

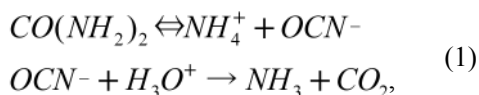
УРЕАЗОПОДІБНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено кінетику каталітичної реакції гідролізу сечовини вуглецевими нанотрубками, терморозширеним графітом та їхніми модифікованими формами порівняно з ферментом уреазою при різних значеннях концентрації субстрату та рН. Модифіковані вуглецеві матеріали охарактеризовано методами дифрактометрії, титруванням за Бьомом та ТПД-МС. Показано, що вихідні зразки ВНТ та їхня сульфформа майже не виявляють активності в реакції гідролізу сечовини. Встановлено, що за умов інгібування ферменту можливе альтернативне використання зразків N-TRG, N-VHT та O-VHT.

Ключові слова: каталіз, сечовина, уреазы, вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт.

Вступ

Процеси азотного обміну, зокрема синтезу та виведення сечовини, є одними із найважливіших біохімічних циклів, що відбуваються в організмі людини [1]. Вміст сечовини у крові залежить від швидкості її утворення та виділення, і становить біохімічну ознаку нормального або порушеного функціонування нирок і печінки. За умови дисфункції нирок (ниркової недостатності) сечовина накопичується у крові людини, і за хвороби, що прогресує, починає проникати крізь слизову оболонку шлунково-кишкового тракту (ШКТ), в якому під дією бактеріальної уреазы утворюється аміак, що веде до токсичного запалення всього ШКТ. Крім того, сечовина у водному розчині частково дисоціює до ціанату:

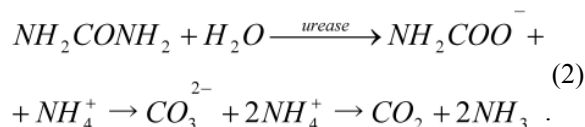


з яким, як припускають, пов'язана значна частина її токсичних ефектів. Ознаки інтоксикації сечовиною виникають при її концентрації у плазмі до 33,3–50,0 ммоль/л і характеризуються нервовими розладами, гіпотермією, зниженням толерантності до глюкози, кровотечею тощо [2].

За останні десятиріччя розроблено велику кількість екстракорпоральних методів знешкодження токсичних речовин крові у випадку дисфункції нирок, серед яких одним із найефективніших та найпоширеніших є гемоперфузія. Це – складний процес вилучення метаболітів з організму людини. Вперше його провів Ятцидіс у 1964 р. на зразках активованого вугілля (АВ) [3]. Проте дослідження показали, що використання немодифікованих зразків АВ призводить до значних порушень в організмі людини, оскільки

на них відбувається адсорбція та руйнування клітинних компонентів крові.

Цю проблему можна розв'язати завдяки використанню біосумісних полімерів для покриття зразків АВ або ж створенню системи «АВ-фермент», в якій каталітична активність ферменту підсилена дією носія [4; 5]. Специфічним до сечовини ферментом є уреазы, що розкладає її за схемою [6]:



Оптимальними умовами функціонування для уреазы є рН 6,5–7,5 та температура 60 °С [7]. Цей фермент дуже чутливий до змін навколишнього середовища (рН, температури, йонної сили), тому виникає необхідність розробки нових методів іммобілізації уреазы на біосумісних носіях. Альтернативою використанню ензиму в еферентних методах лікування ниркової недостатності є розробка нових адсорбційних матеріалів, які виявляють уреазоподібну каталітичну активність та є гемосумісними.

Перспективним у цьому напрямі є використання нанорозмірних вуглецевих матеріалів, серед яких вуглецеві нанотрубки (ВНТ) посідають провідне місце, оскільки такі матеріали мають унікальні структурні, електричні та механічні властивості. Нещодавно було встановлено, що ВНТ мають також і каталітичні властивості. Вже сьогодні їх використовують для каталізу реакцій розкладання метану та щавлевої кислоти [8; 9], окиснення фенолу [10] та п-толуїдину [11], конверсії аніліну до азобензену [12], окисненого дегідрогенування етилбензену [13; 14], гетерогенного гідроксилювання органічних речовин [15]

тощо. Каталітичним властивостям ВНТ сприяє їх достатньо висока питома площа поверхні та специфічна структура, яка збільшує адсорбційні властивості, а також термічна стабільність і стійкість до агресивних середовищ [10].

До перспективних вуглецевих матеріалів належить також терморозширений графіт (ТРГ). Сьогодні ТРГ переробляють переважно на гнучку графітову фольгу для використання як ущільнювачів та прокладочних матеріалів [16]. Відоме застосування ТРГ в електродах хімічних джерел струму [17], для створення теплоізоляційних і композиційних матеріалів [18], в адсорбційних процесах [19; 20], а також як носіїв каталізаторів [21; 22]. Проте в науковій літературі майже немає відомостей про використання терморозширеного графіту як каталізатора. Важливо зазначити, що зразки ТРГ отримують зі сполук інтеркальованого графіту (СІГ), різноманітність якого зумовлює потенціальну можливість синтезу на їхній основі вуглецевих каталізаторів із заданою питомою поверхнею, об'ємом пор, співвідношенням об'ємів мікро та мезопор і різним складом поверхневих функціональних груп.

Отже, нашою метою було провести цикл досліджень щодо встановлення каталітичної активності вуглецевих нанотрубок та терморозширеного графіту в реакції гідролізу сечовини порівняно з нативною уреазою при різних значеннях рН середовища та концентрації субстрату.

Експериментальна частина

Матеріали дослідження

Вихідні багатощарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) (зовнішній діаметр 50–62 нм, товщина стінки 10–15 нм, кількість шарів у трубці – 35–40) отримано від компанії «ТМСпецмаш» (Київ, Україна) [23]. Зразки ВНТ містять певну кількість складових каталізатора, аморфного вуглецю та функціональних кисневмісних груп на поверхні, очищення від яких проводили відповідно: обробкою розчинами $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ та NaF з наступним відмиванням реагентів дистильованою водою; прожарюванням зразків при температурі 723 К протягом 1 год. на повітрі; та при 1073 К в атмосфері аргону. Після обробки масовий вміст аморфного вуглецю не перевищував 5 %, а мінеральних домішок 0,1–2,0 %. Зразки ВНТ були окиснені (70 % HNO_3 , 373 К, 3 год.) і промиті дистильованою водою та розчином NaOH до нейтрального значення рН [24]. Після промивання поверхневі функціональні групи окиснених зразків (О-ВНТ) були регенеровані за допомогою 0,1 М HCl , після чого зразки ви-

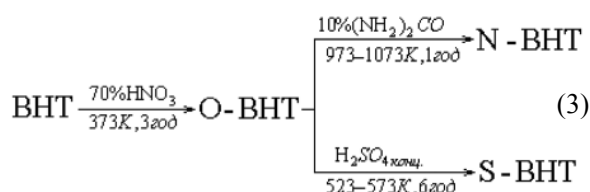
сушували протягом 4 год. при 378 К. Для отримання азотовмісних зразків (N-ВНТ) О-ВНТ сплавили із сечовиною (у кількості 10 % від маси ВНТ), нагрівали протягом 1 год. в інертній атмосфері (973–1073 К), промивали дистильованою водою до нейтрального рН та висушували протягом 4 год. при 378 К. Питома поверхня зразків, визначена за методом низькотемпературної адсорбції азоту, становить 179, 192 та 191 m^2/g відповідно. Вміст гетероатомів, визначений методом РФЕС, становить: ВНТ 1,2 ат % О; О-ВНТ 2,1 ат % О; N-ВНТ 1,1 ат % О та 0,6 ат % N [25].

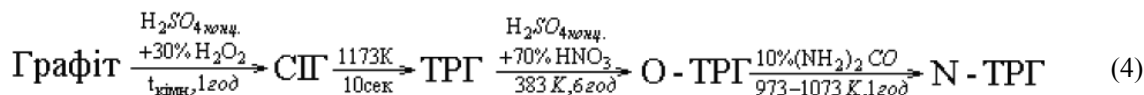
Відомо, що наявність на поверхні каталізатора груп кислотного характеру типу SO_3H суттєво прискорює кислотно-основний каталіз. Для отримання таких зразків (S-ВНТ) проводили обробку О-ВНТ розчином $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ протягом 6 год. при температурі 523–573 К з наступним багаторазовим промиванням гарячою та холодною дистильованою водою до нейтральних значень рН.

Природний графіт марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Заваллівського родовища, ГОСТ 17022) був інтеркальований розчином $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ у присутності 30 %-го H_2O_2 при кімнатній температурі протягом 1 год. із наступним промиванням дистильованою водою до нейтрального рН і висушуванням при кімнатній температурі до постійної ваги. Отриманий матеріал має назву сполуки інтеркальованого графіту (СІГ). Співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші становить: графіт: H_2SO_4 : H_2O_2 =1,0 0:5,90:0,8.

Терморозширений графіт (ТРГ) одержували шляхом терморозкладання на повітрі (1173 К, 10 с) сполук інтеркальованого графіту. Для формування на поверхні ТРГ гідрофільних функціональних груп зразки окиснювали (6 год., 383 К) у суміші $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ та 70 % HNO_3 (співвідношення об'ємів 3:1) при інтенсивному перемішуванні з наступним промиванням дистильованою водою до нейтрального рН. Окиснені зразки (О-ТРГ) кип'ятили в дистильованій воді протягом 30 хв, промивали дистильованою водою, висушували при кімнатній температурі до постійної ваги. Азотовмісні зразки ТРГ (N-ТРГ) отримували аналогічно методиці, описаній для отримання зразків N-ВНТ.

Порядок модифікування матеріалів дослідження наведено на схемах 3 та 4.





Для дослідів використовували розчини $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ концентрацією від 2 до 8 %, які готували на 0,067 М фосфатному буфері (ФБ) $(\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4)$. Усі використані препарати були марки «ч.д.а.».

Методи дослідження

Визначення якісного та кількісного складу кисневмісних функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів проводили за допомогою методу титрування, за Бьомом [26].

Для вивчення хімії поверхні твердих тіл використано метод термопрограмованої десорбційної маспектрометрії (ТПД-МС), який дає інформацію про склад і термічну стабільність поверхневих функціональних груп. ТПД-МС дослідження проводили на монопольному маспектрометрі МХ-7304А з іонізацією електронним ударом. Зразок масою 0,1–20 мг розміщали на дні кварцмолібденової ампули і до початку досліду вакуумували при ~ 20 °С до тиску $\sim 5 \cdot 10^5$ Па. Програмоване лінійне нагрівання зразка проводили зі швидкістю 0,15 К/с до температури ~ 750 °С. Леткі продукти термолізу через високовакуумний вентиль діаметром 5,4 мм безпосередньо потрапляли в іонізовану камеру маспектрометра, іонізувались та фрагментувались під дією електронного удару. Після розподілу за масами в мас-аналізаторі, інтенсивність йонного струму продуктів десорбції та термолізу реєструвалась вторинно-електронним помножувачем ВЕУ-6. Реєстрацію та аналіз маспектрів проводили автоматизованою системою реєстрації та обробки даних на базі комп'ютера. Реєстрацію маспектрів здійснювали в діапазоні 1–210 а.о.м., протягом ТПД-МС досліду отримували ~ 240 спектрів. При проведенні термодесорбційного досліду нагрівання зразка проводилося достатньо повільно, швидкість відкачування летких продуктів термолізу була високою, тому дифузійними ефектами можна знехтувати, а отже, інтенсивність йонного струму пропорційна швидкості десорбції.

Вивчення ступеня гідрофільності синтезованих ТРГ проводили, розраховуючи крайовий кут змочування на основі методу Мека [27]. Структурні характеристики зразків визначали методом дифракції рентгенівських променів на приладі ДРОН-3М (ЛОМО, Росія). Дифрактограми реєстрували з використанням $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178$ Å) випромінювання аноду (потужність і сила струму дорівнювали 30 кВт і 20 мА відповідно) Ni фільтра у відбитому промені і геометрії зйомки, за Бреггом–Брентано. Розмір кристалітів зразка

ТРГ оцінювали так само, як у роботі [28] з аналізу уширення піків дифрактограми, що відбувається внаслідок когерентного розсіяння рентгенівських променів. Розмір зони когерентного розсіяння D визначали за рівнянням Дебая–Шерера [29]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (5)$$

де K – коефіцієнт форми кристаліту, що за наявності кубічної форми дорівнює 0,94; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ – брегівський кут, β – значення уширення піка, що визначається за рівнянням Уоррена [30]:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (6)$$

як відхилення значення напівширини піка досліджуваного зразка B від значення напівширини піка стандарту b .

Оцінка уреазоподібних властивостей вуглецевих матеріалів

Каталітичну (уреазоподібну) активність досліджували шляхом вимірювання об'єму виділеного CO_2 в реакції гідролізу сечовини (2). Об'єкти дослідження (масою 0,005 г N-ВНТ та N-ТРГ, 0,01 г О-ТРГ та 0,05 г ВНТ, О-ВНТ і S-ВНТ) диспергували в 25 мл фосфатного буфера протягом 15 хв. До реакційної суміші додавали сечовину концентрацією від 2 до 8 % та перемішували 30 хв. Об'єм виділеного газу (від 0,05 мл до 1 мл, $\pm 0,01$ мл) вимірювали в мікропіпетці. Досліди проводили при значеннях рН 6,2; 6,8; 7,2; 7,8. У процесі роботи з ферментом використовували уреазу фірми «Merck Millipore» із активністю 1000 о.а./мл у кількості 10 мкл. Усі досліди проводили при 25 °С. Кількісну оцінку уреазоподібної активності здійснювали за допомогою визначення константи Міхаеліса, аналогічно [31]. Для спрощення інтерпретації даних була введена константа афінності (спорідненості) $K_{\text{аф}}$ – величина, обернена до константи Міхаеліса.

Результати та їх обговорення

Структура та характеристика хімії поверхні об'єктів дослідження

У дослідженні важливим виявилось питання структури зразків ТРГ, адже природний графіт не є представником нанорозмірних матеріалів. З цієї метою отримано дифрактограми зразків

графіту, ТРГ та його модифікованих форм, аналіз яких вказує на наявність рефлексів площин (002) у ділянці кута 2Θ близько 26° . Поява нових рефлексів не спостерігається. Зокрема, відсутні рефлекси графіту (100) та (101) у ділянці $41\text{--}44^\circ$, характерні для ромбоєдричної та турбоєдричної структур [32], а також рефлекси у ділянці $10\text{--}14^\circ$, характерні для оксиду графіту [33]. Проте помітне значне уширення піка при переході від зразка ТРГ до О-ТРГ (Рис. 1 б, в). Для визначення кількості графенових шарів, що утворюють наноблок, товщину ділили на міжплощинну відстань, розраховану за рівнянням Брега [34]:

$$d_{nm} = \frac{\lambda}{2\sin\Theta} \quad (7)$$

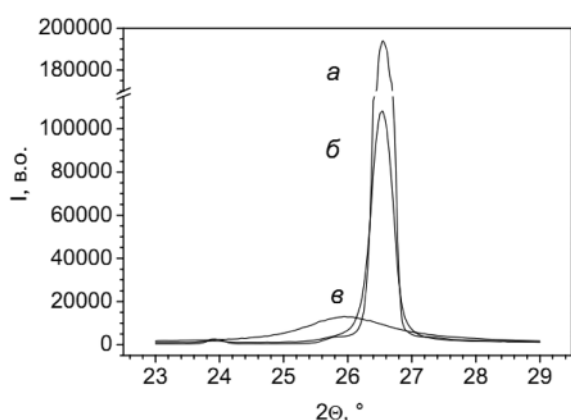


Рис. 1. Дифрактограми зразків а – графіту, б – ТРГ, в – О-ТРГ у ділянці рефлексу (002)

Результати розрахунку наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Структурні характеристики зразків графіту, ТРГ та О-ТРГ

Речовина	Положення, °	Товщина наноблоку, Å	Середня кількість шарів
Графіт	26,50	–	–
ТРГ	26,51	34,26	102
О-ТРГ	25,97	5,17	15

З табл. 1 видно, що зразки О-ТРГ є нанорозмірними, оскільки товщина наноблоку становить лише $5,17 \text{ Å}$, а кількість шарів є близькою до значень, що відповідають зразкам багатшарових графенів. Отже, для аналізу каталітичних властивостей обрано лише зразки О-ТРГ та N-ТРГ.

Оскільки гетерогенні каталітичні реакції проходять переважно на поверхні каталізатора, особливо важливою є характеристика такої поверхні. Результати титрування зразків за Бьомом (табл. 2) вказують на збільшення кисневмісних груп на поверхні ВНТ майже вдвічі після окиснення їх азотною кислотою та у 4 рази після послідовного окиснення азотною та сірчаною кис-

лотами. Взаємодія зразків О-ВНТ із сечовиною призводить до зменшення кількості кисневмісних груп, що найімовірніше пов'язано з утворенням азотовмісних сполук на поверхні. Вихідні зразки ВНТ також мають невелику кількість основних груп на поверхні, що вказує на наявність аморфного вуглецю в їхній структурі.

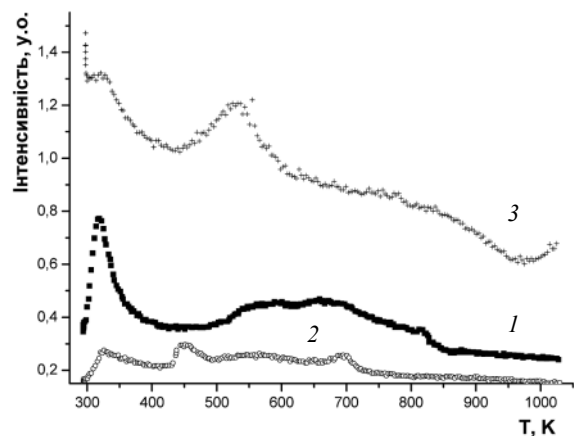
Таблиця 2. Кислотно/основні параметри поверхні

Речовина	Групи, відтитровані розчинами	
	NaOH	HCl
	10^3 моль/г	
ВНТ	0,99	0,21
О-ВНТ	1,98	–*
N-ВНТ	0,73	–*
S-ВНТ	3,87	–*
О-ТРГ	9,10	–*
N-ТРГ	8,59	–*

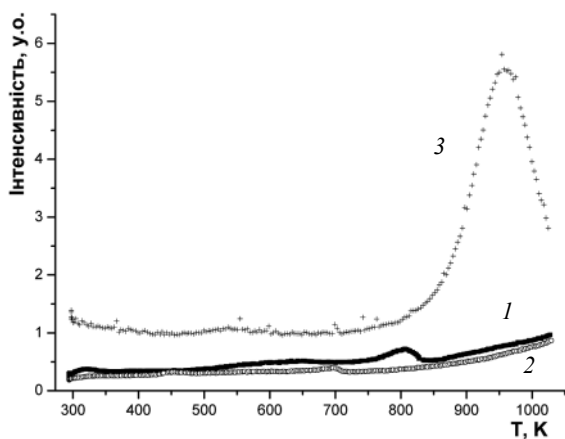
*значення, нижче межі визначення.

Для зразків О-ТРГ та N-ТРГ спостерігають досить високі значення статичної об'ємної ємності (СОЕ). Очевидно, мінерально-кислотні групи, що утворились на стадії інтеркаляції природного графіту сірчаною кислотою, роблять основний внесок у сумарну кількість кислотних груп, оскільки лише сірковмісні поверхневі утворення можуть давати такі високі значення СОЕ. Як і у випадку із N-ВНТ, після взаємодії поверхні О-ТРГ із сечовиною кількість кисневмісних груп дещо зменшується.

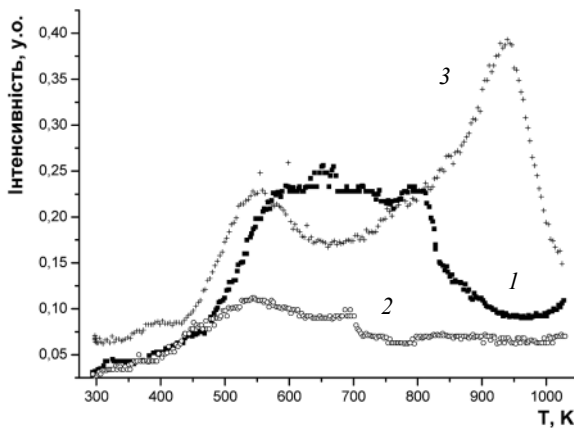
Дослідження поверхневих функціональних груп проводили також із використанням методу ТПД-МС (рис. 2–3). Встановлено, що модифікування поверхні ВНТ кислотами призводить до значного зростання її гідрофільності (рис. 2, а) – спектри ТПД-МС вказують на збільшення кількості води майже вдвічі на поверхні S-ВНТ порівняно з вихідними ВНТ. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності піка, що відповідає фізично адсорбованій воді (пік H_2O при 320 K), та поява чітко вираженого піка при 530 K , що вказує на присутність хімічно зв'язаної води на поверхні S-ВНТ. У результаті послідовного модифікування ВНТ азотною та сірчаною кислотами на поверхні S-ВНТ з'являються фенольні та етерні групи (вузький пік CO при $870\text{--}970 \text{ K}$), яких немає у спектрах зразків ВНТ та N-ВНТ (рис. 2, б). До того ж проходить часткова реструктуризація поверхні, оскільки відбувається розділення уширеного піка CO_2 для вихідних ВНТ (рис. 2, в), що лежить у межах $520\text{--}820 \text{ K}$, на 2 піки для S-ВНТ: вузький пік CO_2 при $470\text{--}570 \text{ K}$, що відповідає наявності карбоксильних та при $870\text{--}970 \text{ K}$ – лактонних груп. Серед усіх кисневмісних груп на поверхні N-ВНТ виявлено лише карбоксильні групи, що дають пік CO_2 при $470\text{--}670 \text{ K}$ (рис. 2, в).



a



б

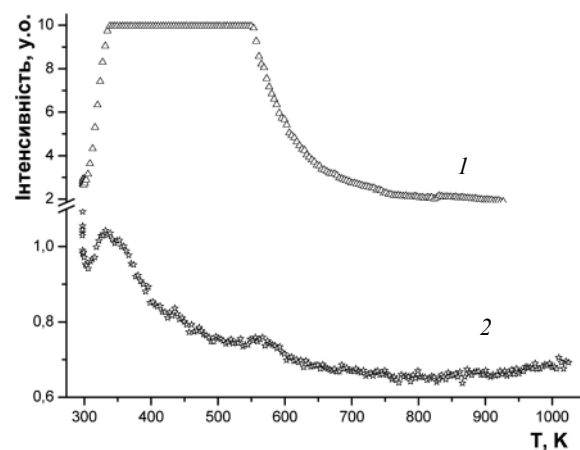


в

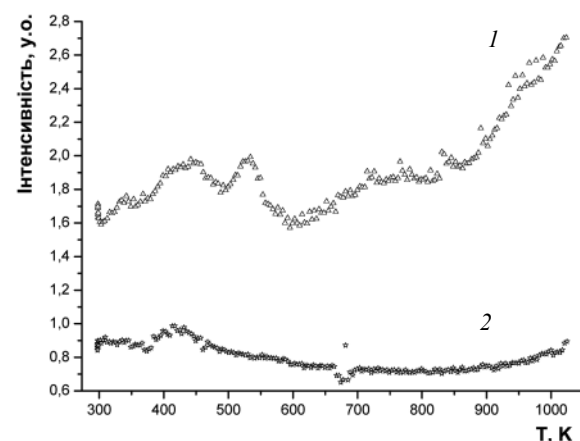
Рис. 2. Спектри термодесорбції H_2O (а), CO (б) та CO_2 (в), що виділяються при лінійному нагріванні зразків (1) ВНТ, (2) N-ВНТ та (3) S-ВНТ

Окрім цього, на ТПД-МС спектрах зразків S-ВНТ з'являється пік з m/z 64, що відповідає сполуці SO_2 (не зображено на рис. 2), а для N-ВНТ з'являються піки, що відповідають наявності азотовмісних сполук, а саме: m/z 67 ($C_4H_5N^+$), що під дією електронного удару утворює уламки $C_4H_5N^+ \rightarrow C_2NH_3^+(m/z 41) + C_2H_2$ та $C_4H_5N^+ \rightarrow C_3H_3^+(m/z 39) + CH_2N$ [35].

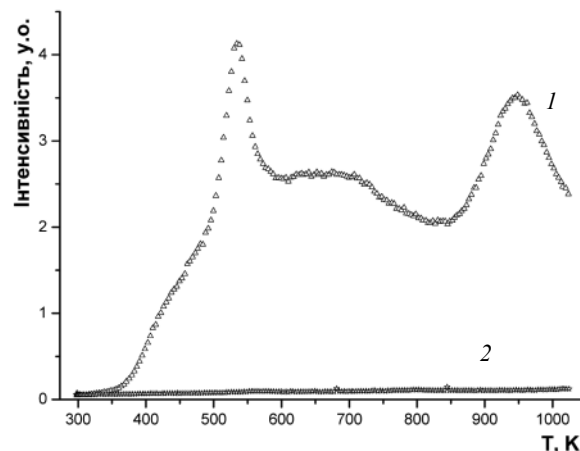
Аналіз ТПД-МС спектрів O-ТРГ і N-ТРГ свідчить про високий ступінь гідрофілізації їх поверхні (рис. 3, а). Для зразків O-ТРГ спостерігається уширений пік десорбції H_2O від 320 до 570 К, що свідчить про наявність як фізично адсорбованої, так і хімічно зв'язаної води на їх поверхні. Для азотованих зразків ТРГ спостерігається лише наявність фізично адсорбованої води, десорбція якої спостерігається при 320–370 К.



a



б



в

Рис. 3. Спектри термодесорбції H_2O (а), CO (б) та CO_2 (в), що виділяються при лінійному нагріванні зразків (1) O-ТРГ та (2) N-ТРГ

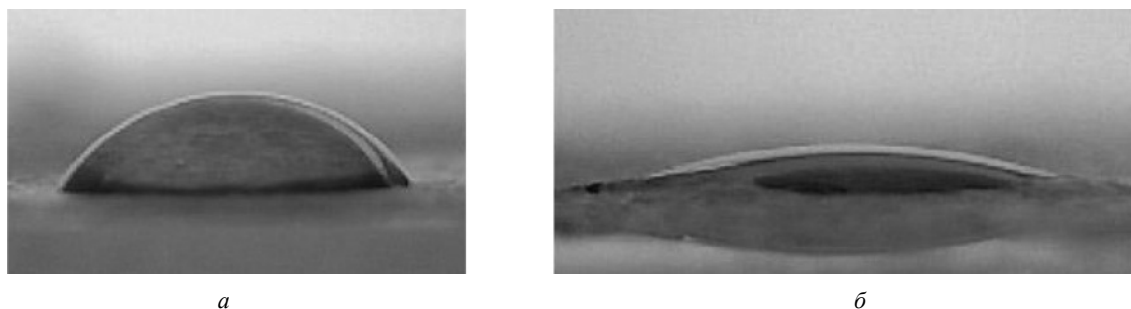


Рис. 4. Крайовий кут змочування поверхні зразків ТРГ (а) та О-ТРГ (б) водою

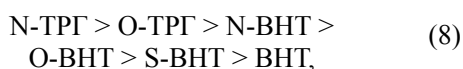
Крім того, до поверхневих функціональних груп О-ТРГ належать фенольні групи, розкладання яких відбувається при $T > 920$ К із виділенням СО (рис. 3, б), карбоксильні (вузкий пік CO_2 при 520 К) та лактонні (пік CO_2 при 870–970 К) (рис. 3, в). На відміну від О-ТРГ, на поверхні N-ТРГ такі групи відсутні. ТПД-МС спектри О-ТРГ також містять піки з m/z 48,64, що відповідають сполукам SO та SO_2 (не зображено на рис. 3), які зникають після азотування.

Про значний ступінь гідрофільності зразків О-ТРГ також свідчать результати вимірювання крайового кута змочування (рис. 4), який для вихідного зразка ТРГ був стабільним у часі й становив приблизно 56° , тоді як поверхня О-ТРГ швидко вбирала рідину і значення крайового кута змочування через 2 с після нанесення краплі становило близько 20° .

Отже, ґрунтуючись на результатах аналізів титрування за Бьомом і ТПД-МС, можна зробити висновок, що найбільш функціоналізовану поверхню мають зразки S-ВНТ та О-ТРГ.

Каталітична активність вуглецевих наноматеріалів у реакції розкладання сечовини

Кінетику розкладання сечовини зразками ВНТ і ТРГ та їх модифікованими формами наведено на рис. 5. За здатністю розкласти сечовину в обраних умовах (за уреазною активністю) матеріали розташовуються у послідовності:



аналізуючи яку можна зробити висновок, що немодифіковані ВНТ виявляють найнижчу каталітичну активність, що свідчить про визначальну роль поверхневих функціональних структур у кислотно-основному каталізі. Окрім того, структура вихідних зразків ВНТ є майже бездефектною порівняно із модифікованими зразками, а також містить невелику кількість аморфного вуглецю, що інгібує каталітичну реакцію. Водночас на поверхні ВНТ розміщена невелика кількість основних (хромонових) груп (табл. 2), що є менш активними каталітичними центрами,

ніж кислотні групи. Такі характеристики немодифікованих ВНТ зумовлюють їхню інертність у численних каталітичних реакціях.

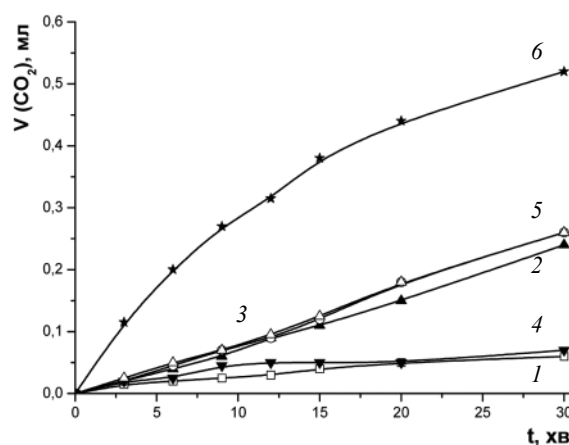


Рис. 5. Кінетичні криві розкладання сечовини ($C_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} = 7\%$; $\text{pH} \sim 7,2$): (1) – ВНТ; (2) – О-ВНТ; (3) – N-ВНТ; (4) – S-ВНТ; (5) – О-ТРГ; (6) – N-ТРГ

Майже однаково високу каталітичну активність виявляють зразки N-ВНТ та О-ВНТ. Процес окиснення та азотування змінює склад функціональних груп і впливає на структуру ВНТ, заміщуючи хромонові групи на кислотні та збільшуючи кількість дефектів, що призводить до появи каталітичних властивостей. Відомо, що під час окиснення скорочується довжина нанотрубок [36], а також зростає гідрофільність матеріалу, що покращує змочуваність його реакційним розчином [37]. Із ряду (8) також встановлено, що послідовне модифікування ВНТ азотною та сірчаною кислотами, найімовірніше, руйнує структуру О-ВНТ, зменшуючи кількість графенових одиниць. Введення до поверхні ВНТ $-\text{SO}_3\text{H}$ груп також призводить до зниження доступності їхньої внутрішньої поверхні (отже, і каталітичної активності) через зменшення ефективного діаметру трубок. Таким чином, активність зразків S-ВНТ є близькою до активності вихідних зразків.

Із рис. 5. видно, що найактивнішими зразками є N-ТРГ та О-ТРГ. Такі зразки мають турбо-стратну структуру графіту із обмеженою (близь-

ко 15) кількістю графенових шарів, що, порівняно зі структурою ВНТ, більш дефектна і тому має велику кількість каталітичних центрів. Окрім того, ці зразки мають дуже високе значення СОС (табл. 2), що безумовно відіграє важливу роль у кислотно-основному каталізі.

Загальновідомо, що фермент, маючи надтонку структуру, легко інактивується у разі зміни умов реакційного середовища. Оптимальними умовами для уреаз є рН 6,5–7,5 і температура 60 °С [7]. Проте концентрація субстрату (сечовини) також виступає інгібітором уреаз. Експериментально встановлено (рис. 6, б), що активність уреаз (ефективність перебігу ферментативного каталізу) поступово зменшується при зростанні концентрації сечовини > 1 %.

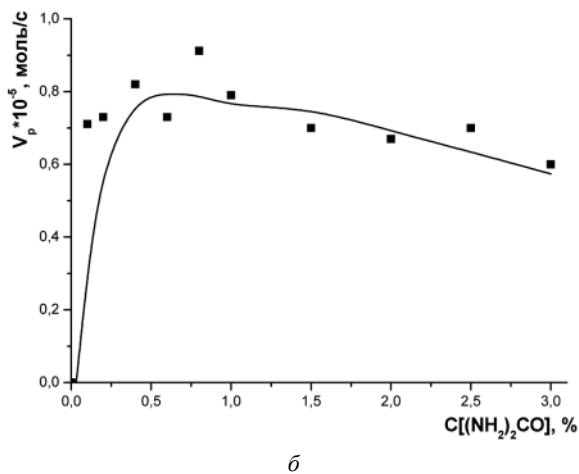
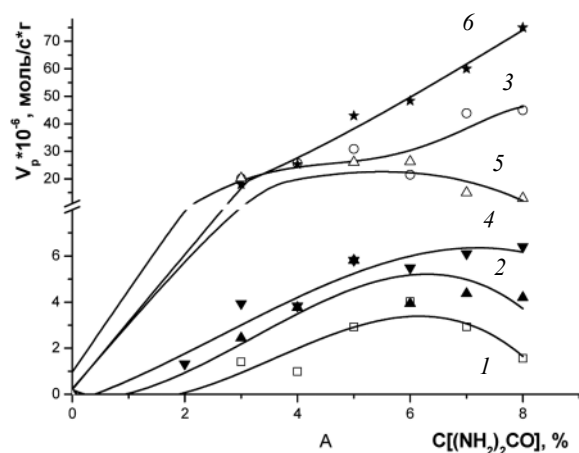


Рис. 6. Залежність швидкості реакції від концентрації $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (рН~7,2) для зразків ВНТ та ТРГ (а): (1) – ВНТ; (2) – О-ВНТ; (3) – N-ВНТ; (4) – S-ВНТ; (5) – О-ТРГ; (6) – N-ТРГ; та уреазі (б)

На відміну від ферменту, вуглецеві матеріали виявляють більшу стійкість до підвищення концентрації субстрату. З рис. 6, а видно, що в межах концентрацій сечовини від 1 до 8 % активність N-ТРГ та N-ВНТ не знижується. Каталітична здатність інших зразків зростає до 6 %

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, після чого поступово зменшується. Більша (ніж у ензиму) стійкість до підвищення концентрації субстрату робить досліджені матеріали перспективними при виборі альтернативного катализатора для використання в біомедицині.

На рисунках 7 та 8 показано залежність активності досліджуваних зразків від рН середовища. Згідно з рис. 7 активність зразків ВНТ та S-ВНТ майже не залежить від рН системи і в обох випадках константи афінності (середнє значення $K_{\text{аф}}$ становить $17,5 \cdot 10^{-4}$ та $19,6 \cdot 10^{-4}$ відповідно) є удвічі-тричі меншими за $K_{\text{аф}}$ для зразків N-ВНТ та О-ВНТ. Дослідження впливу рН системи на активність окиснених та азотовмісних зразків показали, що каталітична здатність таких зразків має подібну до уреаз екстремальну залежність від рН: максимум активності зразки N-ВНТ виявляють при рН~6,7, О-ВНТ – 7,2, що близькі значенням до рН оптимуму ферменту. Порівнюючи активність N-ВНТ та О-ВНТ з уреазою, варто зазначити, що при рН 7,1–7,3 вона вища за активність нативного ферменту.

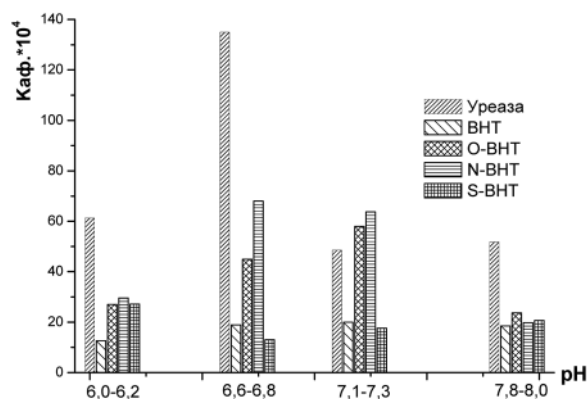


Рис. 7. Залежність каталітичної активності ВНТ, його модифікованих форм та уреазі в реакції розкладання сечовини від рН

Залежність каталітичної активності зразків ТРГ та його модифікованих форм від рН наведено на рис. 8. Із цього рисунку видно, що каталітична здатність О-ТРГ не перевищує активності нативної уреазі і має екстремальну залежність від рН із максимумом при рН~7,2. На відміну від О-ТРГ, азотовмісні зразки ТРГ мають 2 екстремуми активності – при рН~6,7 та 8,0, а в слабко-лужних середовищах, у яких відбувається інгібування уреазі (рН~8,0), каталітична здатність цих зразків перевищує активність ферменту майже вдвічі.

Висновки

Досліджено й проаналізовано каталітична активність багатопарових вуглецевих нанотрубок, терморозширеного графіту та їхніх модифікованих форм у реакції гідролізу сечовини порівняно

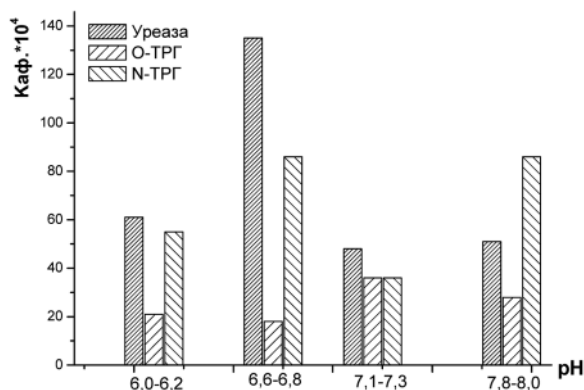


Рис. 8. Залежність каталітичної активності TRG, його модифікованих форм та уреазі в реакції розкладання сечовини від рН

із ферментом уреазі. Методами дифрактометрії, титруванням, за Бьомом, і ТПД-МС визначені структурні характеристики та хімія поверхні мо-

дифікованих вуглецевих матеріалів. Встановлено, що в каталітичній реакції турбостатна структура TRG є активнішою, ніж циліндрична структура ВНТ. Показано, що вихідні зразки ВНТ та їхня сульфформа майже не виявляють активності в реакції гідролізу сечовини. Виявлено, що каталітична активність досліджених вуглецевих матеріалів не зменшується зі збільшенням концентрації субстрату у більш широкому інтервалі концентрацій, ніж для уреазі. Показана потенційна можливість альтернативного використання азотовмісних зразків TRG при рН, в яких відбувається інактивація уреазі (рН~8,0), а також зразків N-ВНТ та O-ВНТ при рН 7,1–7,3, оскільки за таких умов каталітична здатність зразків перевищує активність нативного ферменту. Результати дослідження можуть бути застосовані для створення аналітичних сенсорів та біокаталізаторів спрямованої дії в еферентній медицині, біотехнології, біосорбції.

Література

1. Крю Ж. Биохимия : Медицинские и биологические аспекты / Ж. Крю ; пер. с фр. – М. : Медицина, 1979. – 510 с.
2. Зилва Дж. Ф. Клиническая химия в диагностике и лечении / Дж. Ф. Зилва, П. Р. Пэннелл. – М. : Медицина, 1988. – 266 с.
3. Yatzidis H. Accompanying advanced chronic renal failure / H. Yatzidis // Proceedings European Dialysis Transplant Association. – 1964. – Vol. 1. – P. 352–353.
4. Piskin K. A new combined enzyme-charcoal system formed by enzyme adsorption on charcoal followed by polymer coating / K. Piskin // International Journal of Organs Artificial. – 1982. – Vol. 3 (6). – P. 344–346.
5. Chang T. M. S. Serum middle molecule levels in uremia during long-term intermittent hemoperfusion with ACAC (coated charcoal) microcapsule artificial kidney / T. M. S. Chang // Transplant American Society of Artificial Internal Organs. – 1975. – Vol. 21. – P. 502.
6. Estiu G. Competitive hydrolytic and elimination mechanisms in the urease catalyzed decomposition of urea / G. Estiu, K. M. Merz // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – P. 10263–10274.
7. Krajewska B. Urease immobilized on chitosan membrane : preparation and properties / B. Krajewska, M. Leszko, W. Zaborska // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1990. – Vol. 48. – P. 337–350.
8. Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon / N. Muradov // Catalysis Communications. – 2002. – Vol. 2. – P. 89–94.
9. Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes / Z. Liu, J. Ma, Y. Cui [etc.] // Applied Catalysis B. – 2009. – Vol. 92. – P. 301–306.
10. Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol / S. Yang, X. Li, W. Zhu [etc.] // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – P. 445–452.
11. Catalytic oxidation of p-toluidine at multiwalled functionalized carbon nanotubes / M. Croston, J. Langston, R. Sangoi [etc.] // International Journal of Nanoscience. – 2002. – Vol. 1. – P. 277–283.
12. Conversion of aniline to azobenzene at functionalized carbon nanotubes : a possible case of a nanodimensional reaction / M. Croston, J. Langston, G. Takacs [etc.] // International Journal of Nanoscience. – 2002. – Vol. 1. – P. 285–293.
13. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene / M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. M. Orfão [etc.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 2807–2813.
14. Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction / D. S. Su, N. Maksimova, J. J. Delgado [etc.] // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 102–103. – P. 110–114.
15. Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature / Z. H. Kang, E. B. Wang, B. D. Mao [etc.] // Applied Catalysis. A. – 2006. – Vol. 299. – P. 212–217.
16. Стайлс Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы : теория и практика / Э. Б. Стайлс ; пер. с англ. – М. : Химия, 1991. – 230 с.
17. Сорбенты для очистки сточных вод / Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, Ю. А. Тарушкина [и др.] // Экология и промышленность России. – 2007. – № 11. – С. 32–33.
18. Электрические свойства композиционных материалов на основе полипропилена и терморасширенного графита / Л. С. Семко, Р. Е. Попов, И. Г. Черныш [и др.] // Пластические массы. – 1996. – № 6. – С. 22–24.
19. Сорбция индустриального масла вспученным графитом / М. В. Савоськин, А. П. Ярошенко, В. Н. Мочалин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76 (6). – С. 936–938.
20. Ярошенко А. М. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалированного графита – новые подходы к химии и технологии / А. М. Ярошенко, М. В. Савоськин // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – С. 1302–1306.
21. Выбор условий электрохимического синтеза бисульфата графита / С. П. Апостолов, В. В. Краснов, В. В. Авдеев [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1997. – Т. 40(1). – С. 113–117.
22. Синтез и изучение свойств палладиевых катализаторов на углеродных подложках из терморасширенного природного графита / Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов, Н. М. Микова [и др.] // Вестник КрасГУ. – 2004. – С. 74–79.
23. Synthesis of carbon nanotubes from chlorine-containing precursor and their properties / S. Ya. Brichka, G. P. Prikhod'ko, Yu. I. Sementcov [etc.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 2581–2587.

24. The surface acidity of acid oxidized multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersion / Z. Wang, M.D. Shirley, S. T. Meikle [etc.] // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – P. 73–79.
25. Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor / A. Toth, K. V. Voitko, O. Bakalinska [etc.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 577–585.
26. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment / H. P. Boehm // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 145–149.
27. Mack G. L. The determination of contact angles from measurements of the dimensions of small bubbles and drops. I. The spheroidal segment method for acute Angles / G. L. Mack // Journal of Physical Chemistry. – 1936. – Vol. 40 – P. 159–167.
28. Наседкін. Д. Б. Вивчення графенових наноблоків у терморозширеному графіті / Д. Б. Наседкін, І. В. Бабіч, Ю. В. Плюто // Доповіді Національної академії наук України. – 2011. – № 10. – С. 119–124.
29. Cullity B. D. Element of X-Ray diffraction / B. D. Cullity. – Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1956. – 514 p.
30. Taylor A. On the measurement of particle size by the X-ray method / A. Taylor // Philosophical Magazine Series 7. – 1941. – Vol. 31 (207). – P. 339–347.
31. Каталітичні (ензимоподібні) властивості багатшарових вуглецевих нанотрубок / К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, Ю. О. Тарасенко, М. Т. Картель // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 895. Вип. 18 (41). – С. 248–255.
32. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique / G. Chen, W. Weng, D. Wu [etc.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42 (4). – P. 753–759.
33. Szabó T. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer / T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány // Carbon. – 2005. – Vol. 43 (1). – P. 87–94.
34. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing and applications / H. O. Pierson. – New Mexico : Noyes Publications, 1993. – 402 p.
35. Rennie E. E. A photoadsorption and mass spectrometry study of pyrrole / E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker // Chemical Physics. – 1999. – Vol. 250. – P. 217–236.
36. Wang X. X. Preparation of short and water-dispersible carbon nanotubes by solid-state cutting / X. X. Wang, J. N. Wang // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – P. 117–125.
37. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo [etc.] // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 3124–3131.

K. Voitko, O. Bakalinska, D. Nasiedkin, B. Palyanytsya, Yu. Plyuto, M. Kartel

UREASE-MIMETIC PROPERTIES OF NANOSCALE CARBON MATERIALS

The kinetics of catalytic reaction of urea hydrolysis by carbon nanotubes, exfoliated graphite and their modified forms in comparison with the urease enzyme at different values of substrate concentration and pH has been investigated. Using diffractometry, Boehm titration and TPD-MS methods modified carbon materials have been characterized. It was shown that the initial CNT samples and their sulfur forms almost are not active in the reaction of urea hydrolysis. It was found that under conditions of enzyme inhibition samples of N-EG, N-CNT and O-CNT could be used as alternative catalysts.

Keywords: catalysis, urea, urease, carbon nanotubes, exfoliated graphite.

Матеріал надійшов 18.05.2012