

УДК 544.47, 546.26, 54-39

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ У РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ЛАУРИЛУ

Д.М. Галярник, Д.С. Бричка, О.М. Бакалінська, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: daryna288@rambler.ru*

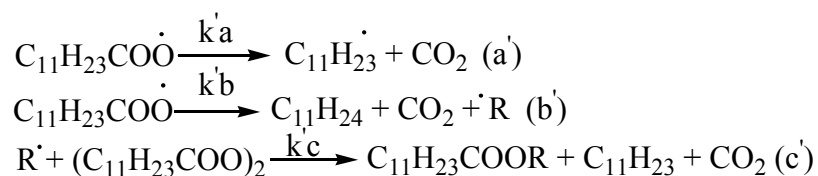
Досліджено стабільність пероксиду лаурилу у розчинах толуолу, тетраклорметану, діоксану, етилацетату та бензолу. Визначено каталітичну активність нанопористих (КАУ і СКН) і нанорозмірних (ВНТ) вуглецевих матеріалів, їхніх модифікованих форм (оксиген- та нітрогеновмісних) і ферменту каталази розрахунком констант Міхаеліса за даними кінетики розкладання пероксиду оптимізованою наважкою каталізатора. Встановлено, що активність каталізаторів зменшується у ряді: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > СКН > СКН₀ > КАУ₀-NH₂ > ВНТ > каталаза > КАУ > ВНТ₀ > КАУ₀. Показано, що зміна каталітичної активності зразків не визначається структурними параметрами (питома поверхня, об'єм пор), але залежить від хімії поверхні матеріалу (її основність і присутність четвертинного нітрогену у структурі). Функціоналізація вуглецевих наноматеріалів гетероатомами кисню призводить до зменшення, а нітрогену – збільшення їхньої каталітичної активності у реакції розкладання пероксиду лаурилу.

Вступ

Органічні пероксиди містять пероксидну групу –O–O– і є структурними похідними пероксиду водню, де один або обидва атоми гідрогену заміщені органічними замісниками. Розкладання пероксиду водню детально досліджено, виявлено, які чинники впливають на процес розкладання [1, 2]. Тому особливої уваги потребує дослідження процесів розкладання органічних пероксидів, адже вони знаходять широке застосування у промисловості, лабораторній практиці та у косметології. У першу чергу їх використовують як джерело вільних радикалів для одержання полімерних та композитних матеріалів, що зумовлено здатністю органічних пероксидів розкладатися на вільні радикали [3]. Як ініціатор радикальної полімеризації досить часто, окрім пероксиду бензоїлу, використовують і пероксид лаурилу (ПЛ) [4, 5]. ПЛ також застосовують як алкілюючий агент для функціоналізації гетероциклів, таких як 1,4-бензохінон чи піридин [6], вуглецеві нанотрубки або діаманти [7, 8].

Органічні пероксиди є продуктами життєдіяльності, їхнє накопичення в організмі внаслідок, наприклад, радіаційного ураження, призводить до тяжких захворювань. Через це перспективним є застосування вуглецевих наноматеріалів у еферентній медицині для знешкодження токсичних пероксидних сполук.

На першому етапі термічного розкладання пероксиду лаурилу розривається зв'язок оксиген – оксиген із утворенням ацилоксирадикала [9]. Ацилоксирадикал – нестабільний, він розкладається із утворенням двох радикалів та двох молекул СО₂. Наступною стадією є розкладання радикала. Під час розкладання ПЛ у діетиловому етері не утворюється лаурилова кислота, відбувається декарбоксилювання. Декарбоксилювання може відбуватися на кожній стадії реакції із утворенням естеру на останній стадії:



В той же час каталітичне розкладання пероксиду лаурилу на сьогодні вивчене мало. Ефективними каталізаторами розкладання як пероксиду водню, так і органічних пероксидів є вуглецеві наноматеріали (ВНМ), наприклад вуглецеві нанотрубки та активоване вугілля [10, 11]. У попередніх роботах [12 – 14] нами досліджене розкладання пероксиду бензоїлу вуглецевими нанопористими та нанорозмірними матеріалами.

Метою даної роботи було дослідження каталітичної здатності вуглецевих наноматеріалів у процесі розкладання пероксиду лаурилу у неводному середовищі та знаходження чинників впливу на каталітичну активність досліджуваних матеріалів.

Матеріали і методи

В роботі використовували пероксид лаурилу (Merck KGaA, 98 %). Для визначення стабільності ПЛ використовували етилацетат, тетрахлорметан, діоксан, бензол та толуол (всі реактиви відповідають ступеню чистоти «ч.д.а.»).

Активоване вугілля (АВ) (природне – КАУ та синтетичне – СКН) і вуглецеві нанотрубки (ВНТ), їхні модифіковані форми (окиснені – КАУ_о, СКН_о, ВНТ_о і нітрогеномісні – N-КАУ, N-СКН, КАУ_о-NH₂, N-ВНТ) і каталаза (з бичачої печінки, К 1.11.1.6, активність 329300 о.а., Fluka) були використані в реакції розкладання пероксиду лаурилу. Оксигеномісні зразки були отримані окисненням нітратною кислотою [13]. Нітрогеномісні матеріали були отримані просочуванням сечовиною окиснених зразків з наступною термічною обробкою в інертній атмосфері (N-КАУ, N-СКН, N-ВНТ) [14] або хімічною іммобілізацією 1,5-діамінопентану на поверхні окисненого зразка (КАУ_о-NH₂) з використанням біфункціонального зшиваючого агента – водорозчинного карбодііміду.

Питому поверхню визначали хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту [15]; об'єм пор (V_g) – ексикаторним методом за бензолом [16], а також елементний склад – методами Прегля та Дюма [17, 18] (табл. 1). Якісне та кількісне визначення функціональних груп на поверхні зразків проводили титруванням за Бьомом [19] (табл. 2).

Хімічний стан атомів карбону, нітрогену та кисню на поверхні зразків вугілля досліджували методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС). РФЕ-спектри одержували на рентгенівському спектрометрі фірми «JEOL». Робочий вакуум у ході експерименту становив 10⁻⁷ Па. Використовувалося випромінювання магнієвого анода з енергією лінії Mg K_α 1253,6 еВ. Енергетична роздільна здатність становила 0,1 еВ. Калібрування енергій зв'язку здійснювалося по С 1s-лінії 284,2 еВ. Дослідження проводили після додаткової обробки ВНМ у вакуумі при 150 °С впродовж 1,5 год. Аналіз спектрів здійснювали за допомогою програми «JEOL».

Визначення оптимальної наважки каталізатора, дослідження стабільності пероксидів у розчинниках та каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів у неводному середовищі проводили волюмометричним методом [20]. Розкладання пероксиду проводили в термостатованій комірці з перемішуванням при температурі 20 °С. Температуру реакційної суміші визначали з точністю ± 0,5 °С, температуру навколишнього середовища – з точністю ± 1 °С, об'єм газів, що виділяються в реакції, з точністю ± 0,01 мл. Вимірювали об'єм газу, що виділяється впродовж 120 хв експерименту. Об'єм розчину пероксиду в кожному досліді становив 10 мл.

Каталітичну здатність вуглецевих матеріалів та їхніх модифікованих форм визначали та порівнювали з активністю каталази за методикою вивчення кінетичних закономірностей перебігу ферментативних реакцій за константами Міхаеліса (K_M) [21]. Чим менші значення константи Міхаеліса, тим активніший фермент. Тому 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 проводили за початковою швидкістю (V_0) реакції при різних концентраціях субстрату (пероксиду) [22]. 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 .

Результати і обговорення

Для визначення чинників впливу на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів було обрано нанопористі (АВ) та нанорозмірні (ВНТ) вуглецеві матеріали з різними структурними та сорбційними характеристиками, хімією поверхні та природою гетероатомів у структурі. Об'єм пор та питома площа поверхні варіюється в межах 0,31–0,91 см³/г і 650–2140 м²/г відповідно (табл. 1). Окиснення вихідних зразків вугілля приводить до зростання питомої поверхні та об'єму пор для вугілля СКН, а модифікування атомами нітрогену, навпаки, призводить до зменшення питомої поверхні (табл. 1).

Таблиця 1. Елементний склад та структурно-сорбційні характеристики досліджуваних матеріалів

| Вугілля | Елементний склад (мас. %) | | | | V_s , см ³ /г (X_1) | $S_{пит}$, м ² /г (X_2) |
|-----------------------------------|---------------------------|------|-------------|-------------|---|--|
| | С | Н | О (X_6) | Н (X_5) | | |
| КАУ | 99,40 | 0,20 | 0,06 | 0,30 | 0,50 | 920 |
| КАУ _О | 96,30 | 1,10 | 2,10 | 0,60 | 0,85 | 790 |
| N-КАУ | 89,20 | 2,33 | 6,24 | 2,20 | 0,91 | 940 |
| КАУ _О -NH ₂ | 78,60 | 1,98 | 16,08 | 3,34 | 0,56 | 650 |
| СКН | 91,20 | 0,96 | 6,50 | 1,30 | 0,75 | 1970 |
| СКН _О | 85,80 | 0,90 | 11,20 | 2,00 | 0,80 | 2140 |
| N-СКН | 91,25 | 1,20 | 3,70 | 3,85 | 0,84 | 1650 |
| ВНТ | 95,80 | 0,65 | 3,27 | 0,28 | 0,48 | 145 |
| ВНТ _О | 97,21 | 0,95 | 1,43 | 0,41 | 0,56 | 150 |
| N-ВНТ | 99,12 | - | 0,48 | 0,40 | 0,31 | 145 |
| R_i^2 | - | - | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |

Результати елементного аналізу ВНМ показують, що після окиснення поверхні зразків кількість атомів кисню збільшується вдвічі для СКН та у 35 разів для КАУ. Зростання кількості атомів гідрогену при окисненні ВНМ є наслідком формування оксигенвмісних поверхневих груп, до складу більшості яких входять атоми гідрогену, що узгоджується з результатами титрування (табл. 2). Найменший вміст атомів нітрогену спостерігався у ВНТ – 0,28 %. Окиснення нітратною кислотою подвоює кількість атомів нітрогену у структурі вугілля внаслідок процесів нітрування вуглецевої поверхні, оскільки HNO₃ є нітруючим агентом. Функціоналізація дозволяє ввести до 2,20 % нітрогену у вугілля КАУ. Нітроген міститься у вугіллі марки СКН переважно у піридиновій формі [23], оскільки цей матеріал отримують із вінілпіридинової смоли. При цьому загальний вміст нітрогену в синтетичному вугіллі

СКН також збільшується при окисненні. Для порівняння активності нітрогенвмісних зразків вугілля СКН було додатково функціоналізовано просочуванням сечовиною із наступним нагріванням в інертній атмосфері. У такий спосіб було отримане вугілля N-СКН, вміст нітрогену у якому сягав 3,85 %. У вугіллі KAU_O-NH_2 , отриманому хімічною іммобілізацією 1,5-діамінопентану, виявлено 3,34 % нітрогену (табл. 1).

Для характеристики хімії поверхні ВМ було проведено їхнє титрування за Бьомом (табл. 2). Результати титрування поверхневих груп вказують на утворення функціональних груп переважно кислого характеру, про що свідчить збільшення кількості атомів гідрогену (табл. 1). Загальний вміст кислих груп на поверхні внаслідок окиснення ВМ (табл. 2) збільшується у 18 і 20 разів для SKH_O і KAU_O відповідно. При цьому відбувається утворення переважно фенольних, лактонних та карбоксильних груп, які можуть брати участь у каталітичних процесах. Основні поверхневі групи визначено у зразках СКН, N-СКН, N-КАУ, KAU_O-NH_2 , ВНТ (табл. 2) у кількості 0,12–1,90 мекв/г.

Таблиця 2. Вміст поверхневих груп зразків активованого вугілля, мекв/г

| Вугілля | Функціональні групи | | | | |
|--------------|---------------------|----------|----------|---------------------------------------|---------------------------|
| | карбоксильні | лактонні | фенольні | Σ кисл. груп (X ₃) | основні (X ₄) |
| КАУ | 0,04 | 0,06 | 0,02 | 0,12 | 0,00 |
| KAU_O | 0,84 | 0,20 | 1,39 | 2,43 | 0,00 |
| N-КАУ | 0,00 | 0,45 | 0,05 | 0,50 | 1,90 |
| KAU_O-NH_2 | 0,00 | 0,00 | 1,27 | 1,27 | 0,22 |
| СКН | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 0,12 | 0,12 |
| SKH_O | 1,04 | 0,10 | 1,01 | 2,15 | 0,00 |
| N-СКН | 0,00 | 0,00 | 0,73 | 0,73 | 1,44 |
| ВНТ | 0,10 | 0,31 | 0,03 | 0,44 | 0,23 |
| VHT_O | 0,40 | 0,40 | 0,55 | 1,35 | 0,00 |
| N-ВНТ | 0,41 | 0,22 | 0,09 | 0,72 | 0,00 |
| R_i^2 | - | - | - | 0,10 | 0,81* |

* Коефіцієнт кореляції розраховано тільки для зразків, що містять основні групи.

Для розмежування процесів розкладання ПЛ у розчині та на поверхні твердого тіла нами була досліджена його стабільність у толуені, тетрахлоретані, діоксані, етилацетаті та бензені. Встановлено, що за здатністю розкласти ПЛ на 90-ту хвилину перебігу процесу, розчинники можна розташувати у ряд: толуол < тетрахлорметан < діоксан < бензол < етилацетат (рис. 1). Оптимальним розчинником для процесу розкладання пероксиду лаурилу обрано тетрахлоретан, оскільки його токсичність нижче, ніж толуолу.

Для аналізу каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів, їхніх модифікованих форм і ензиму каталаза, було розраховано константи Міхаеліса з кінетичних даних розкладання розчинів пероксиду із різною концентрацією. Коефіцієнт кореляції між швидкістю реакції та концентрацією субстрата при визначенні констант Міхаеліса (R^2) та афінності в ході проведеного експерименту не менший 0,85 (табл. 3, рис. 2).

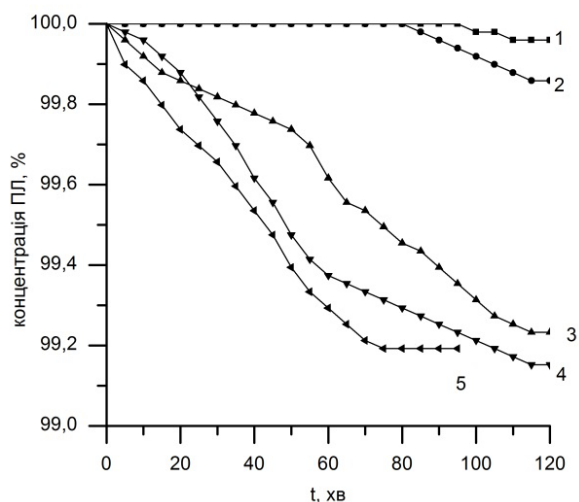


Рис. 1. Кінетичні криві розкладання 5 %-них розчинів ПЛ в: 1 – толуолі, 2 – тетрачлорметані, 3 – діоксані, 4 – етилацетаті, 5 – бензолі.

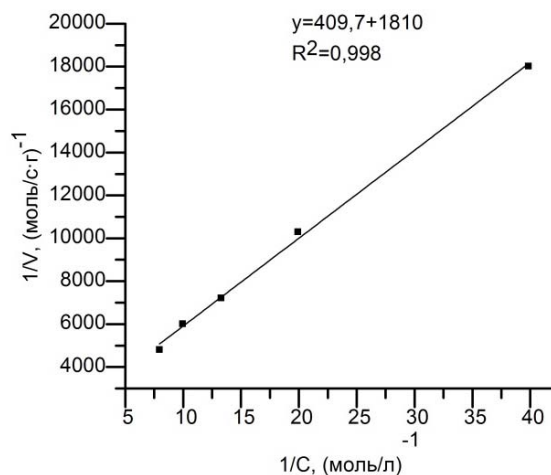


Рис. 2. Залежність Лайнуівера–Берка для зразка ВНТ

Таблиця 3. Оптимальна наважка та значення констант Міхаеліса (K_M)

| ВНМ | m, г | K_M (мМ) | R^2 |
|-----------------------------------|-------|------------|-------|
| КАУ | 0,070 | 260 | 0,98 |
| КАУ ₀ | 0,050 | 320 | 0,97 |
| N-КАУ | 0,070 | 33 | 0,86 |
| КАУ ₀ -NH ₂ | 0,050 | 208 | 0,99 |
| СКН | 0,050 | 160 | 0,99 |
| СКН ₀ | 0,080 | 190 | 0,93 |
| N-СКН | 0,050 | 90 | 0,98 |
| ВНТ | 0,005 | 226 | 0,99 |
| ВНТ ₀ | 0,001 | 276 | 0,89 |
| N-ВНТ | 0,005 | 47 | 0,87 |
| каталаза | 0,100 | 238 | 0,95 |

Визначено, що каталітична активність вуглецевих наноматеріалів (K_{af} , mM^{-1} , (Y)) зменшується у наступному ряді: N-КАУ (30,3) > N-ВНТ (21,3) > N-СКН (11,1) > СКН (6,2) > СКН₀ (5,3) > КАУ₀-NH₂ (4,9) > ВНТ (4,4) > каталаза (4,3) > КАУ (3,8) > ВНТ₀ (3,6) > КАУ₀ (3,1).

Найактивнішими каталізаторами для розкладання ПЛ виявились нітрогенвмісні форми вугілля (N-КАУ, N-СКН, СКН, СКН₀, КАУ₀-NH₂), які отримані різними методами: із нітрогенвмісної сировини та шляхом введення гетероатому нітрогену як просоченням сечовиною із наступною термічною обробкою, так і хімічною іммобілізацією діаміну. Серед згаданих матеріалів найвищу каталітичну активність має нітрогенвмісний N-КАУ. N-СКН виявляє майже вдвічі вищу каталітичну активність за вихідне вугілля (СКН). СКН₀ виявляє меншу каталітичну активність, навіть у порівнянні із вихідним зразком. КАУ₀-NH₂ є більш активним ніж КАУ та КАУ₀, який виявляє низьку каталітичну активність. Активність нітрогенвмісних форм вугілля пояснюють, в першу чергу, тим, що нітроген, як електродонорний елемент, зменшує ширину забороненої зони, тобто забезпечує більшу рухливість електронів у вуглецевій матриці і знижує роботу виходу електрона на межі поділу фаз. Допування нітрогеном також змінює кислотно-основні властивості вугілля, наприклад N в піридиновому і пірольному станах є основами Льюїса, які забезпечують основність поверхні.

Окиснення вуглецевих матеріалів призводить до зниження їхньої каталітичної активності через зменшення електронодонорної здатності, внаслідок чого перенесення електронів до молекули ПЛ відбувається важче. Для нанорозмірних матеріалів спостерігається та ж сама залежність: нітрогенвмісні зразки ВНТ виявляють вищу каталітичну активність, ніж вихідні та окиснені нанотрубки. Каталаза займає проміжне місце між нітрогенвмісними ВНМ та матеріалами КАУ і ВНТ за активністю у реакції розкладання ПЛ у неводному середовищі (рис. 3). Це свідчить про те, що вуглецеві наноматеріали можуть виконувати роль біокаталізаторів у неводному середовищі, а, за певних умов, забезпечити більшу ефективність процесу у порівнянні з ензимами.

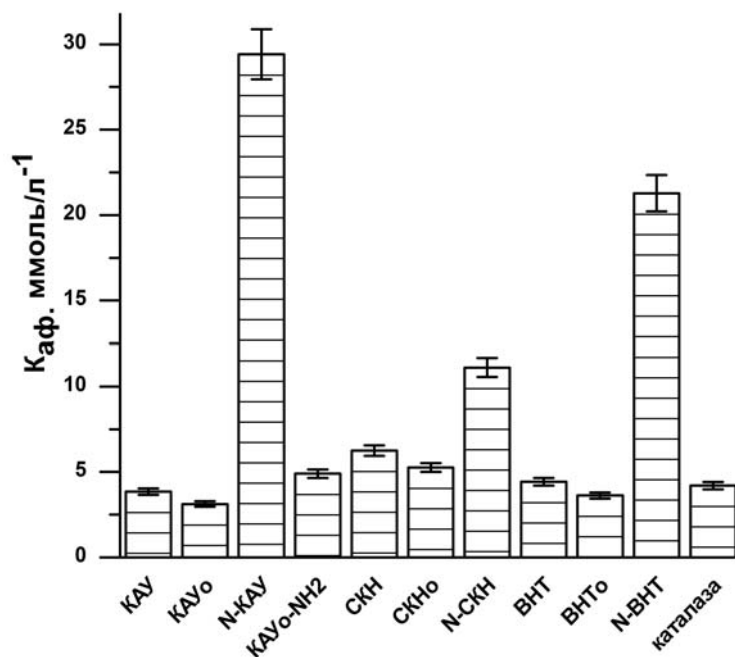


Рис. 3. Константи афінності вуглецевих наноматеріалів та ферменту каталаза у реакції розкладання ПЛ у неводному середовищі (тетрахлорметан).

З метою встановлення чинників впливу на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів в реакції розкладання ПЛ в неводному середовищі проводився пошук кореляцій між активністю матеріалів, їхніми структурно-сорбційними характеристиками та зміною хімії поверхні. Для досягнення даної мети були використані три серії матеріалів із різною будовою, структурними характеристиками та вмістом гетероатомів у структурі, а саме природне кісточкове вугілля КАУ та його модифіковані форми (КАУ₀, N-КАУ, КАУ₀-NH₂), синтетичне активоване вугілля СКН (СКН₀ та N-СКН) та вуглецеві нанотрубки (ВНТ, ВНТ₀ та N-ВНТ) (табл.1 та табл.2).

Пошук лінійної кореляції (R_i^2) між каталітичною активністю (K_{af} , Y) та структурними факторами, а саме об'ємом пор та площею питомої поверхні (X_1 та X_2), позитивної відповіді не дав – $R_1^2 = 0,016$ та $R_2^2 = 0,008$ відповідно. Загальний вміст кислих поверхневих груп (X_3) та вміст кисню (X_6) також не впливають на каталітичну активність – $R_3^2 = 0,097$ та $R_6^2 = 0,007$ відповідно. В той же час між наявністю основних груп (X_4) та каталітичною активністю існує пряма залежність $R_4^2 = 0,814$. Було зроблено припущення, що основність поверхні ВНМ обумовлена нітрогенвмісними групами. Проте, як відомо, основні групи на поверхні вугілля можуть бути не лише нітрогенвмісними, але й кисневмісними (хромени, карбоніли, хінони), а також основності поверхні можуть надавати π -електронні системи на краях базальних площин [24]. Каталітична активність також не корелює із загальним вмістом нітрогену

(X_5) $R_5^2 = 0,030$. Імовірно, каталітична активність нітрогеновмісних ВНМ залежить не від загального вмісту нітрогену у структурі, а від його хімічного стану. Стан атомів нітрогену та їхній відносний вміст у досліджуваних зразках було визначено з аналізу N 1s РФЕ спектрів (табл. 4). Встановлено, що серед наявних у складі вуглецевих наноматеріалів станів нітрогену найбільший вплив на каталітичну активність має четвертинний нітроген $R^2 = 0,798$. Отримані кореляції показують, що на каталітичну здатність ВНМ впливає в першу чергу наявність основних груп на поверхні та вміст нітрогену у четвертинному стані.

Таблиця 4. Вміст різних типів нітрогену та каталітична активність ВНМ

| ВНМ | Стан атомів нітрогену (відносний вміст, %) | | | | | | | $K_{af},$ мм ⁻¹ (Y) |
|--------------------------------------|--|----------------------------|------------------------------|------------------------------------|--|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | піролідон овий (X_7) | пірольн ий (X_8) | піридин овий (X_9) | піридин N-оксид (X_{10}) | NO ₂ - група (X_{11}) | C=N (X_{12}) | четверти ний (X_{13}) | |
| КАУ | 0,00 | 35,59 | 57,58 | 3,98 | 2,85 | 0,00 | 0,00 | 3,85 |
| КАУ ₀ | 0,00 | 6,44 | 89,27 | 2,83 | 1,46 | 0,00 | 0,00 | 3,12 |
| N- КАУ | 0,00 | 1,12 | 67,38 | 0,00 | 4,09 | 14,18 | 13,23 | 30,30 |
| КАУ ₀ -NH ₂ | 35,93 | 0,00 | 60,67 | 1,30 | 0,00 | 0,00 | 2,10 | 4,90 |
| СКН | 48,69 | 0,00 | 25,52 | 10,03 | 2,19 | 13,57 | 0,00 | 6,25 |
| СКН ₀ | 0,00 | 29,41 | 45,12 | 0,35 | 3,07 | 21,37 | 0,00 | 5,26 |
| N- СКН | 0,00 | 0,00 | 64,45 | 2,39 | 0,23 | 32,39 | 0,54 | 11,11 |
| ВНТ | 0,00 | 0,00 | 70,52 | 0,00 | 1,02 | 22,80 | 5,66 | 4,42 |
| ВНТ ₀ | 0,00 | 8,00 | 57,32 | 4,47 | 4,81 | 25,37 | 0,00 | 3,62 |
| N- ВНТ | 0,00 | 0,00 | 39,29 | 21,96 | 5,45 | 22,95 | 10,35 | 21,27 |
| R_i^2 | 0,044 | 0,122 | 0,007 | 0,082 | 0,245 | 0,056 | 0,798 | |

Одержані результати також узгоджуються із літературними даними про те, що саме вуглецеві матеріали із нітрогеном у піридиновому і/або четвертинному стані виявляють найкращу каталітичну активність [25–28]. До того ж N-допування відповідає за присутність дефектів у структурі вугілля та на краях базальних площин, що може також збільшувати каталітичну активність зразків [29].

Показано, що каталітична активність вуглецевих наноматеріалів корелює із наявністю четвертинного нітрогену, що збільшує електронодонорну здатність вуглецевої матриці. Вища активність модифікованих нітрогеновмісних ВНМ N-КАУ та N-СКН у порівнянні з іншими зразками може пояснюватися різним вмістом четвертинного нітрогену. Ці дані підтверджуються знайденою залежністю каталітичної активності від наявності основних груп на поверхні ВНМ.

Висновки

Досліджено стабільність пероксиду лаурилу у розчинах толуолу, тетрахлорметану, діоксану, етилацетату та бензолу. Визначено каталітичну активність нанопористих (КАУ і СКН) і нанорозмірних (ВНТ) вуглецевих матеріалів, їхніх оксиген- та нітрогеновмісних форм і ферменту каталази розрахунком констант Міхаеліса за даними кінетики розкладання пероксиду оптимізованою наважкою каталізатора. Встановлено, що активність каталізаторів зменшується у ряді: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > СКН > СКН₀ > КАУ₀-NH₂ > ВНТ > каталаза > КАУ > ВНТ₀ >

КАУо. Показано, що зміна каталітичної активності зразків лінійно залежить від хімії поверхні (основності поверхні та вмісту четвертинного нітрогену), але не визначається структурними параметрами (питома поверхня, об'єм пор) матеріалів. Функціоналізація вуглецевих наноматеріалів гетероатомами кисню та нітрогену змінює електронодонорну здатність поверхні ВНМ, що приводить відповідно до зменшення та збільшення їхньої каталітичної активності у реакції розкладання пероксиду лаурилу. Азотвмісні вуглецеві наноматеріали виявляють більшу каталітичну активність ніж ензим каталаза у неводному середовищі, що робить їх перспективними при створенні каталізаторів розкладання органічних пероксидів при стабілізації лікарських та косметичних засобів.

Література

1. Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т. Оцінка ензимоподібної каталазної активності активованого вугілля СКН та КАУ // Поверхня. - 2009. - Вип. 1. - С. 70-77.
2. Huang Hsu-Hui, Lu Ming-Chun, Chen Jong-Nan, Lee Cheng-Te. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons // Chemosphere. – 2003. – V. 51, N 4. – P. 935–943.
3. Lyavinets A. S. Kinetic Features of Decomposition of Benzoyl Peroxide in Superbasic Media // Russian Journal of General Chemistry. – 2005. – V. 5. – P. 759–763.
4. Gagosz F., Moutrille C., Zard S. Z. A New Tin-Free Source of Amidyl Radicals // Org. Lett. – 2002. – V. 4, N 2. – P. 2707–2709.
5. Mirapeix A., Herrero-Martinez J. M., Mongay-Fernandez C., Simo'-Alfonso E. F. Lauroyl peroxide as thermal initiator of lauryl methacrylate monolithic columns for CEC // Electrophoresis. – 2008. – V. 29, N 1. – P. 4399–4406.
6. Mclamor W. M. Synthesis of Some Hydroxy Alkylbenzoquinones // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, N 6. – P. 2225–2230.
7. Tsubota T., Ida S., Hirabayashi O., Nagaoka S., Nagataa M., Matsumoto Y. Chemical modification of diamond surface using a diacyl peroxide as radical initiator and CN group-containing compounds for the introduction of the CN group // Phys. Chem. – 2002. – V. 4, N 9. – P. 3881–3886.
8. Peng H., Reverdy P., Khabashesku V. N., Margrave J. L. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides // Chem. Commun. – 2003. – V. 3. – P. 362–363.
9. Cass W. E. Decomposition of lauroyl peroxide in benzene and diethyl ether // J. Am. Chem. Soc. - 1950. – V. 72, N 11. – P. 4915–4917.
10. Abmayr D. W., Jr. Single-Walled Carbon Nanotubes: Induced Decomposition of Peroxide and Non-covalent Encapsulation into Water-Soluble PEG-eggs: a thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy – Houston, Texas. - 2009. – 121 p.
11. Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т., Уїтбі Р. Л. Д., Міхаловський С. В. Каталітична реакція розкладання пероксиду водню нанорозмірними вуглецевими матеріалами // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології. - 2010. - Т. 105. - С. 15-19.
12. Галярник Д. М., Бортник Н. В., Бакалінська О. М., Паляниця Б. Б., Кулик Т. В., Картель М. Т. Розкладання пероксиду бензоїлу активованим вугіллям СКН і КАУ у неводному середовищі // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології. – 2015. – Т. 170. – С. 59-64.
13. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.
14. Zhuravsky S. V., Kartel M. T., Tarasenko Yu. O., Villar-Rodil S., Dobos G., Toth A., Tuscon J., Laszlo K. N-containing carbons from styrene-divinylbenzene copolymer by urea treatment // Applied Surface Science. – 2012. - V. 258. - P. 2410-2415.

15. Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т. Розробка ефективних біокатализаторів на основі активованого вугілля із іммобілізованою каталазою // Вісник Львівського університету. – 2010. – Вип. 51. – С. 288–294.
16. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники – М.: Химия, 1984. – 592 с.
17. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений – Москва: Химия, 1967. – 208 с.
18. Алексеев В. Н. Количественный анализ. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.
19. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 145–149.
20. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа – Москва: Химия, 1973. – 536 с.
21. Иммобилизованные ферменты / [Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др]. – М.: Высшая школа. – 1987. – 160 с.
22. Глевацька К. В. Бакалінська О. М., Картель М. Т. Дослідження, опис та порівняння каталазної активності вуглецевих сорбентів типу СКН та КАУ // Наукові записки НаУКМА, Хімічні науки і технології. – 2008. – Т. 79. – С. 19–23.
23. Стрелко В. В., Немошкаленко В. В., Картель Н. Т., Медведев С. Л. О состоянии атомов азота в графитоподобной решетке активных углей // Адсорбция и адсорбенты. – 1983. – Вып. 11. – С. 76–80.
24. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons // Catalysis Today. – 2010. – V. 150. – P. 2–7.
25. Raymundo-Pihero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres // Carbon. – 2003. - V. 41. –P. 1925–1932.
26. Boehm H. P., Mair G., Stoehr T., Rincón A. R., Tereczki B. Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions // Fuel. – 1984. – V. 63, N 8. - P. 1061–1063.
27. K. Li, L. Ling, C. Lu, Qiao W., Liu Z., Liu L., Mochida I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers // Carbon. – 2001. – V. 39, N 12. – P. 1803–1808.
28. Matter P. H., Zhang L., Ozkan U. S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction // Journal of Catalysis. – 2006. – V. 239. – P. 83–96.
29. Lezanska M., Olejniczak A., Pacuła A., Szymański G., Włoch J. The influence of microporosity creation in highly mesoporous N-containing carbons obtained from chitosan on their catalytic and electrochemical properties // Catalysis Today. – 2014. - V. 227. – P. 223–232.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ЛАУРИЛА

Д.М. Галярник, Д.С. Бричка, О.Н. Бакалинская, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: daryna288@rambler.ru*

Исследована стабильность пероксида лаурила в толуоле, тетрахлорметане, диоксане, этилацетате и бензоле. Определена каталитическая активность нанопористых (КАУ и СКН) и наноразмерных (ВНТ) углеродных материалов, их модифицированных форм (кислород- и азотсодержащих) и фермента каталазы вычислением константы Михаэлиса по данным кинетики разложения пероксида оптимизированной навеской катализатора. Установлено, что активность катализаторов уменьшается в ряду: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > СКН > СКН_О > КАУ_О-NH₂ > ВНТ > каталаза > КАУ > ВНТ_О > КАУ_О. Показано, что каталитическая активность образцов не коррелирует со структурными параметрами (удельная поверхность, объем пор), но зависит от изменения химии поверхности материала (ее основность и присутствие четвертичного состояния азота в структуре). Функционализация углеродных наноматериалов гетероатомами кислорода уменьшает, а азота – увеличивает их каталитическую активность в реакции разложения пероксида лаурила.

THE CATALYTIC ACTIVITY OF CARBON NANOMATERIALS IN LAUROYL PEROXIDE DECOMPOSITION REACTION

D.M. Haliarnyk, D.S. Brychka, O.M. Bakalinska, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: daryna288@rambler.ru*

The stability of lauroyl peroxide in toluene, carbon tetrachloride, dioxane, ethyl acetate and benzene was investigated. Catalytic activity of nanoporous (KAU and SKN) and nanoscale (CNT) carbon materials, their modified forms (oxygen- and nitrogencontaining) and enzyme catalase was determined by Michaelis constant calculation according to the kinetics of peroxide decomposition. It was established that the activity of the catalysts decreased in the following order: N-KAU > N-CNT > N-SKN > SKN > SKN_O > KAUs-NH₂ > CNT > catalase > KAU > CNT_O > KAUs. It was shown that the catalytic activity of the samples did not correlate with structural parameters (surface area, pore volume), but depended on the nature of the surface chemistry of material (surface basicity and presence of quaternary nitrogen in the structure). Functionalization of carbon nanomaterials by oxygen heteroatoms decreases its catalytic activity while addition of nitrogen atoms increases their catalytic activity in the decomposition of lauroyl peroxide.