



УДК 544.47,546.26,54-39

Д. М. Галярник, О. М. Бакалінська, академік НАН України
М. Т. Картель

Вплив гетероатомів азоту та кисню на каталітичну активність вуглецевих нанопоруватих матеріалів типів КАУ й СКН у реакції розкладання пероксиду бензоїлу

Визначено каталітичну активність вуглецевих нанопоруватих матеріалів типів КАУ й СКН, їхніх окиснених та азотвмісних модифікованих форм, ензиму каталаза у модельній реакції розкладання пероксиду бензоїлу в етилацетаті шляхом розрахунку констант Міхаеліса за даними кінетики розкладання субстрату. Доведено, що каталітична здатність досліджуваних зразків корелює із основністю їхньої поверхні та наявністю четвертинного азоту в структурі. Введення азоту збільшує, а кисню зменшує їхню каталітичну активність.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріали, гетероатоми, азотвмісне вугілля, каталітична активність, константа Міхаеліса, пероксид бензоїлу, неводне середовище.

Вуглецеві нанопоруваті матеріали (ВНМ) здатні каталізувати численні окисно-відновні та кислотно-основні процеси, впливати на ферментативні процеси, в яких виявляють власну ензимоподібну активність [1]. Показано, що ВНМ можуть каталізувати процеси як у водному, так і в неводному середовищах. Останнім часом значна увага приділяється дослідженням ензимної активності в неводному середовищі [2]. Однак ензимоподібні властивості вуглецевих наноматеріалів у неводному середовищі практично не досліджувалися.

Здатність ВНМ до каталізу пов'язують із структурними факторами — питомою поверхнею, розміром і об'ємом сорбційних пор, та хімією поверхні — присутністю гетероатомів (O, S, N, P, B, H тощо) у вигляді структур включення, або поверхневих груп. Зокрема, модифікування киснем спричинює появу полярних кисневмісних груп на поверхні (карбоксильних, ангідридних, лактонних і фенольних), збільшує її кислотність, приводить до гідрофілізації матеріалу, надає йому іонообмінних властивостей [3]. Функціоналізація азотом змінює електрофізичні, адсорбційні та структурні властивості ВНМ [4], впливає на його каталітичну активність. Азотвмісне активоване вугілля застосовують в технологіях збереження енергії [5], паливних елементах [6], акумуляторах [7], сонячних батареях [8] та каталізі [9–11].

© Д. М. Галярник, О. М. Бакалінська, М. Т. Картель, 2015

Мета роботи — дослідження каталазоподібної активності ряду різних за вмістом гетероатомів вуглецевих нанопоруватих матеріалів у неводному середовищі в модельній реакції розкладання пероксиду бензоїлу (ПБ) та встановлення кореляції між структурою вуглецевих матриць, зміною їх хімії поверхні та каталітичною активністю.

Результати дослідження можуть бути використані для створення біокатализаторів спрямованої дії в медицині, біотехнології, біосенсоричі на основі доступної недорогої сировини.

Експериментальна частина. Для вивчення каталітичного розкладання пероксиду бензоїлу використано синтетичне азотвмісне (СКН) та природне (КАУ, із шкаралупи фруктових кісточок) вугілля, їх модифіковані форми (окиснені нітратною кислотою СКН_о й КАУ_о, азотвмісні КАУ (N-КАУ) й СКН (N-СКН), що отримані просочуванням сечовиною з подальшою термічною обробкою), КАУ_о-NH₂ (окиснене КАУ_о із хімічно іммобілізованим 1,5-діамінопентаном) та каталазу (з бичачої печінки, К 1.11.1.6, активність 329300 о. а., “Fluka”).

Досліджені зразки були охарактеризовані визначенням: площі питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) — хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції азоту; об’єму сорбційних пор (V_s) — ексикаторним методом за бензолом, елементного складу — методами Прегля та Дюма (табл. 1). Якісну та кількісну характеристизацію функціональних груп на поверхні зразків активованого вугілля проводили їх титруванням за Бьомом (табл. 2).

Хімічний стан атомів азоту на поверхні зразків ВНМ досліджували методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі “VG ESCA”.

Для здійснення експерименту використовували порошкоподібний пероксид бензоїлу (“Merck”, містить 25% води); етилацетат (“Merck”, для рідинної хроматографії, 99,8%).

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики та елементний склад досліджуваних сорбентів

ВНМ	Елементний склад, % за масою				$V_s, \text{ см}^3/\text{Г}$ (X_1)	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ (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	16,8	3,30	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
R ²	—	—	0,01	0,13	0,34	0,01

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

ВНМ	Групи				
	карбо- кисильні	лактонні	фенольні	Сума кисл. груп (X_3)	основні (X_4)
КАУ	0,04	0,06	0,02	0,12	0,00
КАУ _о	0,84	0,20	1,39	2,43	0,00
N-КАУ	0,00	0,45	0,05	0,50	1,90
КАУ _о -NH ₂	0,00	0,00	1,27	1,27	0,22
СКН	0,08	0,02	0,02	0,12	0,12
СКН _о	1,04	0,10	1,01	2,15	0,00
N-СКН	0,00	0,00	0,73	0,73	1,44
R ²	—	—	—	0,14	0,93

Розчини пероксиду бензоїлу необхідних концентрацій (від 1 до 10%) готували з наважки. Вміст ПБ у препараті, з наважки якого готували розчини, попередньо встановлено йодометричним титруванням.

Волюмометричний метод використовували для визначення оптимальної наважки катализатора, каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів та ферменту каталаза в 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 ± 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 ензимоподібну здатність вуглецевих матеріалів, їхніх модифікованих форм та каталази встановлювали за допомогою методики вивчення кінетичних закономірностей перебігу ферментативних реакцій за константами Міхаеліса (K_M). Визначення K_M [12] проводили за початковою швидкістю (V_0) реакції при різних концентраціях субстрату. З метою полегшення сприйняття отриманих даних розраховували константу афінності (K_{af}) — величину, обернену до константи Міхаеліса.

Результати та їх обговорення. З метою встановлення факторів, що впливають на каталітичну активність вуглецевих матеріалів в обраній реакції, нами синтезовано ряд зразків ВНМ, які різняться структурно-сорбційними характеристиками, хімією поверхні, наявністю гетероатомів у структурі. Об'єм сорбційних пор варіюється в межах 0,50–0,90 см³/г, а площа питомої поверхні — 650–2140 м²/г. Результати елементного аналізу зразків вугілля вказують на те, що під час окиснення кількість атомів кисню збільшується вдвічі для вугілля СКН та в 35 разів для вугілля КАУ. При цьому також зростає вміст атомів водню, що свідчить про формування кисневмісних функціональних груп на поверхні зразків СКН та КАУ (див. табл. 1). Титрування поверхневих груп дало змогу встановити, що утворені групи мають кислотний характер. Загальна кількість кислих груп при окисненні вугілля СКН збільшується у 18, а КАУ — у 20 разів. Хімічна іммобілізація 1,5-діамінопентану на поверхні окисненого КАУо приводить до зменшення загальної кількості кислих груп практично вдвічі, причому титруванням виявлено лише фенольні групи на поверхні вугілля.

Лужні поверхневі групи визначаються в зразках СКН, N-СКН, N-КАУ та КАУо-NH₂ (див. табл. 2) у кількості від 0,12 до 1,90 мекв/г, імовірно, завдяки наявності атомів азоту у структурі цих матеріалів. Вміст атомів азоту за даними елементного аналізу найменший у вугіллі КАУ — 0,30%. Окиснення нітратною кислотою подвоює його кількість у структурі вугілля, внаслідок процесів нітрування вуглецевої поверхні. Функціоналізація вугілля КАУ дозволяє ввести до 2,20% азоту. Азот міститься у вугіллі марки СКН, оскільки цей матеріал отримують із вінілпіридинової смоли [13]. При цьому загальний вміст азоту в синтетичному вугіллі СКН також збільшується при окисненні. Було синтезовано вугілля N-СКН, в якому виявлено найбільший вміст азоту в досліджуваних зразках — 3,85%. Варто відзначити, що у вугіллі N-СКН кількість основних груп зросла у 12 разів у порівнянні із вихідним матеріалом. При хімічній іммобілізації 1,5-діамінопентану на поверхні КАУо-NH₂ з'явилися основні групи, які пов'язують із наявністю азоту в структурі, але при порівнянні із N-КАУ їх вміст у 8,6 раза менший.

Для кількісного розрахунку зміни концентрації ПБ під час каталітичного розкладання волюмометричним методом необхідно було встановити стехіометрію реакції. Аналіз продуктів реакції розкладання пероксиду бензоїлу за наявності вуглецевих наноматеріалів методом ТПД МС показав, що в усіх випадках виділяється СО й СО₂, вивільнення молекули

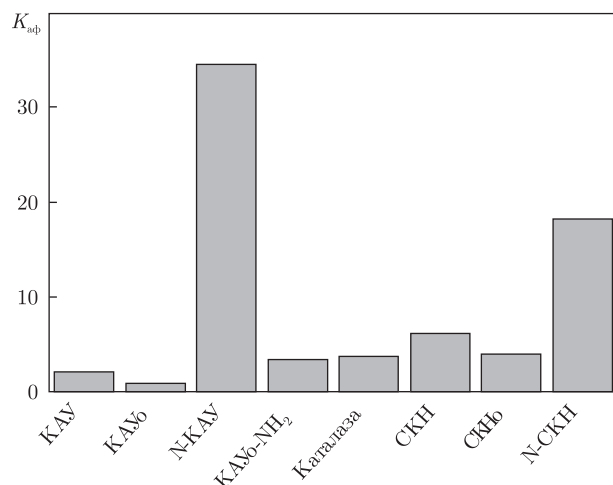


Рис. 1. Каталітична активність досліджуваних матеріалів

кисню не спостерігалось. Для обчислення результатів дослідження кінетики розкладання ПБ волюмометричним методом було прийнято, що в результаті реакції розкладання однієї молекули ПБ виділяються дві молекули газу [14].

Експериментально було визначено каталітичну активність досліджуваних об'єктів у реакції розкладання ПБ (рис. 1). Достовірність апроксимації визначення (R^2) констант Міхаеліса та афінності в ході проведеного експерименту не менша за 0,85.

Встановлено, що каталітична активність досліджених матеріалів ($K_{аф}$, (ммоль/л)⁻¹, Y) зменшується в такому ряді: N-КАУ (34,5) > N-СКН (18,2) > СКН (6,2) > СКНо (4,0) > каталаза (3,7) > КАУо-NH₂ (3,4) > КАУ (2,1) > КАУо (0,9). Активність азотвмісних ВМ більша за таку ензиму каталаза. N-КАУ найбільш активний, значну активність проявляє N-СКН, який втричі активніший за вихідний СКН. Меншою активністю характеризується СКНо. Наступні матеріали менш активні, ніж ензим. При цьому матеріал КАУо-NH₂ активніший за КАУ й КАУо, який має найменшу активність. Таким чином, азотвмісні матеріали мають вищу каталітичну активність. Це можна пояснити тим, що азот як електронодонорний елемент забезпечує більшу рухливість електронів у вуглецевій матриці і знижує роботу виходу електрона на межі поділу вугілля / рідка або газоподібна фаза. 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 азотвмісними ВМ та матеріалами КАУ й ВМто за активністю в 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 в порівнянні з ензимами.

Автори даного повідомлення поставили питання, від яких чинників залежить каталітична каталазоподібна активність досліджуваних ВМ у реакції розкладання ПБ у неводному середовищі. Пошук кореляції (R^2) між каталітичною активністю ($K_{аф}$, Y) та структурними факторами (X_1 й X_2) позитивної відповіді не дав — $R_1^2 = 0,34$ й $R_2^2 = 0,01$ відповідно. Загальний вміст кислих поверхневих груп (X_3) та вміст кисню (X_6) також не впливає на каталітичну активність — $R_3^2 = 0,14$ й $R_6^2 = 0,01$ відповідно, тоді як між наявністю основних груп (X_4) та активністю існує кореляція $R_4^2 = 0,93$. Було зроблено припущення, що лужність

Таблиця 3. Кореляція між хімічним станом нітрогену та каталітичною активністю ВНМ

Матеріал	Стан атомів нітрогену (відносний вміст, %)							$K_{af},$ мм ⁻¹ (Y)
	піролідон- новий (X ₇)	пірольний (X ₈)	піриди- новий (X ₉)	піридин N-оксид (X ₁₀)	NO ₂ - група (X ₁₁)	C=N (X ₁₂)	четвер- тинний (X ₁₃)	
КАУ	0,00	35,59	57,58	3,98	2,85	0,00	0,00	2,12
КАУ _o	0,00	6,44	89,27	2,83	1,46	0,00	0,00	0,89
N-КАУ	0,00	1,12	67,38	0,00	4,09	14,18	13,23	34,48
КАУ _o -NH ₂	35,93	0,00	60,67	1,30	0,00	0,00	2,10	3,44
СКН	48,69	0,00	25,52	10,03	2,19	13,57	0,00	6,17
СКН _o	0,00	29,41	45,12	0,35	3,07	21,37	0,00	4,00
N-СКН	0,00	0,00	64,45	2,39	0,23	32,39	0,54	18,18
R ²	0,07	0,14	0,01	0,11	0,14	0,23	0,77	—

поверхні ВНМ обумовлена азотвмісними групами. Але каталітична активність не корелює із загальним вмістом азоту (X₅) $R_5^2 = 0,13$. Вірогідно, каталітична активність азотмісних ВНМ залежить не від загального вмісту азоту в структурі, а від його хімічного стану.

Стан атомів азоту та їхній відносний вміст у досліджуваних ВНМ було визначено з аналізу N 1s РФЕ спектрів (табл. 3).

Показано, що каталітична ензимоподібна активність вуглецевих наноматеріалів корелює з наявністю четвертинного азоту, через що збільшується електронодонорна здатність вуглецевої матриці. Вища активність модифікованих азотвмісних ВНМ N-КАУ й N-СКН у порівнянні з СКН може пояснюватися різним вмістом четвертинного азоту. Ці дані підтверджуються знайденою залежністю активності від наявності основних груп на поверхні ВНМ. Аналогічні висновки було зроблено в роботі [11], автори якої показали, що четвертинний азот збільшує активність вугілля в реакціях епоксидації стирену та окиснювального дегідрування пропану завдяки збільшенню електронодонорності атомів вуглецю.

Таким чином, експериментально визначено каталітичну здатність вугілля типів КАУ й СКН, їхніх модифікованих форм (окиснених, азотвмісних) та ензиму каталаза у модельній реакції розкладання пероксиду бензоїлу в етилацетаті шляхом розрахунку K_M за даними кінетики розкладання субстрату. Показано, що вуглецеві матеріали виявляють каталазо-подібну здатність у неводному середовищі. Встановлено, що каталітична здатність досліджуваних зразків корелює не із структурними параметрами, а із змінами хімії їх поверхні. Введення кисню зменшує, а азоту збільшує їхню каталітичну активність. Визначено вплив хімічного стану атомів азоту в структурі вугілля на його каталітичну активність. Встановлено, що каталітична ензимоподібна активність вуглецевих наноматеріалів корелює з наявністю четвертинного азоту в складі ВНМ. Синтезовані N-ВНМ є перспективними (як катализатори) для розкладання органічних пероксидів у неводному середовищі.

Цитована література

1. Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т. Кількісна оцінка каталазної активності вуглецевих сорбентів медичного призначення // Доп. НАН України. – 2008. – № 8. – С. 126–131.
2. Krieger N., Bhatnagar T., Baratti J. C., Baron A. M., de Lima V. M., Mitchell D. Non-Aqueous Biocatalysis in Heterogeneous Solvent Systems // Food Technol. Biotechnol. – 2004. – 42, No 4. – P. 279–286.
3. Menendez-Diaz J. A., Martln-Gullon I. Types of carbon adsorbents and their production // Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7) [Ed. by T. Bandoz]. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 1–47.

4. Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. Orientation ordering of N₂ molecules in vertically aligned CN_(x) nanotubes // *Appl. Phys. A: Mater.* – 2009. – **94**, No 3. – P. 437–443.
5. Badzian A., Badzian T., Breval E., Piotrowski A. Nanostructured, nitrogen-doped carbon materials for hydrogen storage // *Thin Solid Films.* – 2001. – **398**. – P. 170–174.
6. Shao Y., Sui J., Yina G., Gao Y. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell // *Appl. Catal.* – 2008. – **79**. – P. 89–99.
7. Shao Y. Y., Wang X. Q., Engelhard M., Wang C. M., Dai S., Liu J., Yang Z. G., Lin Y. H. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources.* – 2010. – **195**, No 13. – P. 4375–4379.
8. Cui T. X., Lv R. T., Huang Z. H., Zhu H. W., Zhang J., Li Z., Yi J., Feiyu K., Kunlin W. Synthesis of nitrogen-doped carbon thin films and their applications in solar cells // *Carbon.* – 2011. – **49**, No 15. – P. 5022–5028.
9. Chettya R., Kundua S., Xiaa W., Brona M., Schuhmannb W., Chirilad V., Blandl W., Reinecke T., Muhler M. PtRu nanoparticles supported on nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes as catalyst for methanol electrooxidation // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **54**. – P. 4208–4215.
10. Chen P., Xiao T. Y., Li H. H., Yang J. J., Wang Z., Yao H. B., Yu S. H. Nitrogen-doped graphene/ZnSe nanocomposites: hydrothermal synthesis and their enhanced electrochemical and photocatalytic activities // *ACS Nano.* – 2012. – **6**, No 1. – P. 712–719.
11. Podyacheva O. Yu., Izmagilov Z. R. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis // *Catal. Today.* – 2015. – **249**. – P. 12–22.
12. Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т. Дослідження, опис та порівняння каталазної активності вуглецевих сорбентів типу СКН та КАУ // *Наук. зап. НаУКМА, Хімічні науки і технології.* – 2008. – **79**. – С. 19–23.
13. 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.
14. Bortnik N. V., Galyarnik D. M., Kulyk T. V., Palyanytsya B. B., Bakalinska O. M., Kartel M. T. Benzoyl Peroxide Decomposition by Carbon Nanomaterials // 34th Intern. Conf. Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT 34) and Intern. Conf. “Modern Problems of Surface Chemistry”. – Kiev, 2014. – P. 29.

References

1. Glevatska K. V., Bakalinska O. M., Kartel M. T. *Dop. NAN Ukraine*, 2008, No 8: 126–131 (in Ukrainian).
2. Krieger N., Bhatnagar T., Baratti J. C., Baron A. M., de Lima V. M., Mitchell D. *Food Technol. Biotechnol.*, 2004, **42**, No 4: 279–286.
3. Menendez-Diaz J. A., Martln-Gullon I. *Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7)*, Ed. by T. Bandoz, Amsterdam: Elsevier, 2006: 1–47.
4. Okotrub A. V., Bulusheva L. G., Kudashov A. G., Belavin V. V., Vyalikh D. V., Molodtsov S. L. *Appl. Phys. A: Mater.*, 2009, **94**, No 3: 437–443.
5. Badzian A., Badzian T., Breval E., Piotrowski A. *Thin Solid Films*, 2001, **398**: 170–174.
6. Shao Y., Sui J., Yina G., Gao Y. *Appl. Catal.*, 2008, **79**: P. 89–99.
7. Shao Y. Y., Wang X. Q., Engelhard M., Wang C. M., Dai S., Liu J., Yang Z. G., Lin Y. H. *J. Power Sources*, 2010, **195**, No 13: 4375–4379.
8. Cui T. X., Lv R. T., Huang Z. H., Zhu H. W., Zhang J., Li Z., Yi J., Feiyu K., Kunlin W. *Carbon*, 2011, **49**, No 15: 5022–5028.
9. Chettya R., Kundua S., Xiaa W., Brona M., Schuhmannb W., Chirilad V., Blandl W., Reinecke T., Muhler M. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**: 4208–4215.
10. Chen P., Xiao T. Y., Li H. H., Yang J. J., Wang Z., Yao H. B., Yu S. H. *ACS Nano*, 2012, **6**, No 1: 712–719.
11. Podyacheva O. Yu., Izmagilov Z. R. *Catal. Today*, 2015, **249**: 12–22.
12. Glevatska K. V., Bakalinska O. M., Kartel M. T. *Scientific notes NaUKMA, Chem. Sci. and Technol.*, 2008, **79**: 19–23 (in Ukrainian).
13. Strelko V. V., Nemoshkalenko V. V., Kartel N. T., Medvedev S. L. *Adsorpt. and Adsorb.*, 1983, **11**: 76–80 (in Russian).

14. Bortnik N. V., Galyarnik D. M., Kulyk T. V., Palyanytsya B. B., Bakalinska O. M., Kartel M. T. 34th Intern. Conf. on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT 34) and Intern. Conf. "Modern Problems of Surface Chemistry", Kiev, 2014: 29.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 13.07.2015

Д. М. Галярник, О. Н. Бакалинская, академик НАН Украины Н. Т. Картель

Влияние гетероатомов азота и кислорода на каталитическую активность углеродных нанопористых материалов типов КАУ и СКН в реакции разложения пероксида бензоила

Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко НАН України, Київ

Определена каталитическая способность углеродных нанопористых материалов типов КАУ и СКН, их окисленных и азотсодержащих модифицированных форм и фермента каталаза в модельной реакции разложения пероксида бензоила в этилацетате путем расчета констант Михаэлиса по данным кинетики разложения субстрата. Установлено, что каталитическая способность исследованных образцов коррелирует с основностью их поверхности и наличием четвертичного азота в структуре. Введение азота увеличивает, а кислорода уменьшает их каталитическую активность.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, гетероатомы, азотсодержащие угли, каталитическая активность, константа Михаэлиса, пероксид бензоила, неводная среда.

D. M. Galyarnyk, O. M. Bakalinska,
Academician of the NAS of Ukraine M. T. Kartel

Influence of nitrogen and oxygen heteroatoms on catalytic activity of carbon nanoporous materials of KAU and SCN types in the model reaction of benzoyl peroxide decomposition

O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

The catalytic activity of carbon nanoporous materials of SCN and KAU type, their oxidized and nitrogen-containing modified forms, enzyme catalase in the model reaction of benzoyl peroxide decomposition in ethyl acetate solutions are determined by the calculation of the Michaelis constants according to the kinetics of substrate decomposition. It is found that the catalytic activity of studied samples correlates with surface basicity and the presence of quaternary nitrogen groups in the structure. The doping by nitrogen and oxygen heteroatoms increases and decreases, respectively, their catalytic activity.

Keywords: carbon nanomaterials, heteroatom, nitrogen-containing carbon, catalytic activity, Michaelis constant, benzoyl peroxide, non-aqueous media.