

## РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ У НЕВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Д.М. Галярник, Н.В. Бортник, О.М. Бакалінська,  
Б.Б. Паляниця, Т.В. Кулик, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

*Досліджена стабільність 5 % розчинів пероксиду протягом двох годин, яка спадає у ряді: етилацетат, ацетон, чотирьоххлористий вуглець, бутанол, оцтова кислота. Визначена каталітична здатність каталази, нанопоруватих (активоване вугілля типу СКН, КАУ) та нанорозмірних (багатошарові вуглецеві нанотрубки) вуглецевих матеріалів, їх модифікованих форм (О- та N-вмісних) у реакції розкладання пероксиду бензоїлу у етилацетаті шляхом розрахунку констант Міхаеліса ( $K_M$ ) за даними кінетики розкладання субстрату. Показано, що вуглецеві наноматеріали виявляють високу каталітичну здатність у неводному середовищі, що дорівнює, або перевищує активність фермента каталаза. Каталітична активність досліджених матеріалів зменшується у ряді: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > ВНТ > СКН > СКНо > каталаза > КАУ, ВНТо > КАУо. Встановлено, що каталітична здатність досліджуваних зразків корелює зі зміною їх хімії поверхні. Введення Нітрогену в структуру вуглецевого наноматеріала збільшує, а окиснення знижує його каталітичну активність.*

### Вступ

Вуглецеві наноматеріали (нанопоруваті і нанорозмірні), такі як активоване вугілля (АВ), вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають різноманітне застосування як: каталізатори для органічного та неорганічного синтезу, адсорбенти у процесах очищення, розділення і вилучення, медичні поглиначі у процесах детоксикації, та інш. Зокрема, активоване вугілля використовують як каталізатор в реакціях галогенування, розкладання, окиснення-відновлення, дегідрогенування тощо [1].

Крім цього, нанопористі вуглецеві матеріали здатні впливати на різноманітні біологічно важливі процеси. Дослідження встановили, що їх терапевтична активність пов'язана не лише із сорбційними властивостями, а і впливом на ферментативні процеси (гідроліз білків, жирів, естерів, інверсію сахарози, розкладання пероксидів, сечовини тощо), тобто вуглецеві матеріали виявляють ензимоподібні властивості [2, 3].

Останнім часом значну увагу приділяють дослідженням ензимної активності у неводному середовищі. Здатність ензимів діяти як біокаталізатори у неводному середовищі відкрила нові можливості для створення біокаталізаторів для органічного синтезу, контролю вмісту органічних пероксидів в косметичних і лікарських засобах. Функціонування ферментів у неводних середовищах має переваги: краща розчинність субстрату; можливість змінювати селективність процесу, змінюючи середовище, а не сам ензим; більша стабільність ензимів; менший ризик мікробного забруднення та ін. [4–8]. Однак, ензимоподібні властивості вуглецевих матеріалів у неводному середовищі практично не досліджувалися. Реакцію розкладання пероксиду бензоїлу (ПБ) вуглецевими матеріалами можна розглядати як модель для дослідження ензимоподібних властивостей останніх. Результати таких досліджень можуть бути використані для створення на основі доступної недорогої сировини вискоєфективних біокаталізаторів спрямованої дії в біотехнології, косметології та медицині.

Метою даної роботи є дослідження каталазоподібних властивостей нанопористих та нанорозмірних вуглецевих матеріалів у модельній реакції розкладання пероксиду бензоїлу в неводному середовищі.

### Матеріали і методи

Для вивчення каталітичного розкладання пероксиду бензоїлу використано синтетичне нітрогеновмісне (СКН) та природне (КАУ, з шкаралупи фруктових кісточок) вугілля, вуглецеві нанотрубки (ВНТ, ТМ «Спецмаш», прогріті в інертній атмосфері задля видалення кисеньвмісних поверхневих груп), їхні модифіковані форми (окиснені нітратною кислотою СКНО, КАУо та ВНТо, а також нітрогеновмісні N-СКН, N-КАУ та N-ВНТ, отримані просочуванням сечовиною із наступною термічною обробкою) та каталаза (з бичачої печінки, К 1.11.1.6, активність 329300 *о.а.*, Fluka).

Досліджені зразки було охарактеризовано визначенням: площі питомої поверхні ( $S_{\text{пит}}$ ) та середнього радіусу пор ( $r_{\text{пор}}$ ) - хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту [9]; об'єму сорбційних пор ( $V_p$ ) - ексикаторним методом за бензолом [10], а також елементного складу - методами Прегля та Дюма [11, 12] (табл. 1). Якісну та кількісну характеристику функціональних груп на поверхні зразків активованого вугілля проводили їх титруванням за Бьомом [13] (табл. 2).

Для здійснення експерименту використовували порошкоподібний проксид бензоїлу (Merck KGaA, містить 25 % води); етилацетат (Merck KGaA, для рідинної хроматографії, 99,8 %); ацетон, чотирьоххлористий вуглець, бутанол, оцтову кислоту марки «ч.д.а.».

Розчини пероксиду бензоїлу необхідних концентрацій (від 1 до 10 %), готували з наважки. Вміст ПБ у препараті, з наважки якого готували розчини, попередньо визначали йодометричним титруванням за модифікованою методикою [14]: до 10 мл розчину пероксиду бензоїлу у етилацетаті додавали 10 мл льодяної оцтової кислоти та 10 мл КІ. Розчин титрували 0,01 N розчином тіосульфату натрію до знебарвлення розчину (крохмаль додавали в кінці титрування).

Волюмометричний метод [15] використовували для визначення оптимальної наважки каталізатора, дослідження стабільності пероксиду бензоїлу у розчинниках, каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів та ферменту каталази у неводному середовищі. Розкладання ПБ проводили в термостатованій комірці з перемішуванням. Температуру реакційної суміші визначали з точністю  $\pm 0,5$  °C, температуру навколишнього середовища – з точністю  $\pm 1$  °C, об'єм газів, що виділяються в реакції, з точністю  $\pm 0,01$  мл. Вимірювали об'єм газу що виділяється протягом 120 хв експерименту. Об'єм розчину пероксиду бензоїлу в кожному досліді становив 10 мл.

Каталітичну здатність вуглецевих матеріалів та їх модифікованих форм визначали та порівнювали з активністю каталази за методикою вивчення кінетичних закономірностей перебігу ферментативних реакцій за константами Міхаеліса ( $K_M$ ). З метою полегшення сприйняття одержаних даних розраховували константу афінності ( $K_{af}$ ) – величину, обернену до константи Міхаеліса. Для всіх каталізаторів було визначено оптимальну наважку, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання субстрату. Визначення константи Міхаеліса [16] проводили за початковою швидкістю ( $V_0$ ) реакції при різних концентраціях субстрату. За отриманими результатами будували графік залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в обернених координатах Лайнуївера-Берка ( $1/V_0 - 1/[C]$ ). З якого екстраполяцією прямої до перетину з віссю абсцис розраховували величини  $K_M$ .

Аналіз продуктів реакції розкладання пероксиду бензоїлу здійснено методом температурно-програмованої мас-спектрометрії (ТПДМС) [17]. Досліджувані зразки

масою 0,1 г заливали 5 % розчином ПБ у діоксані об'ємом 50 мл. Суспензію залишали на 24 год. до встановлення адсорбційної рівноваги. ТПД-МС дослідження проводилися на монополярному мас-спектрометрі MX-7304 А з іонізацією електронним ударом. Зразок вагою 0,1-20 мг розміщали на дно кварцмолібденової ампули, і до початку досліду вакуумували при  $\sim 20$  °С до тиску  $\sim 5 \cdot 10^5$  Па. Програмоване лінійне нагрівання зразку проводили зі швидкістю 0,15 °С/с до температури  $\sim 750$  °С. Леткі продукти термолізу іонізувались та фрагментувались під дією електронного удару. Після розподілу по масах в мас-аналізаторі, інтенсивність йонного струму продуктів десорбції та термолізу реєструвались вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрацію мас-спектрів проводили в діапазоні 1-210 а.о.м.

Хімічний стан атомів Нітрогену на поверхні зразків вугілля досліджували методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС). РФЕ-спектри знімали на приладі «VG ESCA», в якому джерелом рентгенівського випромінювання є алюмінієвий анод Al K $\alpha$  (монохроматор), при кімнатній температурі та робочому тиску в камері  $2,7 \cdot 10^{-6}$  Па. Помилка дослідження становила  $\pm 0,1$  eВ. Стандартом для визначення енергії зв'язку електронів елементів були 1s-електрони вуглецю (284,8 eВ). Дослідження проводили після додаткової обробки вуглецевих матеріалів у вакуумі при 150 °С протягом 1.5 год. Кількісний аналіз проводили з прямої пропорційності між інтенсивністю сигналу та концентрацією елементу.

### Результати і обговорення

З метою встановлення факторів, що впливають на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів в обраній реакції, нами обрано ряд нанопоруватих (вугілля), та нанорозмірних (нанотрубки) вуглецевих наноматеріалів, які різняться структурно-сорбційними характеристиками, хімією поверхні, наявністю гетероатому у структурі. Об'єм сорбційних пор варіюється у межах 0,30-0,90 см<sup>3</sup>/г, а площа питомої поверхні – 145-2140 м<sup>2</sup>/г. Результати елементного аналізу зразків вугілля показують що під час окиснення кількість атомів кисню збільшується вдвічі для вугілля СКН та в 20 разів для вугілля КАУ. При цьому також зростає вміст атомів водню, що свідчить про формування кисеньвмісних функціональних груп на поверхні зразків СКН та КАУ (табл. 1). Титрування поверхневих груп показало, що утворені групи мають кислотний характер. Загальна кількість кислих груп при окисненні вугілля СКН збільшується у 18, КАВ – 20 разів, а ВНТ – більш ніж у 6 разів. При цьому відбувається переважне утворення фенольних, лактонних та карбоксильних груп, які можуть брати участь у каталітичних процесах. Лужні поверхневі групи визначаються у зразках СКН, N-СКН, N-КАУ, ВНТ, ВНТо та N-ВНТ (табл. 2) у кількості 0,11-1,90 мекв/г, переважно, завдяки наявності атомів Нітрогену у структурі цих матеріалів. Вміст атомів Нітрогену найменший у вугілля КАУ – 0,30 %. Окиснення нітратною кислотою подвоює його кількість у структурі вугілля, вірогідно в наслідок процесів нітрування вуглецевої поверхні. Функціоналізація дозволяє ввести до 3,70 % Нітрогену. Нітроген міститься у вугіллі марки СКН (переважно у піридиновій формі [18]), оскільки цей матеріал отримують із вінілпіридинової смоли. При цьому загальний вміст Нітрогену в синтетичному вугіллі СКН також збільшується при окисненні. Виявити лужні групи в СКН<sub>0</sub> титруванням не вдалося.

Розчинники впливають на стійкість пероксиду бензоїлу [19, 20]. З метою розмежування процесів розкладання ПБ у розчині та на поверхні твердого тіла, нами була досліджена його стабільність у ацетоні, етилацетаті, ССl<sub>4</sub>, бутанолі та льодяній оцтовій кислоті. Встановлено, що ПБ протягом двох годин розкладається: в етилацетаті – на 0 %; ацетоні – 0,14 %; ССl<sub>4</sub> – 0,23 %; бутанолі – 1,37 %; оцтовій кислоті – 1,90 % (рис. 1). Виявилось, що розчини ПБ в етилацетаті практично не розкладаються

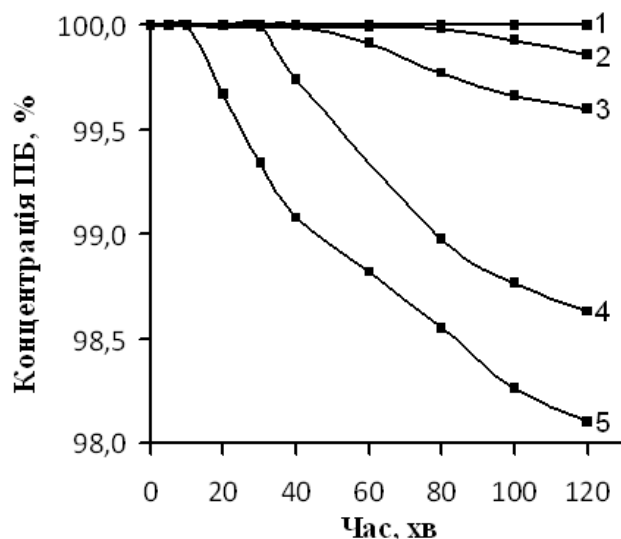
протягом двох годин. Тому саме його обрано у якості розчинника для дослідження каталітичних властивостей вуглецевих матеріалів.

**Таблиця 1.** Структурно-сорбційні характеристики та елементний склад нанопоруватих вуглецевих сорбентів

Марка вугілля	Елементний склад (мас. %)				$V_{s,3}$ см <sup>3</sup> /г	$r_{пор}$ нм	$S_{пит,2}$ м <sup>2</sup> /г
	С	Н	О	N			
КАУ	99,40	0,20	0,10	0,30	0,50	2,10	1070
КАУ <sub>о</sub>	96,20	1,10	2,10	0,60	0,85	2,15	1850
N-КАУ	89,20	2,30	6,30	2,20	0,90	2,00	1470
СКН	91,20	1,00	6,50	1,30	0,75	0,95	1970
СКН <sub>о</sub>	85,90	0,90	11,20	2,00	0,80	1,30	2140
N-СКН	91,25	1,20	3,85	3,70	0,85	1,35	1650
ВНТ	-	-	-	-	0,50	-	145
ВНТ <sub>о</sub>	-	-	-	-	0,55	-	150
N-ВНТ	-	-	-	-	0,30	-	145

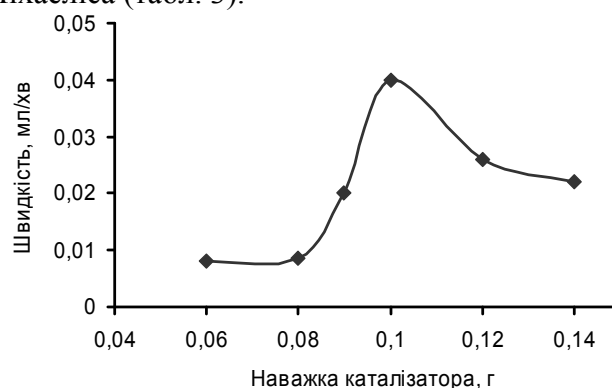
**Таблиця 2.** Вміст поверхневих груп нанопоруватих вуглецевих сорбентів

Вугілля	Групи, (мекв/г)				
	карбоксильні	лактонні	фенольні	Сума кисл.груп	основні
КАУ	0,04	0,06	0,02	0,12	0,00
КАУ <sub>о</sub>	0,84	0,20	1,39	2,43	0,00
N-КАУ	0,00	0,45	0,05	0,50	1,90
СКН	0,08	0,02	0,02	0,12	0,12
СКН <sub>о</sub>	1,04	0,10	1,01	2,15	0,00
N-СКН	0,00	0,00	0,73	0,73	1,44
ВНТ	0,00	0,00	0,20	0,20	0,11
ВНТ <sub>о</sub>	0,40	0,40	0,55	1,35	0,28
N-ВНТ	0,41	0,22	0,09	0,72	1,46



**Рис. 1.** Кінетика розкладання ПБ в розчинниках: 1 – етилацетат, 2 – ацетон, 3 – чотирьоххлористий вуглець, 4 – бутанол, 5 – оцтова кислота.

Методологія визначення константи Міхаеліса вимагає використовувати в кінетичних експериментах оптимальну кількість каталізатора, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання субстрату (перексиду бензоїлу у етилацетаті) (рис. 2), яку й було встановлено із залежності максимальної швидкості розкладання ПБ від наважки каталізатора. Оптимальну кількість каталізатору використовували для визначення константи Міхаеліса (табл. 3).

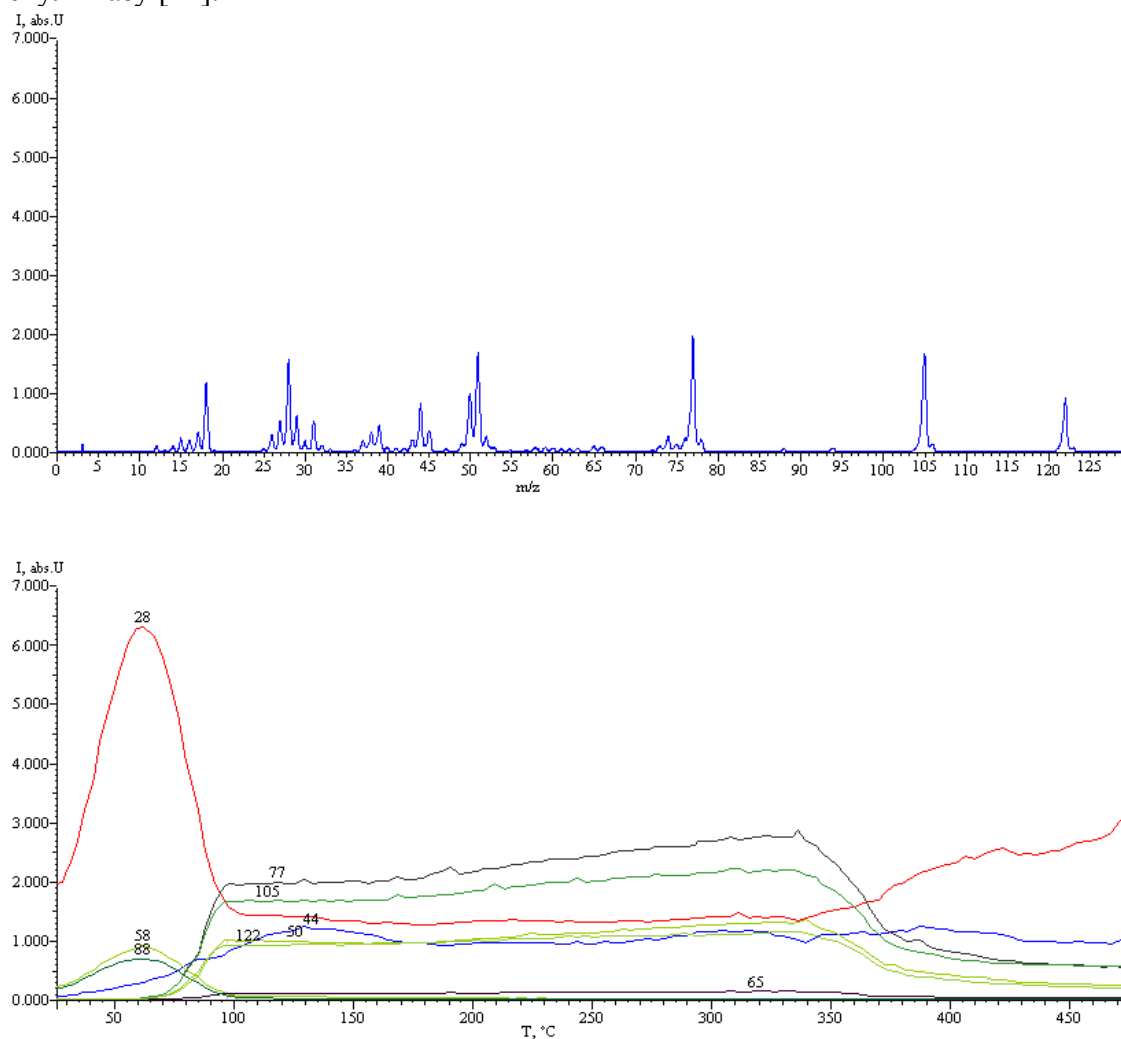


**Рис. 2.** Залежність швидкості розкладання ПБ вугіллям СКНo від його наважки.

**Таблиця 3.** Визначені оптимальні наважки каталізатора

Каталізатор	Оптимальна наважка, г
КАУ	0,100
КАУo	0,080
N-КАУ	0,100
СКН	0,040
СКНo	0,090
N-СКН	0,050
ВНТ	0,005
ВНТо	0,010
N-ВНТ	0,005
Каталаза	0,050

Для кількісного розрахунку зміни концентрації ПБ під час каталітичного розкладання волюмометричним методом необхідно було встановити стехіометрію реакції. Аналіз продуктів реакції розкладання пероксиду бензоїлу за присутності вуглецевих наноматеріалів методом ТПД МС показав, що в усіх випадках виділяється СО та СО<sub>2</sub>. При цьому вивільнення молекул кисню не спостерігали. Такі результати не підтверджують жоден із запропонованих в літературі механізмів реакції розкладання ПБ та не дозволяють в повній мірі зрозуміти перебіг реакції. Однак, для обчислення результатів дослідження кінетики розкладання ПБ волюмометричним методом було прийнято, що в результаті реакції розкладання однієї молекули ПБ виділяється дві молекули газу [21].



**Рис. 3.** ТПД МС спектр розкладання пероксиду бензоїлу на вугіллі СКН.

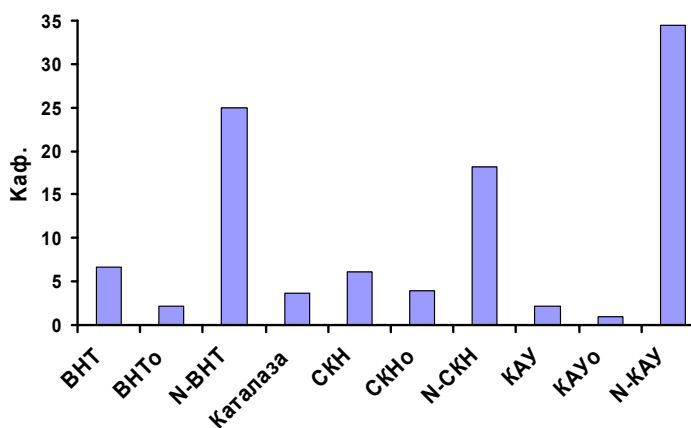
Експериментально було визначено каталітичну активність досліджуваних об'єктів в реакції розкладання ПБ. Достовірність визначення ( $R^2$ ) констант Міхаеліса та афінності в ході проведеного експеримента не менша за 0,90 (табл. 4).

Було встановлено, що каталітична активність досліджених матеріалів зменшується у наступному ряді: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > ВНТ > СКН > СКН<sub>0</sub> > каталаза > КАУ, ВНТ<sub>0</sub> > КАУ<sub>0</sub>. Найвищу активність мають модифіковані нітрогенмісні вуглецеві наноматеріали, значну активність проявляє СКН (яке за своєю природою також є нітрогенмісним). Активність каталази при цьому практично на порядок менша

ніж у матеріала N-КАУ і мало відрізняється від СКН<sub>0</sub>. Каталітична здатність вихідного КАУ та окиснених ВНТ<sub>0</sub> і КАУ<sub>0</sub> ще менша (рис. 3).

**Таблиця 4.** Значення констант Міхаеліса і афінності та достовірність апроксимації визначення величини

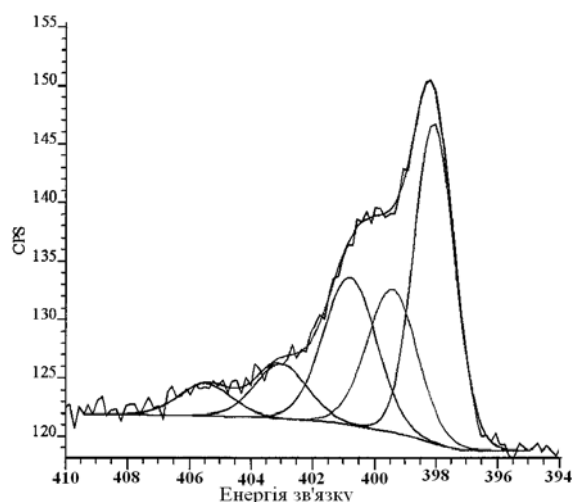
Фермент	$K_M$ , моль/л	$K_{af.}$ , (моль/л) <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Каталаза	0,270	3,70	0,96
КАУ	0,470	2,13	0,90
КАУ <sub>0</sub>	1,120	0,89	0,98
N-КАУ	0,029	34,48	0,90
СКН	0,162	6,17	0,97
СКН <sub>0</sub>	0,250	4,00	0,98
N-СКН	0,055	18,18	0,95
ВНТ	0,150	6,67	0,99
ВНТ <sub>0</sub>	0,470	2,13	0,99
N-ВНТ	0,040	25,00	0,98



**Рис. 3.** Константи афінності вуглецевих наноматеріалів та ферменту каталаза у неводному середовищі.

Таким чином, нітрогеномісні матеріали мають вищу каталітичну активність, що можна пояснити тим, що Нітроген, як електронодонорний елемент, забезпечує більшу рухливість електронів у вуглецевій матриці і знижує роботу виходу електрона на межі поділу вугілля / рідка або газоподібна фаза.

Вища активність модифікованих азотвмісних матеріалів N-КАУ, N-ВНТ та N-СКН у порівнянні з СКН може пояснюватися тим, що під час модифікування у вуглецеву матрицю вводиться Нітроген різного типу: піррольного, піридонового, пірролідонового, четвертинного, у формі N-оксидів та NO<sub>2</sub> – груп (рис. 4). Тоді як у вугіллі СКН Нітроген переважно - піридинового типу [18]. Кількість поверхневих основних груп у модифікованих вуглецевих азотвмісних матеріалах варіюється у межах 1,44-1,90 мекв/г, у порівнянні з 0,12 мекв/г для СКН. Окиснення вуглецевих матеріалів призводить до зниження їхньої каталітичної активності через зменшення електронодонорної здатності, через що перенесення електронів до молекули ПБ відбувається важче. Каталаза займає проміжне місце між синтетичним вугіллям СКН<sub>0</sub> та матеріалами КАУ і ВНТ<sub>0</sub> за активністю у реакції розкладання ПБ у неводному середовищі. Це свідчить про те, що вуглецеві наноматеріали можуть виконувати роль біокаталізаторів у неводному середовищі, а за певних умов досягати більшої ефективності процесу у порівнянні з ензимами.



**Рис. 4.** РФЕС-спектр енергетичних станів Нітрогену в N-КАУ.

**Таблиця 5.** Характеристичні енергії зв'язку для атомів Нітрогену різного типу та їх відсотковий вміст у вугіллі N-КАУ

Типи атому Нітрогену	Символ	Енергія зв'язку, eV	Вміст, %
піридиновий	N-6	398,5±0,4	30,36
піррольний	N-5	400,5±0,3	43,82
піридоновий	N-6(O)	400,5	
четвертинний	N-Q	401,1±0,3	
пірролідоновий	N-5(O)	399,6±0,2	15,4
N-оксид	N-Ox	402,5-403,7	7,45
NO <sub>2</sub> - група	-NO <sub>2</sub>	405-406	2,96

## Висновки

В роботі була досліджена та проаналізована каталітична дія вуглецевих наноматеріалів та їхніх модифікованих форм у реакції розкладання пероксиду бензоїлу. З метою розмежування процесів розкладання ПБ у розчині та на поверхні твердого тіла, нами визначен ряд стабільності розчинів пероксиду бензоїлу. Для каталітичних дослідів обрано найбільш стабільні розчини ПБ у етилацетаті. Встановлено, що активність досліджених матеріалів корелює не із структурно-сорбційними параметрами, а наявністю гетероатомів у структурі. Введення Нітрогену збільшує, а окиснення знижує активність вуглецевих наноматеріалів у реакції розкладання ПБ через зміну його електронодонорної здатності. Показано, що каталазоподібні властивості азотвмісних вуглецевих наноматеріалів у неводному середовищі перевищують активність ензиму каталаза, що дозволить створювати дешеві біокатализатори на їх основі.

## Література

1. Fidalgo B. Carbon materials as catalysts for decomposition and CO<sub>2</sub> reforming of methane: a review / B. Fidalgo // Chinese journal of catalysis. – 2011. – № 32. – P. 207–216.
2. Stavitskaya S. S. Catalytic properties of carbon enterosorbents / S. S. Stavitskaya and V. V. Strelko // Theoretical and Experimental Chemistry. – 1995. – Vol. 31, № 2. – P. 65–68.



3. Каталітичні (ензимоподібні) властивості багатошарових вуглецевих нанотрубок / К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, Ю. О. Тарасенко, Картель М.Т. // Вісник Харківського Національного університету. – 2010. - № 895. Хімія. Вип. 18 (41).- С. 248-255.
4. Biocatalyst activity in nonaqueous environments correlated with centisecond-range protein motion / R. K. Eppler, E. P. Hudson, S. D. Chase, J. S. Dordick, J. A. Reimer, D. S. Clark // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2008. – Vol. 105, № 41. – P. 15672–15677.
5. Lee M.-Y. Enzyme activation for nonaqueous media / M.-Y. Lee, J. S. Dordick // Current opinion in Biotechnology. – 2002. – № 13. – P. 376–384.
6. Non-Aqueous Biocatalysis in Heterogeneous Solvent Systems / N. Krieger, T. Bhatnagar, J. C. Baratti, A. M. Baron, V.M. de Lima, David Mitchell // Food Technol. Biotechnol. – 2004. – Vol. 4, № 42. – P. 279–286.
7. Krishna S. H. Developments and trends in enzyme catalysis in nonconventional media / S. H. Krishna // Biotechnology Advances. – 2002. – № 20. – P. 239–267.
8. Trogadas P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion / P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser // Carbon. – 2014. – № 75. – P. 5–42.
9. Глевацька К. Розробка ефективних біокаталізаторів на основі активованого вугілля із іммобілізованою каталазою / К. Глевацька, О. Бакалінська, М. Картель // Вісник Львівського університету. – 2010. – Вип. 51. – С. 288–294.
10. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев – М.: Химия, 1984. – 592 с.
11. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова.– Москва: Химия, 1967. – 208 с.
12. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.
13. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. P. Boehm // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 145–149.
14. Hoffman R. V. p-Nitrobenzenesulfonyl Peroxide / R. V. Hoffman // e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. – 2001. – P. 1–2.
15. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ю. С. Ляликов. – Москва: Химия, 1973. – 536 с.
16. Глевацька К. В. Дослідження, опис та порівняння каталазної активності вуглецевих сорбентів типу СКН та КАУ / К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, М. Т. Картель // Наукові записки НаУКМА, Хімічні науки і технології.– 2008.– Т. 79.– С. 19–23.
17. Покровський В. О. Десорбційна мас-спектрометрія: фізика, фізична хімія, хімія поверхні / В. О. Покровський // Вісник НАН України. – 2012. – № 12. – С. 28–43.
18. Стрелко В. В. О состоянии атомов азота в графитоподобной решетке активных углей / В. В. Стрелко, В. В. Немешкаленко, Н. Т. Картель, С.Л.Медведев // Адсорбция и адсорбенты.– 1983.– Вып. 11.– С. 76–80.
19. Лявинець О. С. Вплив розчинників на гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу за наявності ванадій (V) оксиду / О. С. Лявинець, А. Ф. Чобан, Н. І. Якович // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2012. – № 606: Хімія. – С. 58–64.
20. Hongo T. Stability of benzoyl peroxide in methyl alcohol / T. Hongo, S. Hikage, and A. Sato // Dental Material Journal. – 2006. – Vol. 2, № 25. – P. 298–302.
21. Bortnik N. V. Benzoyl Peroxide Decomposition by Carbon Nanomaterials / N. V. Bortnik, D. M. Galyarnik, T. V. Kulyk, Palyanytsya B.B., Bakalinska O.M., Kartel M.T. // 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT 34) and International Conference “Modern Problems of Surface Chemistry”. Kyiv (Ukraine). – 2014. – P. 29.

## РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

Д.М. Галярник, Н.В. Бортник, О.Н. Бакалинская,  
Б.Б. Паляница, Т.В. Кулик, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Исследована стабильность 5 % растворов пероксида в течение двух часов, которая спадает в ряду: этилацетат, ацетон, четыреххлористый углерод, бутанол, уксусная кислота. Определена каталитическая способность каталазы, нанопористых (активированные угли типа СКН, КАУ) и наноразмерных (многостенные углеродные нанотрубки) углеродных материалов, их модифицированных форм (О- и N-содержащих) в реакции разложения перекиси бензоила в этилацетате путем расчета констант Михаэлиса ( $K_M$ ) по данным кинетики разложения субстрата. Показано, что углеродные наноматериалы проявляют высокую каталитическую активность в неводной среде, которая равна или превышает активность фермента каталаза. Каталитическая активность исследованных материалов уменьшается в ряду: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > ВНТ > СКН > СКНо > каталаза > КАУ, ВНТо > КАУо. Установлено, что каталитическая способность исследованных образцов коррелирует с изменениями химии поверхности. Установлено, что введение Азота в структуру углеродного наноматериала увеличивает, а окисление уменьшает его каталитическую активность.*

## DECOMPOSITION OF BENZOYL PEROXIDE BY CARBON NANOMATERIALS IN NONAQUEOUS MEDIA

D.M. Galyarnyk, N.V. Bortnyk, O.M. Bakalinska,  
B.B. Palyanytsya, T.V. Kulyk, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*The stability of 5% benzoyl peroxide solutions during two hours were investigated. It was shown, that stability decrease in row: ethyl acetate, acetone, carbon tetrachloride, butanol and acetic acid. The catalytic activity of catalase, nanoporous (activated carbons of SCN and KAU type) and nanodimensioned (carbon nanotubes) carbon materials, their modified forms (O- and N-containing) in reaction of ethyl acetate solutions of benzoyl peroxide decomposition were determined by calculation of Michaelis constants ( $K_M$ ) according to the kinetics of substrate decomposition. It is shown that the carbon materials exhibit high catalytic activity in a nonaqueous medium, the same or higher activity of enzyme catalase. It was determined that catalytic activity of carbon nanomaterials decreases in the series: N-KAY > N-CNT > N-SCN > CNT > SCN > SCNo > catalase > KAU, CNTo > KAUo. It is founded that the catalytic activity of studied samples correlated with changes in surface chemistry. Introduction of Nitrogen atoms to carbon nanomaterials structure increases but oxidization decreases its catalytic activity.*