

## РОЗКЛАДАННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ В НЕВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

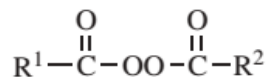
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: daryna288@rambler.ru*

*Досліджено стабільність розчинів бензоїл- та лаурилпероксидів у різних розчинниках. Визначена каталітична активність нанопоруватих (природне КАУ та синтетичне СКН активоване вугілля) і нанорозмірних (вуглецеві нанотрубки) вуглецевих матеріалів та їхніх модифікованих (окиснених і нітрогеновмісних) форм у порівнянні з активністю ензиму каталаза у модельній реакції розкладання органічних пероксидів шляхом розрахунку констант Міхаеліса за даними кінетики розкладання пероксиду. Показано, що вуглецеві наноматеріали виявляють високу каталітичну здатність у неводному середовищі. Встановлено, що каталітична активність досліджуваних зразків корелює зі зміною хімії поверхні, а саме із основністю поверхні та наявністю четвертинного нітрогену у структурі вуглецевих наноматеріалів.*

### Вступ

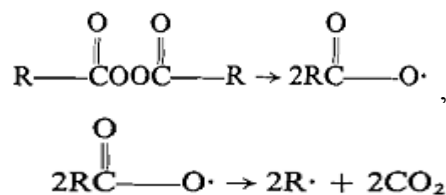
Органічні пероксиди знаходять широке застосування у промисловості та лабораторній практиці. У першу чергу їх використовують як джерело вільних радикалів для одержання полімерних та композитних матеріалів, що зумовлено здатністю органічних пероксидів розпадатися на вільні радикали [1].

Як ініціатори радикальної полімеризації досить часто використовуються діацилпероксиди, які являють собою симетричні молекули із загальною формулою

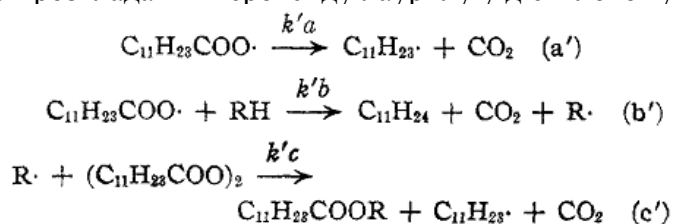


де  $R^1=R^2$  і може бути як арильним, так і алкільним замісником.

У літературі детально досліджено розкладання діацильних пероксидів [2]. Вивчено вплив природи розчинників, температури, деяких каталізаторів [3, 4] на результуючий процес. Відомо, що розкладання діацильних пероксидів, до яких відносяться пероксид бензоїлу (ПБ) та пероксид лаурилу (ПЛ) перебігає за схемою [5]:



На першому етапі розривається зв'язок окисген – окисген із утворенням ациклокси-радикалу. Ациклокси-радикал є досить нестабільним, тому він розкладається із утворенням двох радикалів та двох молекул  $CO_2$ . Існують і інші механізми розкладання діацильних пероксидів, наприклад на наступній схемі представлений механізм розкладання пероксиду лаурилу у діетиловому етері [6]:



Автори стверджують що за даним механізмом розкладання ПЛ на кожній стадії реакції може відбуватися декарбоксілювання із утворенням на останній стадії естеру.

Диацилпероксиди розкладаються також під впливом іонів металів, таких як Cu, Fe, Co, Mn за наступним механізмом [7]:



В той же час відомо, що ефективними каталізаторами розкладання диацильних пероксидів можуть бути вуглецеві наноматеріали (ВНМ), наприклад вуглецеві нанотрубки [8] та активоване вугілля. Однак процеси розкладання органічних пероксидів вуглецевими наноматеріалами вивчені мало. Тому актуальним є дослідження каталітичної здатності вуглецевих наноматеріалів у процесах розкладання органічних пероксидів та знаходження чинників впливу на каталітичну активність досліджуваних матеріалів.

У даній роботі наведено результати дослідження каталітичного розкладання симетричних органічних пероксидів з ароматичними (пероксид бензоїлу) та аліфатичними (пероксид лаурилу) замісниками у присутності вуглецевих нанопористих та нанорозмірних матеріалів.

### Матеріали і методи

В роботі використовували пероксид бензоїлу (Merck KGaA, містить 25 % води) та пероксид лаурилу (Merck KGaA, 98 %). Для визначення стабільності ПБ використовували розчинники: етилацетат (Merck KGaA, для рідинної хроматографії, 99,8 %), ацетон, тетрахлорметан, бутанол, оцтова кислота «ч.д.а.». Для визначення стабільності ПЛ використовували: тетрахлорметан, етилацетат, діоксан, бензол, толуол «ч.д.а.».

Розчини ПБ 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 [9]: 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).

Розчини ПЛ необхідних концентрацій (від 1 до 5 %) також готували з наважки. Вміст ПЛ у препараті, з наважки якого готували розчини, попередньо визначали йодометричним титруванням за модифікованою методикою [10]: до 10 мл розчину пероксиду лаурилу у тетрахлоретані додавали 5 мл льодяної оцтової кислоти, 30 мл пропанолу-2 та 10 мл КІ, нагрівали протягом 5–15 хв до початку кипіння. Розчин титрували 0,01 N розчином тіосульфату натрію до знебарвлення.

Для порівняння каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів використовували ензим каталаза (з бичачої печінки, К 1.11.1.6, активність 329300 о.а., Fluka).

Для вивчення каталітичного розкладання органічних пероксидів використано нанопористе вугілля (КАУ та СКН) та нанорозмірні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), їхні модифіковані форми – окиснені (КАУ<sub>о</sub>, СКН<sub>о</sub> та ВНТ<sub>о</sub>), а також нітрогенвмісні (N-КАУ, КАУ<sub>о</sub>-NH<sub>2</sub>, N-СКН, N-ВНТ) зразки. Оксигенвмісні зразки були приготовлені окисненням нітратною кислотою [11]; нітрогенвмісні – отримані просочуванням сечовиною окиснених зразків з наступною термічною обробкою в інертній атмосфері (N-КАУ, N-СКН, N-ВНТ), або хімічною іммобілізацією діамінопентану на поверхні окиснених зразків (КАУ<sub>о</sub>-NH<sub>2</sub>) з використанням біфункціонального зшиваючого агента – водорозчинного карбодііміду.

Досліджені зразки було охарактеризовано визначенням: площі питомої поверхні ( $S_{\text{пит}}$ ) та середнього радіусу пор ( $r_{\text{пор}}$ ) хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту [12]; об'єму сорбційних пор ( $V_s$ ) – ексикаторним методом за бензолом [13], а також елементного складу – методами Прегля та Дюма [14, 15] (табл. 1). Якісне та кількісне визначення функціональних груп на поверхні зразків активованого вугілля проводили титруванням за Бьомом [16] (табл. 2).

Визначення оптимальної наважки каталізатора, дослідження стабільності пероксидів у розчинниках, каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів у неводному середовищі проводили волюмометричним методом [17]. Розкладання пероксидів проводили в термостатованій комірці з перемішуванням. Температуру реакційної суміші визначали з точністю  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , температуру навколишнього середовища – з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 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 в кожному досліді становив 10 мл.

Каталітичну здатність вуглецевих матеріалів та їх модифікованих форм визначали та порівнювали з активністю катализи за методикою вивчення кінетичних закономірностей перебігу ферментативних реакцій за константами Міхаеліса ( $K_M$ ). З метою полегшення сприйняття одержаних даних розраховували константу афінності ( $K_{\text{аф}}$ ) – величину, обернену до константи Міхаеліса. Для всіх каталізаторів було визначено оптимальну наважку, при якій спостерігається максимальна швидкість розкладання субстрату. Визначення константи Міхаеліса [18] проводили за початковою швидкістю ( $V_0$ ) реакції при різних концентраціях субстрату (пероксиду). За отриманими результатами будували графік залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в обернених координатах Лайнуівера–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 (ТПД МС) [19]. 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 МХ-7304 А з іонізацією електронним ударом. Зразок вагою 0,1–20 мг поміщали на дно кварцмолібденової ампули і до початку досліду вакуумували при  $\sim 20^\circ\text{C}$  до тиску  $\sim 5 \cdot 10^5$  Па. Програмоване лінійне нагрівання зразку проводили зі швидкістю  $0,15^\circ\text{C}/\text{с}$  до температури  $\sim 750^\circ\text{C}$ . Леткі продукти термолізу іонізувались та фрагментувались під дією електронного удару. Після розподілу по масах в мас-аналізаторі інтенсивність іонного струму продуктів десорбції та термолізу реєструвалась вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрацію мас-спектрів проводили в діапазоні 1–210 а.о.м.

Хімічний стан атомів карбону, нітрогену та кисню на поверхні зразків вугілля досліджували методом рентгенофотоелектронної спектроскопії (РФЕС). РФЕ-спектри знімали на приладі «JEOL», 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  $\pm 0,1$  еВ. Стандартом для визначення енергії зв'язку електронів елементів були 1s-електрони вуглецю (284,8 еВ). Кількісний аналіз проводили з прямої пропорційності між інтенсивністю сигналу та концентрацією елементу.

### Результати і обговорення

Для визначення факторів впливу на каталітичну активність вуглецевих наноматеріалів було обрано нанопористі (АВ) та нанорозмірні (ВНТ) вуглецеві матеріали з різними структурними та сорбційними характеристиками, хімією поверхні

та присутністю гетероатомів у структурі. Площа питомої поверхні зразків варіюється в межах 145–2140 м<sup>2</sup>/г. Ексикаторний метод показав, що об'єм сорбційних пор знаходиться в межах 0,30–0,90 см<sup>3</sup>/г. Результати елементного аналізу ВНМ показують, що внаслідок процесу окиснення поверхні зразків кількість атомів кисню збільшується вдвічі для СКН та у 20 разів для КАУ. Зростання кількості атомів гідрогену свідчить про те, що на поверхні СКН та КАУ формуються оксигенвмісні функціональні групи (табл. 1). Елементний аналіз вуглецевих нанотрубок виявився малоінформативним.

Результати титрування поверхневих груп вказують на утворення функціональних груп переважно кислого характеру, про що свідчить збільшення кількості атомів гідрогену (табл. 1, 2). Загальний вміст кислих груп на поверхні внаслідок окиснення ВНМ збільшується в 6, 18 і 20 разів для ВНТо, СКНо і КАУо відповідно. 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, КАУо-NH<sub>2</sub> та у ВНТ (табл. 2) у кількості 0,11–1,90 мекв/г, імовірно, завдяки наявності атомів нітрогену у структурі цих матеріалів. Найменший вміст атомів нітрогену спостерігався у вугіллі КАУ – 0,30 %. Окиснення нітратною кислотою подвоює кількість атомів нітрогену у структурі вугілля, імовірно внаслідок процесів нітрування вуглецевої поверхні, тому що, як відомо, HNO<sub>3</sub> є нітруючим агентом. Функціоналізація дозволяє ввести до 2,20 % нітрогену. Нітроген міститься у вугіллі марки СКН (переважно у піридиновій формі [20]), 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 і отримано вугілля N-СКН, вміст нітрогену у якому сягає 3,85 %.

**Таблиця 1.** Структурно-сорбційні характеристики та елементний склад досліджуваних матеріалів.

| ВНМ                  | Елементний склад (мас. %) |      |                        |                        | V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г<br>(X <sub>1</sub> ) | S <sub>пит</sub> , м <sup>2</sup> /г<br>(X <sub>2</sub> ) |
|----------------------|---------------------------|------|------------------------|------------------------|--|---|
|                      | С                         | Н    | О<br>(X <sub>6</sub> ) | Н<br>(X <sub>5</sub> ) |  |   |
| КАУ                  | 99,40                     | 0,20 | 0,06                   | 0,30                   | 0,50   | 1070  |
| КАУо                 | 96,30                     | 1,10 | 2,10                   | 0,60                   | 0,85   | 1850  |
| N-КАУ                | 89,20                     | 2,33 | 6,24                   | 2,20                   | 0,91   | 1470  |
| КАУо-NH <sub>2</sub> | 78,61                     | 1,98 | 16,08                  | 3,33                   | 0,56   | 650   |
| СКН                  | 91,20                     | 0,96 | 6,50                   | 1,30                   | 0,75   | 1970  |
| СКНо                 | 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   |
| ВНТо                 | 97,21                     | 0,95 | 1,43                   | 0,41                   | 0,56   | 150   |
| N-ВНТ                | 99,12                     | -    | 0,48                   | 0,40                   | 0,31   | 145   |
| R <sup>2</sup>       | -                         | -    | 0,01                   | 0,05                   | 0,02   | 0,01  |

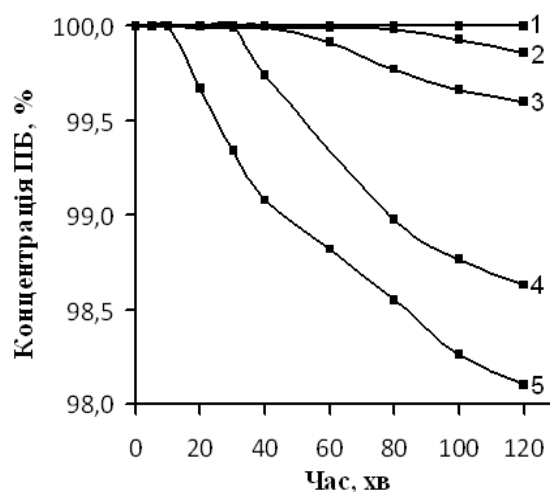
Розчинники впливають на стійкість пероксиду бензоїлу [21]. З метою розмежування процесів розкладання ПБ у розчині та на поверхні твердого тіла нами була досліджена його стабільність у ацетоні, етилацетаті, CCl<sub>4</sub>, бутанолі та льодяній оцтовій кислоті. Встановлено, що ПБ впродовж 2 год розкладається: в етилацетаті – на 0 %; ацетоні – 0,14 %; CCl<sub>4</sub> – 0,23 %; бутанолі – 1,37 %; оцтовій кислоті – 1,90 % [22]

(рис. 1). Виявилося, що розчини ПБ в етилацетаті практично не розкладаються протягом часу, потрібного для дослідження каталітичних властивостей вуглецевих матеріалів. Тому саме етилацетат обрано як розчинник для дослідження каталітичних властивостей вуглецевих матеріалів.

**Таблиця 2.** Вміст поверхневих груп зразків ВНМ, мекв/г

| ВНМ                               | Групи        |          |          |                                    |                           |
|-----------------------------------|--------------|----------|----------|------------------------------------|---------------------------|
|                                   | карбоксильні | лактонні | фенольні | сума кислих груп (X <sub>3</sub> ) | основні (X <sub>4</sub> ) |
| КАУ                               | 0,04         | 0,06     | 0,02     | 0,12                               | 0,00                      |
| КАУ <sub>0</sub>                  | 0,84         | 0,20     | 1,39     | 2,43                               | 0,00                      |
| N-КАУ                             | 0,00         | 0,45     | 0,05     | 0,50                               | 1,90*                     |
| КАУ <sub>0</sub> -NH <sub>2</sub> | 0,00         | 0,00     | 1,27     | 1,27                               | 0,22*                     |
| СКН                               | 0,08         | 0,02     | 0,02     | 0,12                               | 0,12*                     |
| СКН <sub>0</sub>                  | 1,04         | 0,10     | 1,01     | 2,15                               | 0,00                      |
| N-СКН                             | 0,00         | 0,00     | 0,73     | 0,73                               | 1,44*                     |
| ВНТ                               | 0,10         | 0,31     | 0,03     | 0,44                               | 0,23*                     |
| ВНТ <sub>0</sub>                  | 0,40         | 0,40     | 0,55     | 1,35                               | 0,00                      |
| N-ВНТ                             | 0,41         | 0,22     | 0,09     | 0,72                               | 0,00                      |
| R <sup>2</sup>                    | -            | -        | -        | 0,14                               | 0,92                      |

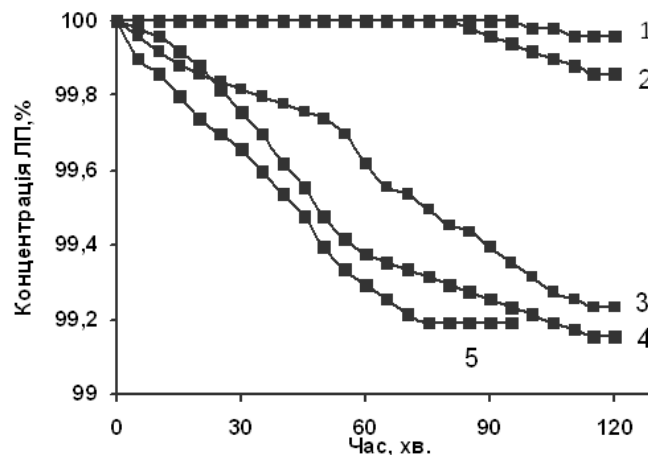
\* Коефіцієнт кореляції розраховано тільки для зразків що містять основні групи.



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

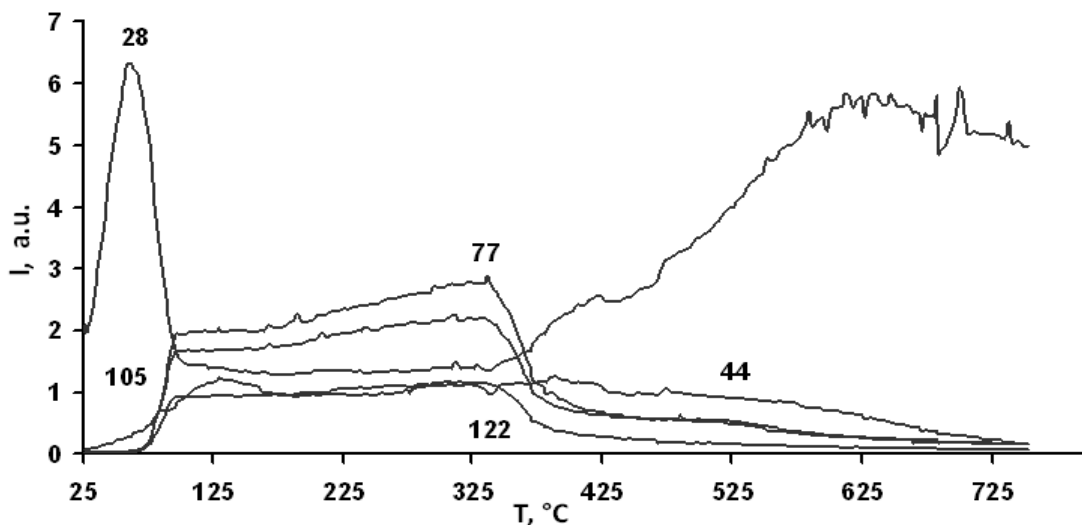
Для визначення оптимального середовища при дослідженні каталітичної реакції розкладання пероксиду лаурилу нами проводилося вивчення його стабільності у різних розчинниках. Результати експерименту показали, що розчинники можна розташувати у ряд по мірі збільшення розкладання ПЛ у розчиннику: толуол < CCl<sub>4</sub> < діоксан < бензол < етилацетат (рис.2). Оптимальним розчинником для процесу розкладання пероксиду лаурилу обрано тетрачлорметан.

Для кількісного розрахунку зміни концентрації ПБ під час каталітичного розкладання волюмометричним методом необхідно було встановити стехіометрію реакції.



**Рис. 2.** Кінетика розкладання 5 % розчинів ПЛ в: 1 – толуолі, 2 – тетраклорметані, 3 – діоксані, 4 – етилацетаті, 5 – бензолі.

Аналіз продуктів реакції розкладання пероксиду бензоїлу за присутності вуглецевих наноматеріалів методом ТПДМС показав (рис.3) присутність піків із масовими числами 122, 105, 77, 44, 28, які відповідають наступним радикалам: бензойній кислоті, бензоїлокси-радикалу, фенільному радикалу, молекулам  $\text{CO}_2$  та  $\text{CO}$ . При цьому вивільнення молекули кисню не спостерігалось. Отже, для обчислення результатів дослідження кінетики розкладання ПБ волюмометричним методом було прийнято, що в результаті реакції розкладання однієї молекули ПБ виділяється дві молекули газу ( $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ). Для пероксиду лаурилу прийняті ті ж самі стехіометричні співвідношення.



**Рис. 3.** ТПДМС спектр розкладання ПБ на вугіллі СКН.

Для аналізу, кількісної оцінки та порівняння каталітичної активності вуглецевих наноматеріалів, їхніх модифікованих форм і ензиму каталаза було розраховано константи Міхаеліса з кінетичних даних розкладання розчинів пероксидів різних концентрацій. Достовірність визначення ( $R^2$ ) констант Міхаеліса та афінності в ході проведеного експерименту не менша за 0,85 (табл. 3).

Встановлено, що каталітична активність досліджених матеріалів ( $K_{af.}$ ,  $(\text{моль/л})^{-1}$ ,  $(Y)$ ) зменшується у послідовності: N-КАУ > N-ВНТ > N-СКН > СКН > СКНо > КАУо- $\text{NH}_2$  > ВНТ > каталаза > ВНТо > КАУ > КАУо. Показано, що найвищу каталітичну активність (більшу за активність каталази) проявляють нітрогенвмісні наноматеріали

(N-КАУ, N-ВНТ, N-СКН). N-КАУ є найактивнішим каталізатором у реакції розкладання ПБ. N-СКН також показує високу каталітичну активність, втричі більшу за вихідне вугілля СКН. СКНо проявляє меншу каталітичну активність навіть у порівнянні із вихідним зразком. Наступні матеріали ряду мають меншу каталітичну активність, ніж ензим. КАУо-NH<sub>2</sub> є більш активним, ніж КАУ та КАУо, який проявляє найнижчу каталітичну активність. Таким чином, нітрогеновмісні матеріали мають вищу каталітичну активність порівняно із іншими зразками. Це можна пояснити тим, що нітроген, як електронодонорний елемент, забезпечує більшу рухливість електронів у вуглецевій матриці і знижує роботу виходу електрона на межі поділу фаз. 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 нітрогеновмісними ВНМ та матеріалами КАУ і ВНТо 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.

**Таблиця 3.** Значення констант Міхаеліса та достовірність апроксимації визначення величини розкладання ПБ вуглецевими наноматеріалами.

| ВНМ                  | m, г  | K <sub>M</sub> , мМ | R <sup>2</sup> |
|----------------------|-------|---------------------|----------------|
| КАУ                  | 0,100 | 470                 | 0,90           |
| КАУо                 | 0,080 | 1120                | 0,98           |
| N-КАУ                | 0,100 | 29                  | 0,89           |
| КАУо-NH <sub>2</sub> | 0,050 | 290                 | 0,85           |
| СКН                  | 0,040 | 176                 | 0,99           |
| СКНо                 | 0,090 | 250                 | 0,89           |
| N-СКН                | 0,050 | 55                  | 0,95           |
| ВНТ                  | 0,005 | 320                 | 0,98           |
| ВНТо                 | 0,010 | 430                 | 0,87           |
| N-ВНТ                | 0,005 | 40                  | 0,98           |
| каталаза             | 0,050 | 340                 | 0,96           |

На основі одержаних результатів авторами проаналізовані фактори впливу на каталітичну активність досліджуваних ВНМ в реакції розкладання ПБ в неводному середовищі. Пошук кореляції (R<sup>2</sup>) між каталітичною активністю (K<sub>аф.</sub>, Y) та структурними факторами (X<sub>1</sub> та X<sub>2</sub>) позитивної відповіді не дав – R<sub>1</sub><sup>2</sup> = 0,02 та R<sub>2</sub><sup>2</sup> = 0,01 відповідно. Загальний вміст кислих поверхневих груп (X<sub>3</sub>) та вміст кисню (X<sub>6</sub>) також не впливає на каталітичну активність – R<sub>3</sub><sup>2</sup> = 0,14 та R<sub>6</sub><sup>2</sup> = 0,01 відповідно. Тоді як між наявністю основних груп (X<sub>4</sub>) та активністю існує кореляція R<sub>4</sub><sup>2</sup> = 0,92. Було зроблено припущення, що лужність поверхні ВНМ обумовлена нітрогеновмісними групами. Але каталітична активність не корелює із загальним вмістом нітрогену (X<sub>5</sub>) R<sub>5</sub><sup>2</sup> = 0,05. Імовірно, каталітична активність нітрогеновмісних ВНМ залежить не від загального вмісту нітрогену у структурі, а від його хімічного стану [23]. Стан атомів нітрогену та їхній відносний вміст у досліджуваних ВНМ 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 азот R<sup>2</sup> = 0,75.

Активність ВНМ у реакції розкладання ПЛ визначали за константами Міхаеліса. Достовірність одержаних констант не нижча за 0,86. Для визначення константи Міхаеліса знаходили оптимальну наважку каталізатора за кінетичними дослідженнями.

Константи були обраховані за кінетичними даними для різних концентрацій ПЛ (табл.5).

**Таблиця 4.** Кореляція між хімічним станом нітрогену та каталітичною активністю ВНМ.

| Матеріал                          | Стан атомів нітрогену (відносний вміст, %) |                             |                              |                                    |   |                        |                                 | K <sub>аф</sub> , мМ <sup>-1</sup> (Y) |
|-----------------------------------|--|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|------------------------|---------------------------------|--|
|                                   | піролідонний (X <sub>7</sub> )             | пірольний (X <sub>8</sub> ) | піридинний (X <sub>9</sub> ) | піридин N-оксид (X <sub>10</sub> ) | NO <sub>2</sub> -група (X <sub>11</sub> ) | C=N (X <sub>12</sub> ) | четвертинний (X <sub>13</sub> ) |  |
| КАУ                               | 0,00                                       | 35,59                       | 57,58                        | 3,98                               | 2,85                                      | 0,00                   | 0,00                            | 2,12                                   |
| КАУ <sub>о</sub>                  | 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 <sub>о</sub> -NH <sub>2</sub> | 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 <sub>о</sub>                  | 0,00                                       | 9,41                        | 45,12                        | 1,03                               | 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                                  |
| ВНТ                               | 0,00                                       | 0,00                        | 70,52                        | 0,00                               | 1,02                                      | 22,80                  | 5,66                            | 6,67                                   |
| ВНТ <sub>о</sub>                  | 0,00                                       | 8,00                        | 57,35                        | 4,47                               | 4,81                                      | 25,37                  | 0,00                            | 2,13                                   |
| N-ВНТ                             | 0,00                                       | 0,00                        | 39,29                        | 21,96                              | 5,45                                      | 22,95                  | 10,35                           | 25,00                                  |
| R <sup>2</sup>                    | 0,07                                       | 0,14                        | 0,01                         | 0,07                               | 0,14                                      | 0,14                   | 0,75                            | -                                      |

**Таблиця 5.** Оптимальна наважка каталізатора (m), константа Міхаеліса і достовірність апроксимації визначення (R<sup>2</sup>) для реакції розкладання пероксид лаурила.

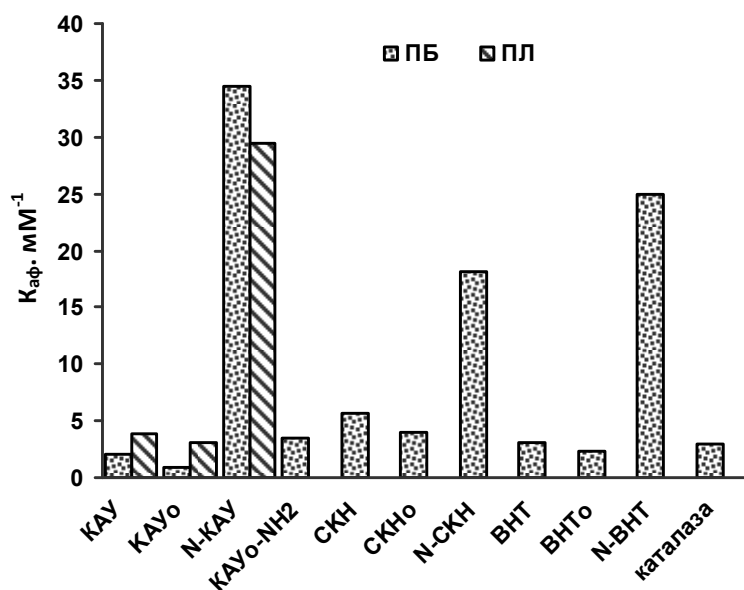
| ВНМ                   | КАУ   | КАУ <sub>о</sub> | N-КАУ |
|-----------------------|-------|------------------|-------|
| m, г                  | 0,070 | 0,050            | 0,070 |
| K <sub>м</sub> , (мМ) | 260   | 320              | 34    |
| R <sup>2</sup>        | 0,98  | 0,98             | 0,86  |

Результати дослідження показують, що найактивнішим каталізатором в реакції розкладання ПЛ є N-КАУ (рис.4), а окиснене вугілля проявляє найнижчу каталітичну активність. Ряд активності вуглецевих наноматеріалів в реакції розкладання лаурилпероксиду N-КАУ > КАУ > КАУ<sub>о</sub> повторює приведену вище залежність активності вуглецевих наноматеріалів в реакції розкладання пероксиду бензоїлу. Отже, можна передбачити, що у випадку синтетичного вугілля СКН та вуглецевих нанотрубок буде спостерігатися та ж сама залежність для розкладання ПЛ, як і для ПБ, а саме що нітрогенвмісні зразки будуть набагато активнішими, ніж вихідні та оксигенвмісні.

Каталітична активність вуглецевих наноматеріалів корелює із наявністю четвертинного нітрогену, через що збільшується електронодонорна здатність вуглецевої матриці. Вища активність модифікованих нітрогенвмісних ВНМ N-КАУ та N-СКН у порівнянні з іншими зразками може пояснюватися різним вмістом четвертинного нітрогену. Ці дані підтверджуються знайденою залежністю активності від наявності основних груп на поверхні ВНМ. Аналогічні висновки було зроблено в роботі [24], автори якої показали, що четвертинний нітроген збільшує активність



вугілля в реакціях епоксидації стирену та окиснювального дегідрування пропану внаслідок збільшення електронодонорності атомів карбону.



**Рис. 4.** Константи афінності вуглецевих наноматеріалів та ферменту каталаза у реакціях розкладання органічних пероксидів у неводних середовищах.

### Висновки

Експериментально визначено каталітичну здатність вугілля типу KAУ та СКН, вуглецевих нанотрубок та їхніх модифікованих форм (окиснених, нітрогеновмісних) та ензиму каталаза у модельній реакції розкладання органічних пероксидів (пероксиду бензоїлу та пероксиду лаурилу) шляхом розрахунку констант Міхаеліса за даними кінетики розкладання субстрату. Показано, що вуглецеві наноматеріали виявляють каталазоподібну здатність у неводному середовищі. Встановлено, що каталітична здатність досліджуваних зразків корелює не із структурними параметрами, а із змінами хімії поверхні. Введення кисню в структуру зменшує, а введення нітрогену збільшує їхню каталітичну активність. Визначений вплив хімічного стану атомів нітрогену у структурі ВНМ на його каталітичну активність. Показано, що каталітична ензимоподібна активність вуглецевих наноматеріалів корелює із наявністю у складі четвертинного нітрогену. Синтезовані нітрогеновмісні вуглецеві наноматеріали (N-ВНМ) перевищують активність нативної каталази у неводному середовищі, що робить їх перспективними каталізаторами розкладання органічних пероксидів.

### Література

1. Lyavinets A. S. Kinetic Features of Decomposition of Benzoyl Peroxide in Superbasic Media // Russian Journal of General Chemistry. – 2005. – №5. – P. 759–763.
2. Zhao B., Wan P., Liu J. Investigation of thermal instability of benzoyl peroxide in the presence of carbazole and its derivatives // Thermochemica Acta. – 2012. – №243. – P. 232–238.
3. Hongo T., Hikage S., Sato A. Stability of benzoyl peroxide in methyl alcohol // Dental Material Journal. – 2006. –V. 25, N 2. – P. 298–302.
4. Kochi K. The Decomposition of Peroxides Catalyzed by Copper Compounds and the Oxidation of Alkyl Radicals by Cupric Salts // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – №85. – P. 1958 - 1968.
5. Guillet J. Decomposition of lauroyl, decanoyl, and octanoyl peroxides in solution // Canadian journal of chemistry. – 1969. – V. 47. – P. 4405–4411.

6. Cass W. E. Decomposition of lauroyl peroxide in benzene and diethyl ether // *J. Am. Chem. Soc.* - 1950. – V. 72, N 11). – P. 4915–4917.
7. Sanchez, J., Myers T. N. Peroxides and Peroxide Compounds, Organic Peroxides. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 2000.
8. 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.
9. Hoffman R. V. p-Nitrobenzenesulfonyl Peroxide // e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. – 2001. – P. 1–2.
10. Charrier N. Dilauroyl Peroxide // e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. – 2007. – P. 1–8.
11. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.
12. Глевацька К., Бакалінська О., Картель М. Розробка ефективних біокаталізаторів на основі активованого вугілля із іммобілізованою каталазою // Вісник Львівського університету. – 2010. – Вип. 51. – С. 288–294.
13. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники – М.: Химия, 1984. – 592 с.
14. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений – Москва: Химия, 1967. – 208 с.
15. Алексеев В. Н. Количественный анализ. – Москва: Химия, 1972. – 504 с.
16. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P. 145–149.
17. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа – Москва: Химия, 1973. – 536 с.
18. 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.
19. Покровський В. О. Десорбційна мас-спектрометрія: фізика, фізична хімія, хімія поверхні // Вісник НАН України. – 2012. – № 12. – С. 28–43.
20. 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.
21. Лявинець О. С. Чобан А. Ф., Якович Н. І. Вплив розчинників на гетерогенно-каталітичний розклад пероксиду бензоїлу за наявності ванадій (V) оксиду // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2012. – № 606: Хімія. – С. 58–64.
22. 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.
23. Галярник Д. М., Бакалінська О. М., Картель М. Т. Вплив гетероатомів Нітрогену та кисню на каталітичну активність вуглецевих нанопоруватих матеріалів типу КАУ та СКН у реакції розкладання пероксиду бензоїлу // ДАН України. – 2015. – № 11. – С. 76-82.
24. Podyacheva O. Yu., Izmagilov Z. R. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis // *Catalysis Today.* – 2014. – P. 2-11.

## РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

Д. М. Галярник, 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, e-mail: daryna288@rambler.ru*

*Исследована стабильность растворов бензоил- и лаурилпероксидов в разных растворителях. Определена каталитическая активность нанопористых (природный КАУ и синтетический СКН, активированный уголь) и наноразмерных (углеродные нанотрубки) углеродных материалов и их модифицированных (окисленные и азотсодержащие) форм в сравнении с активностью энзима каталаза в модельной реакции разложения органических пероксидов путем расчета констант Михаэлиса по данным кинетики разложения пероксидов. Показано, что углеродные наноматериалы проявляют высокую каталитическую способность в неводной среде. Установлено, что каталитическая активность исследованных образцов коррелирует с изменениями химии поверхности, а именно с ее основностью и наличием четвертичного азота в структуре углеродных наноматериалов.*

## DECOMPOSITION OF ORGANIC PEROXIDES BY CARBON NANOMATERIALS IN NON-AQUEOUS MEDIA

D.M. Haliarnyk, 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, e-mail: daryna288@rambler.ru*

*The stability of benzoyl and lauroyl peroxide solutions in different solvents was investigated. Catalytic activity of nanoporous (natural KAU and synthetic SKN activated carbon) and nanoscale (carbon nanotubes) carbon materials and their modified (oxidized and nitrogencontaining) form in comparison with the activity of the enzyme catalase in the model reaction of organic peroxides decomposition by calculating the Michaelis constants from peroxides decomposition kinetics data was determined. It was shown that carbon nanomaterials exhibit high catalytic ability in non-aqueous media. It was found that a catalytic activity of tested samples correlated with changes in surface chemistry, namely its basicity, and the presence of quaternary nitrogen in the carbon nanomaterial structure.*