є те, що за обрив ланцюгів відповідають іміно- та аміногрупи, активовані іонами металу, хоча не виключений і обрив ланцюгів на іоні металу.

Іони Ni<sup>2+</sup> і Mn<sup>2+</sup> мають незавершений d-підрівень попереднього електронного рівня (Ni<sup>2+</sup>–3d<sup>8</sup>, Mn–3d<sup>5</sup>) і для них, як центральних іонів, комплекси з тіосемікарбазонами бензальдегіду виявляють найменшу сповільнюючу дію серед комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів. Для решти комплексів антиоксидантна здатність практично однакова, що вказує на

те, що внесок іміногрупи в обрив ланцюгів досить суттєвий, а фенольного гідроксилу в тіосемікарбазоні 2,4-дигідроксибензальдегіду – незначний.

Отже, можна зробити висновок, що для металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів при використанні центрального іона із завершеним або майже завершеним d-підрівнем, вплив природи ліганда майже не проявляється.

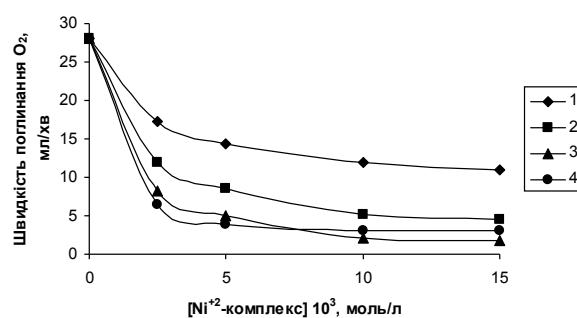


Рис. 4. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона нікелю з різними лігандами

$$T = 363 \text{ K}, [\text{АІБН}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л},$$

$$V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$$

- 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;  
3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;  
4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

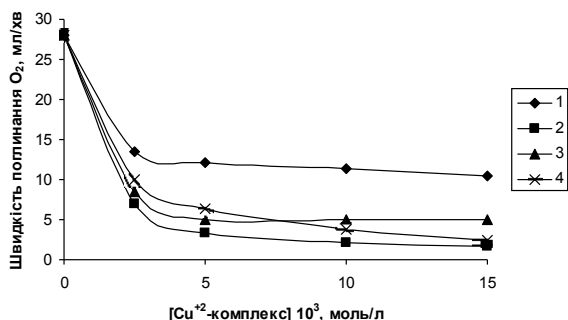


Рис. 5. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому окисненні кумену від концентрації металоорганічних комплексів іона міді з різними лігандами  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  
 $V_{\text{КУМЕН}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$   
 1 – стрептоцид; 2 – тіосемікарбазон бензальдегіду;  
 3 – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду;  
 4 – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду

При використанні центральних іонів з незавершеними d-підрівнями антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду практично однакова, а на основі бензальдегіду – завжди нижча.

У випадку стрептоцидових комплексів спостерігаються інші закономірності. Максимальною антиоксидантною здатністю відзначаються комплекси  $Cd^{2+}$  і  $Mn^{2+}$ , які мають найстабільнішу електронну конфігурацію d-підрівня попереднього електронного рівня (заповнений повністю або заповнений на половину:  $Cd^{2+}-3d^{10}$ ,  $Mn^{2+}-3d^5$ ). Мінімальна уповільнююча дія характерна для комплексів  $Cu^{2+}$  і  $Ni^{2+}$  із незаповненим d-підрівнем попереднього електронного рівня ( $Ni^{2+}-3d^8$ ,  $Cu^{2+}-3d^9$ , менш стабільна конфігурація).

Мабуть, залежно від електронної конфігурації центральних іонів останні по-різному впливають на реакційну здатність імідних груп стрептоциду в реакції з радикалами  $R^{\bullet}$  і  $RO_2^{\bullet}$ , а також на стабільність утворених з них вільних радикалів. Крім того, самі іони можуть брати участь у реакціях обриву ланцюга. Роль аміногрупи, яка знаходиться у пара-положенні до сульфамідної групи, мабуть, незначна. Центральний іон також мало на неї впливає.

Доцільним видавалося провести порівняння результатів досліджень з ініційованим АІБН окисненням кумену у присутності вказаних металокомплексів із результатами досліджень, отриманими при розкладі

гідропероксиду кумену (ГПК) у присутності таких самих добавок. Для цього були використані експериментальні дані [8; 10], наведені на рис. 6 і 7. Для аналізу і порівняння бралися початкові ділянки кривих, поданих на рис. 6 і 7, де добавки проявляють властивості інгібіторів.

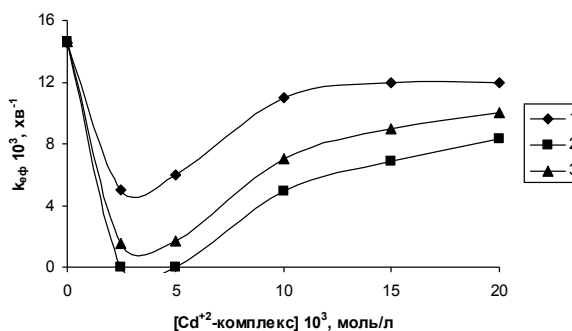


Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації кадмієвих комплексів тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів  
 $T=363\text{K}$ ,  $[ГПК]=0,12 \text{ моль/л}$   
 1 – бензальдегід; 2 – 2,4-дигідроксибензальдегід;  
 3 – саліциловий альдегід

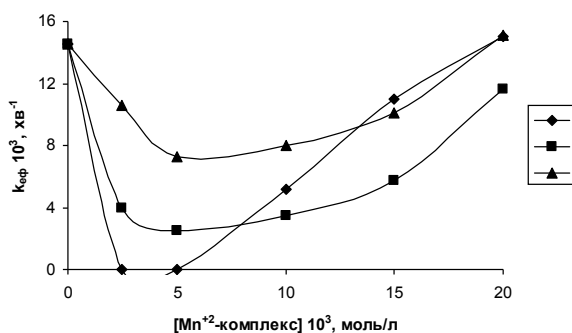


Рис. 7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації манганових комплексів тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів  
 $T=363\text{K}$ ,  $[ГПК]=0,12 \text{ моль/л}$ , розчинник – ДМФА  
 1 – 2,4-дигідроксибензальдегід; 2 – саліциловий альдегід; 3 – бензальдегід

Як видно з рис. 6, антиоксидантна здатність кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у реакції розкладу ГПК близька. Дещо нижчу сповільнюючу дію проявляє комплекс  $Cd^{2+}$  – тіосемікарбазон бензальдегіду (рис. 6, крива 1). Антиоксидантна здатність кадмієвих комплексів на основі саліцилового і 2,4-дигідроксибензальдегіду практично однакова (рис. 6, криві 2, 3). Отже, і в реакції

інгібованого розкладу гідропероксиду кумену природа ліганда мало впливає на антиоксидантні властивості кадмієвих комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.

Антиоксидантна здатність манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів у реакції розкладу ГПК змінюється у такому ряду лігандів (рис. 7):



Для ініційованого АІБН окиснення кумену характер зміни антиоксидантної активності манганових комплексів такий самий (рис. 3). Отже, спостерігається кореляція характеру зміни антиоксидантної здатності кадмієвих і манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, яка визначена волюмометричним методом і дослідженням інгібованого розкладу ГПК.

Що стосується мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду, то вони у реакції розкладу ГПК проявляють каталітичні властивості [8;9;11]. Нами проведена обробка кінетичними методами експериментальних даних по дослідженню розкладу ГПК у присутності мідних комплексів, поданих у [8;9;11]. Виявилось, що ефективна константа швидкості розкладу кумен гідропероксиду лінійно зростає при збільшенні концентрації комплексу  $\text{Cu}^{2+}$ -тіосемікарбазон ароматичного альдегіду. Як приклад на рис. 8 подана залежність  $k_{\text{ef}}$  від концентрації комплексу  $\text{Cu}^{2+}$ -тіосемікарбазон бензальдегіду. Аналогічні залежності отримані і для інших мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів.

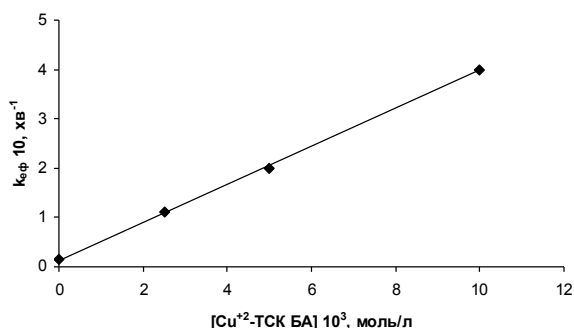


Рис. 8. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації купрум-тіосемікарбазон бензальдегіду  
T=363K, [ГПК]=0,12 моль/л, розчинник – ДМФА

Розклад ГПК у присутності мідних комплексів задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку:  $W = k_{\text{ef}}[\text{ГПК}]$ .

Оскільки  $k_{\text{ef}}$  залежить від концентрації мідного комплексу, то

$$k_{\text{ef}} = k_0 + k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n,$$

де  $k_0$  – константа швидкості розкладу ГПК;  $k$  – константа швидкості розкладу ГПК у присутності мідного комплексу;  $n$  – порядок реакції за концентрацією мідного комплексу.

Лінійний характер залежності  $k_{\text{ef}} - [\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]$  вказує, що  $n=1$ , отже, кінетика процесу розкладу ГПК у присутності мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів описується таким рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}].$$

Константа швидкості  $k$  даного процесу за температури 363 К набуває таких значень ([ГПК]=0,1 моль/л, розчинник – ДМФА):

Комплекс	k, л/моль·с
Купрум-тіосемікарбазон бензальдегіду	0,7
Купрум-тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,5
Купрум-тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	10,3

З наведених даних видно, що каталітична активність мідних комплексів на основі семікарбазонів ароматичних альдегідів суттєво залежить від природи ліганда і зростає у такому ряду: ТСК БА < ТСК СА < ТСК ДГБА.

При розкладі ГПК у присутності комплексу  $\text{Cu}^{2+}$ -стрептоцид залежність  $k_{\text{ef}}$  від  $[\text{Cu}^{2+}\text{-стрептоцид}]$  уже нелінійна (рис. 9).

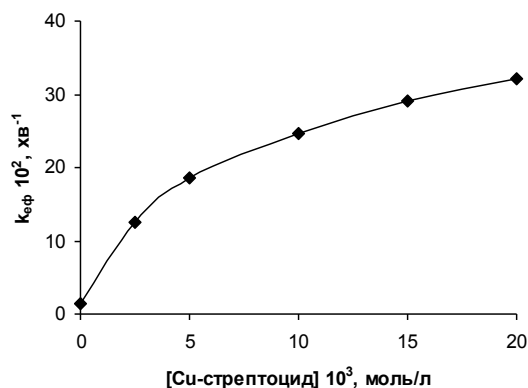


Рис. 9. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу купрум-стрептоцид  
T=363K, [ГПК]=0,12 моль/л, розчинник – ДМФА

Для розрахунку порядку реакції за концентрацією мідного комплексу зі стрептоцидом і відповідної константи швидкості рівняння

$$k_{ef} = k_0 + k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n$$

перетворюють так:

$$k_{ef} - k_0 = k[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^n$$

$$\ln(k_{ef} - k_0) = \ln k + n \ln[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}].$$

Далі будують залежність  $\ln(k_{ef} - k_0)$  від  $\ln[\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]$  (рис. 10).

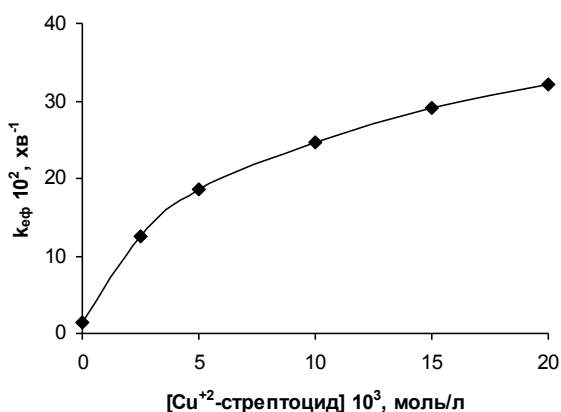


Рис. 10. Залежність  $\ln(k_{ef} - k_0)$  від  $\ln[\text{Cu}^{2+}\text{-стрептоцид}]$  при розкладі гідропероксиду кумену у присутності комплексу купрум-стрептоцид  $T=363\text{K}$ ,  $[\text{ГПК}]=0,12$  моль/л, розчинник – ДМФА

З тангенса кута нахилу одержаної прямої розраховують порядок реакції  $n$ , який дорівнює 0,5.

Отже, кінетика розкладу ГПК у присутності комплексу  $\text{Cu}^{2+}$ -стрептоцид описується таким рівнянням:

$$W = k_0[\text{ГПК}] + k[\text{ГПК}][\text{Cu}^{2+}\text{-комплекс}]^{0,5}.$$

За допомогою рівняння

$$W_{\text{ок}} = \left( \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right) [\text{RH}] \sqrt{W_i}$$

розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгів  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$  (табл. 1).

Одержана величина  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$  дозволяє кількісно оцінити й порівняти антиоксидантну здатність використаних металоорганічних комплексів. Для цього у табл. 2 наведені величини швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену та величина  $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ , розраховані для

стаціонарного періоду процесу ( $[\text{комплекс}] = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Як видно з табл. 2, найвищу уповільнюючу дію серед стрептоцидових комплексів проявляє кадмієвий, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду – мідний, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду – нікелевий, серед комплексів на основі тіосемікарбазонів 2,4-дигідроксибензальдегіду – нікелевий і мідний. Для порівняння у табл.2 наведені дані про антиоксидантну активність при даних умовах відомого інгібітора – інола.

### Експериментальна частина

Досліди проводили в термостатованій комірці з магнітною мішалкою при 363 К. У під'єднану до манометричної установки комірку вносили наважку ініціатора АІБН, металоорганічного комплексу, додавали 7,5 мл диметилформаміду і 7,5 мл кумену. Необхідність використання диметилформаміду зумовлена тим, що досліджувані металоорганічні комплекси в кумені нерозчинні. Систему наповнювали киснем і розпочинали дослід. Через певні проміжки часу фіксували об'єм поглиненого кисню. Як ініціатор окиснення кумену використовували 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил, який очищали перекристалізацією. Кумен і диметилформамід очищали за методикою [19]. Металоорганічні комплекси одержували й доводили їх тотожність за методиками, описаними у [6; 20].

### Висновки

1. Для металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів із центральним іоном, який має завершений або майже завершений d-підрівень ( $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ ), природа ліганда практично не впливає на антиоксидантні властивості. При використанні центральних іонів з незавершеним d-підрівнем ( $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ ) антиоксидантна здатність комплексів на основі тіосемікарбазонів саліцилового альдегіду і 2,4-дигідроксибензальдегіду майже однакова, а на основі бензальдегіду завжди нижча. У випадку стрептоцидових комплексів максимальною антиоксидантною здатністю характеризуються комплекси  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ , які мають найстабільнішу електронну конфігурацію d-підрівня попереднього електронного рівня. Мінімальну сповільнюючу



Таблиця 2

Значення швидкості поглинання кисню, швидкості ініційованого окиснення кумену та величини  $k_2 / \sqrt{k_6}$  залежно від природи металоорганічного комплексу  $T = 363 \text{ K}$ ,  $[AIBN] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{комплекс}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  $V_{\text{кумен}} = V_{\text{дмфа}} = 7,5 \text{ мл}$

№ п/п	Комплекс	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення $\cdot 10^2$ , моль/л·хв	$k_2 / \sqrt{k_6} \cdot 10^2$ , л <sup>1/2</sup> /(моль·с) <sup>1/2</sup>
1	Ni <sup>+2</sup> -стрептоцид	12,0	3,6	4,2
2	Cu <sup>+2</sup> -стрептоцид	11,7	3,5	4,1
3	Mn <sup>+2</sup> -стрептоцид	8,0	2,4	2,8
4	Cd <sup>+2</sup> -стрептоцид	4,2	1,2	1,5
5	Mn <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон бензальдегіду	14,8	4,4	5,2
6	Cd <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон бензальдегіду	6,7	2,0	2,4
7	Ni <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон бензальдегіду	5,2	1,6	1,8
8	Cu <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон бензальдегіду	2,1	0,6	0,7
9	Mn <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	6,5	1,9	2,3
10	Cu <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,0	1,5	1,8
11	Cd <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5,0	1,5	1,8
12	Ni <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,1	0,6	0,7
13	Mn <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	7,5	2,2	2,6
14	Cd <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	5,5	1,6	1,9
15	Cu <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон 2,4- дигідрокси-бензальдегіду	3,8	1,1	1,3
16	Ni <sup>+2</sup> - тіосемікарбазон 2,4- дигідроксибензальдегіду	3,1	0,9	1,1
17	Іонол*	5,0	1,5	1,8
18	Без добавки	28,0	8,3	9,8

\*[іонол]= $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л

- дію проявляють стрептоцидові комплекси Cu<sup>2+</sup> і Ni<sup>2+</sup>, які мають незаповнений d-підрівень попереднього електронного рівня.
- Виявлена чітка кореляція характеру зміни антиоксидантної здатності кадмієвих і манганових комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів волнометричним методом і дослідженням інгібованого розкладу гідропероксиду кумену.

#### Список літератури

- Эмануэль Н.М. Окисление этилбензола. / Эмануэль Н.М., Гал Д. – М. : Наука, 1984. – 376 с.
- Denisov E.T. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology./Denisov E.T., Afanas'ev I.B. – Taylor & Francis. – Boca Raton, 2005. – 992 p.
- Denisov E. T. Inhibition of chain reactions, Gordon & Breach./ Denisov E. T., Azatian V. – Gordon & Breach. – London, 2000. – 320 p.
- Ковтун Г.А. Кислоты Льюиса – стабилизаторы окисления органических соединений./ Ковтун Г.А., Плужников В.А. – Киев, 1994. – 132 с.
- Суховеев В.В. Металокомплекси сполуки на основі похідних сульфолону-3: антиокислювальна ефективність / Суховеев В.В., Ковтун Г.О. // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
- Чжу Синьдэ, Синтез, исследование свойств, строения и бактерицидного действия комплексов цинка (II), меди, никеля, железа с азот- и серосодержащим шиффовым основанием/Чжу Синьдэ, Лао Чжифен, У Цзэньшэнь//Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 1240 – 1243.

7. Овсеян Т.Р. Синтез и противоопухолевая активность медных комплексов 4-алкоксибензилзамещенных тиосемикарбазонов ароматических альдегидов / Овсеян Т.Р., Габриелян Г.Е., Симонян Г.К. // Хим.-фарм. журн. – 2000. – Т. 34, № 25. – С. 21 – 23.
8. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2006. – Вип. 307. – С. 70 – 74.
9. Андрійчук Ю.М. Дослідження тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів і металоорганічних комплексів на їх основі як інгібіторів вільно-радикальних реакцій / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2007. – Вип. 364. – С. 67–72.
10. Андрійчук Ю.М. Дослідження антиоксидантних властивостей металоорганічних комплексів мангану / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2009. – Вип. 453. – С. 35 – 39.
11. Андрійчук Ю.М. Закономірності розпаду кумен гідропероксиду у присутності металокомплексів на основі стрептоциду / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2010. – Вип. 526. – С. 27 – 31.
12. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тиосемикарбазонів ароматичних альдегідів / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О. // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2008. – Вип. 422. – С. 6 – 10.
13. Андрійчук Ю.М. Тиосемикарбазони ароматичних альдегідів як інгібітори радикально-ланцюгових реакцій / Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Логань Т.В. [та ін.] // Наук. вісник Черн. ун-та. – 2009. – Вип. 473. – С. 11 – 15.
14. Лявинець О.С. Тиосемикарбазони ароматичних альдегідів –інгібітори розкладу гідропероксиду кумену/Лявинець О.С., Андрійчук Ю.М. // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 27–30.
15. Эмануэль Н.М. Механизм действия антиоксидантов. Современные представления/ Эмануэль Н.М.// Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, № 4. – С. 435–447.
16. Лявинець О.С. Гомолітичні і гетеролітичні реакції органічних пероксидів у надосновних середовищах і в умовах гетерогенного каталізу: дис. докт. наук – Львів / Лявинець Олександр Семенович. 2002. – 377 с.
17. Антоновський В.Л. Физическая химия органических пероксидов. / Антоновський В.Л., Хурсан С.Л. – Москва. : Академкнига, 2003. – 391с.
18. Журавлева Л.А. Кинетические подходы к проблеме тестирования антиоксидантов. С.1. Метиллинолеатная модель / Журавлева Л.А. Ушкалова В.Н. // Современные проблемы науки и образования. – 2008. – №3. – С.143-153.
19. Гордон А. Спутник химика./ Гордон А., Форд Р. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
20. Крисс Е.Е. Координационные соединения в медицине/Крисс Е.Е., Волченскова И.И., Григорьева А.С. [та ін.] – Киев : Наукова думка, 1989. – 216 с.

### Summary

Andriychuk Y.M., Lyavinets O.S., Merendel D.U.

#### **INFLUENCE OF LIGAND NATURE ON THE ANTIOXIDANT ABILITY OF METAL-ORGANIC COMPLEXES BASED ON AROMATIC ALDEHYDES' THIOSEMICARBAZONES AND STREPTOCID**

Antioxidant properties of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  complexes with streptocid, benzaldehyde and 2,4-dihydroxybenzaldehyde thiosemicarbazones have been investigated by volumetric method. The rate of initiated cumene oxidation in the presence of the titled additives was determined. The correlation of prolongation rate and break of chain constants was calculated. It has been carried out the comparison of the results, obtained by volumetric method with the investigation of inhibited cumene hydroperoxide decomposition in the presence of metal-organic complexes.