

## Металлокомплексы оснований Шиффа в качестве катализаторов обрыва цепей окисления. Кинетическое и квантово-химическое исследование

Е.А. Божко<sup>1</sup>, А.Д. Качковский<sup>2</sup>, Е.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
Е.В. Полункин<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>3</sup>, С.Г. Пильо<sup>1</sup>, К.М. Кондратюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-22;

<sup>2</sup>Институт органической химии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 3; факс: (044) 573-25-22;

<sup>3</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины,  
Украина, 03041 Киев, ул. Героев Оборонь, 17, zhylars@rambler.ru

Приведены данные кинетики инициированного окисления бензилового спирта *Me*-комплексами, синтезированными в результате взаимодействия оснований Шиффа с хлоридом меди (II). Выполнено квантово-химическое моделирование исходных *Me*-комплексов и переходных комплексов в реакциях с  $\alpha$ -оксипероксильным радикалом. Рассчитаны минимумы потенциальной энергии, значения дипольных моментов, заряды на атомах, длины связей, спиновые плотности. Определены положения, форма и энергии граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО). Сравнительная эффективность ингибирования трактована с использованием полученных данных.

Антиокислительная стабилизация нефтепродуктов и альтернативных топлив (биодизель, спирто-бензиновые топлива) способствует сохранению их функциональных свойств. Среди разнообразных классов антиокислительных присадок все большую роль играют металлокомплексы (*Me*-комплексы). Согласно результатам исследований, антиокислительная активность большинства *Me*-комплексных присадок выше, чем известных органических антиоксидантов. Особенно эффективны в этом аспекте *Me*-комплексные катализаторы многократного обрыва цепей окисления. Такие соединения способны разлагать гидропероксиды с малой долей выхода свободных радикалов и усиливать антиокислительную эффективность известных органических антиоксидантов путем координации их функциональных групп на соединениях переходных металлов [1].

Реакция распада гидропероксидов и разветвления цепей в присутствии гомогенных катализаторов является одной из основных стадий реакции окисления. Для создания эффективных ингибиторов окисления необходимо синтезировать такие координационные соединения, которые бы активно взаимодействовали с гидропероксидами без последующего появления свободных радикалов или с очень низкой вероятностью их образования.

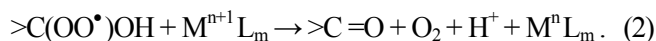
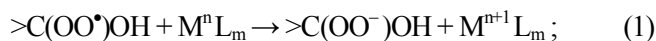
В литературе в основном дискутируются наиболее характерные виды механизма распада органических гидропероксидов: радикальный, молекулярный и цепной индуцированный. Обращается внимание также на влияние растворителей на каталитический распад гид-

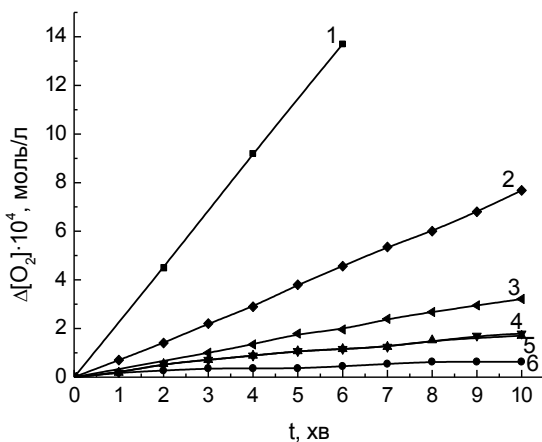
ропероксидов и их распад в присутствии соединений металлов V–VI групп [2].

В процессе цепного окисления первичного и вторичного спиртов образуются два типа пероксильных радикалов –  $\text{HO}\cdot$  и  $R^1R^2C(\text{OH})\text{OO}\cdot$ .

При окислении спиртов на начальных стадиях реагируют более активные гидропероксирадикалы, которые по мере накопления карбонильного продукта вступают с ним в реакцию присоединения. Таким образом, в реакции продолжения цепи решающую роль играют  $\alpha$ -гидроксипероксильные радикалы  $R^1R^2C(\text{OH})\text{OO}\cdot$  [3].

Реализация металлокомплексного катализа обрыва цепей окисления была доказана при изучении окисления аминов, спиртов, аминокислот и других соединений. На основе анализа кинетических закономерностей было предложено два механизма *Me*-комплексного катализа: реакции, локализованные на центральном атоме *Me*-комплекса и реакции, которые локализованы на координированном лиганде. В основе первого механизма лежат одноэлектронные превращения, локализованные на центральном атоме металла, причем одноэлектронному превращению предшествует стадия координации пероксильного радикала с *Me*-комплексом ( $=C(X)\text{OO}\cdot \rightarrow \text{ML}_m$ ):



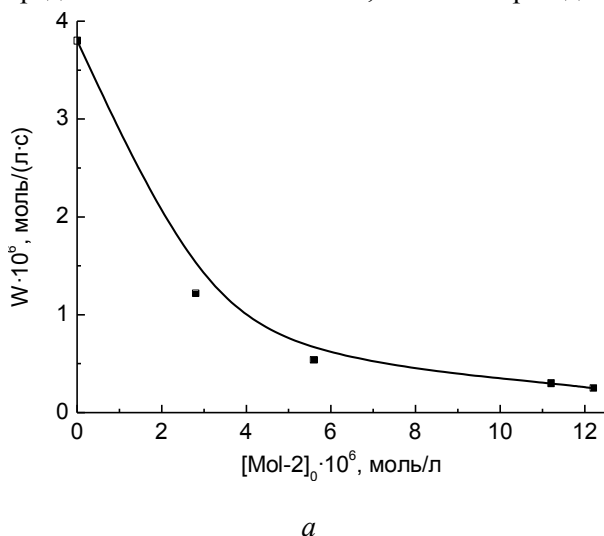


**Рис. 1.** Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом при 50 °С и  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) 1 – при отсутствии ингибитора; 2 –  $[\text{Mol-2}] = 2,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  атм; 3 –  $[\text{Mol-2}] = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  атм; 4 –  $[\text{Mol-2}] = 11,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм; 5 –  $[\text{Mol-2}] = 11,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  атм; 6 –  $[\text{Mol-2}] = 16,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $P_{\text{O}_2} = 0,2$  атм

Таким образом, обрыв цепей осуществляется по реакциям окисления (1) и восстановления (2), которые чередуются. Одноэлектронный перенос электрона в этих чередующихся реакциях (1) и (2) происходит за счет изменения степени окисления центрального атома комплекса (локализация на центральном атоме) либо за счет окислительно-восстановительных превращений функциональных групп координированного лиганда.

Следует отметить, что эффективность ингибирования зависит от многих факторов, в частности, от природы центрального атома, величины электронной плотности на реакционном центре, стереохимии хелатного узла и других.

В данной работе изучена кинетика инициированного окисления бензилового спирта в присутствии Cu(II)-комплексов оснований Шиффа, отличающихся природой иминной компоненты, а также проведено



квантово-химическое моделирование строения хелатного узла с целью объяснения экспериментально полученных кинетических характеристик.

Me-комплексы (Mol-1 и Mol-2) синтезированы в результате взаимодействия солей металлов с основаниями Шиффа (ОШ) в одну стадию.

Реакцию проводили в метиловом спирте в присутствии гидроксида натрия и мольном соотношении ОШ : соль металла = 2 : 1.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, а также ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопией.

Ингибирующее действие металлокомплексов Mol-1 и Mol-2 изучали на примере модельной реакции инициированного окисления бензилового спирта. Ниже приведены результаты изучения кинетики на примере комплекса Mol-2, аналогичные кинетические исследования были проведены для металлокомплекса Mol-1.

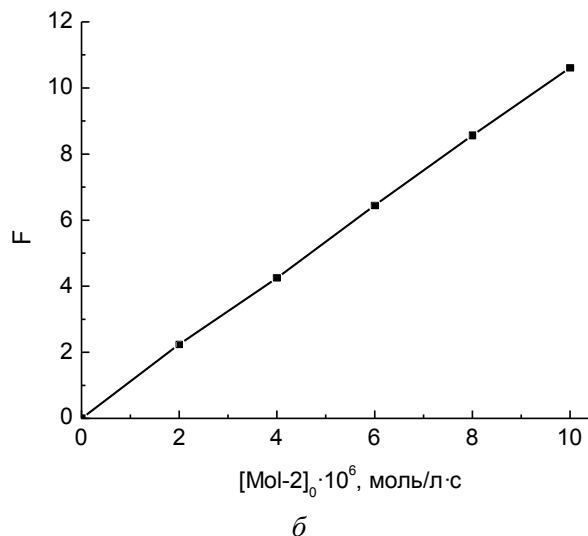
Согласно данным экспериментальных исследований, при ингибировании синтезированными металлокомплексами (Mol-1, Mol-2) скорость окисления бензилового спирта не зависит от парциального давления кислорода в интервале 0,02–1,0 МПа (рис. 1, линии 4 и 5), т.е. обрыв цепей происходит по реакции ингибитора только с пероксильными радикалами  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{OH}$ .

Экспериментально величину ингибирующей активности  $f \cdot k_{\text{ROO}\cdot}$  можно получить из зависимости скорости окисления  $W$  и степени ингибирующего действия ингибитора  $\left(\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0}\right)$  от его начальной концентрации (рис. 2):

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_{\text{ROO}\cdot}[\text{InH}]_0}{\sqrt{W_i k_6}}, \quad (3)$$

де  $W_0 = W$  при  $[\text{InH}]_0 = 0$ .

Из данных зависимости параметра  $F (W_0/W - W/W_0)$  от начальной концентрации  $[\text{Mol-2}]_0$  (рис. 2, б) при известных значениях скорости инициирования  $W_i$  и кон-



**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления бензилового спирта  $W$  (а) и параметра  $F (W_0/W - W/W_0)$  (б) от начальных концентраций Mol-2 при скорости инициирования свободных радикалов  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с) и 50 °С

станты  $k_6$  получаем величину ингибирующей активности  $f \cdot k_{ROO\cdot}$ .

Согласно этим данным, по ингибирующей активности Mol-2 превосходит известный промышленный акцептор пероксильных радикалов 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол – ионол на порядок: для ионола  $f \cdot k_{ROO\cdot} = 2,6 \cdot 10^4$ , для Mol-2 –  $9,8 \cdot 10^5$ , для комплекса Mol-1 –  $2,47 \cdot 10^6$  л/(моль·с).

Полученные результаты подтвердили, что комплексы меди с основаниями Шиффа каталитически участвуют в реакциях обрыва цепей окисления бензильного спирта, являясь таким образом эффективными катализаторами многократного действия.

Поскольку исследуемые *Me*-комплексы отличаются по своей ингибирующей способности, были проведены квантово-химические расчеты их хелатных узлов.

Расчеты выполнены в неэмпирическом приближении с учетом электронной корреляции DFT/B3LYP/6-31(d,p) с использованием пакета Gaussian-03 [4]. С учетом того что спиновая плотность в радикалах Mol-1 и Mol-2 делокализована только на атомах сопряженной части молекул, 2-пирролил-2-морфоллилэтильный радикал (в Mol-1) и 4-октилокси-заместитель (в Mol-2), не принимающие участия в  $\pi$ -сопряжении с основной частью металлокомплекса, были заменены метильной ( $-\text{CH}_3$ ) и алкоксильной ( $-\text{OCH}_3$ ) группами. Такая замена в реальных комплексах не должна приводить к резкому различию в реакционной способности в реакциях ингибированного окисления. Так, в работе [5] показано, что реакционная способность некоторых *bis*-(салицилалдиминов) Cu(II) в реакциях ингибированного окисления циклогексиламина практически не зависит от природы и размера заместителя в салицилиденовой или в фенилиминной составляющей *Me*-комплекса.

На рис. 3 представлены структурные формулы изомеров модельных соединений Mol-1 и Mol-2. Для модельных молекул Mol-1 и Mol-2 возможны 2 конформера:

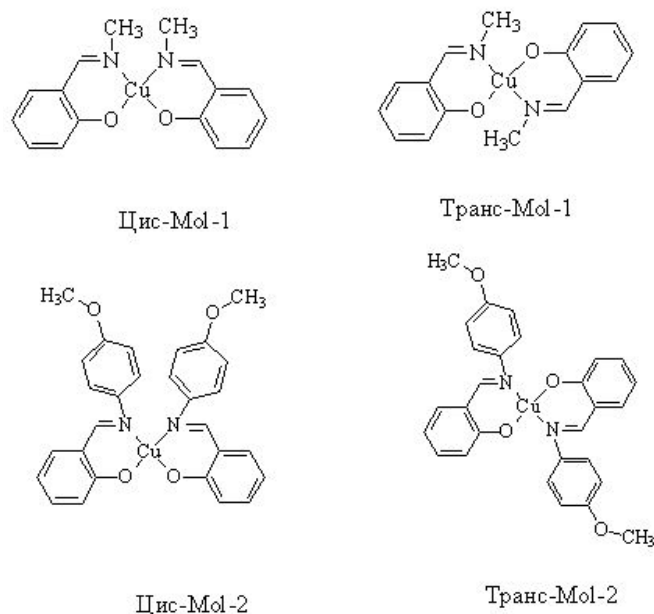
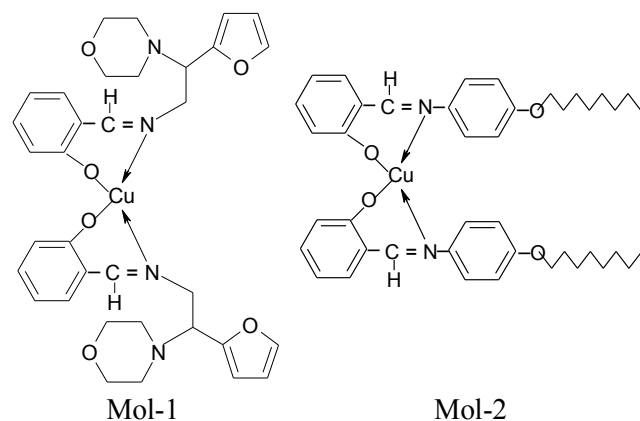


Рис. 3. Цис- и транс-изомеры модельных соединений Mol-1 и Mol-2

двумя лигандами в *транс*-изомерах обеих молекул меньше.

Согласно расчёту, в *цис*-изомерах значения торсионных углов между сопряженными металлоциклами в комплексах меди значительно больше, чем в *транс*-изомерах. Для *цис*-Mol-1 и *цис*-Mol-2 они составляют соответственно 51 и 52°, для *транс*-Mol-1 и *транс*-Mol-2 – 39 и 48°, что свидетельствует о более плоской структуре *транс*-изомеров.

Геометрию молекулярных структур Mol-1 и Mol-2 оптимизировали до достижения соответствующих минимумов потенциальной энергии. Установлено, что значения потенциальной энергии  $E$  для *цис*- и *транс*-изомеров молекул Mol-1 ниже, чем для *цис*- и *транс*-изомеров молекул Mol-2. Например, значения  $E$  *цис*-Mol-1 и *транс*-Mol-1 составляют -68560,76 и -68561,03 эВ соответственно, значения  $E$  *цис*-Mol-2 и *транс*-Mol-2 – -85227,98 и -85228,52 эВ, что характеризует комплекс Mol-1 как более устойчивую структуру по сравнению с *Me*-комплексом Mol-2. Отсюда следует, что в обоих случаях (для Mol-1 и Mol-2) разность потенциальных энергий *цис*- и *транс*-форм минимальна и составляет 0,27–0,54 эВ. В то же время их дипольные моменты значительно различаются. Так, значения дипольных моментов  $\mu$  *цис*- и *транс*-изомеров Mol-1 составляют соответственно 5,36 и 2,195 Д, *цис*- и *транс*-изомеров *Me*-комплекса Mol-2 – 6,884, и 3,831 Д. Эти данные свидетельствуют о большей полярности *Me*-комплекса Mol-2, обусловленной наличием октилоксифенильного заместителя у атома азота.

Оптимизацией геометрии модельных молекул установлено, что оба изомера являются неплоскими. На рис. 4 приведено пространственное строение изомеров Mol-1 и Mol-2. Как видим, торсионный угол между

Значительное искажение окружения центрального иона в Mol-2 объясняется не только большим значением торсионного угла между металлоциклами (48°), но и тем, что бензольное кольцо иминоконпоненты в *Me*-

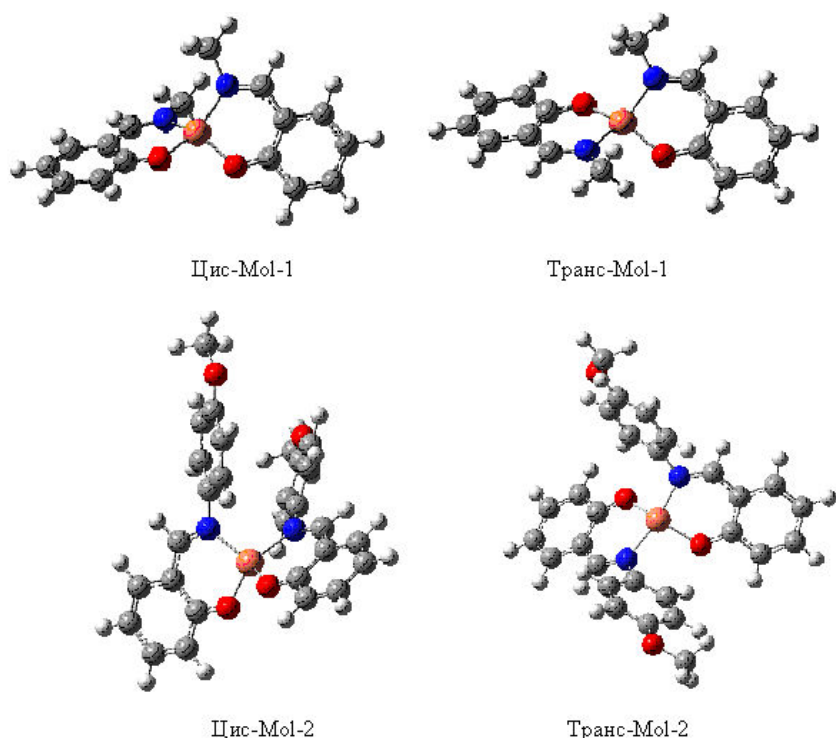


Рис. 4. Пространственное строение *цис*- и *транс*-изомеров Mol-1 и Mol-2

комплексе Mol-2 выведено из сопряжения с плоскостью лиганда (торсионный угол  $\sim 50^\circ$ ). Это создает пространственные затруднения, снижая степень сопряжения ароматического ядра с хелатным циклом и уменьшая влияние электронодонорного заместителя —  $O(CH_2)_7CH_3$  на распределение электронной плотности координационного узла [6]. Если хелатный цикл имеет более плоскую конфигурацию, то это способствует повышению степени сопряжения, однако в этом случае между объемным ароматическим заместителем и другой частью комплекса возникают пространственные затруднения. Поэтому стремление к их уменьшению приводит к нарушению планарности путем поворота фенильного кольца вокруг связи N–C и хелатного цикла по линии N–O. С увеличением стерических препятствий при координации около атома Cu в Mol-2 (торсионный угол между циклами  $48^\circ$ ) уменьшается константа комплексообразования  $k_k$  и константа скорости реакции  $k_{эф}$  пероксирадикалов с координационным центром.

Стереохимия хелатного узла влияет на ингибирующую эффективность *Me*-комплексов [7]. В частности, на примере *Me*-комплексов меди с основаниями Шиффа аминопроизводных камфоры установлено, что при увеличении угла поворота между сопряженными металлоциклами ингибирующая эффективность *Me*-комплексов в реакции окисления *n*-октанола снижается [8]. В нашем случае повышенное значение торсионного угла в комплексе *транс*-Mol-2 ( $48^\circ$ ) по сравнению с *транс*-Mol-1 ( $39^\circ$ ) несколько уменьшает значение  $f_{k_{ROO}}$  для комплекса Mol-2 ( $9,8 \cdot 10^5$  л/(моль·с) по сравнению с комплексом Mol-1 ( $2,47 \cdot 10^6$  л/(моль·с)).

Поскольку *транс*-изомеры имеют более плоскую

структуру, диаграммы распределения атомных зарядов, измеряемых в единицах электронов (е.э.) и спиновой плотности, а также длины связей (Å) приведены для *транс*-формы (рис. 5).

Как видим, эффективные заряды центрального атома при переходе от Mol-1 к Mol-2 сравнительно мало изменяются и их значения намного меньше заряда +2, характерного для изолированного иона  $Cu^{2+}$ . Превышение эффективного заряда на атоме меди в случае Mol-2 свидетельствует о большей делокализации неспаренного электрона по ароматической системе.

Заряд центрального иона в соединении Mol-2 (0,853 е.э.) несколько больше, чем в Mol-1 (0,834 е.э.). Для обеих молекул характерен более низкий заряд на атоме азота по сравнению с атомом кислорода, что согласуется с меньшими длинами связей Cu–O по сравнению с Cu–N. При практически одинаковых длинах связей Cu–O атомы кислорода обоих комплексов имеют одинаковые заряды. В случае молекулы Mol-2 заряд на атоме азота несколько выше, что в совокупности с повышенным значением заряда на центральном атоме способствует связыванию металла в более прочный комплекс [9].

На рис. 6 приведено распределение спиновой плотности в *Me*-комплексах Mol-1 и Mol-2.

Расчеты показали, что спиновая плотность несколько делокализована в сопряженной системе, в ос-

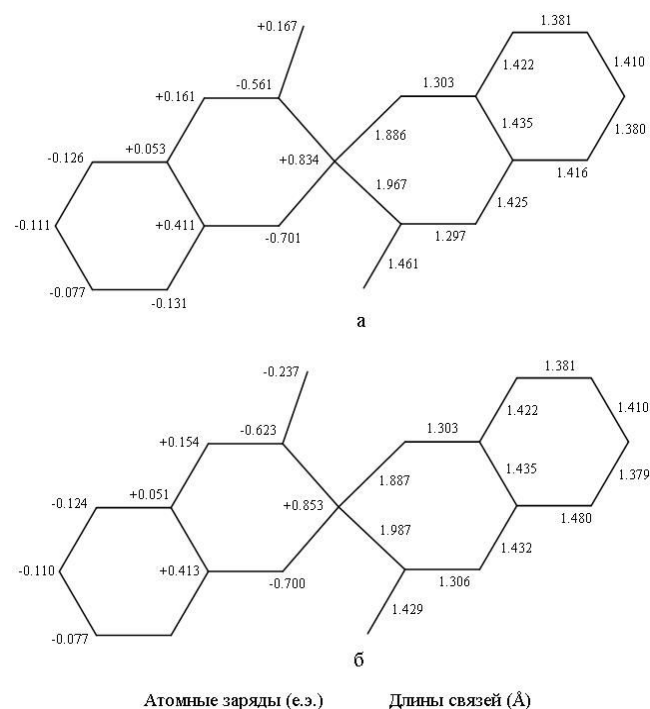


Рис. 5. Атомные заряды и длины связей в *транс*-изомерах Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

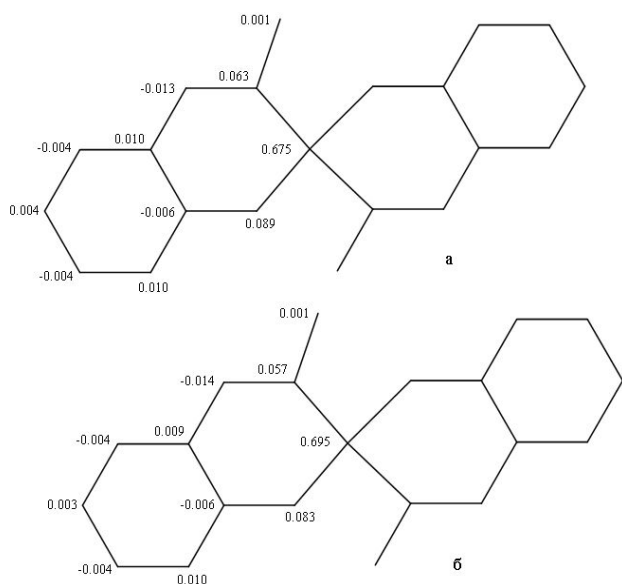


Рис. 6. Распределение спиновой плотности в *транс*-изомерах Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

новном, кроме атома меди, на ближайших атомах азота и кислорода; делокализация на атомах углерода на два–три порядка ниже.

Величина спиновой плотности на атоме меди при переходе от Mol-1 к Mol-2 изменяется сравнительно мало, но в Mol-2 она несколько выше из-за более эффективной делокализации по ароматической системе (рис. 6).

Более значительное различие между Mol-1 и Mol-2 расчеты дают для положений граничных молекулярных орбиталей: нижней вакантной МО (НВМО) и верхней занятой МО (ВЗМО) (рис. 7, таблица).

Данные таблицы свидетельствуют о том, что, в соответствии с теоремой Купменса [10], у Mol-2 больше сродство к электрону, чем у Mol-1 (энергия НВМО, взятая с обратным знаком). Таким образом, этот комплекс труднее окисляется пероксильным радикалом, чем Mol-1.

Величина энергии ВЗМО, также взятая с обратным знаком, свидетельствует о том, что для комплекса Mol-1 характерна большая величина потенциала ионизации, т. е. он будет проявлять меньшую восстановительную активность, чем Mol-2.

Мы также попытались смоделировать переходный комплекс. Для этого радикал Mol-1 с оптимизированной геометрией и модельный  $\alpha$ -оксиэтилпероксильный радикал  $\text{H}_3\text{CSH}(\text{HO})\text{OO}^\bullet$  с предварительно оптимизированной геометрией расположили перпендикулярно друг к другу (рис. 8). Оба угла  $\angle\text{NCuO}$  – равны (где O – атом кислорода радикала перекиси), а также оба угла  $\angle\text{OCuO}$  – равны.

Расстояние Cu–O (перекись) приняли равным 2,2 Å [6], предположив, что при этом

### Энергии граничных МО (эВ)

Молекула	ВЗМО		НВМО	
	$\alpha$ -МО	$\beta$ -МО	$\alpha$ -МО	$\beta$ -МО
Mol-1	-5,235	-5,161	-1,305	-1,761
Mol-2	-5,178	-5,093	-1,671	-2,112

взаимодействие между компонентами должно быть достаточно эффективным; оптимизированная длина связи O–O равна 1,31 Å.

Можно также предположить, что на стадии одноэлектронного восстановления нейтрализация заряда  $2^+$  атакующим радикалом  $\text{H}_3\text{CSH}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$  приведет к перераспределению заряда в общей системе переходного комплекса. Таким образом, общий заряд комплекса будет  $1^+$ , а мультиплетность – 2. Далее была запущена процедура оптимизации геометрии. По прошествию некоторого времени проверка процесса показала, что переходный комплекс распался на три компоненты (рис. 9): восстановленная форма комплекса, молекула кислорода  $\text{O}_2$  и альдегид. Дальнейший процесс оптимизации геометрии приводил только к увеличению расстояний между фрагментами.

В нашем случае в реакции восстановления комплекса меди(II)  $\alpha$ -оксибензилпероксидом (4) тормозящее действие меди обусловлено наличием в радикале гидроксильной группы, которая стабилизирует образующийся карбокатион. Выигрыш энергии при этом составляет ~50 кДж/моль. Из анализа продуктов обрыва цепей окисления следует, что основным продуктом в оксидате бензилового спирта является бензальдегид [11]. Таким образом, на основании данных моделирования стадия восстановления *Me*-комплекса может быть представлена схемой (4).

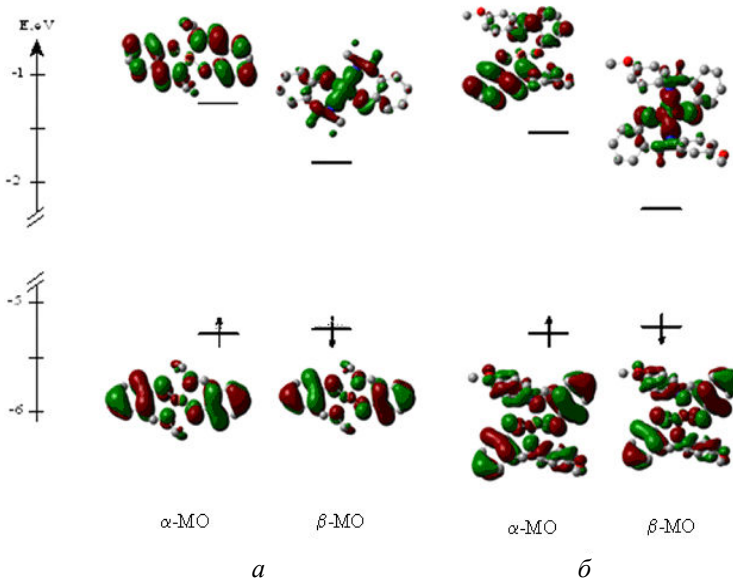


Рис. 7. Положение и форма граничных молекулярных орбиталей в Mol-1 (а) и Mol-2 (б)

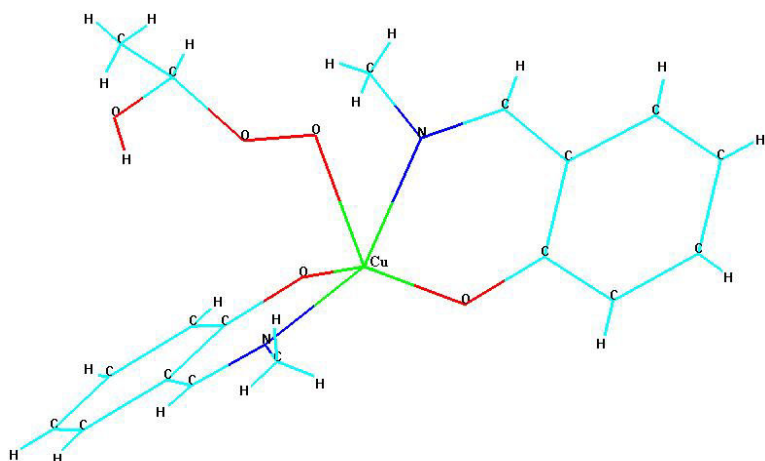


Рис. 8. Исходное расположение молекул в переходном комплексе

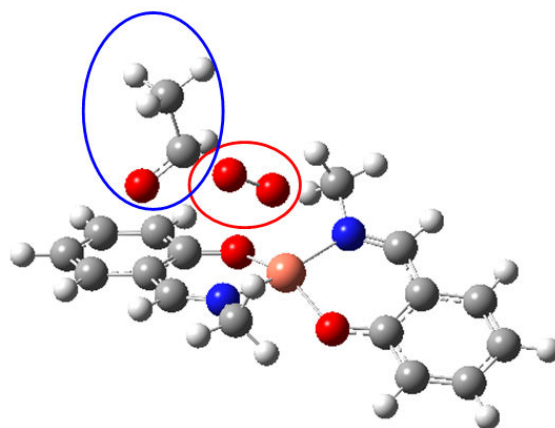
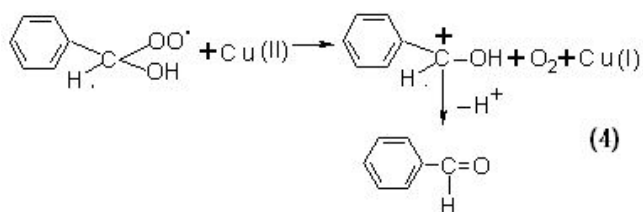
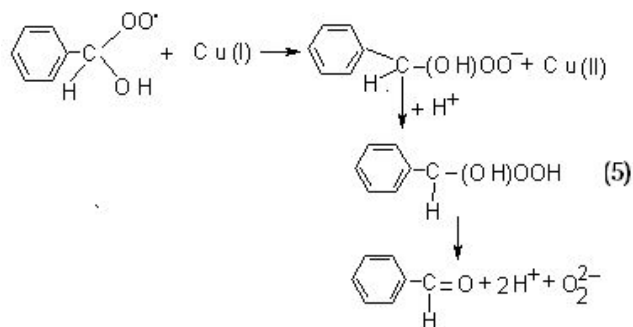


Рис. 9. Расположение фрагментов после процедуры оптимизации геометрии в течение некоторого времени



Аналогично построено переходное состояние стадии окисления комплекса  $\alpha$ -оксibenзилпероксидом, в результате которого происходит восстановление исходной валентной формы до заряда  $2^+$ . После проведения процедуры оптимизации геометрии оказалось, что комплекс также распался на три фрагмента: альдегид, исходный комплекс и, в отличие от стадии восстановления, пероксоанион  $\text{O}_2^{2-}$ . Общая схема стадии окисления представлена ниже:



Поскольку для комплекса Mol-2 характерно более высокое сродство к электрону, то на стадии окисления (5) он будет менее активен, чем комплекс Mol-1.

В результате чередования стадий (4) и (5) реализуется отрицательный катализ, при котором катализатор (*Me*-комплекс) многократно принимает участие в обрыве цепей окисления.

#### Выводы

1. В результате квантово-химического моделирования показано, что увеличение стерических препятствий при координации около атома Cu в Mol-2 (торсионный угол между циклами  $48^\circ$ ) уменьшает константу комплексообразования и константу скорости реакции

пероксирадикалов с координационным центром.

2. В случае молекулы Mol-2 заряд на атоме азота несколько выше, что в совокупности с повышенным зарядом на центральном атоме способствует связыванию металла в более прочный комплекс.

3. Полученные данные свидетельствуют о том, что у комплекса Mol-2 сродство к электрону больше, чем у Mol-1. Таким образом, этот комплекс труднее окисляется пероксильным радикалом, чем Mol-1. Для комплекса Mol-1 характерен более высокий потенциал ионизации, т.е. он проявляет меньшую восстановительную активность, чем Mol-2.

1. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.

2. Скибида И.П., *Успехи химии*, 1975, **44** (10), 1729–1747.

3. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г., *Нефтехимия*, 2006, **46** (5), 333–340.

4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., *Gaussian 03, Revision B05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

5. Ковтун Г.А., Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, (46), 39–42.

6. Шнулин А.П., Стручков Ю.Т., Мамедов Х.С., Безуглая А.Г., *Журн. структ. химии*, 1977, **18** (5), 890–897.

7. Ковтун Г.А., Беренблом А.С., Моисеев И.И., Панова Г.В., *Координац. химия*, 1983, **9** (11), 1573–1574.

8. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Там же*, 1983, **9** (9), 1155–1181.

9. Ковтун Г.А., Пономарев Г.В., Александров А.Л., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, 320–324.

10. Дьюар М., Догерти Р., *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*, Москва,

Мир, 1977.

11. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия и технология металлокомплексных стабилизаторов окисле-*

*ния*, Киев, ИБОНХ АН Украины, 1994.

Поступила в редакцию 15.08.2016 г.

## Металокомплекси основ Шиффа як каталізатори обриву ланцюгів окиснення. Кінетичне і квантово-хімічне дослідження

*О.О. Божко<sup>1</sup>, О.Д. Качковський<sup>2</sup>, Є.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
Є.В. Полункін<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>3</sup>, С.Г. Пільо<sup>1</sup>, К.М. Кондратюк<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-22;*

<sup>2</sup>*Інститут органічної хімії НАН України,*

*Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 3; факс: (044) 573-25-22;*

<sup>3</sup>*Національний університет біоресурсів і природокористування України,  
Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 17, zhylars@rambler.ru*

Наведено дані кінетики ініційованого окиснення бензилового спирту *Me*-комплексами, синтезованими в результаті взаємодії основ Шиффа із хлоридом міді(II). Виконано квантово-хімічне моделювання вихідних *Me*-комплексів і перехідних комплексів у реакціях з  $\alpha$ -оксипероксильним радикалом. Розраховано мінімуми потенціальної енергії, значення дипольних моментів, заряди на атомах, довжини зв'язків, спінові щільності. Визначено положення, форму та енергію граничних молекулярних орбіталей (ВЗМО і НВМО). Порівняльну ефективність інгібування трактовано з використанням отриманих даних.

## Metal-complexes of Schiff bases as catalysts of oxidation chains termination. Kinetic and quantum-chemical investigation

*Ye.O. Bozhko<sup>1</sup>, O.D. Kachkovsky<sup>2</sup>, Ye.V. Sheludko<sup>1</sup>,  
Ye.V. Polunkin<sup>1</sup>, R.S. Zhyla<sup>3</sup>, S.G. Piljo<sup>1</sup>, K.M. Kondratyuk<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 1; Fax: (044) 573-25-22;*

<sup>2</sup>*Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine,*

*Ukraine, 02660 Kyiv, Murmanska Str., 3; Fax: (044) 573-25-22;*

<sup>3</sup>*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,  
Ukraine, 03041 Kyiv, Geroyev Oborony Str., 17, zhylars@rambler.ru*

The article presents data on kinetics of initiated oxidation of benzyl alcohol by *Me*-complexes synthesized by the interaction of Schiff bases with copper chloride (II). Quantum-chemical modeling of initial *Me*-complexes and transitional complexes in reactions with an  $\alpha$ -oxyperoxyl radical has been carried out. Minima of potential energy, value of dipole moments, charges on atoms, bond lengths, spin densities have been calculated. Positions, forms and energies of frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) have been determined. The comparative efficiency of inhibition has been interpreted with the use of the resulting data.