

500°C. У цьому температурному інтервалі кількість прищепленого броду фактично не змінюється і складає 17–18 мас.% для КАВ та 18–20 мас.% для СКН. Отримані результати хемосорбції броду поверхню АВ дозволяють використовувати даний метод модифікування АВ для отримання носіїв та сорбентів з високою концентрацією прищеплених груп.

Список використаних джерел

1. Marsh H. Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam, London: Elsevier, 2006. – 536 p.
2. Химические свойства двойной связи активированного угля: бромирование и нуклеофильное замещение / О.М. Задерко,

В.Е. Дюк, В.Л. Бударин [и др.] // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 70–74.

3. Chemical reactions of double bonds in activated carbon: microwave and bromination methods / V. L. Budarin, J. H. Clark, S. J. Tavener, K. Wilson // Chem. Commun. – 2004. – No. 23. – P. 2736–2737.

4. Функціоналізація поверхні активованого вугілля для одержання гетерогенних кислотних каталізаторів / В.Є. Дюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко [та ін.] // Укр. хім. журнал. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 34–39.

5. XPS study of the halogenation of carbon black-part 1. bromination / E. Papirer, R. Lacroix, J.B. Donnet [et al.] // Carbon. – 1994. – Vol. 32, No 7. – P. 1341–1358.

6. Barpanda P. Structure, surface morphology and electrochemical properties of brominated activated carbons / P. Barpanda, G. Fanchini, G.G. Amatucci // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – P. 2538–2548.

Надійшла до редколегії 30.05.13

К. Клыпа, асп., А. Задерко, канд. хім. наук, В. Дюк, канд. хім. наук, Е. Іщенко, д-р хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНОГО БРОМИРОВАНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Исследована кинетика газофазного бромирования активированного угля в температурном интервале 200–500°C. Показано, что бромирование активированного угля парами Br₂ обеспечивает привитие до 20–25 масс.% (2,5–3,1 ммоль/г) брома. Установлено, что оптимальным температурным интервалом бромирования для получения хемосорбированного брома является 300–500°C. Определены кинетические параметры бромирования для исследованного температурного интервала.

Ключевые слова: активированный уголь, газофазное бромирование, модифицирование поверхности.

K. Klypa, PhD-Student, A. Zaderko, PhD, V. Dyuik, PhD, E. Ischenko, Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

KINETICS OF THE GAS-PHASE BROMINATION OF ACTIVATED CARBON

The kinetics of the gas-phase bromination of activated carbon in the temperature range 200–500°C has been studied. It is shown that the bromination of activated carbon with Br₂ vapour led to the addition of up to 20–25 wt.% (2.5–3.1 mmol/g) of chemisorbed bromine. The optimal temperature range for the formation of chemisorbed bromine is 300–500°C. The kinetic parameters of the bromination have been found.

Keywords: activated carbon, gas-phase bromination, surface modification.

УДК 541.1+541.128

О. Іщенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд. хім. наук, Т. Захарова, канд. хім. наук, О. Бєда, канд. хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

Т. Карташова, канд. хім. наук, Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ

КИНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ СО НА НАНЕСЕНІЙ НА ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ОКСИДНІЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМІ

Вивчено кінетику окиснення СО на оксидній Cu-Co-Fe системі, що нанесена на вуглецеві нанотрубки, і показано, що експериментальні дані узгоджуються з кінетичною схемою Ілі-Ріділа у повній відповідності із результатами досліджень масивних оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів. Запропонований механізм обрнутовано відповідним кінетичним рівнянням, на підставі якого розраховано ефективні константи швидкості реакції (k_{eff}) та визначено активаційні параметри ($E_{\text{ак}}$) процесу окиснення СО на даних каталізаторах.

Ключові слова: каталізатор, монооксид вуглецю, кінетика, вуглецеві нанотрубки, оксидна Cu-Co-Fe система.

Однією з проблем екологічного каталізу, і, зокрема, очищення повітря від домішок СО в закритих приміщеннях є пошук високоактивних низькотемпературних каталітичних систем [1]. Змішані оксидні каталізатори успішно конкурують із традиційними на основі металів платинової групи і можуть бути перспективним напрямком подальших досліджень.

Шляхом оптимізації складу, вдосконалення технології приготування і створення нанесених систем на основі раніше вивчених складних оксидних композицій, активних при низьких температурах, можливе отримання каталізаторів, які значно перевищують за активністю первинно вибраній об'єкт. Так, проведені в нашій лабораторії систематичні фізико-хімічні дослідження трикомпонентних оксидних Cu-Co-Fe систем різного складу показали досить високу їх активність в окисненні СО. Температури повного перетворення СО (t^{100}) варіювались в межах 120–160°C. Оксидний каталізатор із співвідношенням металів (% мас.): Cu – 90,25; Co – 4,75; Fe – 5,00; фазового складу 85% Cu₂(OH)₃NO₃ і 15% CuO серед низки досліджених зразків проявив найвищу активність з $t^{100}=102^\circ\text{C}$ [2]. Для цього каталітичного активного компонента була розроблена методика нанесення активної оксидної Cu-Co-Fe фази на різного

роду вуглецеві носії (терморозширений графіт, кісточкове активоване вугілля, вугілля марки СКН, вуглецеві нанотрубки (ВНТ)) і було показано, що тільки каталітичні системи на основі ВНТ показують більш високу активність в окисненні СО порівняно з вихідним масивним оксидним каталізатором [3–6].

Отримані нанесені каталізатори є системами, які з ВНТ, синтезованих методом термокаталітичного розкладу СО на оксидах нікелю і кобальту (ВНТ (NiO), ВНТ (Co₂O₃)), і оксидної Cu-Co-Fe фази. Нанесення активної оксидної складової проводилося шляхом просочення носія нітратними розчинами відповідних металів в заданих співвідношеннях. Кількість оксидної маси змінювали від 5 до 45% мас., при цьому її нанесення проводилося як за один раз, так і послідовним дворазовим просоченням носія, кожен етап якого закінчувався сушінням [5]. Результати досліджень каталітичної активності отриманих зразків наведено в табл. 1. Аналіз закономірностей змін активності від кількості і послідовності нанесення активної оксидної маси на ВНТ показав наявність двох значних розбіжностей у активностях каталітичних систем, що містять однакову сумарну кількість активної оксидної Cu-Co-Fe складової: 1) (10+10)% мас. і 20% мас. активної фази на ВНТ (NiO) з відповідними t^{100} 47°C

й 169°C; 2) 15% мас. та (10+5)% мас. активного компонента на ВНТ (Co_2O_3), t^{100} яких становить 95°C та 174°C, відповідно. Методами ТЕМ і рентгено-фазового аналізу було визначено структуру досліджуваних зразків та встановлено, що зростання активності каталізатора прямо пов'язане з утворенням у поверхневому шарі ВНТ каталітично активної фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, що відповідає

за низькотемпературний перебіг реакції окиснення СО [5]. Таким чином, великий інтерес представляє вивчення кінетичних закономірностей реакції окиснення СО на нанесених системах за участі даного активного компонента і порівняння їх з гетерогенно-каталітичними особливостями перебігу реакції на масивному оксидному Cu-Co-Fe каталізаторі.

Таблиця 1

Каталітична активність (t^{100}) оксидного Cu-Co-Fe систем на ВНТ різної морфології

ВНТ, синтезовані на оксидах	Кількість активної оксидної Cu-Co-Fe маси, % мас.									
	5	5+5	10	5+10	15	10+5	10+10	20	25	45
Co_2O_3	198	173	98	179	95	174	140	124	180	160
NiO	205	208	215	220	174	210	47	169	185	188

(Дворазова і послідовність нанесення оксидного компонента позначена знаком "+")

Дослідження кінетики окиснення СО на нанесених на ВНТ оксидних Cu-Co-Fe каталізаторах проведені в проточно-циркуляційному реакторі для зазначених чотирьох зразків з тою ж кількістю активної фази для кожної пари. Були проаналізовані залежності швидкості реакції від концентрації відповідних компонентів при атмосферному тиску і фіксованій температурі в інтервалі 20–170°C. Швидкість подачі реакційної суміші (10% O_2 , 2% СО, 88% He) становила $1,67 \cdot 10^{-6}$ л/с; маса зразків – 0,3 г. Концентрацію СО варіювали в межах $(2,23-12,3) \cdot 10^{-4}$ моль/л при постійному вмісті кисню – $4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацію кисню змінювали від $0,45 \cdot 10^{-3}$ до $4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л при фіксованій концентрації СО $8,93 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Тривалість вимірювань швидкості реакції при кожній температурі становила 30 хв. Хроматографічний аналіз газової суміші здійснювали з

використанням детектора за теплопровідністю (ЛХМ-8МД), контроль температури – за допомогою термопар хромель-копель.

Прямолінійні залежності в координатах $r(\text{CO}_2) = f(\text{CCO})$ у досліджуваному інтервалі температур вказують на перший порядок реакції за СО (рис. 1а) для всіх чотирьох каталітичних систем. Вивчення залежності швидкості реакції від концентрації кисню на досліджених каталізаторах також показало схожі риси перебігу процесу незалежно від складу обраного зразка. Характер кривих, що виходять на насичення, відповідає змінному порядку реакції за киснем з першого до нульового (рис. 1б). Таким чином, можна говорити про схожість окиснення СО оксидною Cu-Co-Fe системою незалежно від вибору ВНТ, на яку вона нанесена, і від складу отриманого каталізатора.

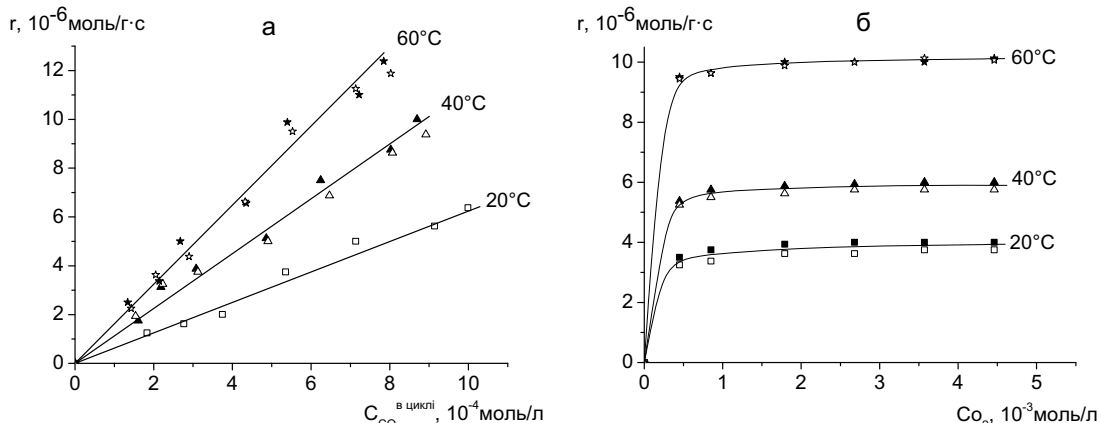
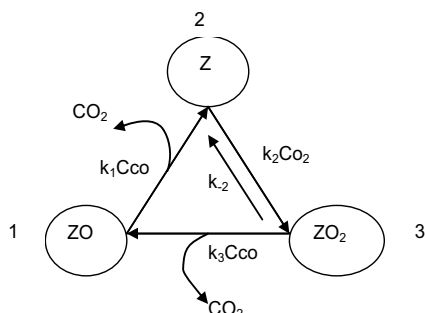
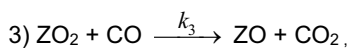
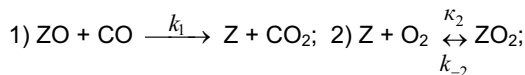


Рис. 1. Залежність швидкості реакції окиснення СО для зразка (10+10)% мас. на ВНТ(NiO): а) від концентрації СО в циклі ($C_{\text{CO}} = 4,46 \cdot 10^{-3}$ моль/л); б) від концентрації O_2 ($C_{\text{CO}} = 8,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л); (заповнені точки – підвищення концентрації; порожні точки – зниження).

Використовуючи експериментальні дані, серед розглянутих декількох механізмів, був вибраний один, представлений у вигляді такої кінетичної схеми і графа [7]:



де проміжні сполуки Z, ZO, ZO₂ – активні центри каталізатора у відповідній формі. Відповідно до рівняння Мезона ($r = \frac{r_1 D_1 + r_3 D_3}{D_1 + D_2 + D_3}$, де $D_1 = k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}$, $D_2 = k_3 C_{\text{CO}} k_1 C_{\text{CO}} + k_{-2} k_1 C_{\text{CO}}$, $D_3 = k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2}$), швидкість реакції окиснення СО нанесеними на ВНТ оксидною Cu-Co-Fe системою можна описати рівнянням (1):

$$r = \frac{k_3 C_{\text{CO}} k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}}{k_1 C_{\text{CO}} k_3 C_{\text{CO}} + k_{-2} k_1 C_{\text{CO}} + k_1 C_{\text{CO}} k_2 C_{\text{O}_2} + k_2 C_{\text{O}_2} k_3 C_{\text{CO}}} = \frac{2k_2 k_3 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}}{k_{-2} + k_3 C_{\text{CO}} + \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right)} \quad (1)$$

В надлишку кисню, коли

$$k_2 C_{\text{O}_2} \left(1 + \frac{k_3}{k_1}\right) \gg k_{-2} + k_3 C_{\text{CO}}, \quad (2)$$

рівняння (1) перетворюється в (3):

$$r = \frac{2k_3C_{CO}}{1 + \frac{k_3}{k_1}} = 2k_{эф}C_{CO}, \quad (3)$$

де $k_{эф} = \frac{k_1k_3}{k_1 + k_3}$

Аналізуючи залежність (3), легко помітити, що швидкість каталітичної реакції описується рівнянням першого порядку за CO і нульовим за киснем, у повній відповідності із отриманими експериментальними даними. За умови $k_1 \gg k_3$ або $k_1 \ll k_3$, можна виділити лімітуючу стадію процесу, що має мінімальне значення константи швидкості ($k_{эф}$). Розрахунок $k_{эф}$ проведено на основі експериментальних даних (таблиця 2):

1) На залежностях $r(CO_2) = f(CO_2)$ умові (2) відповідає значення швидкості реакції (r_{max}) в області насичення. Тобто, згідно (3), маємо

$$k'_{эф} = \frac{r_{max}}{2C_{CO}} \quad (4)$$

2) На залежностях швидкості окиснення CO від його концентрації значенням $k_{эф}$ відповідає тангенс кута нахилу відповідних прямих:

$$k''_{эф} = \frac{tg\alpha}{2} \quad (5)$$

3) Лінеаризована форма рівняння (1):

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{k_{-2}}{2k_2k_3C_{CO}} + \frac{k_3C_{CO}}{2k_2k_3C_{CO}} + \frac{k_2C_{CO}}{2k_2k_3C_{CO}} \frac{k_1 + k_3}{k_1}$$

при $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$ и $k_{ф} = \frac{k_1k_3}{k_1 + k_3}$ перетвориться на:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2K_2k_3C_{CO}} + \frac{1}{2k_2} + \frac{C_{O_2}}{2k_{эф}C_{CO}} \quad (6)$$

Таблиця 2

Склад каталізаторів та температурні умови кінетичного експерименту; розрахункові значення констант швидкості реакції окиснення CO ($k_{эф} \cdot 10^2$, л/г·с) та енергії активації протікання процесу ($E_{ак}$, кДж/моль)

Каталізатор	T, °C	$k'_{эф}$	$\Delta k'_{эф}$	$k''_{эф}$	$\Delta k''_{эф}$	$k'''_{эф}$	$\Delta k'''_{эф}$	$E_{ак}$
(10+10)% мас. на ВНТ(NiO)	20	0,26	0,02	0,31	0,01	0,26	0,02	25±4
	40	0,43	0,01	0,50	0,03	0,44	0,01	
	60	0,96	0,01	0,86	0,03	0,94	0,01	
20% мас. на ВНТ(NiO)	135	0,25	0,01	0,25	0,01	0,26	0,01	84±3
	150	0,73	0,01	0,78	0,02	0,74	0,01	
	170	1,90	0,05	2,40	0,10	1,80	0,10	
15% мас. на ВНТ(Co ₂ O ₃)	95	0,40	0,02	0,30	0,03	0,39	0,01	66±2
	105	0,64	0,01	0,59	0,02	0,65	0,01	
	115	1,70	0,01	1,70	0,01	1,70	0,01	
(10+5)% мас. на ВНТ(Co ₂ O ₃)	135	0,95	0,02	0,99	0,01	1,02	0,02	70±2
	150	2,65	0,10	2,45	0,20	2,7	0,10	
	170	5,00	0,01	4,9	0,01	5,06	0,01	

Експериментальні дані добре лягають на пряму в лінеаризованих координатах, що свідчить про відповідність рівняння (6). За тангенсом кута нахилу прямих $\frac{C_{O_2}}{r} - C_{O_2}$ можна розрахувати

$$k'''_{эф} : k'''_{эф} = \frac{1}{2C_{CO}tg\alpha'} \quad (7)$$

Таким чином, наведені вище результати вказують на можливість використання обраної кінетичної схеми, оскільки вона не суперечить експериментальним даним, а умова (2) виконується в досить широкому інтервалі концентрацій реагентів.

В зв'язку з тим, що температурні інтервали роботи досліджуваних каталітичних систем не перекриваються, значення $k_{эф}$ не виступає мірою активності. Температура 100%-го перетворення більш адекватно передає характер активності каталізаторів. Підтвердженням високої каталітичної активності слугує визначення енергії активації процесу ($E_{ак}$), що характеризує швидкість перебігу реакції. На рис. 2 наведено залежності констант реакції окиснення CO на вивчених каталізаторах від температури в координатах Арреніуса. З представлених даних (табл. 2) видно, що найменше значення енергії активації (25 кДж/моль) спостерігається для окиснення CO на каталітичній системі, що складається з (10 +10)% мас. оксидного Cu-Co-Fe компонента і ВНТ, отриманих на NiO. Показовим є те, що для даного найбільш активного каталізатора Еак процесу окиснення в три рази менша, ніж для зразка, що містить тотожну кількість оксидної складової, але відрізняється способом її нанесення (84 кДж/моль). Для зразків, в основі яких використані ВНТ (Co₂O₃), такої суттєвої

різниці висот активаційного бар'єру для найбільш характерних каталізаторів не виявлено. Тим не менш, отримані дані свідчать про те, що згідно значенням енергії активації процесу окиснення CO, досліджені каталітичні системи можна розташувати в наступний ряд:

(10+10)% на ВНТ(NiO) > 15% на ВНТ(Co₂O₃) > (10+5)% на ВНТ(Co₂O₃) > 20% на ВНТ(NiO).

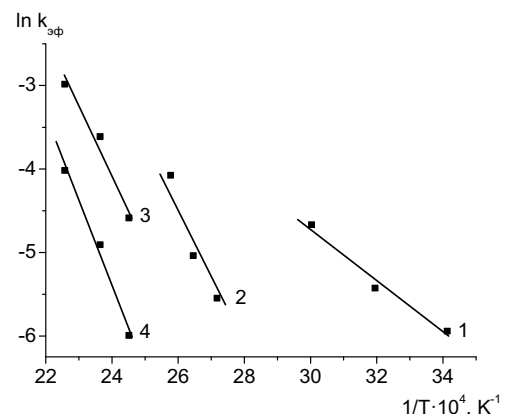


Рис. 2. Залежність константи швидкості реакції ($k_{эф}$) від температури в координатах Арреніуса на каталізаторах складу:

1 – (10+10)% мас. на ВНТ(NiO); 2 – 15% мас. на ВНТ(Co₂O₃); 3 – (10+5)% мас. на ВНТ(Co₂O₃); 4 – 20% мас. на ВНТ(NiO)

Таким чином, вивчення кінетики окиснення CO на нанесеній на ВНТ оксидній Cu-Co-Fe системі показало, що кінетичні дані узгоджуються з механізмом Ілі-Ріділа у повній відповідності зі схемою перебігу реакції на масивному каталізаторі [6]. Порівняння каталітичної акти-

вності досліджених систем знаходить підтвердження в розрахунках енергії активації. Найбільш активний катализатор працює вже при кімнатній температурі з незначною енергією активації.

Список використаних джерел

1. CO oxidation catalyzed by silver nanoclusters: mechanism and effects of charge / D. Tang, Z. Chen, J. Hu [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 12829–12837.
2. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO / В. К. Яцимирский, Ю. В. Максимов, И. П. Суздаев [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т.39, № 6. – С. 70–72.

3. Гайдай С.В. Активность оксидных Cu-Co-Fe катализаторов окиснения CO та їх фізико-хімічні характеристики: Автореф. дис. канд. хім. наук :02.00.04 / Київськ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – К., 2004. – 18 с.

4. Карташова Т.В. Каталитична активність оксидних систем, нанесених на окиснене кісточкиве активоване вугілля // Междунар. школа-семинар для молодих учених "Наноматериалы в химии и биологии", Киев, 18-21 мая 2004. – Киев, 2004. – С. 65.

5. Оксидные Cu-Co-Fe катализаторы окисления CO, нанесенные на углеродные нанотрубки / Е. В. Ищенко, В. К. Яцимирский, А. Г. Дяченко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 222–226.

6. Кінетичні закономірності окиснення CO на оксидному Fe-Co-Cu катализаторі та Co_2O_3 / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2003. – № 9. – С. 156–159.

7. Holodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen / G. I. Holodets. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983. – 567 p.

Надійшла до редколегії 31.05.13

Е. Ищенко, д-р хім. наук, С. Гайдай, канд хім. наук, Т. Захарова, канд хім. наук, О. Беда, канд хім. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Т. Карташова, канд хім. наук,
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ CO НА НАНЕСЕННОЙ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ОКСИДНОЙ Cu-Co-Fe СИСТЕМЕ

Изучена кинетика окисления CO на оксидной Cu-Co-Fe системе, нанесенной на углеродные нанотрубки, и показано, что экспериментальные данные согласуются с кинетической схемой Или-Ридила в полном соответствии с результатами исследованной массивных оксидных Cu-Co-Fe катализаторов. Предложенный механизм обоснован соответствующим кинетическим уравнением, на основании которого рассчитаны эффективные константы скорости реакции ($K_{эф}$) и определены активационные параметры ($E_{ак}$) процесса окисления CO на данных катализаторах.

Ключевые слова: катализатор, монооксид углерода, кинетика, углеродные нанотрубки, оксидная Cu-Co-Fe система.

E. Ischenko, Professor, S. Gayday, PhD, T. Zakharova, PhD, O. Byeda, PhD, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
T. Kartashova, PhD,
O.O. Bohomolets National Medical University, Kyiv

KINETICS OF CO OXIDATION ON Cu-Co-Fe OXIDE CATALYSTS SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES

Kinetics of CO oxidation on Cu-Co-Fe oxide catalysts supported on carbon nanotubes is investigated and it is shown, that the kinetic experimental data are submitted to the Eley-Readil mechanism in good agreement with bulk Cu-Co-Fe oxide catalysts. The data of activation energy for CO oxidation was determined for this catalyst.

Key words: catalyst, carbon monoxide, kinetics, carbon nanotubes, oxide Cu-Co-Fe system.

УДК 541.128

А. Яцимирський, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РОЗРАХУНОК pK_a ФЕНОЛІВ ТА ТІОЛІВ ЯК МОДЕЛІ ДЛЯ ОЦІНКИ КИСЛОТНОСТІ КАТАЛИЗАТОРІВ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

Були обрховані pK_a ряду тіолів та фенолів з відхиленням від експериментальних значень менше одиниці. Апробовану методику можна застосувати для теоретичної оцінки кислотності катализаторів на активованому вугіллі з різними функціональними групами прищепленими до поверхні.

Ключові слова: активоване вугілля, кислотність, катализ.

Одним з найперспективніших носіїв для створення твердих кислотно-основних катализаторів є активоване вугілля (АВ). Перевагами АВ є його висока питома поверхня та можливість хімічного прищеплення певних груп з утворенням стійких С-Х зв'язків (Х=S, N).

Для моделювання поверхні АВ було обрано поліциклічні ароматичні вуглеводні типу коронена $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$. За обрахунками для $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, $\text{C}_{54}\text{H}_{18}$ і $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ спостерігається зменшення довжини та зростання порядку зв'язку периферійних зв'язків С-С. Однак зміни параметрів зв'язку С-С прямують до певної границі [1] і адекватною моделлю може слугувати вже $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$.

Методики модифікування АВ передбачають отримання умовної сполуки $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SH}$, або $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{SHX}$, де Х= Br, CF_3 , CCl_3 , Н, ОН тощо, з кінцевим продуктом $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$. Для вивчення властивостей таких катализаторів, оцінки їхньої каталітичної активності було б цікаво обчислити, або принаймні оцінити їхню кислотність. Її можна оцінити за реакцією депротонування, за константою кислотності, або за pK_a в розчині. Визначення кислотності в розчині є кращим наближенням до реальності. Визначення pK_a експериментальним шляхом нашоветується принаймні на дві труднощі: складність самого екс-

перименту та великий розкид розмірів часточок АВ. Існує досить багато варіантів теоретичного розрахунку pK_a [2, 3]. Для теоретичного обрахунку pK_a є проблемою те, що вона має логарифмічну залежність, і тому дуже чутлива до точності визначення енергії Гіббса.

Був обраний метод за яким проводиться кореляція між експериментальним значенням pK_a та обрахованим значенням різниці електронної енергії за присутності розчинника [4]. $pK_a = -\lg K_a = \frac{\Delta G_f}{2,303RT} =$

$= a_f \Delta E_{el}^{aq} + b_f$, де а та b – параметри, що визначаються методом найменших квадратів (вони містять систематичні похибки квантово-хімічної і сольватаційної моделей, ентропійні ефекти тощо), f – визначає певний клас сполук (за функціональною групою), а $\Delta E_{el}^{aq} = E_{A^-} - E_{AH}$ різниця між електронною енергією аніона та електронною енергією молекули.

Для використання цієї методики потрібні експериментальні значення pK_a , але більш-менш широко вони є для малих ароматичних молекул. Для поліароматичних