

## Углеродные наносферы в обрыве цепей окисления бензилового спирта

*К.А. Курпач<sup>1</sup>, Т.М. Каменева<sup>1</sup>, Е.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
В.В. Кременицкий<sup>2</sup>, Е.В. Полункин<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, 02260 Киев, Харьковское шоссе, 50; e-mail: kurpach\_ibpc@i.ua

<sup>2</sup>Технический центр НАН Украины  
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская 13

Изучены особенности антиоксидантного действия углеродных наносфер и их бромированных производных при окислении модельной системы бензилового спирта (50 °С, инициатор – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил). Установлено, что эти вещества обрывают цепи иницированного окисления бензилового спирта в результате взаимодействия с пероксильными радикалами. Показано, что эффективные константы скорости обрыва цепей окисления субстрата исследованными углеродными наносферами превосходят аналогичные показатели для фуллерена C<sub>60</sub> и его галогенированных аналогов в 1,5–130 раз.

Открытие фуллеренов в 1985 г. [1] стимулировало исследования в области углеродных наноразмерных материалов, таких, как углеродные нанотрубки, углеродные наносферы, нановолокна и графен [2].

Углеродные наноразмерные объекты обладают рядом уникальных свойств [3], которые обеспечивают превосходство для создания новых функциональных материалов на их основе. Исследования показали, что они могут успешно применяться в гетерогенном катализе [4], топливных элементах [5], трибологии [6], терапии раковых опухолей [7], для оптического ограничения [8], электромагнитного экранирования [9], хранения газа и энергии [10], получения биоизображений в медицине [11], в суперконденсаторах [12].

В 1992 г. автор работы [13] впервые получил углеродные наносферы (УНС), состоящие из концентрических графитовых оболочек, включающих кроме шестичленных циклов также C<sub>5</sub>- и C<sub>7</sub>-циклы, благодаря чему достигается сферичность этих углеродных нанобъектов. Структура УНС похожа на структуру фуллеренов, поэтому они также носят название многослойных фуллеренов. Химические свойства таких наносфер аналогичны свойствам фуллерена C<sub>60</sub> [14]. Известно, что УНС вступают в реакции с радикалами [15] и, вероятно, могут быть ингибиторами радикально-цепного окисления органических веществ.

Молекулы фуллеренов являются электронно-дефицитными сферическими полиолефинами и в химических превращениях ведут себя как “губка” электронов [16], поэтому, они могут эффективно ингибировать радикально-цепное окисление органических веществ [17], вступая в реакции с носителями цепей окисления.

Ранее нами были обнаружены и исследованы факты ингибирования фуллереном C<sub>60</sub>, некоторыми его экзо- и эндопроизводными процессов жидкофазного

окисления органических субстратов: бензилового спирта (БС), гексаметилтриамидофосфата, метилолеата, моторных масел [18]. Установлены кинетические закономерности стехиометрического обрыва цепей окисления органических веществ фуллеренами и показано, что они являются эффективными антиоксидантами [19].

Соединения фуллеренов, в том числе и УНС (на данное время – единственные описанные растворимые формы углерода), перспективно использовать в гомогенных условиях радикально-цепного окисления органических веществ в качестве антиоксидантов. Применение традиционных стабилизаторов окисления (фенолов, ароматических аминов, хинонов и др.) не всегда эффективно, прежде всего потому, что они в основном функционируют как однократные (стехиометрические) реагенты в реакциях, ответственных за процессы стабилизации окисления органических субстратов.

В связи с этим целью данного исследования была оценка антиоксидантной активности растворимых в органических субстратах наносфер в модельных условиях окисления БС.

В настоящей работе представлены результаты исследования ингибирования иницированного окисления БС УНС и бромированными углеродными наносферами (УНС-Br).

Состав и структура синтезированных УНС и УНС-Br характеризовались просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), атомно-силовой микроскопией (АСМ), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), ИК-спектроскопией, элементным анализом.

### Материалы и методы исследования

В работе исследованы УНС, полученные в электро-дуговом разряде в среде газовой смеси пропан–бутан в Институте металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН

Украины [20].

Бромированные наносферы синтезированы взаимодействием УНС с жидким бромом в запаянной ампуле. К 500 мг УНС было приливали 5 мл брома (масс. доля 99,5 %), реакционную смесь выдерживали при температуре  $\approx 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 45 суток. Затем ампулу вскрывали, избыток брома удаляли вакуумной отгонкой при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (1 ч). Образец несколько раз промывали ацетоном до исчезновения окраски растворителя и просушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем – в вакууме при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  1 ч. Выход продукта (УНС-Br) составил 653,5 мг.

Образцы исходных УНС и бромированных УНС-Br исследовали на СЭМ JSM-6490 производства японской фирмы “JEOL”, оснащенном энергодисперсионным и волновым спектрометрами для проведения микроанализа химического состава поверхности исследуемых образцов. Прибор функционировал в режиме вторичных электронов, ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. Электронно-микроскопические изображения структуры образцов получены также с помощью ПЭМ JEM-1230 фирмы “JEOL”. Для этого наносферы диспергировали ультразвуком в диметилформамиде и наносили на медную сеточку. Исследования АСМ проводили на приборе NT-206 (Гомель, Беларусь). Образец готовили нанесением капли раствора УНС-Br в БС на кварцевое стекло с последующим испарением растворителя в вакууме при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . ИК-спектры записывали в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  на приборе Vertex 70 фирмы “Bruker”, образец готовили в таблетке с KBr. Спектры КР записывали в диапазоне  $100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  на приборе LabRAM фирмы Jobin Yvon.

Оценку антиоксидантной активности (АОА) УНС и УНС-Br проводили в модельных условиях радикально-цепного инициированного окисления БС при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и постоянной скорости генерирования свободных радикалов ( $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с) в кинетическом режиме окисления [21]. Цепной механизм этой реакции подробно изучен в работах [22, 23].

Кинетику поглощения кислорода при окислении БС изучали волнометрическим методом на манометрической установке. В отсутствие ингибитора скорость поглощения  $\text{O}_2$  ( $W_0$ ) равна  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Константу скорости инициирования ( $k_i = 1,63 \cdot 10^{-6}\text{ с}^{-1}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) рассчитывали, согласно данным работы [24].

Бензиловый спирт марки “ч” очищали пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия и углем с последующей вакуумной дистилляцией в среде аргона. В качестве инициатора свободных радикалов использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) марки «ч», очищенный перекристаллизацией из этанола и просушенный в вакууме при комнатной температуре. Период полураспада АИБН намного превышает время проведения опыта, что давало возможность поддерживать постоянную скорость иницииро-

вания в течение всего эксперимента и постоянную скорость окисления при малых глубинах превращения БС.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Проведены исследования структуры порошков УНС и УНС-Br. Углеродные наночастицы имеют сферическую форму. Размер отдельных наночастиц (исходя из ТЭМ- и СЭМ-изображений, рис. 1, а и 1, в) составляет  $5\text{--}40\text{ нм}$ , они собраны в более крупные агломераты. Размеры и структура наночастиц УНС и УНС-Br не отличались друг от друга, что свидетельствует об отсутствии принципиального влияния бромирования наносфер на эти параметры.

Данные анализа элементного состава указывали на наличие в составе УНС, кроме основного элемента – углерода, также кислорода (табл. 1). Можно предположить, что образцы в процессе хранения на воздухе способны незначительно окисляться. УНС-Br содержат в своем составе, кроме углерода и кислорода, также бром (ат. доля 2,16 ат. %).

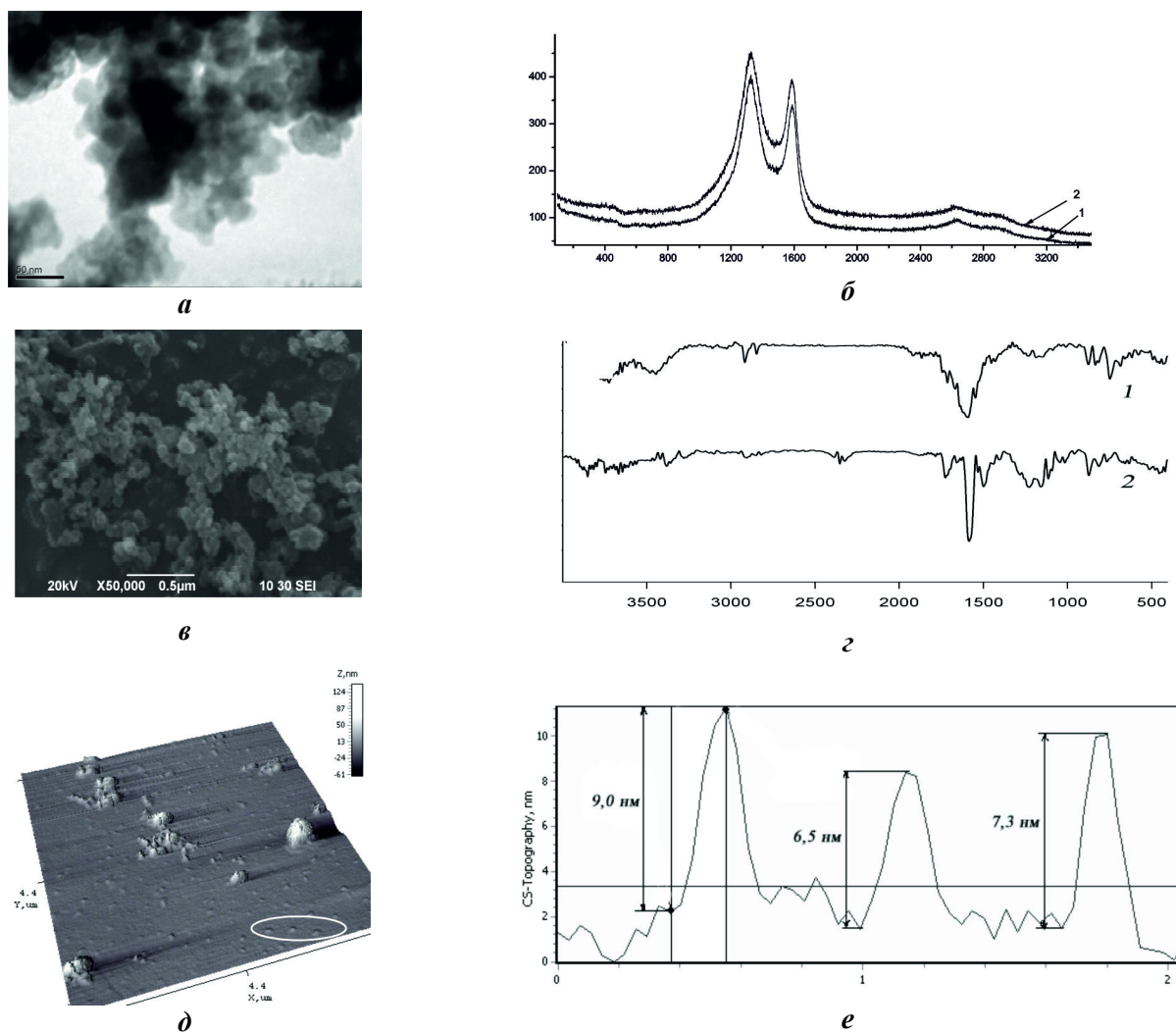
В ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1, з) полоса поглощения в диапазоне  $1586\text{--}1591\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связи  $\text{C}=\text{C}$  в углеродном скелете наносфер, а полоса  $1500\text{ см}^{-1}$  характеризует наличие бензольного кольца в бромированных УНС. Полоса в области  $1714\text{--}1726\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильной группе. В образце УНС присутствуют слабые полосы  $2848$  и  $2918\text{ см}^{-1}$  (колебания связи  $\text{sp}^3\text{ C-H}$ ), в образце УНС-Br выявлены полосы в области  $1015\text{--}1326\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к связям  $\text{C-O-C}$ . Исходный и бромированный образцы содержали небольшое количество кислорода, который мог входить в состав карбонильных, эфирных групп.

В спектрах комбинационного рассеяния монокристаллического графита проявляется одна интенсивная линия при  $1580\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует вибрациям углеродного скелета атомов  $\text{C}$  ( $\text{sp}^2$ ) [25]. В спектрах же различных углеродных материалов (алмаз, аморфный углерод, углеродные нанотрубки, углеродная сажа) появляется дополнительная линия в области  $1350\text{ см}^{-1}$ . Первая линия обозначена как G (соответствует монокристаллическому графиту), вторая – D (характеризует разупорядоченность и наличие дефектов в структуре). Количество таких дефектов может быть оценено по соотношению интенсивностей D- и G-линий ( $I_D/I_G$ ).

В спектрах КР образцов УНС и УНС-Br присутствуют обе линии – D и G (рис. 1, б). Полосы для УНС появлялись в области около  $1327$  и  $1588\text{ см}^{-1}$ , для образца УНС-Br – при  $1326\text{ см}^{-1}$  и  $1584\text{ см}^{-1}$ . Соотноше-

Таблица 1. Содержание элементов в исследуемых образцах

Образец	C, ат. %	O, ат. %	Br, ат. %
УНС	98,49	1,51	–
УНС-Br	95,73	2,11	2,16



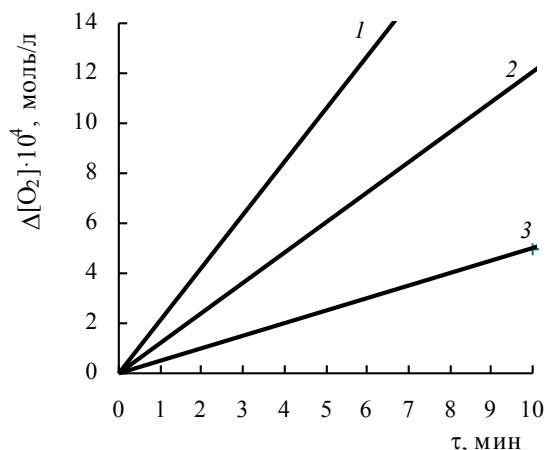
**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки структуры и спектры исследованных образцов УНС и УНС-Br: *a* – ПЭМ-изображение УНС; *б* – спектры КР УНС (1) и УНС-Br (2); *в* – СЭМ-изображение УНС; *г* – ИК-спектры УНС (1) и УНС-Br (2); *д* – изображение профиля стекла с нанесенным из бензильного спирта УНС-Br; *е* – профиль сечения через несколько углеродных структур

ние  $I_D/I_G$  для УНС и УНС-Br составляет 1,2. В спектрах КР полоса около  $2630\text{ см}^{-1}$  указывает на высокую степень совершенства кристаллической решетки в сферических наночастицах УНС и УНС-Br, что характерно для “идеальных” вложенных друг в друга углеродных сферических оболочек [26].

Для определения размеров наносфер использовали атомно-силовую микроскопию. Полученные изображения топографии поверхности кварцевого стекла с нанесенным УНС-Br показывают наличие на ней наноразмерных структур (рис. 1, д). Высоты единичных пиков на поверхности стекла составляли от 5 до 40 нм, что соответствует диаметру углеродных наносфер [27]. Основная масса наночастиц имела размеры 6–10 нм (рис. 1, е). Обнаружены также частицы больших размеров, но их количество незначительно.

Установлено, что УНС и УНС-Br тормозят радикально-цепное окисление БС. Они проявляют выраженную АОА, что подтверждено экспериментальными результатами (рис. 2). Скорость неингибированного

окисления БС ( $W_0$ ) составляла  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с). Введение в окисляющуюся систему углеродных наносфер в диапазоне концентраций  $3 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-1}$  г/л вело к замедлению поглощения кислорода БС. Так, при концентрации УНС  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л скорость окисления БС уменьшалась до  $2,6 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 26 %), а при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-1}$  г/л – до  $0,8 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 77 %). Для УНС-Br при концентрации наночастиц  $5 \cdot 10^{-2}$  г/л скорость окисления снижалась до  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 34 %), а при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-1}$  г/л – до  $0,4 \cdot 10^{-6}$  моль/(л·с) (на 89 %). Зависимость скорости ингибированного окисления БС от концентрации исследуемых ингибиторов имеет предельный характер (рис. 3). При концентрации УНС или УНС-Br, превышающей 0,3 г/л, скорость окисления субстрата не зависит от концентрации исследуемых наносфер и, вероятно, преобладает линейный механизм гибели пероксильных радикалов. При таких условиях длина цепи стабилизированного окисления БС  $\nu = W_\infty/W_i = 18$  (рис. 3), т. е. процесс протекает в цепном режиме.



**Рис. 2.** Кинетика поглощения кислорода бензиловым спиртом в присутствии УНС-Br (начальные концентрации: 1 – 0 г/л, 2 – 0,08 г/л, 3 – 0,16 г/л)

Из зависимости параметра  $F = W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  ( $W = W_0$  при  $[\text{УНС}]_0$ ) от начальной концентрации наносфер и при известных  $W_i$  и  $k_6$  (константа скорости обрыва цепей окисления БС при взаимодействии двух пероксильных радикалов) оценены эффективные константы скорости обрыва цепей окисления БС.

Значения  $f k_{\text{ROO}\cdot}$  вычисляли по уравнению [24]

$$f k_{\text{ROO}\cdot} = (W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}) \cdot (W_i k_6)^{1/2} / [\text{УНС}]_0 \quad (1)$$

Экспериментально величину  $f k_{\text{ROO}\cdot}$  можно получить из зависимости параметра  $F$  (степени тормозящего действия ингибитора  $W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  от начальной концентрации углеродных наносфер  $[\text{УНС}]_0$  (рис. 3) [24, 28]:

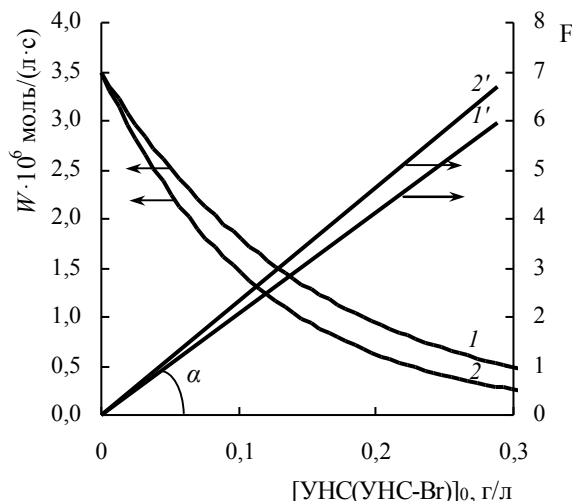
$$W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1} = \frac{f k_{\text{ROO}\cdot} [\text{УНС}]_0}{\sqrt{W_i k_6}} \quad (2)$$

Из графика (рис. 3) определяем тангенс угла наклона прямой 1' в координатах  $[\text{УНС}]_0 - F$ :

$$\text{tg} \alpha = \frac{F}{[\text{УНС}]_0} \quad (3)$$

При скорости иницирования  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с), величине константы  $k_6 = 2,8 \cdot 10^7$  л/(моль·с) [22, 23],  $\text{tg} \alpha = 20,5$  л/г получаем величину  $f k_{\text{ROO}\cdot} = 18,8$  л/(г·с).

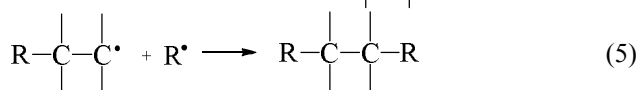
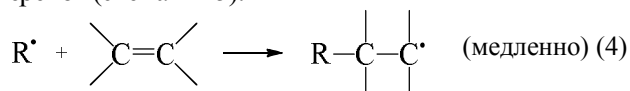
Для сравнения, эффективные константы скорости ингибирования окисления БС фуллереном  $\text{C}_{60}$  и его производными, стиролом, фенилциклогексеном и ионолом были рассчитаны, исходя из литературных данных (табл. 2) [18, 19, 29]. Анализ результатов исследований показал, что УНС и УНС-Br являются более эффективными ингибиторами жидкофазного окисления БС, чем подобные по своей структуре фуллерен  $\text{C}_{60}$  и его экзомодифицированные аналоги. Эффективная константа скорости обрыва цепей окисления БС по пероксильным радикалам для исследованных углерод-



**Рис. 3.** Зависимость скорости окисления бензилового спирта ( $W$ ) и параметра  $F = W_0 \cdot W^{-1} - W \cdot W_0^{-1}$  от начальных концентраций УНС (1 и 1') и УНС-Br (2 и 2') соответственно при скорости иницирования  $W_i = 2,98 \cdot 10^{-8}$  моль/(л·с), 50 °С

ных наносфер превосходит эффективные константы для фуллерена  $\text{C}_{60}$  и его галогенированных производных в 1,5–130 раз. Для бромированных производных УНС-Br и  $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$  эта разница наименее существенная – всего в 1,5 раза. Однако, по АОА исследуемые объекты уступают стиролу (в 2 раза) и известному промышленному ингибитору окисления органических субстратов ионолу (в 6 раз).

Механизм обрыва цепей окисления БС углеродными наносферами на данном этапе исследования установить сложно. Однако, результаты изучения спектров электронного парамагнитного резонанса радикалов, образующихся при взаимодействии различных по строению радикалов с фуллереном  $\text{C}_{60}$ , свидетельствуют о том, что атака радикала  $\text{ROO}\cdot$  селективно направлена по  $\pi$ -связи с образованием стабильного радикала  $\text{ROOC}_{60}\cdot$  [29]. Исходя из данных ИК-спектров, УНС представляют собой полиолефиновую структуру, так же, как и молекулы фуллеренов. На основании этого факта для описания обрыва цепей окисления БС исследуемыми наночастицами можно предложить известный механизм для процессов радикально-цепного окисления органических субстратов с добавками фуллеренов (схема 4 и 5):



где  $\text{>C=C<}$  – реакционный центр в молекуле наносфер. В предлагаемом нами механизме, реакция (4) является лимитирующей. По нашему мнению, активность сферических углеродных наночастиц в обрывах цепей окисления бензилового спирта объясняется большим количеством двойных связей углерод–углерод в иссле-

Таблица 2. Эффективные константы скорости ингибирования окисления бензилового спирта УНС, УНС-Br, фуллереном C<sub>60</sub> и его галогенированными аналогами

Ингибитор	$k_{\text{KROO}}$ , л/(г·с)
УНС	18,8
УНС-Br	20,79
C <sub>60</sub>	0,397
C <sub>60</sub> Br <sub>24</sub>	12,5
C <sub>60</sub> Cl <sub>6</sub>	0,698
C <sub>60</sub> Cl <sub>12</sub>	3,176
C <sub>60</sub> Cl <sub>28</sub>	0,638
C <sub>60</sub> F <sub>36</sub>	0,388
C <sub>60</sub> F <sub>48</sub>	0,159
1-фенил-1-циклогексен	3,60
Стирол (1-винилбензол)	38,08
Ионол (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол)	118,18

двух структурах. Присоединение свободных радикалов, вероятно, происходит по π-связи.

### Выводы

Таким образом, нами впервые выявлена способность к ингибированию радикально-цепного окисления БС углеродными наносферами размером 5÷40 нм. Показано, что эффективная константа скорости обрыва цепей окисления БС по пероксильным радикалам для исследованных УНС и УНС-Br превосходит аналогичные показатели для фуллерена C<sub>60</sub> и его галогенированных производных в 1,5–130 раз. Однако эти значения в 6 раз меньше эффективной константы скорости обрыва цепей окисления БС ионолом. Полученные нами результаты указывают на новые перспективы использования углеродных наносфер в качестве ингибиторов окисления органических соединений.

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al., *Nature*, 1985, **318** (6042), 162–163.
2. Akasaka T., Wudl F., Nagase S., *Chemistry of Nanocarbons*, UK, Wiley, 2010.
3. Harris P.J.F., Crit. Rev. in Solid State and Mater. Sci., 2005, **30** (4), 235–253.
4. Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41** (11), 1885–1888.
5. Xu B., Yang X., Wang X. et al., *J. Power Sources*, 2006, **162** (1), 160–164.
6. Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N. et al., *Tribology Lett.*, 2008, **30** (1), 69–80.
7. Ding L., Stilwell J., Zhang T. et al., *Nano Lett.*, 2005, **5** (12), 2448–2464.
8. Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M. et al.,

*Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357** (5–6), 336–340.

9. Shenderova O., Grishko V., Cunningham G. et al., *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17** (4–5), 462–466.
10. Sano N., Wang H., Alexandrou I. et al., *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (5), 2783–2788.
11. Ghosh M., Sonkar S. K., Saxena M. et al., *Small*, 2011, **7** (22), 3170–3177.
12. Pech D., Brunet M., Durou H. et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5** (9), 651–654.
13. Ugarte D., *Nature.*, 1992, **359** (6397), 707–709.
14. Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J., *Mater. Sci. and Eng. R.*, 2010, **70** (1–2), 1–28.
15. Rettenbacher A.S., Perpall M.W., Echegoyen L. et al., *Chem. Mater.*, 2007, **19** (6), 1411–1417.
16. Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I., *Polym. Degrad. and Stability*, 2009, **94** (8), 1183–1189.
17. Czochara R., Ziaja P., Piotrowski P. et al., *Carbon*, 2012, **50** (10), 3943–3946.
18. Ковтун Г.А., Каменева Т.М., Кочканян Р.О., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 36–38.
19. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С. и др., Там же, 2012, (20), 70–74.
20. Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Винниченко Д.В. и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2012, **10** (1), 159–167.
21. Денисов Е.Т., Азатян В.В., *Ингибирование цепных реакций*, Черноголовка, ИХФЧ РАН, 1997.
22. Шендрик А.Н., Мыщык Н.П., Опейда И.А., *Кинетика и катализ*, 1977, **18** (4), 1077.
23. Шендрик А.Н., Опейда И.А., *Укр. хим. журн.*, 1978, **4** (8), 855–858.
24. Ковтун Г.А., Плужников В.А., *Химия ингибиторов окисления органических соединений*, Киев, Наук. думка, 1995.
25. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др., *Рос. хим. журн.*, 2006, **50** (1), 83–91.
26. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al., *Carbon*, 1998, **36** (5–6), 821–826.
27. Zhou J., Shen Z., Hou S. et al., *Appl. Surface Sci.*, 2007, **253** (6), 3237–3241.
28. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К., *Ценные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*, Москва, Наука, 1965.
29. Ковтун Г.О., Жила Р.С., Каменева Т.М., *Доп. НАН України*, 2007, (12), 138–143.

Поступила в редакцию 16.10.2014 г.

## Вуглецеві наносфери в обриві ланцюгів окиснення бензилового спирту

*К.О. Кирпач<sup>1</sup>, Т.М. Каменєва<sup>1</sup>, Є.В. Шелудько<sup>1</sup>,  
В.В. Кременицький<sup>2</sup>, Є.В. Полункін<sup>1</sup>, Р.С. Жила<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
Україна, 02260 Київ, Харківське шосе, 50: e-mail: [kyrpach\\_ibpc@i.ua](mailto:kyrpach_ibpc@i.ua)*

<sup>2</sup>*Технічний центр НАН України  
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13*

Вивчено особливості антиоксидантної дії вуглецевих наносфер та їх бромованих похідних при окисненні модельної системи бензилового спирту (50 °С, ініціатор – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил). Встановлено, що ці речовини обривають ланцюги ініційованого окиснення бензилового спирту в результаті взаємодії з пероксильними радикалами. Показано, що ефективні константи швидкості обриву ланцюгів окиснення субстрату дослідженими вуглецевими наносферами перевершують аналогічні показники для фулерену C<sub>60</sub> та його галогенованих аналогів в 1,5–130 разів.

## Carbon nanospheres in the chains termination of the benzyl alcohol oxidation

*K.A. Kyrpach<sup>1</sup>, T.M. Kameneva<sup>1</sup>, Ye.V. Sheludko<sup>1</sup>,  
V.V. Kremenitskiy<sup>2</sup>, Ye.V. Polunkin<sup>1</sup>, R.S. Zhyla<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine  
Kharkiv highway, 50, Kyiv 02260, Ukraine, e-mail: [kyrpach\\_ibpc@i.ua](mailto:kyrpach_ibpc@i.ua)*

<sup>2</sup>*Technical Centre of the NAS of Ukraine  
Pokrovska Str., 13, Kyiv 04070, Ukraine*

The peculiarities of the antioxidant effect of the carbon nanospheres and their brominated derivatives in the oxidation of benzyl alcohol model system (50 °C, the initiator – 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile) were investigated. The compounds terminate chains of initiated oxidation of the benzyl alcohol interacting with peroxy radicals. It was shown that the effective rate constants of chain termination substrate oxidation with studied carbon nanospheres exceed the corresponding values obtained for the C<sub>60</sub> and its halogenated analogues in 1,5–130 times.