

## ВПЛИВ ПРИРОДИ ІОНА МЕТАЛУ 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.

Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів - досить ефективні інгібітори радикально-ланцюгових процесів [1-3]. Як основний метод оцінки їх антиоксидантних властивостей використана реакція розкладу гідропероксиду кумену. Таким методом досліджені антиоксидантні властивості деяких металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів, стрептоциду і власне тіосемікарбазонів як лігандів [4-7].

Проте одержані результати неповні та характеризують антиоксидантні властивості досліджених речовин тільки у реакціях розкладу гідропероксидів і виродженого розгалуження ланцюгів, тобто на стадії розвиненого процесу окиснення органічних речовин. Тому необхідно провести подібні дослідженнями з використанням інших методів і порівняти їх з результатами розкладу гідропероксидів у присутності ймовірних антиоксидантів. Для цього використаний волюмометричний метод [8].

Еталонними ініціаторами для проведення випробувань і визначення швидкостей реакцій служили при окисненні кумену динітрил азоізомаляної кислоти (2,2-азо-біс-ізобутиронітрил, АІБН).

Швидкість окиснення кумену, ініційованого АІБН, описується рівнянням:

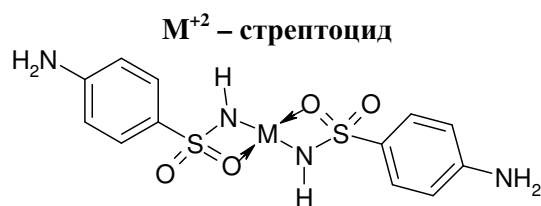
$$W_{ок} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i}$$

де [RH] – концентрація кумену;  $W_i = k_i [АІБН]$  – швидкість ініціювання. Величину  $k_i$  розраховують за даними [9].

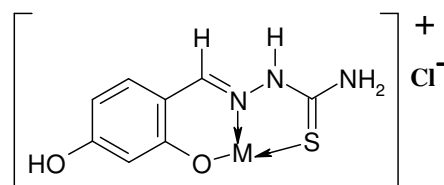
Експериментально визначивши швидкість поглинання кисню, за допомогою наведеного рівняння розраховують співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу (величину  $k_2 / \sqrt{k_6}$ ), яка і є кількісною характеристикою антиоксидантної активності.

Ініційоване АІБН окиснення кумену проводили у суміші з диметилформамідом (ДМФА) ( $V_{кумен}:V_{ДМФА}=1:1$ ). Необхідність використання змішаної системи кумен – ДМФА обумовлена тим, що металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду у вуглеводнях не розчиняються.

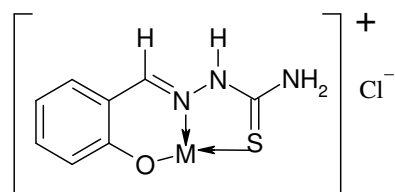
Використані такі металоорганічні комплекси:



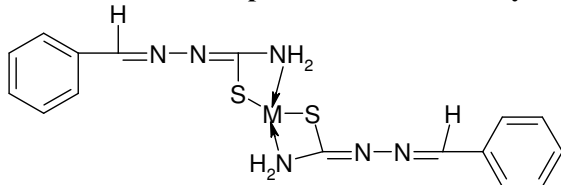
$M^{+2}$  – тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду



**M<sup>2+</sup> – тіосемікарбазон саліцилового альдегіду**



**M<sup>2+</sup> – тіосемікарбазон бензальдегіду**



M<sup>2+</sup> = Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

Типова кінетична крива поглинання кисню в умовах ініційованого окиснення кумену має прямолінійний характер (рис. 1).

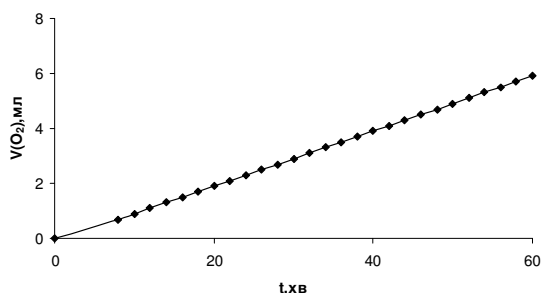


Рис. 1. Кінетична крива поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену у присутності комплексу Cu<sup>2+</sup>-стрептоцид [Cu<sup>2+</sup>-стрептоцид]=1,0 · 10<sup>-2</sup> моль/л. T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л, V<sub>кумол</sub> = V<sub>ДМФА</sub> = 7,5 мл

Швидкість поглинання кисню знаходили за тангенсом кута нахилу експериментальної прямої залежності об'єму поглиненого кисню від часу (рис. 1).

Нами досліджено ініційоване АІБН окиснення кумену у суміші з ДМФА у присутності металоорганічних комплексів Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup> зі стрептоцидом, з тіосемікарбазонами бензальдегіду, саліцилового альдегіду та 2,4-дигідроксибензальдегіду. На основі одержаних експериментальних даних розрахована швидкість поглинання кисню і швидкість окиснення. Результати наведені на рис. 2 – 5.

Як видно з рис. 2 – 5, характер зміни швидкості поглинання кисню, тобто швидкості окиснення кумену, для всіх використаних комплексів схожий. Зі збільшенням концентрації комплексів швидкість погли-

нання кисню спочатку зменшується, а далі практично не змінюється. Концентрацію металоорганічних комплексів змінювали у межах (1÷15) · 10<sup>-3</sup> моль/л.

Такий характер зміни швидкості поглинання кисню від концентрації комплексу типовий для інгібіторів вільно – радикальних реакцій [10].

Одержані кінетичні прямі можна умовно поділити на два періоди: період суттєвого зниження швидкості окиснення при збільшенні концентрації комплексу, і період, коли швидкість поглинання кисню мало залежить від концентрації добавки.

Характер зміни швидкості окиснення кумену в обох періодах залежить як від природи металу, так і від природи ліганду.

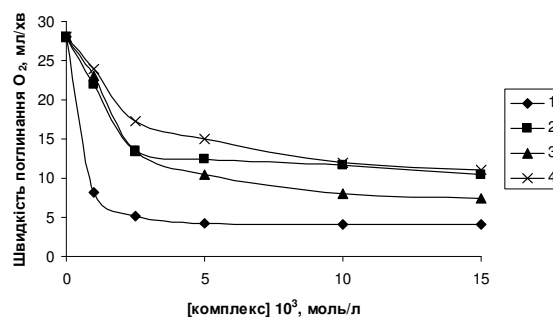


Рис. 2. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену у розчині ДМФА від концентрації стрептоцидових комплексів перехідних металів T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л, V<sub>кумол</sub> = V<sub>ДМФА</sub> = 7,5 мл 1 – Cd<sup>2+</sup>, 2 – Cu<sup>2+</sup>, 3 – Mn<sup>2+</sup>, 4 – Ni<sup>2+</sup>

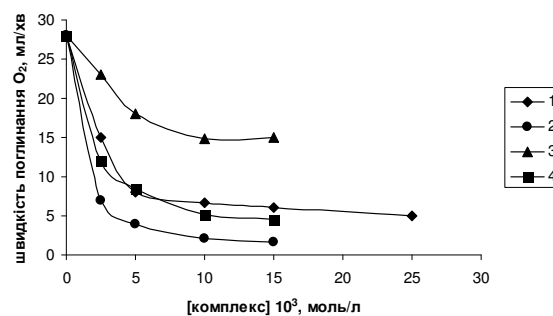


Рис. 3. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном бензальдегіду T = 363 К, [АІБН] = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л, V<sub>кумол</sub> = V<sub>ДМФА</sub> = 7,5 мл 1 – Cd<sup>2+</sup>, 2 – Cu<sup>2+</sup>, 3 – Mn<sup>2+</sup>, 4 – Ni<sup>2+</sup>

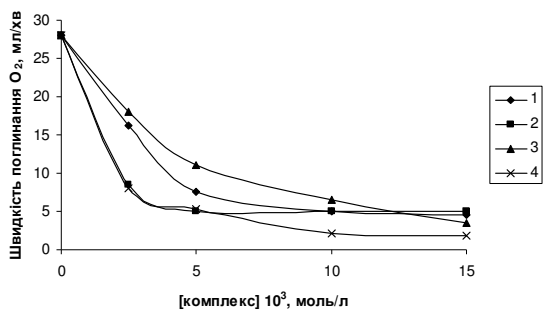


Рис. 4. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену від концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  
 $V_{\text{кумол}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$   
 1 –  $\text{Cd}^{2+}$ , 2 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 –  $\text{Mn}^{2+}$ , 4 –  $\text{Ni}^{2+}$

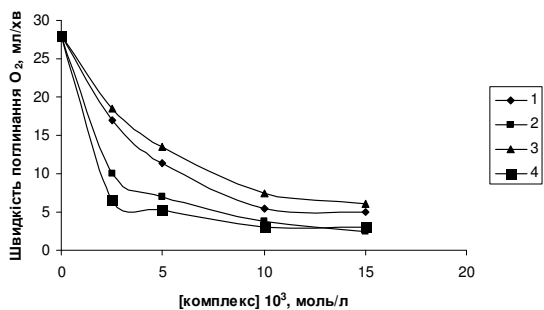


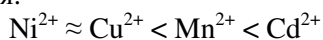
Рис. 5. Залежність швидкості поглинання кисню при ініційованому АІБН окисненні кумену від концентрації комплексів перехідних металів з тіосемікарбазоном 2,4-дигідроксибензальдегіду  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ,  
 $V_{\text{кумол}} = V_{\text{ДМФА}} = 7,5 \text{ мл}$   
 1 –  $\text{Cd}^{2+}$ , 2 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 –  $\text{Mn}^{2+}$ , 4 –  $\text{Ni}^{2+}$

У випадку використання стрептоцидових комплексів сповільнююча дія введених добавок у початковому періоді збільшується у такому ряду:



Отже, антиоксидантні властивості найбільше виражені у сполуки  $\text{Cd}^{2+}$ -стрептоцид.

У стаціонарному періоді цей ряд дещо змінюється:



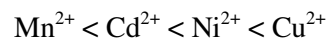
Однак найвищою сповільнюючою дією володіє комплекс  $\text{Cd}^{2+}$ -стрептоцид.

Зауважимо, що мінімальна концентрація комплексу, за якої швидкість окиснення вже не змінюється, також залежить від природи металу (рис. 2). При використанні  $\text{Cd}^{2+}$ -стрептоцид і  $\text{Cu}^{2+}$ -стрептоцид комплексів швидкість окиснення кумену зменшується при збільшенні їх концентрації до  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Подальше підвищення концентрації добавки вже не впливає на швидкість

процесу. У випадку  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$ -комплексів подібне спостерігається за концентрації добавок  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  (рис. 2).

При використанні комплексів метал-тіосемікарбазон бензальдегіду характер зміни антиоксидантної активності в обох періодах процесу залишається незмінним (рис. 3).

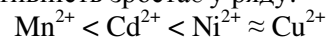
Сповільнююча дія комплексів на основі тіосемікарбазону бензальдегіду зростає у ряду:



Найвищою антиоксидантною активністю володіє комплекс  $\text{Cu}^{2+}$ -тіосемікарбазон бензальдегіду.

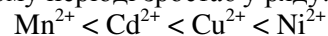
У цьому випадку настання стаціонарного періоду для всіх добавок відбувається за однакової концентрації металокомплексу ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ) (рис. 4).

У випадку використання комплексів з тіосемікарбазоном саліцилового альдегіду (рис. 5) вплив природи металу проявляється тільки у початковому періоді. Антиоксидантна активність зростає у ряду:

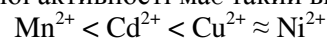


У стаціонарному періоді сповільнююча дія всіх комплексів, за винятком  $\text{Ni}^{2+}$ -тіосемікарбазона саліцилового альдегіду, майже однакова. Зауважимо, що концентрація комплексу, починаючи з якої швидкість окиснення стає незмінною, залежить від природи металу:  $\text{Cu}^{2+} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{Cd}^{2+} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{Ni}^{2+} - 10 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $\text{Mn}^{2+} - 15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Тобто, чим вища сповільнююча дія комплексу, тим за нижчої його концентрації настає стаціонарний період.

При використанні комплексів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду (рис. 5) характер зміни антиоксидантної активності в обох періодах залишається майже незмінним, але дещо інакший, ніж у випадку комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду і саліцилового альдегіду. Антиоксидантна активність комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду у початковому періоді зростає у ряду:



Для стаціонарного періоду ряд антиоксидантної активності має такий вигляд:



Стаціонарний період процесу спостерігається при концентрації комплексів  $\geq 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ .

Отже, при використанні металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів

бензальдегіду, саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду характер зміни їх антиоксидантної активності залишається практично незмінним, незалежно від природи ліганду, а сама сповільнююча дія залежить від природи центрального іона в комплексі.

Антиоксидантну здатність використаних комплексів ми порівняли з електронною будовою центрального іона. Виявлена така закономірність. При використанні стрептоцидових комплексів максимальну активність проявляють комплекси, центральний іон яких має заповнений ( $Cd^{2+}-3d^{10}$ ), або напівзаповнений ( $Mn^{2+}-3d^5$ ) d-підрівень попереднього електронного рівня. Мінімальною сповільнюючою дією володіють комплекси, центральний іон яких має незавершений d-підрівень ( $Ni^{2+}-3d^8$ ,  $Cu^{2+}-3d^9$ ). У випадку використання металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазону ароматичних альдегідів вказана вище залежність змінюється на протилежну. Максимальну активність проявляють комплекси, в яких центральний іон має незавершений d-підрівень попереднього електронного рівня.

Далі проведено порівняння результатів досліджень з ініційованого АІБН окиснення кумену у присутності вказаних металокомплексів з результатами досліджень, отриманих при розкладі гідропероксиду кумену (ГПК) у присутності таких же добавок [1-5]. Результати наведені на рис. 6 - 9.

Зауважимо, що на відміну від ініційованого окиснення кумену, де всі мідні комплекси проявляють антиоксидантні властивості, при розкладі ГПК останні - досить ефективні каталізатори даного процесу [1,2,4]. У випадку використання комплексу  $Cu^{2+}$ -стрептоцид кінетика розкладу ГПК описується кінетичним рівнянням [11]:

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

При використанні мідних комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду, саліцилового альдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду - кінетичне рівняння має вигляд [11]:

$$W = k_0[ГПК] + k[ГПК] \cdot [Cu^{2+}\text{-тіосемікарбазон альдегіду}]$$

Такий різний характер дії мідних комплексів зумовлений, на нашу думку, тим, що на початкових стадіях ініційованого окиснення гідропероксид кумену відсутній. У системі присутні вільні радикали, утворені з ініціатора, і радикали  $R^\bullet$  і  $RO_2^\bullet$ , утворені з кумену. З цими радикалами взаємодіють мідні

комплекси. При розкладі гідро пероксиду, крім реакції з вільними радикалами, можлива взаємодія мідних комплексів з молекулами ГПК, що призводить до прискорення його розкладу. Можливо, це і є причиною того, що у різних процесах одні й ті ж добавки володіють різними властивостями.

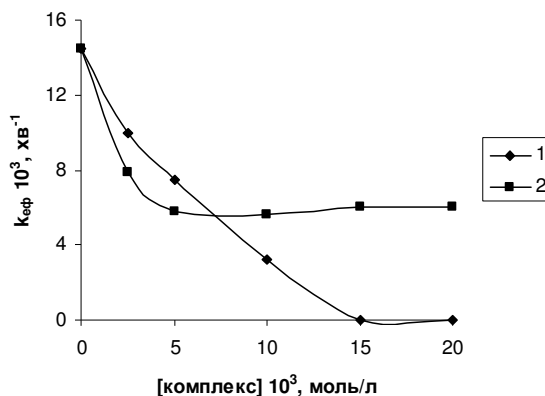


Рис. 6. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-стрептоцид. T=363K, [ГПК]=0,10 моль/л, розчинник - ДМФА  
1 - Cd<sup>2+</sup>, 2 - Mn<sup>2+</sup>

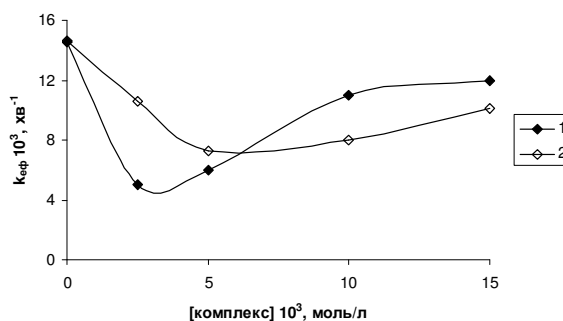


Рис. 7. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-тіосемікарбазон бензальдегіду; T = 363 K, [ГПК] = 0,12 моль/л  
1 - Cd<sup>2+</sup>, 2 - Mn<sup>2+</sup>

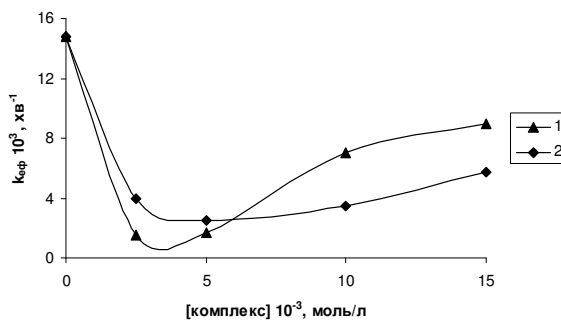


Рис. 8. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал-тіосемікарбазон саліцилового альдегіду  
T = 363 K, [ГПК] = 0,12 моль/л  
1 - Cd<sup>2+</sup>, 2 - Mn<sup>2+</sup>

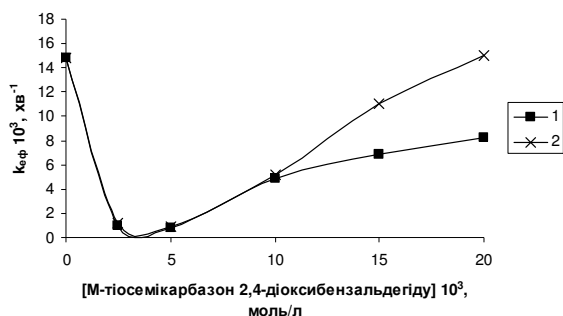


Рис. 9. Залежність ефективної константи швидкості розкладу гідропероксиду кумену від концентрації комплексу метал–тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду  
 $T = 363 \text{ K}$ ,  $[ГПК] = 0,12 \text{ моль/л}$   
 1 –  $\text{Cd}^{2+}$ , 2 –  $\text{Mn}^{2+}$

На рис. 6 наведена залежність ефективності константи розкладу ГПК від концентрацій  $\text{Cd}^{2+}$  - і  $\text{Mn}^{2+}$  - комплексів на основі стрептоциду.

Наведені залежності мають характер обернених кривих насичення. Це вказує на те, що використанні комплекси не здатні до суттєвого прискорення розкладу ГПК, і можна порівнювати одержані результати для всього концентраційного інтервалу.

Для металоорганічних комплексів на основі стрептоциду при ініційованому окисненні кумену у всьому інтервалі концентрацій антиоксидантна здатність кадмієвого комплексу завжди вища, ніж манганового (рис. 2). При розкладі ГПК відповідність з волюмометричним методом спостерігається тільки при концентраціях комплексів, вищих за  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 6). При нижчих концентраціях сповільнююча дія манганового комплексу вища, ніж кадмієвого (рис. 6, розклад ГПК). Отже, при використанні стрептоцидових комплексів спостерігається лише часткова кореляція між результатами досліджень волюмометричним методом і розкладу ГПК.

Металоорганічні комплекси на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів при підвищенні їх концентрації у процесі розкладу ГПК спочатку знижують  $k_{\text{эф}}$ , а потім має місце зростання величини ефективної константи за рахунок каталізу розкладу гідропероксиду (рис. 7 – 9). Тому для порівняння використаємо початкові ділянки кривих, поданих на рис. 7 – 9.

При порівнянні результатів, поданих на рис. 3 і рис. 7, рис. 4 і рис. 8, видно, що має

місце повна відповідність між результатами ініційованого окиснення кумену і розкладу ГПК у присутності металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів бензальдегіду і саліцилового альдегіду. За результатами обидвох методів антиоксидантна активність комплексів  $\text{Cd}^{2+}$ , вище, ніж комплексів  $\text{Mn}^{2+}$ .

У випадку використання металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазону 2,4-дигідроксибензальдегіду також має місце кореляція результатів, одержаних різними методами. У реакції розкладу ГПК антиоксидантна активність комплексів кадмію і мангану однакова (рис. 9). Для ініційованого окиснення кумену антиоксидантна здатність комплексів  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$  досить близька, хоча для  $\text{Cd}^{2+}$ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду вона дещо вища, ніж для відповідного комплексу  $\text{Mn}^{2+}$  (рис. 5).

Отже, використання ініційованого окиснення кумену і розкладу ГПК для визначення антиоксидантної здатності комплексів на основі стрептоциду та тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів дає близькі результати. Зокрема, для  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  комплексів спостерігається практично повна кореляція антиоксидантної активності.

Далі за допомогою рівняння:  
 $W_{\text{ок}} = (k_2 / \sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i}$  розрахована величина  $k_2 / \sqrt{k_6}$  для всіх використаних комплексів. Результати наведені в таблиці.

Одержана величина  $k_2 / \sqrt{k_6}$  дозволяє кількісно оцінити і порівняти антиоксидантну здатність досліджених комплексів.

Як видно з таблиці, найвищою антиоксидантною здатністю володіють такі комплекси:  $\text{Cu}^{2+}$ -тіосемікарбазон бензальдегіду,  $\text{Ni}^{2+}$ -тіосемікарбазон саліцилового альдегіду,  $\text{Ni}^{2+}$ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду,  $\text{Cu}^{2+}$ -тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду,  $\text{Cd}^{2+}$ -стрептоцид.

Можна зробити висновок, що іон металу сам бере участь у реакції обриву ланцюгу або внаслідок відмінності в електронній будові по-різному впливає на реакційну здатність функціональних груп (іміно-, аміно-, гідроксильної), які взаємодіють з вільними радикалами. Для конкретніших висновків необхідні додаткові дослідження.

Таблиця

Значення величини  $k_2/\sqrt{k_6}$  залежно від природи іона металу в металоорганічному комплексі в ініційованому окисненні кумену.

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

№ п/п	Назва комплексу	Швидкість поглинання кисню, мл/хв	Швидкість окиснення, $10^2 \text{ моль/л}\cdot\text{хв}$	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^7$
1	Cd <sup>2+</sup> –стрептоцид	4,15	1,24	1,04
2	Cu <sup>2+</sup> –стрептоцид	11,7	3,48	2,94
3	Mn <sup>2+</sup> –стрептоцид	8	2,38	2,01
4	Ni <sup>2+</sup> –стрептоцид	12	3,57	3,01
5	Cd <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон бензальдегіду	6,7	1,99	1,68
6	Cu <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон бензальдегіду	2,1	0,63	0,53
7	Mn <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон бензальдегіду	14,8	4,40	3,72
8	Ni <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон бензальдегіду	5,2	1,55	1,31
9	Cd <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5	1,49	1,26
10	Cu <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	5	1,49	1,26
11	Mn <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	6,5	1,93	1,63
12	Ni <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон саліцилового альдегіду	2,1	0,63	0,53
13	Cd <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	5,5	1,64	1,38
14	Cu <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,8	1,13	0,95
15	Mn <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	7,5	2,23	1,88
16	Ni <sup>2+</sup> –тіосемікарбазон 2,4-дигідроксибензальдегіду	3,1	0,92	0,78
17	AIBN	28	8,33	7,03

### Експериментальна частина

Досліди проводили в термостатованій комірці з магнітною мішалкою при 363 К. У під'єднану до манометричної установки комірку вносили наважку ініціатора АІВН, 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-азобіс-ізобутиронітрил, який очищали перекристалізацією. Кумен і диметилформамід очищали за методикою [12]. Металоорганічні комплекси

одержували й доводили їх тотожність за методиками, описаними у [13, 14].

### Висновки

1. Дослідженням ініційованого АІВН окиснення кумену у сіміші з диметилформамідом у присутності металоорганічних комплексів на основі стрептоциду і тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів установлено, що останні проявляють антиоксидантні властивості. Розраховано співвідношення констант швидкості продовження й обриву ланцюгу  $k_2/\sqrt{k_6}$ .
2. Антиоксидантна здатність металоорганічних комплексів залежить від природи

центрального іона. У випадку стрептоцидових комплексів максимальною сповільнюючою дією володіють сполуки  $Cd^{2+}$ , а серед комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів – сполуки  $Cu^{2+}$  і  $Ni^{2+}$ .

3. Порівняння експериментальних даних з антиоксидантної активності металоорганічних комплексів, отриманих волюмометричним методом і при вивченні кінетики розкладу гідропероксиду кумену показало повну відповідність отриманих результатів.

### Список літератури

1. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності розкладу гідропероксиду кумену в присутності металоорганічних комплексів перехідних металів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів/Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С.//Наук. вісник Черн. ун-та. – 2006. – Вип. 307. – С. 70 – 74.
2. Андрійчук Ю.М. Дослідження тіосемікарбазонів 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.
3. 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.
4. 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.
5. Андрійчук Ю.М. Кінетичні закономірності інгібованого розкладу гідропероксидів у присутності тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів/ Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мосіндз В.О.//Наук. вісник Черн. ун-та. – 2008. – Вип. 422. – С. 6 – 10.
6. Андрійчук Ю.М. Тіосемікарбазони 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.
7. Лявинець О.С. Тіосемікарбазони ароматичних альдегідів –інгібітори розкладу гідропероксиду кумену / Лявинець О.С., Андрійчук Ю.М.//Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 27–30.
8. Антоновський В.Л. Физическая химия органических пероксидов / Антоновський В.Л., Хурсан С.Л. – Москва.: Академкнига, 2003. – 391с.
9. 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.
10. Ковтун Г.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений / Ковтун Г.А., Плужников В.А. – Киев: Наукова думка, 1995. – 296 с.
11. Андрійчук Ю.М. Вплив природи ліганда на антиоксидантну здатність металоорганічних комплексів на основі тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і стрептоциду/Андрійчук Ю.М., Лявинець О.С., Мерендел Д.Ю.//Наук. вісник ЧНУ– 2013. – Вип. 658. – С. 7–16.
12. Гордон А. Спутник химика./ Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
13. 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.
14. Крисс Е.Е. Координационные соединения в медицине/Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. [та ін.] – Киев : Наукова думка, 1989. – 216 с.

### Summary

Andriychuk Y.M., Lyavinets O.S., Duka V.V.

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

Antioxidant properties of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  complexes with thiosemicarbazones of aromatic aldehydes and streptosid have been investigated in initiated oxidation of cumene by volumetric method. The rate of oxygen absorption in initiated cumene oxidation was determined. The ratio of constants 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 decomposition of hydroperoxide of cumene in the presence of these additives. Correlation of results obtained by different methods is founded.