

Кінетичні закономірності обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту біс(саліцилальдимінатами) міді

О.О. Божко¹, Р.С. Жила², Є.В. Шелудько¹, Є.В. Полункін¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02260 Київ, Харківське шосе, 50; e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;

²Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Україна, 03041 Київ, вул. Героїв Оборони, 17

Описано синтез основ Шиффа та їхніх комплексів з міддю. Вивчено особливості інгібуючої активності біс[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)]альдимінату міді та біс[N-(саліциліден-4-октилоксифеніл)]альдимінату міді в реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (323 К, ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил). Виявлено, що запропоновані біс(саліцилальдимінати) міді багаторазово (каталітично) беруть участь в актах обриву ланцюгів окиснення бензилового спирту. Обрив ланцюгів відбувається по реакції інгібітора тільки з пероксильними радикалами $C_6H_5CH(OO^\bullet)OH$. За інгібуючою активністю (k_{ROO^\bullet}) комплекси на два порядки перевершують промисловий інгібітор іонол.

Незважаючи на більш як 150-річну історію синтезу і дослідження координаційних сполук азометинових лігандів, цей клас комплексів є найбільш досліджуваним об'єктом сучасної координаційної хімії. Інтерес до металохелатів зазначених лігандів пов'язаний з можливістю широкого варіювання тонкої будови азометинової лігандної системи, що істотно позначається на їх фізико-хімічних властивостях і структурі.

Дослідження останніх років засвідчили, що наявність неподіленої пари електронів в sp^2 гібридизованому стані орбіталі атома азоту азометинових групи має вирішальне значення за донорно-акцепторних взаємодій при утворенні металокомплексів. Основи Шиффа (ОШ) через особливу властивість $C=N$ -групи мають синтетичну гнучкість і їх легко одержувати. Вони, як правило, є відмінними хелатоутворювальними агентами, особливо за наявності функціональних груп $-OH$ або $-SH$ поблизу азометинового фрагмента, таким чином вони утворюють п'яти- або шестичленне кільце з іоном металу [1].

Детальні дослідження координаційної хімії азометинів забезпечують цілеспрямоване створення об'єктів, практично цікавих для отримання матеріалів з оптичними й магнітними властивостями, ефективних фотохромних систем, медичних засобів, біоміметичних моделей природних об'єктів, каталізаторів окиснення вуглеводневих систем, а також використовувати їх як металоплакуючі присадки до моторних масел [2–5].

Сполуки такого класу здатні як ініціювати процеси окиснення, так і інгібувати їх [6]. Після всебічного вивчення явища каталітичного обриву ланцюгів окиснення органічних речовин, а саме реакції окиснення рідких субстратів у присутності металокомплексів, ми провели кінетичні дослідження багаторазової (каталі-

тичної) участі металокомплексів в актах обриву ланцюгів окиснення. Доведено, що багаторазовий обрив ланцюгів окиснення відбувається в результаті одноелектронних перетворень, локалізованих на центральному атомі металу. При цьому інгібуюча ефективність залежить від багатьох чинників, таких як природа центрального атома, будова пероксильного радикалу, меншою мірою – від природи лігандного оточення. Крім того, на константу швидкості обриву ланцюгів окиснення органічних сполук із пероксильними радикалами k_{ROO^\bullet} впливає будова замісників у координуваних лігандах, здатність центрального атома комплексу до окисно-відновних перетворень, стереохімія координаційного вузла [7].

У цій статті наведено результати кінетичних досліджень реакції ініційованого окиснення бензилового спирту (БС) за наявності біс(саліцилальдимінатів) міді з різною будовою імінної компоненти.

Матеріали і методи досліджень

Досліджували ОШ, одержані шляхом взаємодії відповідного аміну із саліциловим альдегідом у киплячому етанолі впродовж 2 год. Співвідношення амін : альдегід становило 1 : 1. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Відокремлений ліганд тричі промивали етанолом і висушували. Після перекристалізації із суміші етанолу й метанолу одримували жовті кристали:

N-(саліциліден)-2-фурил-2-морфолілетиламін (**I**) – вихід 94,45 %, $T_{пл}$ 72–73 °С; елементний аналіз – ($C_{17}H_{20}O_3N_2$); обчислено N 9,32; знайдено N 9,44;

N-(саліциліден)-4-октилоксанілін (**II**) – вихід 95 %, $T_{пл}$ 68–70 °С; елементний аналіз – ($C_{21}H_{27}NO_2$); обчислено N 4,15; знайдено N 4,20;

N-(4-гідроксисаліциліден)-4-октилоксанілін (**III**) –

вихід 97,34 %, $T_{\text{пл}}$ 113 °С; елементний аналіз – ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$); обчислено N 4,0; знайдено N 4,33.

Комплекси Cu(II) синтезовано за загальною методикою [8]. До розчину відповідного ліганду (ОШ) у мінімальній кількості етанолу добавляли розчин гідроксиду натрію в етанолі. Під час постійного перемішування до цієї суміші додавали розчин солі металу (хлориду або ацетату) й кип'ятили протягом 3 год. Мольне співвідношення ОШ : гідроксид натрію : сіль металу становило 2 : 2 : 1. Осад відфільтровували, промивали водою, етанолом і висушували. Після перекристалізації з етанолу отримували забарвлені кристали:

bis[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)] альдимінат міді (**Ia**) – вихід 94,45 %, $T_{\text{пл}}$ 194 °С; елементний аналіз – ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}$); обчислено N 8,46, Cu 10,02; знайдено N 8,50, Cu 10,07;

bis[N-(саліциліден-4-октилоксифеніл)]альдимінат міді (**IIa**) – вихід 87,00 %, $T_{\text{пл}}$ 108–112 °С; елементний аналіз – ($\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$); обчислено N 4,62, Cu 8,92; знайдено N 4,67, Cu 9,28.

Склад і будову отриманих продуктів підтверджено даними елементного аналізу ІЧ-, УФ-спектроскопії та рентгеноструктурним аналізом.

ІЧ-спектри синтезованих сполук знімали на ІЧ-Фур'є спектрометрі VERTEX 70 (Bruker) у таблетках з KBr. UV-Vis-спектри отримували на спектрофотометрі SPECORD M40 (розчинник – толуол та ацетон).

Монокристали **IIa** одержували повільним випаровуванням розчину етилового спирту. Кристали розміщували на голки дифрактометра Bruker SMART APEX II CCD, витримували за 120 К протягом знімання даних. Структури розшифровані olex2.solve [9, 10] із використанням алгоритму Charge Flipping і пакета програм ShelXLM-2012 [11] з наступною мінімізацією методом найменших квадратів.

Інгібуєючи активність комплексів міді з ОШ досліджували на прикладі ініційованого окиснення БС за 323 К й постійної швидкості генерування вільних радикалів ($W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)), у кінетичній області протікання реакції.

Кінетику поглинання кисню при окисненні БС у присутності синтезованих *bis*(саліцилальдимінатів)міді досліджували волюмометричним методом на газометричній установці. За відсутності інгібітора швидкість поглинання кисню становила $W_0 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с). Константу швидкості ініціювання ($k_i = 1,63 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, 323 К) розраховували за даними [12].

Бензиловий спирт марки ч.д.а. висушували над K_2CO_3 й переганяли у середовищі аргону. Дистилат пропускали крізь хроматографічну колонку з активованим вугіллям та оксидом алюмінію і переганяли за пониженого тиску. Ініціатором вільних радикалів слугував 2,2'-азо-*bis*-ізобутиронітрил (АІБН) марки ч (фірма "Merck", Німеччина), очищений перекристалізацією з етанолу і висушений у вакуумі за кімнатної температури.

Результати досліджень та їх обговорення

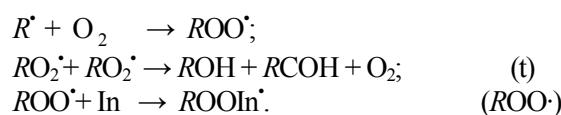
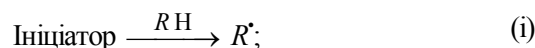
За даними ІЧ-спектрів **I** та **Ia**, при хелатуванні спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання азометинового фрагмента з 1636 до 1619 cm^{-1} і високо-частотний з 1276 до 1290 cm^{-1} , характерний для валентних коливань феноксигрупи ν Ph-O у хелатному кільці. Відсутня смуга поглинання ОН-групи при утворенні комплексу, з'являються піки при 463,46 і 577,39 cm^{-1} , характерні для зв'язків Me-N і Me-O відповідно у хелатному кільці.

УФ-спектри засвідчують, що пік при 318 нм, що відповідає π - π^* -переходу, характерний для азометинової групи, зсувається у довгохвильову область ($\lambda = 364$ нм), що також підтверджує утворення хелатного кільця.

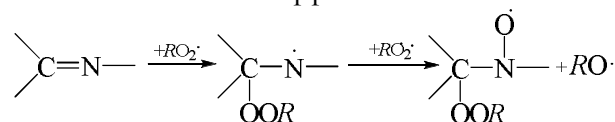
Аналогічні дані отримано й для інших сполук **II**, **IIa**, **III**, що засвідчує відповідність синтезованих сполук структурним формулам (рис.1).

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, кристал комплексу міді **IIa** містить дві незалежні молекули (рис. 2): одна в загальному положенні (центральний атом Cu2) і одна з атомом Cu1, яка лежить на центрі симетрії ($Z'=1,5$). Обидва атоми міді мають плоску прямокутну координацію, але для атома Cu2 координований поліедр помітно деформований, з кутами між площинами N1A-Cu2-O1A і N1B-Cu2-O1B 29,03(16)° та кутами N1A-Cu2-N1B (161,17°) і O1A-Cu-O1B (157,57°), відмінними від 180°. Проте довжини зв'язків і кути в координованому поліедрі Cu подібні. Координований фрагмент (зв'язок C7=N1 – фенольне кільце з O1) є площиною в усіх лігандах (середнє квадратичне відхилення від площини < 5 пм) з відхиленням атома Cu1 від площини ліганду 36,5(4), Cu2 62,2(3) і 28,8(4) пм. Бензолне кільце C8-C13 не спряжене зі зв'язком N1=C7 з відповідним торсійним кутом C7-N1-C8-C13 46–60°.

У процесі інгібування основами Шиффа ланцюгового окиснення органічних сполук головними є реакції [13]:



У праці [13] описано механізм інгібування окиснення олів основами Шиффа.



Вони є ефективними антиоксидантами для масел. При їх додаванні зменшуються кислотне число, кількість осаду після окиснення та зростає індукційний період окиснення оливи [14]. ОШ – інгібітори одноразової (стехіометричної) дії, нездатні каталітично обривати ланцюги окиснення органічних речовин.

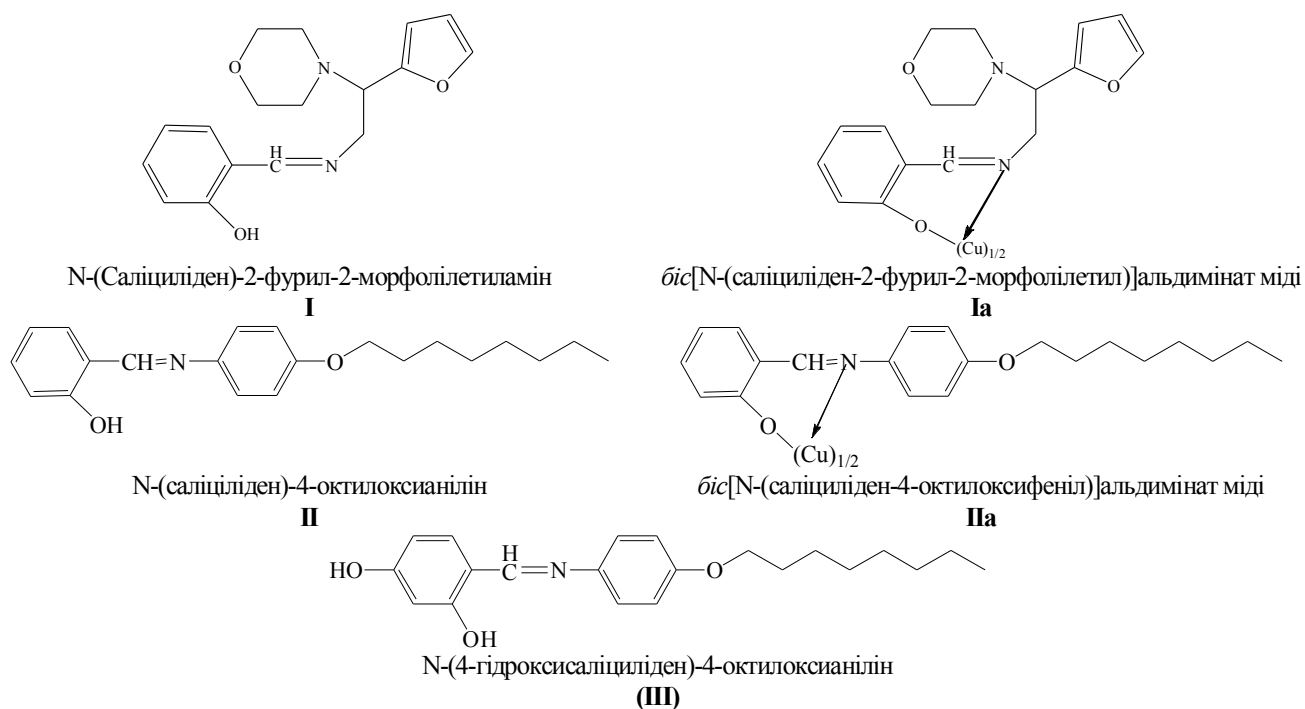


Рис. 1. Структури синтезованих основ Шиффа та їх комплексів з міддю

Доведено, що ОШ III є ефективним інгібітором окиснення БС. За своєю інгібуючою здатністю сполука III близька до відомого промислового інгібітора іонулу (таблиця). Обрив ланцюгів відбувається стехіометрично, тобто на одній молекулі ОШ обривається два радикали, так як і в Іонулу.

На відмінну від ОШ, *bis*(саліцилальдимінати) металів каталітично гальмують радикально-ланцюгові реакції окиснення БС. Згідно з даними експериментальних

досліджень, при інгібуванні відповідними металокомплексами швидкість окиснення БС не залежить від парціального тиску кисню в інтервалі 0,02–0,1 МПа (рис. 3, крива 4), тобто ланцюги обриваються в результаті реакції інгібітора тільки з пероксильними радикалами $C_6H_5CH(OO^{\cdot})OH$.

Експериментально визначену інгібуючу активність $f_{k_{ROO}}$ можна обчислити за залежністю ступеня гальмуючої дії інгібітора $(W_0/W - W/W_0)$ від його початкової концентрації:

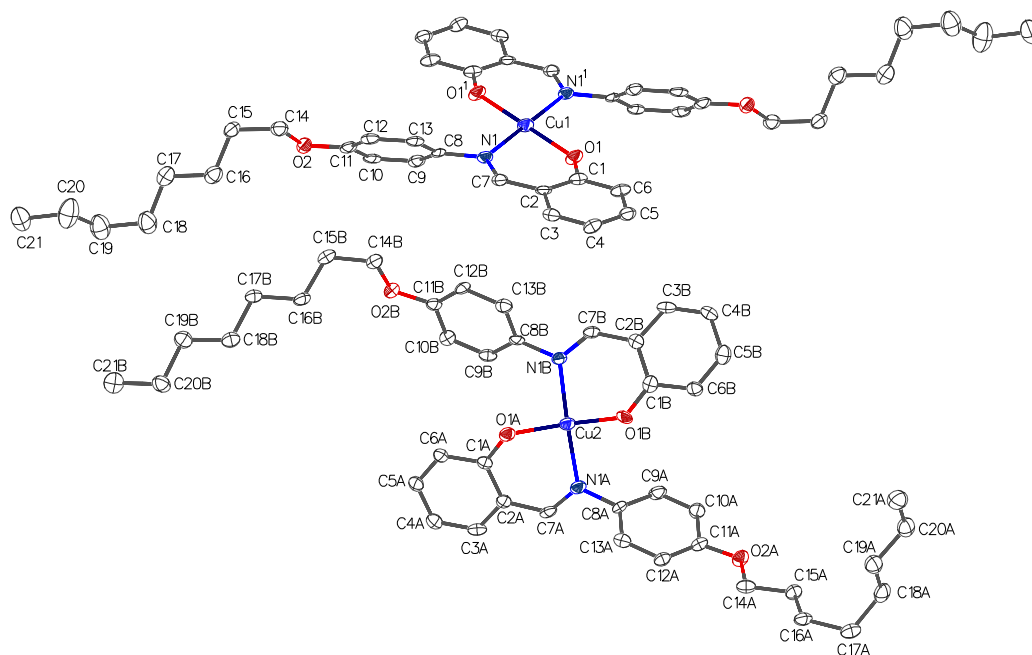


Рис. 2. Структура сполуки IIa в кристалі. Пронумеровано лише симетрично незалежні атоми та ті, що пов'язані з атомом міді. Верхній індекс 1 показує режим симетрії [1-X, Y, 1-Z]. Атоми представлено у вигляді анізотропічних зміщених еліпсоїдів ($p = 50\%$), атоми водню не показано

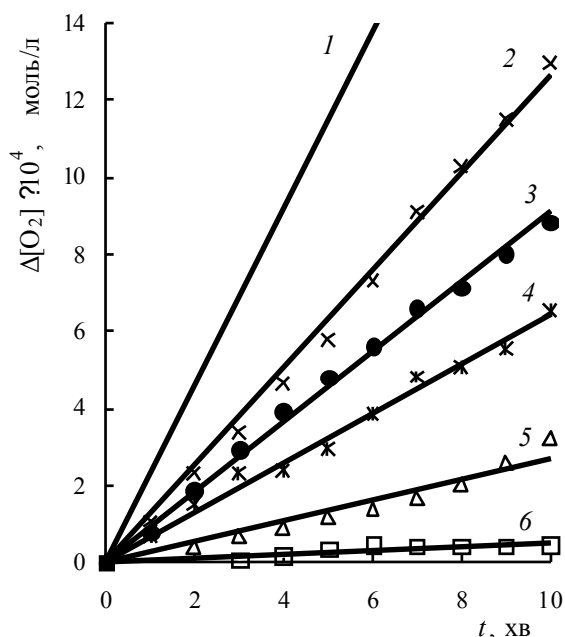


Рис. 3. Кінетика поглинання кисню бензиловим спиртом за 323 К і швидкості окиснення $2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) в присутності комплексу **Ia**, моль/л: 1 – 0; 2 – $0,24 \cdot 10^{-6}$; 3 – $0,48 \cdot 10^{-6}$; 4 – $0,73 \cdot 10^{-6}$; 5 – $1,21 \cdot 10^{-6}$; 6 – $6,04 \cdot 10^{-6}$ при $P_{O_2} = 0,02-0,1$ МПа

$$\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} = \frac{fk_{ROO\cdot} [InH]_0}{\sqrt{W_i k_t}}$$

де W , W_0 – експериментально обчислені швидкості окиснення БС відповідно у присутності та у відсутності інгібітора за методикою [15]; W_i – швидкість генерування вільних радикалів при термічному розпаді АІБН; k_t – константа швидкості обриву ланцюгів окиснення БС при взаємодії двох пероксильних радикалів (рівняння t) [5, 16].

Із даними залежності параметра $F \left(\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right)$ від

початкової концентрації **Ia** (рис. 4, б) за відомих значень швидкості ініціювання W_i і константи k_t обчислимо величину інгібувальної активності $fk_{ROO\cdot}$ (таблиця). Аналогічно визначимо значення інгібувальної активності і для металокомплексу **IIa**.

Ефективні константи інгібування окиснення бензилового спирту *bis*(саліцилальдімінатами) міді

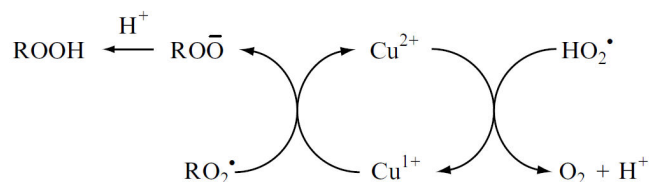
Інгібітор		$fk_{ROO\cdot}, 10^5$, л/(моль·с)
N-(4-гідроксисаліциліден)-4-октилоксанілін	III	0,07
<i>Bis</i> [N-саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил]альдімінат міді	Ia	24,7
<i>Bis</i> [N-саліциліден-4-октилоксифеніл] альдімінат міді	IIa	9,8
2,6-ди- <i>tert</i> -бутил-4-метилфенол (іонол)		0,26

Експериментально доведено, що за інгібувальною активністю **Ia** на два порядки, а **IIa** – на один порядок перевершує відомий промисловий акцептор пероксильних радикалів 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенол – іонол (таблиця).

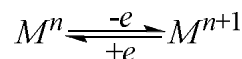
В присутності металокомплексів **Ia** або **IIa** спостережуваний брутто-стехіометричний коефіцієнт обриву ланцюгів окиснення БС $f = \tau W_i / [(Ia)] \gg 350$. Це означає, що комплекси міді з ОШ (як ліганди) є ефективними антиоксидантами каталітичної дії обриву ланцюгів окиснення БС.

У разі додавання комплексу перехідного металу до окиснювального субстрату на тривалий час уповільнюється ініційоване окиснення внаслідок повторного обриву ланцюгів окиснення. Це явище вперше було виявлене при вивченні окиснення циклогексанолу в присутності солі міді [17].

У низці публікацій наведено дані щодо обриву ланцюгів окиснення органічних речовин комплексами міді. Наприклад, мідні комплекси *bis*(саліцилальдімінатів) гальмують ініційоване окиснення циклогексиламіну [18], *n*-октанолу, α -фенілстиролу, *n*-бутилметакрилату, фенілацетилену, тетрагідронафталіну, циклогекса-1,4-дієну [15]. Іони міді й марганцю також гальмують ініційоване окиснення 1,2-циклогексادیєну [19], аліфатичних амінів [20], 1,2-дизаміщених етерів [21]. Автори наведених статей пояснюють це наявністю подвійного окисно-відновного потенціалу пероксильних радикалів і здатністю іонів та комплексів перехідних металів приймати й віддавати електрон. Обрив ланцюгів окиснення органічних речовин перехідними металами (на прикладі іонів міді) [22] відбувається за схемою:



У нашому випадку при окисненні спирту (БС) утворюються α -оксипероксильні радикали. Особливість пероксильних радикалів полягає в тому, що вони мають як окиснювальні, так і відновлювальні властивості. Центральний атом міді (перехідний метал) також здатний до одноелектронних перетворень:



Отже за каталіз обриву ланцюгів окиснення відповідальні одноелектронні перетворення як носіїв ланцюгів окиснення, так і валентні форми металокомплексів. При цьому лігандне оточення комплексу металу не зазнає змін [15], а α -оксипероксильний радикал віднов-

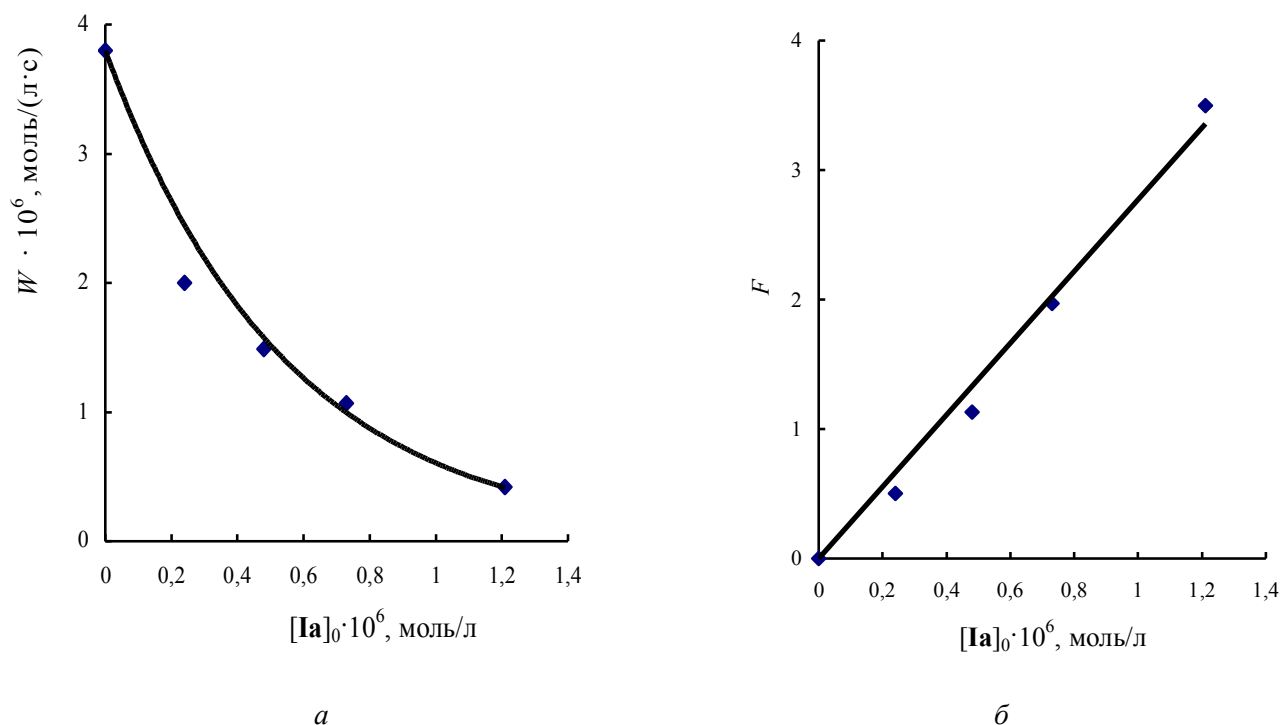
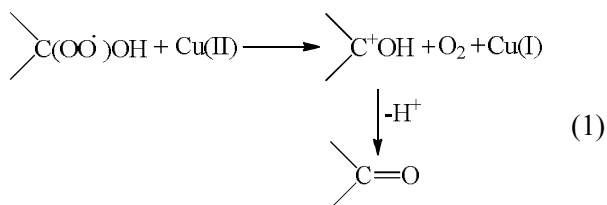


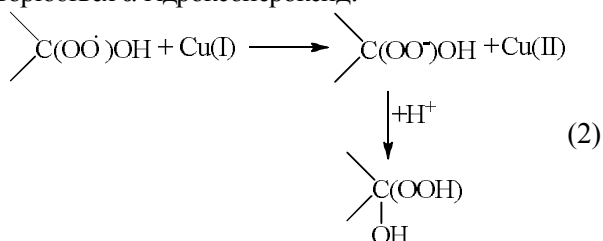
Рис. 4. Залежність швидкості окиснення бензилового спирту (W) від початкових концентрацій *bis*[N-(саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил)альдимінату міді за швидкості ініціювання вільних радикалів $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) і 323 К (а); залежність параметра $F (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1})$ від початкових концентрацій металокомплексу (б)

лює окиснену форму металокомплексу відповідно до реакції:



Перебігу цієї реакції сприяє наявність у α -положенні відносно пероксигрупи гідроксигрупи, яка стабілізує проміжний карбокатион. Основним молекулярним продуктом інгібованого окиснення БС є бензальдегід (метод газорідинної хроматографії). Характерно, що бензойної кислоти та інших кисневмісних сполук – продуктів подальшого окиснення бензальдегіду – не виявлено.

Другим етапом є прояв α -оксипероксильним радикалом окиснювальних властивостей, у результаті чого окиснюється одновалентна форма металокомплексу й утворюється α -гідроксипероксид:



У результаті чергування реакцій (1) і (2) ланцюги обриваються багаторазово без витрачання металоком-

плексу. Реакції (1) і (2) обговорено у [23].

Вплив структурної будови металокомплексів на ефективність обриву ланцюгів окиснення органічних речовин киснем проаналізовано у [24]. Ефективність металокомплексу **Ia** можна пояснити менш сприятливою стереохімією координаційного вузла металокомплексу **IIa**. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу, кут повороту між спряженими ланками металоциклів становить 30° . До цього додається виведення бензольного кільця зі спряження (торсійний кут $\sim 50^\circ$) з лігандом, що, у свою чергу, виключає вплив електродонорного замісника.

Отже, меншу ефективність обриву ланцюгів окиснення у присутності металокомплексу **IIa** можна пояснити просторово більш ускладненою стереохімічною будовою координаційного вузла.

Висновки

Синтезовано ОШ та їхні комплекси з міддю, які відрізняються за будовою імінної складової. Досліджено інгібуючу активність *bis*[N-саліциліден-2-фурил-2-морфолілетил]альдимінату міді та *bis*[N-саліциліден-4-октилксіфеніл]альдимінату міді в реакції ініційованого окиснення БС. Зазначені комплекси мають каталітичний характер обриву ланцюгів окиснення й за інгібуючою активністю відповідно на два (**Ia**) та на один (**IIa**) порядки перевершують промисловий інгібітор іонол.

Отримані результати вказують на можливість використання цих сполук як антиоксидантів при окисненні органічних речовин.

1. Price C., Elsegood M.R.J., Clegg W., Houlton A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2285.
2. Fernández G.J.M., Acevedo-Arauz E., Cetina-Rosado R. et al. *Transition Met. Chem.*, 1999, 24, 18–24.
3. Zhao G., Hu X., Zhang P., *Synthesis, Asian J. Chem.*, 2008, 20 (4), 2774–2780.
4. Jin X., Jin Y., Zou Z. et al., *J. Coord. Chem.*, 2011, 64 (9), 1533–1543.
5. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др., *Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы*, Киев, Наук. думка, 2002.
6. Gupta K.C., Sutar A.K., *Coordination Chem. Rev.*, 2008, 252, 1420–1450.
7. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Координац. химия*, 1983, 9, 1155–1181.
8. Божко О.О., Полункін Є.В., Пилявський В.С., Жила Р.С., Пільо С.Г., Кондратюк К.М., *Пат.* 105868 Україна, Опубл. 25.06.2014.
9. Allen F., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 2002, 58, 380–388.
10. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, 42, 339–341.
11. Sheldrick G., *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, 64, 112–122.
12. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
13. Кулиев А.М., *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Ленинград, Химия, 1985.
14. Пахомова Л.Ф., Бабель В.Г., Бебих Г.Ф., Проскряков В.А., *Журн. прикл. химии*, 1976, 8, 1841–1847.
15. Ковтун Г.А., Моисеев И.И., *Металлокомплексные ингибиторы окисления*, Киев, Наук. думка, 1993.
16. Денисов Е.Т., *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*, Москва, Наука, 1971.
17. Александров А.Л., Денисов Е.Т., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1969, 652–657.
18. Ковтун Г.А., Лысенко Д.Л., Беренблом А.С., Моисеев И.И., *Там же*, 1979, 293–296.
19. Варданян Р.Л., Денисов Е.Т., *Там же*, 1971, 2818–2820.
20. Александров А.Л. *Дис. ... д-ра хим. наук.*, Черноголовка, 1987.
21. Плисс Е.М., *Дис. ... д-ра хим. наук.*, Черноголовка, 1990.
22. Denisov E.T., Afanas'ev I.B., *Oxidation and anti-oxidants in organic chemistry and biology*, London, Taylor & Francis, 2005.
23. Ковтун Г.А., Александров А.Л., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, 11, 2611–2613.
24. Ковтун Г.А., Суховеев В.В., Сенченко Г.Г., Лысенко Д.Л., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1994, 11, 2611–2613.

Надійшла до редакції 24.06.2015 р.

Кинетические закономерности обрыва цепей окисления бензилового спирта бис(салицилальдиминатами) меди

Е.А. Божко¹, Р.С. Жила², Е.В. Шелудько¹, Е.В. Полункин¹

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02260 Киев, Харьковское шоссе, 50; e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;

²Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Украина, 03041 Киев, ул. Героев Оборона, 17

Описан синтез оснований Шиффа и их комплексов с медью. Изучены особенности ингибирующей активности бис[N-(салицилиден-2-фурил-2-морфолилэтил)] альдимината меди и бис[N-(салицилиден-4-октилксифенил)] альдимината меди в реакции инициированного окисления бензилового спирта (323 К, инициатор – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил). Выявлено, что предложенные бис(салицилальдиминаты) меди многократно (каталитически) участвуют в актах обрыва цепей окисления бензилового спирта. Обрыв цепей происходит по реакции ингибитора только с пероксильными радикалами $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$. По ингибирующей активности ($f_{k_{ROO^{\bullet}}}$) комплексы на два порядка превосходят промышленный ингибитор ионол.

Kinetic regularities of the chain termination of benzyl alcohol oxidation by salen-type copper(II) complexes

Ye.O. Bozhko¹, R.S. Zhyla², Ye.V. Sheludko¹, Ye.V. Polunkin¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, Ukraine, 02260, Kyiv, Kharkivske shosse, 50;

e-mail: yelena_bozhko@ukr.net;

²National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Ukraine, 03041, Kyiv, Geroyev Oborony Str., 17

The synthesis of Schiff bases and their complexes with copper is described. The features of inhibitory activity of bis[N-salicylidene-2-furyl-2-morpholylethyl] aldiminate copper (II) and bis[N-salicylidene-4-octyloxyphenyl] aldiminate copper (II) in the initiated oxidation reaction of benzyl alcohol (323 K, initiating agent – 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile) were studied. It was found that the proposed salen-type copper (II) complexes repeatedly participate (catalytically) in the acts of chain termination of benzyl alcohol oxidation. The chain termination occurs only by the reaction of inhibitor with peroxy radicals $C_6H_5CH(OO^{\bullet})OH$. In terms of inhibition efficiency ($f_{k_{ROO^{\bullet}}}$) the complexes exceed the industrial inhibitor Ionol two-fold.