

ГИДРАТ-АНИОННЫЙ КОМПЛЕКС ПРОТОНА $[H(H_2O)_n]^+A^-$ КАК ОСНОВА КОМПЛЕКСНОЙ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H_0^W ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ В ИЗБЫТКЕ ВОДЫ

С.Н. Иванов¹, В.А. Козлов², Т.Е. Никифорова², О.И. Койфман², Д.Ф. Пырзу¹

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», ул. Ермака, 37, Иваново, Российская Федерация, 153025

E-mail: serg_ivan@inbox.ru, pyreu@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико – технологический университет», Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153008

E-mail: kozlov@isuct.ru, tatianaenik@mail.ru, oik@isuct.ru

На основе представлений о гидрат-анионном комплексе протона $[H(H_2O)_n]^+A^-$ предложены уравнения, характеризующие каталитическую активность протона в водных растворах трех кислот: серной, соляной и хлорной. В основе уравнений лежит линейная зависимость величины «избыточной кислотности» от логарифма относительной стехиометрической концентрации воды $X=f(\log C_W^)$ в растворах кислот с преобладанием воды ($H_2O/HA>1$). С использованием прямо пропорциональной зависимости функции Гаммета ($-H_0$) от суммы параметров ($\log C_{H^+}^* + m \cdot X$) получены двухпараметровые уравнения для расчета комплексной функции кислотности $-H_0^W = \log C_{H^+}^* + B \log C_W^*$ (стандартное состояние - чистая вода, C_W^0). Уравнения позволяют рассчитывать функцию H_0^W при заданной концентрации кислоты, располагая лишь данными по концентрациям протона C_{H^+} и воды C_W , т.е. избегая использования соотношения коэффициентов активностей компонентов, входящих в параметр X .*

Функция H_0^W совокупно отражает участие протона и воды в характеристике кислотности среды, практически воспроизводит экспериментальные значения H_0 , полученные разными авторами в интервале концентраций от чистой воды до 68 мас.% (H_2SO_4), 40% (HCl), 70% ($HClO_4$), объединяет шкалы pH и H_0 .

Сделан вывод о том, что вклад $B \log C_W^$, характеризующий участие воды в гидратных оболочках ионов, определяется их природой и играет не менее важную роль в характеристике кислотности среды, чем сам протон. Приведены итоговые таблицы концентрационной зависимости величин H_0^W для каждой из кислот. Работа носит обзорно-методологический характер, поскольку основывается на критическом анализе литературных экспериментальных данных.*

Ключевые слова: протон, функция кислотности, избыточная кислотность, гидратный комплекс протона

Для цитирования:

Иванов С.Н., Козлов В.А., Никифорова Т.Е., Койфман О.И., Пырзу Д.Ф. Гидрат-анионный комплекс протона $[H(H_2O)_n]^+A^-$ как основа комплексной функции кислотности H_0^W водных растворов сильных минеральных кислот в избытке воды. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 2. С. 3–20. DOI: 10.6060/RCJ.2023672.1.

For citation:

Ivanov S.N., Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Koifman O.I., Pyreu D.F. Hydrate -anion complex of proton $[H(H_2O)_n]^+A^-$ as the basis of the complex acidity function H_0^W of aqueous solutions of strong mineral acids in excess of water. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 3–20. DOI: 10.6060/RCJ.2023672.1.

HYDRATE -ANION COMPLEX OF PROTON $[H(H_2O)_n]^+A^-$ AS THE BASIS
OF THE COMPLEX ACIDITY FUNCTION H_0^W OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF STRONG MINERAL ACIDS IN EXCESS OF WATER

S.N. Ivanov¹, V.A. Kozlov², T.E. Nikiforova³, O.I. Koifman², D.F. Pyreu¹

¹Ivanovo State University, Ermaka st., 37, Ivanovo, Russia, 153025

E-mail: serg_ivan@inbox.ru, pyreu@mail.ru

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy Av., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: kozlov@isuct.ru, tatianaenik@mail.ru, oik@isuct.ru

Based on the concept of the proton hydrate-anion complex $[H(H_2O)_n]^+A^-$, equations are proposed that characterize the catalytic activity of the proton in aqueous solutions of three acids: sulfuric, hydrochloric, and chloric. The equations are based on the linear dependence of the value of "excessive acidity" on the logarithm of the relative stoichiometric concentration of water $X=f(\log C_w^)$ in acid solutions with a predominance of water ($H_2O/HA>1$). Using the directly proportional dependence of the Hammett function ($-H_0$) on the sum of parameters ($\log C_{H^+}^* + m^* \cdot X$), two-parameter equations were obtained for calculating the complex function of acidity $-H_0^W = \log C_{H^+}^* + B \log C_w^*$ (standard state - pure water, C_w^0). The equations make it possible to calculate the function H_0^W at a given acid concentration, having only data on the concentrations of the proton C_{H^+} and water C_w , i.e. avoiding the use of the ratio of the activity coefficients of the components included in parameter X .*

The function H_0^W collectively reflects the participation of proton and water in the acidity of the medium, practically reproduces the experimental values of H_0 obtained by different authors in the concentration range from pure water to 68 wt.% (H_2SO_4), 40% (HCl), 70% ($HClO_4$), combines the pH and H_0 scales.

It is concluded that the $B \log C_w^$ contribution, which characterizes the participation of water in the hydration shells of ions, is determined by their nature and plays no less important role in characterizing the acidity of the medium than the proton itself. The final tables of the concentration dependence of the values H_0^W for each of the acids are given. The work is of a review and methodological nature, since it is based on a critical analysis of experimental literature data.*

Key words: proton, acidity function, excess acidity, proton hydrated complex

ВВЕДЕНИЕ

Водные растворы неорганических кислот (H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$ и др.) широко используются в качестве среды при протекании различных каталитических процессов [1–5]. Главным свойством такой среды является способность сольватных комплексов протона создавать необходимую кислотность и обеспечивать реакционную способность веществ. Наши представления о кислотности среды определяются уровнем современных представлений о состоянии протона в водных растворах кислот [6–14]. Понимание истинной роли кислотной среды и степени гидратации (сольватации)

протона обеспечивают корректную интерпретацию механизмов многочисленных гомо- и гетерофазных каталитических процессов [15–22], ферментативных реакций [23–25], межфазной ионообменной протонодесорбции [26], образования, изомеризации, гидролиза ароматических сульфоновых кислот и их функциональных производных [27–36], протонного переноса в протонобменных полимерных мембранах и твердотельных электролитах химических источников тока [37–43].

Со времен Гаммета [44] постепенно формировались новые подходы в описании состояния протона [45–49] и каталитических свойств водных

растворов кислот [50–56]. В настоящем обзоре изложена эволюция представлений о состоянии сольватированного протона, даны современные трактовки количественного описания протонной кислотности водно-кислотных сред, кислотного гомогенного катализа, рассмотрены особенности использования уравнения, предложенного нами для расчета комплексной функции кислотности $-H_0^w = \log C_{H^+}^* + B \log C_w^*$ [22]. В отличие от эмпирической функции H_0 [44–49], основанной на учете коэффициентов активности частиц среды, это уравнение позволяет рассчитывать H_0^w с использованием стехиометрических концентраций протона, воды, а также параметра B , характеризующего природу аниона.

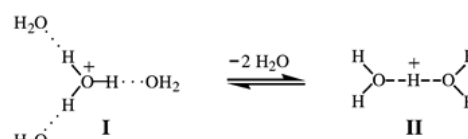
ВОДА – УНИКАЛЬНАЯ СРЕДА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОТОНА

Для термодинамического и кинетического описания кислотности среды, определяющей протекание каталитических процессов, понимания механизма миграции протонов («Grotthuss механизм»), следует учитывать современные трактовки особенностей строения гидратных оболочек протона, H_{aq}^+ , сложившиеся по результатам спектральных исследований и квантово-химических расчетов [6–14, 57–79].

Протон, как сильнейший акцептор электронов, может существовать в водно-кислотной среде, связанной межмолекулярными водородными связями, в виде внешнесферного гидратного комплекса переменного состава $[H(H_2O)_n]^+$, сопряженного с гидратированным анионом. Вода, как единственное основание в водных растворах кислот, является уникальной средой для формирования таких комплексов («водных кластеров») [77–88]. В литературе идут обсуждения величины n кластеров, представляющих собой равновесные гидратные структуры Эйгена или Цунделя [9–14, 61–73, рис. 1]. Ион Эйгена (E-ион, $H_9O_4^+$) имеет три классические Н-связи ($r_{O...O} = 2.51 \text{ \AA}$), в то время как в ионе Цунделя (Z-ион, $H_5O_2^+$) они короче ($r_{O...O} = 2.39\text{--}2.43 \text{ \AA}$) [69–70]. Среднее время жизни равновесной структуры в разбавленных растворах кислот 5–14 пс [8, 74–76, 82]. Свободная энергия гидратации протона -265.9 ккал/моль [62].

Гидратированные протоны вследствие их «амфифильного» поведения могут образовывать в водном растворе сильной кислоты необычные метастабильные контактные ионные пары [8, 62, 65].

Такое свойство гидратированных протонов существенно отличает их от поведения других классических катионов.



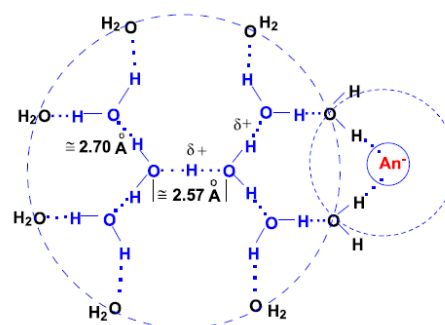
Ион Эйгена

ион Цунделя

Рис. 1. Равновесные структуры гидратированного протона

К сожалению, авторы большинства работ, посвященных теоретическим расчетам гидратных комплексов протона, абстрагируются от участия в них гидратированного аниона кислоты.

Одной из наиболее распространенных точек зрения о состоянии протона в водно-кислотной среде является тезис о его существовании в виде гексагидрата ($n = 6$; $H_{13}O_6^+$) [57, 60, 66, 69–71]. На основании результатов прецизионных ИК и КР анализа водных растворов трех сильных кислот (HNO_3 , HCl , $HClO_4$) Стоянов и сотр. [69, 70] показали, что гидратированный ион H_{aq}^+ связан с шестью спектроскопически различимыми молекулами воды $H^+(H_2O)_6$. Эти молекулы определяют границу влияния положительного заряда протона и характеризует уникальность структуры H_{aq}^+ в виде иона $H_{13}O_6^+$, т.н. иона Стоянова [9]. Утверждается [69, 70], что единственной формой существования протона является гексагидрат ($n = 6$), отличающийся необычно высокой степенью делокализации положительного заряда центральной группы $O...H^+...O$ на кислородных атомах восьми внешних молекул воды, не включенных в оболочку. В ионе $H_{13}O_6^+$ наблюдается удлинение центральной группы $O...H^+...O$ до беспрецедентно большой величины 2.57 \AA , по сравнению с размером $\approx 2.40 \text{ \AA}$ этого фрагмента в (Z-ионе, II).

Рис. 2. Строение гидратного комплекса $H_{13}O_6^+$ в виде ионной пары с участием аниона [69, 70]

Резюмируя представления из литературы, можно принять, что гексагидрат протона является лишь фрагментом более высокой степени гидратации протона, поскольку плоскостная модель комплекса не учитывает тетраэдричность структуры воды и гидратацию самого аниона. Логично полагать, что комплекс не является самостоятельной частицей, поскольку периферийные молекулы воды иона $H_{13}O_6^{+aq}$ могут участвовать в образовании первичной сольватной оболочки аниона, а сам комплекс должен быть связан с противоионом кислоты АН в виде сольватно-разделенной ионной пары $[H(H_2O)_n]^+ \cdot [A(H_2O)_q]^-$, или – гидрат-анионного комплекса протона (ГАКП). Гидратированный анион, располагаясь на периферии гидратной оболочки протона, обеспечивает электронейтральность среды [69, 70].

Постулирование образования ГАКП, как термодинамически равновесной структуры, позволяет обосновать состояние большинства полностью ионизированных кислот в водных растворах [60,83]. В ГАКП происходит взаимная компенсация протонодонорных и протоноакцепторных свойств среды с выигрышем энергии, в результате чего нивелируется положительный заряд протона, понижается отрицательный заряд аниона.

Логично полагать, что величина n уменьшается с ростом концентрации кислоты. Так, при увеличении концентрации кислот $HClO_4$ и HNO_3 до 4 моль/л величины n в структуре $[H(H_2O)_n]^+$ понижаются от 6 до 5.4 и 4.3 соответственно [69, 70].

Протонная часть ГАКП - комплекс $[H(H_2O)_n]^+$ состоит из устойчивых фрагментов с центральной сильно симметричной линейной H-связью $(H_2O \dots H \dots OH_2)^+$ [57, 60, 66]. Такая связь в разбавленных водных растворах кислот в несколько раз прочнее обычных водородных связей, проявляется в ИК спектре непрерывным поглощением, а ее существование выгодно энергетически. Основную роль в них играет т.н. простейший устойчивый сольват протона, $H_5O_2^+$ – («дигидрат протона») - прочное химическое соединение с определенным числом молекул растворителя $H^+(H_2O)_n$ ($n = 2$), строение которого не зависит от окружающих его молекул (т.е. гидратация $H_5O_2^+$ не приводит к изменению его строения).

«Образование центральной симметричной водородной связи выгодно энергетически, отражает фундаментальное свойство протона в растворах кислот, а сам дигидрат протона проявляет себя как самостоятельная частица» [57, 60, 66].

Структура $H_5O_2^+$ является фрагментом циклических переходных состояний реакций, проходящих как в водно-кислотной среде [18, 19, 32, 36, 88],

так и водно-органической [89–93]. При этом, дигидрат протона может являться частью цепочки из трех молекул воды, замкнутой на реакционный центр. В ней осуществляется «концертный» перенос протона [33], выполняющего роль катализатора гидролиза (протонодесульфирования) АСК [20], либо дезактиватора (ингибитора) гидролиза галогенангидридов АСК [35, 36, 91–93].

В отличие от дигидрата протона ион гидроксония не является устойчивым соединением в средах с преобладанием концентрации воды [7, 60, 66]. Этот ион присутствует в растворах лишь при определенных условиях, например, в твердых и жидких системах, где на каждый протон приходится лишь одна молекула воды: в растворителях с малым содержанием воды и серной кислоте выше 90%-ного ее содержания [57, 60]. С увеличением содержания воды в растворе (т.е. ниже 90%-ной H_2SO_4) происходит не простая гидратация H_3O^+ , а химическая реакция его с водой [68], сопровождающаяся перегруппировкой водородных связей, возрастанием величины n в структуре $H^+(H_2O)_n$, образованием сначала симметричного дигидрата $H_5O_2^+$ [57, 69–71], а затем и полигидратных структур, наиболее устойчивым представителем которых гексагидрат протона $H_{13}O_6^{+aq}$ в составе ГАКП.

Основываясь на представлениях [69–71] следует полагать, что положительный заряд протонного кластера $[H(H_2O)_n]^+$ в структуре ГАКП не локализован, а принадлежит всему кластеру. Время жизни такого кластера и всех возможных равновесных гидратных структур чрезвычайно коротко (200 фс) [6,66]. Поэтому в конкретном описании каталитических процессов фактическая структура гидратированного протона не важна и ее рекомендуется записывать в виде H^{+aq} [9, 18].

В полном соответствии с представлениями [69–71] авторы [57, 60, 66] полагают, что ионы $H_5O_2^+$ имеют тенденцию к образованию второй координационной сферы протона, т.е. четырех водородных связей, прочность которых $15,7$ ккал·моль⁻¹ (т.е. в 2 - 3 раза превышает прочность H-связей в жидкой воде) и образованию $H_{13}O_6^{+aq}$ в структуре ГАКП.

Средняя энергия присоединения молекул воды третьей гидратной оболочки - 9 ккал·моль⁻¹, что лишь в 1,5 раза больше энергии связи в димере воды. Присоединение шести молекул к протону с образованием $H_{13}O_6^{+aq}$ сопровождается практически таким же выделением тепла, как и растворение протона в воде. В дополнение к представлениям Стоянова и сотр. [69, 70] утверждается [57, 60, 66], что «...более крупные гидраты самой $H_{13}O_6^{+aq}$, неустойчивы, т.к. имеют малое время жизни из-за

быстрого протонного обмена. Седьмая и последующие гидратирующие молекулы воды практически не отличаются по своим свойствам от молекул свободной воды».

Соединения с функциональными группами, способными к образованию водородных связей в водной среде, изначально находятся в гидратной форме [8, 10, 15, 16, 20, 79–81, 94]. Так, вопреки общепринятому мнению, водный раствор серной кислоты до концентрации ≈ 5 моль \cdot л $^{-1}$, термодинамически ведет себя как 1,3-электролит [95, 96]. Автор объяснил такое поведение раствора, полагая, что молекулы серной кислоты в разбавленных водных растворах находятся в виде гидрата H_4SO_5 (парасерной кислоты), которая диссоциирует на три протона и трехвалентный анион HSO_5^{3-} , или с образованием традиционных ионов $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$.

Протону энергетически выгодно существование между двумя электронодонорными атомами – атомами кислорода, принадлежащими либо молекуле воды (H_2O_2^+), либо серной кислоты с образованием гидрата H_4SO_5 . Все возникающие ионы дополнительно гидратируются молекулами воды до образования комплекса Стоянова или структур ГАКП.

Продукты диссоциации H_2SO_4 – ионы HSO_4^- и SO_4^{2-} также существуют в виде водных кластеров, вызывающих значительный интерес исследователей [97–100].

Замещенные аренсульфоновых кислот (АСК) образуют в водных растворах минеральных кислот достаточно прочные гидраты ($\text{ArSO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Поскольку кислород воды более нуклеофилен, чем кислород сульфогруппы, протон от последнего переходит к молекуле воды с образованием гидрата АСК: $\text{ArSO}_3^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$. Гидраты АСК, называемые гидроксидаренсульфонатами или солями гидроний аренсульфонатов (ГАС), считаются легкоплавкими солями [20, 101]. ГАС близки по свойствам к ионным жидкостям и при взаимодействии с сильными основаниями образуют протонноионные жидкости [102, 103]. Находясь между двумя нуклеофильными центрами, протон, подобно дигидрату, участвует в формировании типичного фрагмента этих структур – протонного мостика $[-\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}]^+$, между атомами кислорода воды и сульфогруппы.

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ОДНОПАРАМЕТРОВЫХ ШКАЛ ПРОТОННОЙ КИСЛОТНОСТИ pH И H_0

Учет современных трактовок, изложенный выше, о состоянии гидратированного протона в водно-кислотной среде и представления о ГАКП,

приводят к правильному пониманию концепции кислотности и корректному использованию ее шкал.

Количественными характеристиками оценки кислотности двухкомпонентных сред «вода-сильная кислота» кроме pH [50–53], являются функция кислотности Гаммета H_0 [44–49] и избыточная кислотность Кокса X [18, 19, 104–106]. Все эти шкалы получены эмпирически, характеризуют термодинамическую активность протона, возрастающую при увеличении концентрации кислоты, и зарекомендовали себя как надежные инструменты для анализа, интерпретации и прогнозирования механизмов многочисленных реакций, катализируемых протоном.

Функция pH, получаемая потенциометрически, применима лишь для индикаторных количеств водно-кислотных сред и наиболее достоверна в интервале концентраций компонента 10^{-7} – 10^{-1} г-экв/л. Дальнейшее увеличение кислотности среды в области $\text{pH} < 0$ ($C_{\text{H}^+} > 1$ г-экв/л) фиксируется с некоторой погрешностью и более корректно описывается функцией H_0 , как продолжением шкалы pH в область концентрированных растворов кислот.

Функция H_0 определена методом перекрывающихся оснований-индикаторов Гаммета В (или In) и основана на термодинамическом равновесии между концентрациями их сопряженных форм ($C_{\text{InH}^+}/C_{\text{In}}$). Сама протонированная форма InH^+ с концентрацией C_{InH^+} образована взаимодействием In со «свободным» протоном с концентрацией (C_{H^+}), т.е. без учета его гидратной оболочки по уравнению (1)

$$\begin{aligned} \text{H}_0 = \text{pH} - \log(f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}) &= -\log a_{\text{H}^+} - \log(f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}) = \\ &= -\log C_{\text{H}^+} - \log(f_{\text{In}} \cdot f_{\text{H}^+}/f_{\text{InH}^+}) = -\log C_{\text{H}^+} - X \end{aligned} \quad (1)$$

здесь $a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}$; $\text{H}_0 = -\log h_0 = -\log(a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+})$; $h_0 = a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}$ – нелогарифмическая кислотность среды.

При измерении H_0 исходят из предположения, что в водных растворах сильных кислот изменение отношения $f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}$ не зависит от химической природы основания-индикатора In (постулат Гаммета [44, 47]). В качестве стандартного состояния в шкале H_0 принят [44, 48, 49] гипотетический бесконечно разбавленный раствор кислоты, в котором коэффициенты активности протона и сопряженных форм индикатора равны единице, т.е. $\lg(f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}) = 0$. В «чистой воде» кислота и основание-индикатор отсутствуют. В результате автодиссоциации воды $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ г-экв/л, $f_{\text{H}^+} = 1$ и для индикатора принимают, что $\lim_{c_{\text{In}} \rightarrow 0} \frac{f_{\text{In}}}{f_{\text{InH}^+}} \Rightarrow 1$, что в итоге приводит к тождеству $\text{pH} = \text{H}_0 = 7$. Так, для

определения N_0 системы HCl - H₂O (до 16 M HCl) нужно 7-8 индикаторов, для водных растворов H₂SO₄ от разбавленных до 100% H₂SO₄ – 10-12 индикаторов.

Следует отметить, что в изложенном подходе [44,48,49] принимается ряд некорректных приближений. Во-первых, коэффициенты активности частиц в принятой моляльной шкале не могут достигать единицы в чистой воде, поскольку для растворенных веществ в этой шкале стандартным состоянием является одномоляльный раствор, а не вода. Во-вторых, не могут принимать значение единицы коэффициенты активности частиц (сопряженных форм индикатора), по определению отсутствующие в стандартном растворе (воде). Поэтому, в работах, посвященных определению функции N_0 , авторы избегают приводить ее значения для разбавленных растворов кислот и, тем более, для воды.

Одно из самых низких значений $N_0 = -0.53$ приведено [45] для 2%-ной H₂SO₄ при 298 K, что соответствует $h_0 = 0.295$, $\log C_{H^+} = -0.609$ [104], $C_{H^+} = 0.246$ г-экв/л, $X = \log(f_{in} \cdot f_{H^+} / f_{inH^+}) = 0.079$ и свидетельствует об значительных отклонениях данного раствора от идеальности.

Следует подчеркнуть, что корректное использование функции N_0 для анализа каталитической активности среды должно быть основано на понимании механизма ионизации реагента, и уверенности в том, что его реакционноспособная протонированная форма образуется с участием сильной симметричной водородной связи [57, 60]. Несоблюдение постулата Гаммета из-за образования наряду с протонированием основания В ионных пар типа $BH^+ \cdot A^-$, а также гидратных комплексов протона, привело к возникновению множественности шкал функций кислотности [20, 51, 57].

Избыточная кислотность X отражает отклонение экспериментально наблюдаемой функции N_0 для данного основания от функции гипотетического идеального раствора, подчиняющегося постулату Гаммета.

$$\log(f_{H^+} \cdot f_V / f_{VH^+}) = m^* \log(f_{H^+} \cdot f_{V^*} / f_{V^*H^+}) = m^* X$$

где V^* – "идеальное" основание; V – основание данной серии; m^* – параметр, характерный для данной серии оснований.

Функция $X = m^* \log(f_{H^+} \cdot f_V / f_{VH^+}) = m^* \log(f_{H^+} \cdot f_{in} / f_{inH^+})$ характеризует влияние среды в виде сомножителя из гипотетических коэффициентов активности и представляет собой вклад в функцию $-N_0$ (уравн. 1) совместно с логарифмом концентрации «свободного» протона $\lg C_{H^+}$ при $m^*=1$: $-N_0 = \log C_{H^+} + X$.

Термодинамический смысл соотношения $f_{H^+} \cdot f_{in} / f_{inH^+}$ понять сложно, поскольку каждый из коэффициентов экспериментально не определяется, имеет неоднозначные условия стандартизации, а сам множитель характеризует лишь совокупное отклонение от идеальности концентраций протона, индикатора и его протонированной формы. Так, активность протона определяется f_{H^+} и лишь формально изменяет величину его концентрации ($a_{H^+} = C_{H^+} \cdot f_{H^+}$).

Популярность приведенных выше шкал кислотности побудила исследователей к более глубокому изучению их теоретического обоснования и стремлению к совершенствованию шкал для практического использования: pH [12, 52], N_0 [107, 108] и X [19, 109, 110].

Предлагается [52] новая унифицированная шкала кислотности Бренстеда, основанная на абсолютном химическом потенциал протона $\mu_{abs(H^+)}^0$ в газовой фазе, где суперкислотным становится газобразный HCl, а не водный раствор HCl_{aq} . В работе [12] предлагается расширенная шкала кислотности растворителя, охватывающая 28 порядков кислотности на базе низко-полярного растворителя (1,2-дихлорэтана), включающего 87 буферных систем с pH от -13.0 до +15.4. Высокая кислотность среды в ДХЭ обеспечивается без участия сольватированного протона.

Отметим, что постулаты, лежащие в основе всех рассмотренных шкал кислотности, не используют понятие о «сольватации протона», способность последнего к образованию его гидратных комплексов. Идея стандартной шкалы кислотности N_0 основана на понятии «свободного протона» (H^+), т.е. «эфмерной» частицы без гидратной оболочки, а влияние среды учитывалось в виде соотношения коэффициентов активностей.

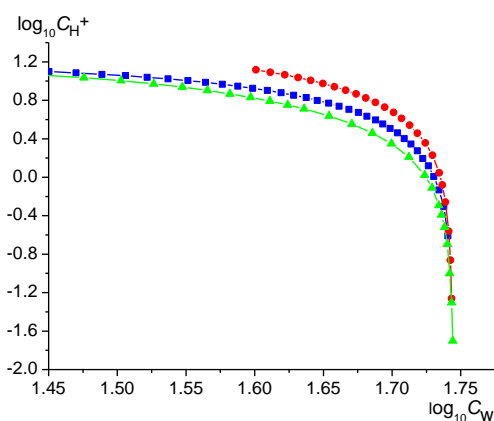
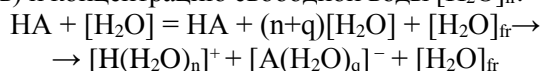
Как уже утверждалось выше, протон существует в разбавленных растворах кислот в виде ГАКП переменного состава, т.е. структуры, определяемой концентрацией кислоты. Активность протона в такой среде подавляется оболочкой гидратного комплекса, а в концентрированных растворах кислот, т.е. при недостатке воды - усиливается, находясь в составе более сложных структур - гидрат-сольватных комплексов, включающих молекулы недиссоциированной формы кислоты. Существование таких комплексов обеспечивают кислотно-основное равновесие между независимыми компонентами, как в чистой воде, так и в концентрированном водном растворе кислоты.

ДВУХПАРАМЕТРОВАЯ ШКАЛА КОМПЛЕКСНОЙ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H_0^W

Вместо существующих эмпирических шкал H_0 и X в работе [22] принята концепция, согласно которой в формировании кислотности среды участвует кроме протона всё его гидратное окружение в виде ГАКП переменного состава, как базовой активной частицы $[H(H_2O)_n]^+ \cdot [A(H_2O)_q]^-$. В итоге предложена альтернативная форма участия среды и новый, простой метод расчета функции кислотности водных растворов кислот, основанный на использовании реальных стехиометрических концентраций независимых компонентов водно-кислотных систем $[H_2O]/[HA]$, то есть без учета их коэффициентов активности. Доказана адекватность этого подхода при построении шкалы функции кислотности гидратированного протона H_0^W (по сравнению с существующими шкалами pH и H_0) для водных растворов трех сильных кислот: серной, соляной и хлорной в области с преобладающим концентрация воды.

Экспериментальные и теоретические обоснования этого подхода изложены ниже.

Стехиометрическая концентрация воды $[H_2O]$, моль/л, как амфотерного основания, распределяется в разбавленных водных растворах сильных кислот на гидратные оболочки протона, аниона (анионов) и концентрацию свободной воды $[H_2O]_{fr}$:

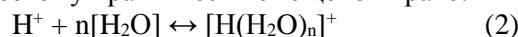


а)

Для простоты записи обозначение молярной концентрации $[H_2O]$ заменим индексом "w". Тогда: $[H(H_2O)_n]^+ = nC_{w(H^+)}$; $[A(H_2O)_q]^- = qC_{w(A_n^-)}$ и $[H_2O]_{fr} = C_{w(fr)}$

В итоге: $[H_2O] = C_w^1 = nC_{w(H^+)} + qC_{w(A_n^-)} + C_{w(fr)}$
 $nC_{w(H^+)}$ и $qC_{w(A_n^-)}$ представляют собой концентрации воды в ассоциированных гидратных оболочках протона и аниона в комплексе ГАКП, изменяющиеся с изменением концентрации кислоты.

Протон, благодаря мощным электроноакцепторным свойствам вовлекает вокруг себя огромное число молекул воды, формируя многослойные гидратные оболочки. Равновесие процесса их образования (уравнение (2)) характеризуется очень большой отрицательной величиной энергии Гиббса гидратации ($\Delta_h G_{298(H^+)} = -1064$ кДж/моль [111]) и поэтому практически смещено вправо:

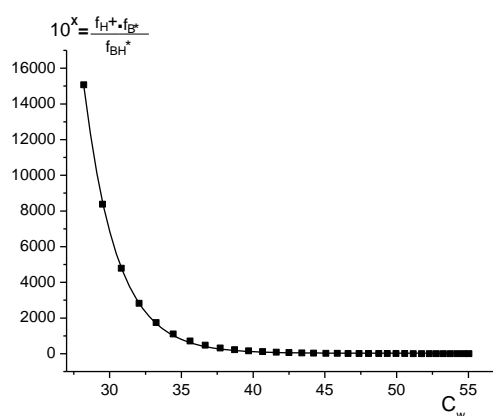


Гидрат протона $[H(H_2O)_n]^+$ представляет собой аналог слабой кислоты с константой диссоциации K_d (обратной константе гидратации, K_h):

$$K_d = C_{H^+} \cdot C_w^n / [C_{w(H^+)}]^n$$

$$\begin{aligned} \ln K_h &= -\Delta_h G_{298}/RT = +1064 \cdot 10^3 / (8.314 \cdot 298.15) = \\ &= 429.237 = \log [C_{H^+} C_w^n] = \log C_{H^+} + \log [C_w]^n = \\ &= \log C_{H^+} + n \log C_w \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3) вклад $\log C_{H^+}$ отражает концентрацию свободного протона в традиционных функциях кислотности pH и H_0 , а $n \log C_w$ - концентрацию воды в гидратной оболочке протона комплекса ГАКП без учета гидратной оболочки аниона, где n-степень участия в ней молекул воды.



б)

Рис. 3. а) взаимозависимость стехиометрических концентраций воды и протона в водных растворах кислот: 1 – HCl, 2 – H₂SO₄, 3 – HClO₄ [104];

б) зависимость между соотношением $f_{H^+} \cdot f_{fr} / f_{BH^+}$ и C_w в интервале 0 – ~70 мас.% H₂SO₄ (0 – ~27 моль/л) при 298.15 К [104]

¹ C_w – стехиометрическая концентрация воды (аналитическая концентрация H₂O в двухкомпонентной системе H₂O/HA, выраженная в моль/л и приведённая к нормальным условиям).

С ростом концентрации кислоты (возрастанием C_{H^+}) C_w уменьшается (рис. 3а), а коэффициенты f_{H^+} и соотношение f_{H^+}/f_{H^+} возрастают (рис. 3б). Поэтому величину $X = \lg(f_{H^+} \cdot f_{H^+}/f_{H^+})$ можно считать сольватационным (гидратационным) параметром и ожидать соблюдения определенной зависимости между X и логарифмом C_w .

Для водных растворов H_2SO_4 и HCl получены [22] линейные зависимости (4) с высокими коэффициентами корреляции параметра X от логарифма относительной стехиометрической концентрации воды $\log C_w^*$ (Здесь $C_w^* = C_w / C_w^o$; C_w^o – молярные концентрации, соответственно, чистой воды и воды в данном растворе). Для водной $HClO_4$ хорошая корреляция наблюдается лишь в интервале 20 - 70 мас. % $HClO_4$.

Все веерообразные зависимости сходятся в одной точке при $X = 0$, отвечающей состоянию чистой воды ($C_w^* = 1$)

$$X = a + B \cdot \log C_w^* \quad (4)$$

Значение C_w^o в уравнении (4) при 298,15 К хорошо известно [111]:

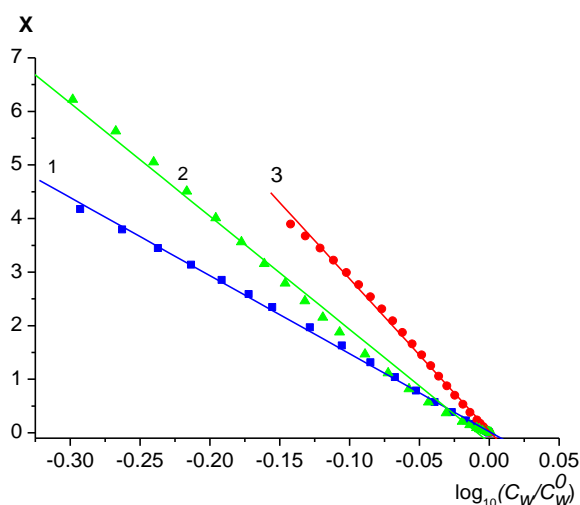


Рис. 4. Зависимость параметра избыточной кислотности X [104] от $\log C_w^*$ для водных растворов кислот: 1 – H_2SO_4 , 2 – $HClO_4$, 3 – HCl

Таблица 1

Параметры уравнения (4) для водных растворов кислот [22]

Кислота (мас.%)		a	B	r	N
H_2SO_4	0.2 - 68	0.035 ± 0.013	-14.538 ± 0.098	0.9993	34
HCl	0.2 - 34	0.031 ± 0.022	-28.453 ± 0.310	0.9987	21
$HClO_4$	0.2 - 70	0.181 ± 0.045	-21.120 ± 0.355	0.9971	25

Следует подчеркнуть, что линейные зависимости на рис. 4 справедливы только для логарифмов стехиометрической концентрации воды, но не для ее активности³. Соответствующие зависимости между X и логарифмами активности воды для всех исследованных кислот носят нелинейный характер [22].

Существование линейной зависимости (4) доказывает тот факт, что именно стехиометрическая концентрация воды в комплексе $[H(H_2O)_n]^+$ отражает степень гидратации протона и его каталитическую активность.

Косвенное значение уравнения (4) состоит в возможности расчета величин избыточной кислотности X водных растворов сильных кислот по

значениям стехиометрической концентрации воды (моль/л).

Функция X является частью стандартной шкалы функции кислотности H_0 (ур.(1)), а в более корректной записи [104] входит в H_0 в виде вклада m^*X :

$$-H_0 = \log C_{H^+} + m^*X \quad (5)$$

Известен альтернативный вариант связи H_0 и X , полученной [53] для водных растворов серной кислоты в виде зависимости $X = f(-H_0 + \log C_{H^+})$ с единичным наклоном. Позднее, Кокс [104] подтвердил правомочность выражения (5) для разбавленных растворов других кислот. Нами, [22] также показано, что X является не самостоятельной функцией, а частью стандартной функции $-H_0$.

² За стандартное состояние воды принято состояние чистого растворителя (воды) при 298,15 К. $C_w^o = 1000 \text{ см}^3 \cdot 0,99705 \text{ г/см}^3 / 18.0153 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 55,34462 \text{ моль}$; $\log_{10} C_w^o = 1,74308$.

³ Активность воды - результат исправленной ее концентрации на коэффициент активности, учитывающий понижение давления пара воды над раствором кислоты по сравнению с давлением пара над чистой водой и, в итоге, - мнимое понижение ее реальной концентрации за счет образования H-связей с избыточным протоном и другими ионами среды.

Проверка справедливости уравнения (5) для растворов серной кислоты в области концентраций, ограниченной $H_o = -6.74$ (при $m^* \approx 1$) по данным H_o [45,46,104] и суммой $lgC_{H^+} + X$ позволила получить [22] линейную зависимость (6) с угловым коэффициентом, близким к единице ($r = 0.9996$, $N=37$) и свободным членом, близким к нулю.

$$-H_o = -(0.027 \pm 0.020) + (1.006 \pm 0.004)(\log C_{H^+} + X) \quad (6)$$

После подстановки значения X из уравнения (4) в уравнение (5) получено [22] уравнение (7) для единой расчетной шкалы протонной кислотности H_o^w

$$-H_o^w = \log C_{H^+} + B \cdot \log C_w^* \quad (7)$$

Уравнение 7, под знаком логарифма содержит концентрацию C_{H^+} с размерностью (z -экв·л⁻¹). Поэтому, для получения безразмерной величины под знаком логарифма предложено [22] стандартное состояние в виде гипотетического раствора с концентрацией протонов $C_{H^+}^0 = 1$ г-экв·л⁻¹ для всех трех кислот. Эта процедура позволила избавиться от размерности C_{H^+} во вкладе $\log C_{H^+}$, а также необходимости использования коэффициента f_{H^+} . Отношение $C_{H^+}/C_{H^+}^0$ обозначено [22] как $C_{H^+}^*$, а уравнение (7) теперь преобразовано в (8):

$$-H_o^w = \log C_{H^+}^* + B \cdot \log C_w^* \quad (8)$$

После подстановки численных значений параметра B из таблицы 1 в уравнение (8) получены [22] уравнения (9-11) для расчета H_o^w (при $m^* = 1$ и 298,15 К) для водных растворов трех кислот с преобладающей концентрацией воды в интервале: 0 - 68 мас.% H₂SO₄ (0.28 м.д., ≈ 11 моль/л), уравнение (9) по данным [49,104]; 0 - 40 мас.% HCl (≈ 0.25 м.д., ≈ 13.1 моль/л), уравнение (10) по данным [105]; 0 - 70 мас.% HClO₄ (≈ 0.29 м.д., ≈ 11.7 моль/л), уравнение (11) по данным [112].

$$-H_o^w = \log C_{H^+}^* - 14.54 \log C_w^* \quad (9)$$

$$-H_o^w = \log C_{H^+}^* - 28.45 \log C_w^* \quad (10)$$

$$-H_o^w = \log C_{H^+}^* - 21.12 \log C_w^* \quad (11)$$

Таким образом, функция H_o^w определяется сочетанием только двух основных участников среды - сопряженных параметров ($\log C_{H^+}$ и $\log C_w^*$) и параметра B , значение которого для анионов кислот можно рассчитать (см. раздел 4). Вместо параметра X необходимо знать лишь стехиометрическую концентрацию воды в данном растворе. В случае монофункциональных кислот (HCl, HClO₄)

концентрация C_{H^+} равна молярной концентрации самой кислоты, а C_w получают традиционным расчетом из массовой доли воды с учетом плотности ($C_w = (100 - \text{мас. \% HA}) \cdot 10 \cdot \rho / 18.0153$).

Между расчетными величинами H_o^w и соответствующими экспериментальными значениями H_o обнаружено практически их полное совпадение, о чем свидетельствуют высокие корреляции зависимостей $H_o^w = f(-H_o)$ для серной кислоты: (0.9780 ± 0.0017 , $N = 34$, $r = 0.9999$ для [49] и (1.011 ± 0.005 , $N = 23$, $r = 0.9997$ для [104]); для хлористоводородной кислоты: (0.9989 ± 0.0075 , $N = 24$, $r = 0.9999$ для [104] и (1.0241 ± 0.0116 , $N = 19$, $r = 0.9989$ для [47]). Для хлорной кислоты (1.0089 ± 0.0124 , $N = 25$, $r = 0.9983$ для [104] и (0.91425 ± 0.0237 , $N = 27$, $r = 0.9917$ для [112]).

На рис. 2, с целью сопоставления в качестве примера, представлены концентрационные зависимости некоторых частиц и параметров, а также величины H_o^w , рассчитанные по уравнению (9) для растворов серной кислоты от чистой воды до 68 мас.% H₂SO₄. Расчеты показали [22], что концентрационные изменения параметров, полученные для серной кислоты, типичны также и для растворов хлористоводородной и хлорной кислот.

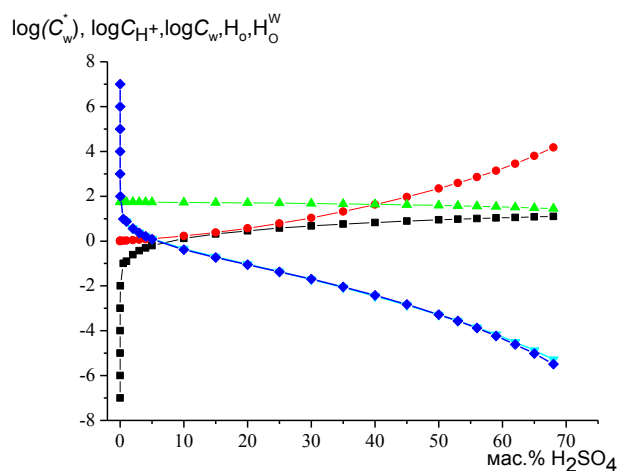


Рис. 5. Концентрационные изменения некоторых параметров от состава водного раствора серной кислоты при 298К: $\log C_w$ (зеленый), $\log(C_w^*)^B$ (красный), $\log C_{H^+}$ (черный), H_o (голубой); H_o^w (синий)

Расчетный параметр H_o^w не только воспроизводит эмпирические значения функции H_o , но, в отличие от нее, охватывает практически всю область концентраций кислоты (до 68 мас.% H₂SO₄),

в том числе диапазон рН до рН=7. Исходные табличные данные по концентрациям частиц и расчетные параметры для водных растворов изученных кислот приведены в работе [22].

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРА «В» И ВКЛАДОВ $\log C_{H^+}^*$

и $\log C_w^*$ В ВЕЛИЧИНУ H_0^w

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости отдельных вкладов в величину H_0^w . Долевое участие каждого вклада в функцию H_0^w зависит от концентрации кислоты. В растворах с преобладающей концентрацией воды кислотность среды обеспечивается преимущественно вкладом $\log C_{H^+}$. С ростом концентрации кислот, несмотря на дальнейшее увеличение концентрации протонов, вклад $\log C_{H^+}$ в величину H_0^w постепенно уменьшается, уступая место растущему вкладу $B \cdot \log C_w^*$. Концентрационные изменения $B \cdot \log C_w^*$ и $\log C_{H^+}$ находятся как бы в «противофазе», что отражает сопряженные свойства водных растворов кислот.

С ростом концентрации кислоты увеличение параметра H_0^w происходит не только за счет роста концентрации протонов, но, в основном, за счет увеличения вклада с отрицательным множителем $B \cdot \log C_w^*$. Эти выводы согласуются с утверждением [83], что сила кислот определяется активностью слабосолеватированных (гидратированных) протонов, а не их количеством.

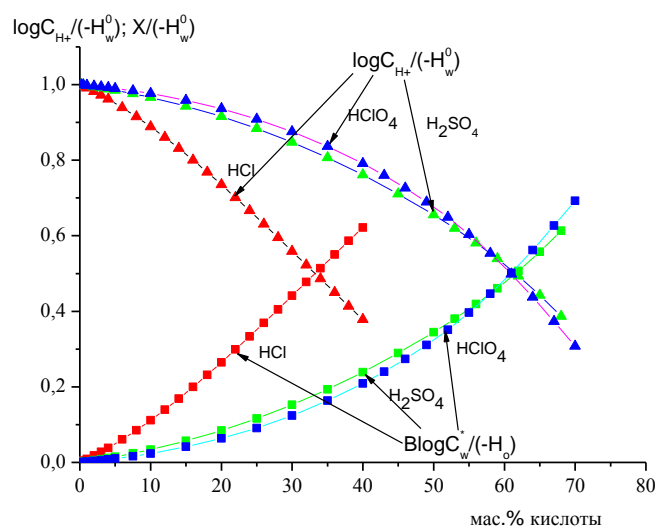


Рис. 6. Долевое участие вкладов в функцию H_0^w для водных растворов кислот (отношение по модулю):
 ■ – $(B \cdot \log C_w^*)/(-H_0^w)$; Δ – $\log C_{H^+}/(-H_0^w)$;
 зеленый – H_2SO_4 , синий – $HClO_4$, красный – HCl

В уравнениях (9-11) параметр B , отрицательный по знаку (табл. 1), определяется природой аниона кислоты⁴, его объемом, зарядом и рядом других физических свойств. Поэтому в сочетании с концентрацией воды вклад $B \cdot \log C_w^*$ представлен [22] как относительная гидролитическая основность среды.

Таблица 2

Физические и термодинамические свойства Некоторых ионов сильных кислот при 298k [111]

ион	B (табл. 1)	$\Delta_f G^\circ$ (кДж·моль ⁻¹)	S_f° , Дж·(моль·К) ⁻¹	$\Delta_h G^\circ$ (кДж·моль ⁻¹)	$\Delta_h S^\circ$ (Дж·(моль·К) ⁻¹)	λ_i° (см·см ² ·моль ⁻¹)	$D_i^\circ \cdot 10^{-9}$ (м ² ·с ⁻¹)	$R_{DI} \cdot 10^{-6}$ (м ³ ·моль ⁻¹)	$\chi_{ml} \cdot 10^{-12}$ (м ³ ·моль ⁻¹)
H ⁺	-	1523.2	108.9	-1064 ^{a)}	-131	349.8	9.311	-0.1	-6.6
Cl ⁻	-28.45	-241.4	154.4	-345	-75	76.4	2.032	8.63	28
ClO ₄ ⁻	-21.12	-266.8	263	-229	-57	67.4	1.792	12.77	34
SO ₄ ⁻	-14.54	-704.8	363.6	-1064 ^{b)}	-249	52.0	1.065	13.79	40

^{a)}1104.5 [113]; ^{b)} for HSO₄⁻: -1112.5 [113];

Параметр B хорошо коррелирует [22] с энтропией образования иона (S_f°), его магнитной восприимчивостью к полю, создаваемому прото-

ном (χ_{ml}), молекулярной рефракцией (R_{DI}), электрической проводимостью иона при бесконечном разбавлении (λ_i°), его коэффициентом самодиффузии (D_i°).

⁴ В случае серной кислоты параметр B отражает суммарное влияние анионов: HSO₄⁻ и двухзарядного аниона SO₄²⁻, достигающего максимальной концентрации в 56%-ной H₂SO₄.

Все эти параметры прямо или косвенно связаны с объемом и зарядом аниона. Так, магнитная восприимчивость аниона (χ_{ml}) к магнитному полю, создаваемому протоном имеет размерность молярных объемов ($\text{м}^3/\text{моль}$). Положительный заряд протона в структуре гидратированного комплекса протона частично делокализован его гидратной оболочкой и компенсирован отрицательным зарядом аниона, находящимся в составе ГАКП. Поскольку магнитная восприимчивость аниона определяется его молярным объемом, следует ожидать линейной зависимости $\mathbf{B} = f(\chi_{ml})$.

Линейные корреляции параметра \mathbf{B} с энтропией образования и магнитную восприимчивостью аниона кислоты позволили получить двухпараметровое уравнение (12), позволяющее вычислять этот параметр для водных растворов других кислот.

$$\mathbf{B} = -50.05(\pm 0.5) + 0.0332(\pm 0.0008) \cdot S_f^o + 0.58(\pm 0.04) \cdot \chi_{ml} \quad (12)$$

Проверка использования уравнения (12) показала удовлетворительную воспроизводимость значений \mathbf{B}^* для исследуемых анионов кислот: $\mathbf{B}^*_{Cl^-} = -28.68$, $\mathbf{B}^*_{ClO_4^-} = -21.60$, $\mathbf{B}^*_{HSO_4^-, SO_4^{2-}} = -14.78$. При этом, вклад от влияния χ_{ml} в величину параметра \mathbf{B} оказался в 2 - 3 раза сильнее влияния на него энтропии S_f^o .

Молекулярная рефракция (R_{Di}), как мера поляризуемости анионов, имеет размерность молярного объема; эта величина пропорциональна сумме объемов всех атомов аниона и сохраняется при изменении состава ГАКП во всем диапазоне концентраций кислоты. Как и в случае с параметрами χ_{ml} и S_f^o между изменениями параметра \mathbf{B} и рефракции анионов существует также линейная корреляция [22].

В том порядке, в котором уменьшаются отрицательные значения параметра \mathbf{B} для анионов кислот $\mathbf{B}_{Cl^-} > \mathbf{B}_{ClO_4^-} > \mathbf{B}_{SO_4^{2-}}$, уменьшаются также λ_i^o и соответствующие коэффициенты $D_i^o \cdot 10^{-9}$. Оба эти параметра связаны между собой уравнением (13) [111]. Их влияние на величину \mathbf{B} обусловлено тем, что в состоянии бесконечно разбавленного раствора величины λ_i^o и $D_i^o \cdot 10^{-9}$ определяются размером (объемом) аниона.

$$D_i^o = \frac{RT\lambda_i^o}{z^2 \cdot F^2} \quad (13)$$

Можно утверждать, что параметр \mathbf{B} характеризует способность аниона за счет занимаемого

им объема, отрицательного заряда и магнитной восприимчивости конкурировать с протоном за образование гидратной оболочки и, тем самым, понижать гидратацию протона, способствуя увеличению кислотности среды.

Параметры X и сомножитель $\mathbf{B} \cdot \log C_w^*$ отражают изменения структуры ГАКП, но с использованием разных представлений. В той степени, в которой фактор $\mathbf{B} \cdot \log C_w^*$ возрастает с ростом концентрации кислоты, характеризуя уменьшение гидролитической основности среды, в той же степени увеличивается и избыточная кислотность $X = \log(f_{H^+} \cdot f_{In}/f_{InH^+})$, отображая повышение активности протона в ГАКП за счет уменьшения величины его гидратной оболочки. Таким образом: $f_{H^+} \cdot f_{In}/f_{InH^+} = (C_w^*)^{\mathbf{B}}$.

Есть основания полагать, что чем более гидратирован анион (обладает более отрицательной величиной $\Delta_h G_{298}$), тем менее чувствительна его гидратная оболочка к изменению состава среды. Известна энергия Гиббса гидратации хлорид- и сульфат-анионов [111]: $\Delta_h G_{298}^o$ ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): $-345(Cl^-)$, $-1064(SO_4^{2-})$. Относительно малая энергия гидратации хлорид-аниона по сравнению с сульфат-анионом свидетельствует о том, что изменение состава среды (например, увеличение концентрации кислоты) должно сказываться преимущественным образом на изменении мобильности гидратной оболочки хлорид-аниона, т.е. ее большей чувствительности к изменению состава среды: $\Delta_h G_{298}^o(SO_4^{2-}) \approx 3\Delta_h G_{298}^o(Cl^-)$. Действительно (табл. 2), влияние среды на параметр \mathbf{B} проявляется сильнее в случае HCl : $\mathbf{B}_{Cl^-} \approx 2\mathbf{B}_{SO_4^{2-}}$.

Следует подчеркнуть, что энергии Гиббса гидратации протона ($\Delta_h G_{298}^o(H^+) = -1064 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сульфат-аниона $\Delta_h G_{298}^o(SO_4^{2-})$ (Табл. 2) практически одинаковы. Это означает, что в водной серной кислоте протон является конкурентом сульфат-аниону за гидратацию, тем более что серная кислота при большом разбавлении ведет себя как трехосновная [95, 96].

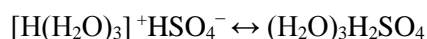
Важным фактором, характеризующим состояние аниона в водной среде, является степень делокализации его заряда в результате гидратации. Чем выше относительный отрицательный заряд аниона (на единицу атомной массы), тем сильнее степень его гидратации и эффект делокализации заряда молекулами воды. В итоге, электростатическое взаимодействие аниона с протоном ослабевает, а активность протона и кислотность среды

возрастают. По этой причине растворы хлористоводородной кислоты обладают наибольшей кислотностью по сравнению с другими кислотами при сопоставимых концентрациях.

В этой связи представляет интерес также анализ равновесия: $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-2}^{2-} = \text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Для гидратных чисел $n \geq 7$ выявлены [98] рыхлые неупорядоченные структуры, характеризующиеся интенсивным переносом отрицательного заряда аниона к молекулам воды с последующей делокализацией его заряда [99].

В случае разбавленного раствора серной кислоты расчетный параметр H_0^w отражает согласованную, степенную форму участия относительной концентрации воды C_w^* в ГАКП и совпадает с эмпирической функцией H_0 [45,46] лишь до концентрации ≈ 68 мас.% H_2SO_4 , т.е. до состава, при котором на молекулу H_2SO_4 приходится 2-3 молекулы воды. Этот факт приводит к выводу о необходимости разделения всей шкалы кислотности водных растворов серной кислоты на две области. В области разбавленных растворов ($0 - \approx 68$ мас.% H_2SO_4 , $\text{H}_0^w = 7 - -5.5$) кислотность среды в избытке воды обеспечивается ГАКП. При отсутствии избытка водного компонента (концентрированные растворы кислоты в области 68–96 мас.% H_2SO_4) - раствор воды в кислоте) анионный комплекс представляет собой контактную ионную пару в виде соли гидроксоний ацилата $\text{H}_3\text{O}^+\text{A}^-$ - структурного аналога ионной жидкости, а именно - сольватную форму ионной пары переменного состава, включающей сами молекулы серной кислоты: $(\text{H}_2\text{SO}_4)_n \cdot (\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-)_m$ [114].

Точка перехода из области разбавленного раствора серной кислоты – в концентрированную область - это точка инверсии перехода системы от избытка воды к избытку кислоты, при которой наблюдается приблизительное равенство в условиях постоянства объема раствора (условие молярной концентрации) молярного объема серной кислоты и трех молей воды, что соответствует 63 - 68 мас.% H_2SO_4 .



$$\Delta V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx \Delta V_{3\text{H}_2\text{O}}$$

При этом комплексная функция термодинамической протонной кислотности ($-\text{H}_0^w$) переходит в комплексную функцию сольватной кислотности ($-\text{H}_0^S$) [115], о чем будет сообщено позднее.

Подробные таблицы, включающие значения $\log C_{\text{H}^+}$, $\log C_w$, величин H_0 при 25 °С и значения

H_0^w , рассчитанные по уравнениям (9 – 11) для всех трех кислот приведены в работе [22].

Наиболее надежные, интерполированные и рекомендуемые значения параметра H_0^w для водных растворов трех кислот приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения параметра H_0^w для водных растворов кислот

Масс. % кислоты	H_2SO_4	HCl	HClO_4
0	7.0	7.0	7.0
$5 \cdot 10^{-6}$	6.0	6.0	6.0
$5 \cdot 10^{-5}$	5.0	5.0	5.0
$5 \cdot 10^{-4}$	4.0	4.0	4.0
0.005	3.00	3.00	3.00
0.05	1.990	1.998	1.992
0.2	1.530	1.249	1.694
0.5	1.168	0.829	1.283
1	0.876	0.494	0.960
2	0.565	0.126	0.614
4	0.214	-0.313	0.223
6	-0.013	-0.637	-0.038
8	-0.207	-0.916	-0.264
10	-0.373	-1.174	-0.463
12	-0.510	-1.417	-0.642
14	-0.652	-1.655	-0.813
16	-0.787	-1.893	-0.980
18	-0.913	-2.130	-1.142
20	-1.045	-2.371	-1.306
22	-1.167	-2.614	-1.469
24	-1.293	-2.863	-1.630
26	-1.420	-3.120	-1.795
28	-1.546	-3.384	-1.962
30	-1.679	-3.658	-2.126
32	-1.810	-3.942	-2.301
34	-1.948	-4.236	-2.474
36	-2.089	-4.543	-2.658
38	-2.235	-4.863	-2.842
40	-2.386	-5.201	-3.029
42	-2.540		-3.226
44	-2.702		-3.432
46	-2.869		-3.638
48	-3.042		-3.857
50	-3.225		-4.091
52	-3.414		-4.329
54	-3.613		-4.594
56	-3.823		-4.868
58	-4.043		-5.142
60	-4.278		-5.454
62	-4.528		-5.788
64	-4.793		-6.137
66	-5.078		-6.524
68	-5.384		-6.941
70	-		-7.375

В литературе известны попытки расчета значений H_0 водных растворов кислот. Так, для растворов серной кислоты Френкель [95] предлагает корреляционное уравнение (14), которое имеет формальное сходство с предложенным нами уравнением (12), но содержит только эмпирические коэффициенты, не имеющие строгого физического обоснования.

$$H_0 = -\log C_{H^+} - 0.1722 \log y^+ + 0.3184 \quad (14)$$

Коэффициент $\log y^+$ отражает степень отклонения H_0 от величины рН (чем меньше этот коэффициент, тем сильнее H_0 отличается от рН), коэффициент 0.3184 количественно характеризует степень совпадения значений H_0 с рН при сильном разбавлении кислоты [95]. В идеале, при полном совмещении функций, происходящем при бесконечном разбавлении, $y^+ = 1$, а этот вклад превращается в ноль.

Юхневичем и соавторами [57, 60] предложено уравнение (15), принципиальным отличием которого от классического уравнения Гаммета для функции H_0 является учет активности воды, а также коэффициента активности гидратированного основания $f_{\text{ВНОH}_2^+}$ (вместо $f_{\text{ВH}^+}$).

$$-H_0 = -\log(a_{\text{H}^+} \cdot a_w \cdot f_{\text{В}}/f_{\text{ВНОH}_2^+}) = \log C_{\text{H}^+} + \log C_w + \log(f_{\text{H}^+} \cdot f_w \cdot f_{\text{В}}/f_{\text{ВНОH}_2^+}) \quad (15)$$

Это уравнение по-прежнему содержит под логарифмом соотношение гипотетических коэффициентов активности с разными стандартными состояниями, которые не поддаются расчету.

Преимущество предлагаемого уравнения (8) состоит в том, что оно содержит, вклады $\log C_{\text{H}^+}^*$ и $C_w^* = C_w/C_w^0$, которые получают расчетом.

Важным следствием нашего уравнения (8) является уравнение (16), полученное потенцированием (8) по аналогии с кислотностью Гаммета $h_0 = C_{\text{H}^+}(f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{В}}/f_{\text{ВH}^+})$ [44, 51] и характеризующее т.н. относительную гидролитическую кислотность.

$$h_0^w = C_{\text{H}^+}^* \cdot (C_w^*)^B \quad (16)$$

Это уравнение отражает совокупность кислотно-основных свойств водных растворов кислот в концентрационных пределах, указанных ранее.

Важным преимуществом предлагаемого подхода является возможность корректного описания механизмов реакций, катализируемых протоном. Протон неактивен в разбавленных водных растворах кислот, но в растворах умеренных концентраций гидратированная форма протона в виде ГАКП может действовать как электрофильная частица в кислотно-основных взаимодействиях. В ре-

акциях электрофильного замещения или присоединения при нуклеофильном реакционном центре увеличение концентрации протона в ГАКП приводит к возрастанию скорости процесса, а увеличение концентрации воды наоборот тормозит процесс. В реакциях нуклеофильного замещения или присоединения при электрофильном реакционном центре субстрата с участием гидратного комплекса протона картина изменяется на обратную. Увеличение концентрации протона в его гидратном комплексе будет понижать скорость процесса, а увеличение концентрации воды наоборот будет активировать процесс. Важную роль кислотность среды играет также в сорбционных процессах [116-120].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания кислотности водных растворов трех минеральных кислот в области с преобладающей концентрацией воды предложено двухпараметровое уравнение: $-H_0^w = \log C_{\text{H}^+}^* + \log(C_w^*)^B$.

Параметр H_0^w выведен на основе представлений о гидратном комплексе протона переменного состава $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, входящим в состав гидрат-анионного комплекса протона (ГАКП). Этот комплекс отражает ингибирующее действие гидратной оболочки на активность протонов и участвует в механизме переноса протона из среды в субстрат, обеспечивая каталитический процесс.

Комплексная функция кислотности H_0^w отражает комбинацию только двух сопряженных переменных, независимых компонентов системы: концентраций протона и воды. Предельно простые расчетные уравнения позволяют рассчитывать кислотность среды, имея данные об относительных концентрациях $C_{\text{H}^+}^*$, C_w^* и параметра B , характеризующего природу аниона, его физические свойства.

Расчетная функция H_0^w сравнима со шкалой кислотности Гаммета H_0 , но не использует представлений о коэффициентах активности и не требует проведения трудоемкого эксперимента по определению H_0 . Расчетные значения H_0^w практически воспроизводят экспериментальные значения H_0 Гаммета в диапазоне концентраций от чистой воды, интервала рН до 68 мас.% H_2SO_4 , 40% HCl , 70% HClO_4 . Функцию H_0^w следует считать объединяющей для шкал рН и H_0 .

Независимый вклад $B \cdot \log C_w^*$ в параметр H_0^w , отображающий концентрацию воды в виде ГАКП, интерпретирован как «относительная гид-

ролитическая основность». Параметр B характеризует способность аниона конкурировать с протоном за образование гидратной оболочки и, тем самым, понижать гидратацию протона, способствуя увеличению кислотности среды.

Вода является равноправным участником химических превращений наряду с концентрацией протона. Кислотные свойства среды определяются не только количеством протонов, но и степенью их гидратации (сольватации): чем менее гидратирован протон, тем сильнее кислотные свойства среды.

Гидратная оболочка протона в концентрированных растворах серной кислоты (выше 68 мас.% H_2SO_4) ограничивается 2-3 молекулами воды и H_0^w перестает воспроизводить функцию H_0 . В этой точке происходит изменение состава среды «вода – серная кислота» в условиях постоянного объема от избытка воды к избытку серной кислоты. Это приводит к согласованному превращению нейтральных гидрат-анионных комплексов протона переменного состава в соответствующие кислотные комплексы протона. Кислотность такой среды обеспечивают протонодонорные частицы, представляющие собой разделенные растворителем ионные пары, в которых каждый из ионов гидроксония и бисульфата полностью связан водородной связью с тремя молекулами серной кислоты. Такие ионные пары способны образовывать межмолекулярные водородные связи и являются хорошими донорами протонов.

Предлагается разделить всю шкалу кислотности водных растворов серной кислоты на две области. В разбавленной серной кислоте (до ≈ 68 мас.%)

H_2SO_4) кислотность среды характеризуется участием ГАКП и описывается функцией H_0^w ($7 - 5,5$). В более концентрированных растворах кислотность среды может обеспечиваться за счет сольватного комплекса с участием молекул H_2SO_4 и описываться функцией $H_0^s = -5,5$ (мас. 68% H_2SO_4) – ≈ -11 (мас. 99,5% H_2SO_4).

Представления о ГАКП и предлагаемая шкала H_0^w определяют каталитическую активность протона и существенно проясняют трактовку закономерностей, связанных с интерпретацией механизмов кислотно-катализируемых реакций. Протон совместно с его гидратной оболочкой в ГАКП участвует в формировании переходных состояний процессов в виде цепочки из молекул воды, протона и аниона замыкается на реакционный центр, при котором осуществляется концертный перенос протона в циклических переходных состояниях каталитических процессов.

Предлагаемый метод описания кислотности среды с использованием ГАКП на основе расчетной функции H_0^w учитывает среду как равноправного реагента, т.е. и участника процесса в жидкой фазе наравне с протоном и реагентами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure, 6th ed.; Wiley: New York, 2006; Chapter 11;
2. Чоркendorф И., Наймонтсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика: Пер. с англ. Изд 2-е – М.: Интеллект, 2013. 528 с. ISBN 978-5-91559-153-9.
3. Березин Д.Б., Шухто О.В., Сырбу С.А., Коифман О.И. Органическая химия. Базовый курс. Изд. "Лань" ISBN 978-5-8114-1604-2. 2014 г. 2-е изд., испр. и доп. 240 с.
4. Klumpp D. A. Electrophilic Aromatic Substitution in Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds (ed. J. Mortier), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey. Publ. in Canada. 2016. 992 p.
5. Stuyver Th., Danovich D., De Proft F., Shaik S. J. Am. Chem. Soc. 2019. 141. 24. 9719–9730. DOI: 10.1021/jacs.9b04982.
6. Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M. Nature. 1999. V. 397. P. 601–604. DOI: 10.1038/17579.
7. Silverstein T.P. J. Chem. Educ. 2011. V. 88 P. 875. DOI: 10.1021/ed1010213.

REFERENCES

1. Smith M. B., March J. March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure, 6th ed.; Wiley: New York, 2006; Chapter 11;
2. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Third Completely Revised and Enlarged Edition. © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469. ISBN 978-3-527-332687. Weinheim. Germany. 524 p.
3. Berezin D.B., Shuhto O.V., Syrbu S.A., Koifman O.I. Organicheskaya khimiya. Bazovyy kurs. Izd. "Lan" ISBN 978-5-8114-1604-2. 2014 g. 2-e izd., ispr. i dop. 240 p.
4. Klumpp D. A. Electrophilic Aromatic Substitution in Arene Chemistry: Reaction Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds (ed. J. Mortier), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey. Publ. in Canada. 2016. 992 p.
5. Stuyver Th., Danovich D., De Proft F., Shaik S. J. Am. Chem. Soc. 2019. 141. 24. 9719–9730. DOI: 10.1021/jacs.9b04982.
6. Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M. Nature. 1999. V. 397. P. 601–604. DOI: 10.1038/17579.

8. Knight C., Voth G.A. *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. P. 101–109. DOI: 10.1021/ar200140h.
9. Reed C.A. *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 2567–2575. DOI: 10.1021/ar400064q.
10. Peng Y., Swanson J.M.J., Kang S., Zhou R., Voth G.A. *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. P. 9212–9218. DOI: 10.1021/jp5095118.
11. Agmon N., Bakker H.J., Campen R.K., Henchman R.H., Pohl P., Roke S., Thämer M., Hassanali A. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7642–7672. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00736.
12. Paenurk E., Kaupmees K., Himmel D., Kutt A., Kaljurand I., Koppel I.A., Krossing I., I. Leito, *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 6964–6973. DOI: 10.1039/C7SC01424D.
13. Klare H.F.T., Oestreich M. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 38. P. 15490–15507. DOI: 10.1021/jacs.1c07614.
14. Calio P.B., Li Ch., Voth G.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 44. P. 18672–18683. DOI: 10.1021/jacs.1c08552.
15. Librovich N.B., Kislina I.S. *Kinetics and Catalysis.* 2002. V. 43. N 1. P. 51–55.
16. Базилевский М.В., Венер М.В. *Усп. Химии.* 2003. Т. 72. N 1. С. 1–33.
17. Gutowski K.E., Dixon D.A. *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 12044–12054.
18. Cox R. A. *Intern. J. Mol. Sc.* 2011. P. 8316–8332. DOI: 10.3390/ijms12128316.
19. Cox R.A. *Adv. Phys. Org. Chem.* 2012. V. 46. P. 1–55. DOI: 10.1016/B978-0-12-398484-5.00001-8.
20. Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I. *J. Phys. Org. Chem.* 2017. V. 29. P. 1–29. DOI: 10.1002/poc.3715.
21. Trummal A., Lipping L., Kaljurand I., Koppel I.A., Leito I. *J. Phys. Chem. A.* 2016. V.120 N. 20. P. 3663–3669. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02253.
22. Ivanov S.N., Kozlov V.A., Koifman O.I. *J. Sol. Chem.* 2021. V. 5. N 5. P. 630–651. DOI: 10.1007/s10953-021-01066-7.
23. Voth G.A. *Acc. Chem. Res.* 2006. V. 39. N 2. P. 143–150.
24. Исаев А.Н. *РХЖ.* 2007. Т. 51. № 5. С. 34–48. Исаев А.Н. К вопросу о переносе протона водородной связи // *ЖФХ.* 2012. Т. 86. № 1. С. 75–81.
25. Silverstein T.P. *Front. Mol. Biosci.* 2021. V. 8. Nov. Art. 764099. DOI: 10.3389/fmolb.2021.764099.
26. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. *J. of Hazard. Mat.* 2015. V. 299. P. 725–732. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.004.
27. Cerfontain H. *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. N.-Y., Lond.: Inter science.* 1968. ch 2. P. 13–45.
28. Винник М.И., Абрамович Л.Д. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1972. № 4. С. 834–840.
29. Смирнов А.И., Винник М.И. *Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53. № 5. С. 1247–1252.
30. Козлов В.А., Попкова И.А. *Журн. орг. химии.* 1980. Т. 16. № 1. С. 106–110.
31. Козлов В.А., Попкова И.А. *Журн. орг. химии.* 1982. Т. 18. № 4. С. 881–886.
32. Козлов В.А., Багровская Н.А. *Журн. орг. химии.* 1986. Т. 22. № 6. С. 1228–1236.
33. Koleva G., Galabov B., Kong J., Schaefer H.F., Schleyer P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 47. P. 19094–19101. DOI: 10.1021/ja201866h.
34. Galabov B., Nalbantova D., Schleyer P.R., Schaefer H. F., III. *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. N 6. P. 1191–1199. DOI: 10.1002/chin.201635190.
7. Silverstein T.P. *J. Chem. Educ.* 2011. V. 88 P. 875. DOI: 10.1021/ed1010213.
8. Knight C., Voth G.A. *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. P. 101–109. DOI: 10.1021/ar200140h.
9. Reed C.A. *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 2567–2575. DOI: 10.1021/ar400064q.
10. Peng Y., Swanson J.M.J., Kang S., Zhou R., Voth G.A. *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. P. 9212–9218. DOI: 10.1021/jp5095118.
11. Agmon N., Bakker H.J., Campen R.K., Henchman R.H., Pohl P., Roke S., Thämer M., Hassanali A. *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7642–7672. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00736.
12. Paenurk E., Kaupmees K., Himmel D., Kutt A., Kaljurand I., Koppel I.A., Krossing I., I. Leito, *Chem. Sci.* 2017. V. 8. P. 6964–6973. DOI: 10.1039/C7SC01424D.
13. Klare H.F.T., Oestreich M. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 38. P. 15490–15507. DOI: 10.1021/jacs.1c07614.
14. Calio P.B., Li Ch., Voth G.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. N 44. P. 18672–18683. DOI: 10.1021/jacs.1c08552.
15. Librovich N.B., Kislina I.S. *Kinetics and Catalysis.* 2002. V. 43. N 1. P. 51–55.
16. Basilevsky M.V., Vener M.V. *Russ. Chem. Rev.* 2003. V. 72. N 1. P. 1–33. DOI: 10.1070/RC2003v072n01ABEH000774.
17. Gutowski K.E., Dixon D.A. *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 12044–12054.
18. Cox R. A. *Intern. J. Mol. Sc.* 2011. P. 8316–8332. DOI: 10.3390/ijms12128316.
19. Cox R.A. *Adv. Phys. Org. Chem.* 2012. V. 46. P. 1–55. DOI: 10.1016/B978-0-12-398484-5.00001-8.
20. Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I. *J. Phys. Org. Chem.* 2017. V. 29. P. 1–29. DOI: 10.1002/poc.3715.
21. Trummal A., Lipping L., Kaljurand I., Koppel I.A., Leito I. *J. Phys. Chem. A.* 2016. V.120 N. 20. P. 3663–3669. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02253.
22. Ivanov S.N., Kozlov V.A., Koifman O.I. *J. Sol. Chem.* 2021. V. 5. N 5. P. 630–651. DOI: 10.1007/s10953-021-01066-7.
23. Voth G.A. *Acc. Chem. Res.* 2006. V. 39. N 2. P. 143–150.
24. Isaev A.N. *RHZH.* 2007. Т. 51. N 5. P. 34–48. Isaev A.N. К вопросу о переносе протона водородной связи // *ZHFH.* 2012. Т. 86. N 1. P. 75–81.
25. Silverstein T.P. *Front. Mol. Biosci.* 2021. V. 8. Nov. Art. 764099. DOI: 10.3389/fmolb.2021.764099.
26. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. *J. of Hazard. Mat.* 2015. V. 299. P. 725–732. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.004.
27. Cerfontain H. *Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation. N.-Y., Lond.: Inter science.* 1968. ch 2. P. 13–45.
28. Vinnik M.I., Abramovich L.D. *Izv. AN SSSR. Ser. kim.* 1972. N 4. P. 834–840.
29. Smirnov A.I., Vinnik M.I. *Zhurn. fiz. Khimii.* 1979. V. 53. N 5. P. 1247–1252.
30. Kozlov V.A., Popkova I.A. *Zhurn. org. khimii.* 1980. V. 16. N 1. P. 106–110.
31. Kozlov V.A., Popkova I.A. *Zhurn. org. khimii.* 1982. V. 18. N 4. P. 881–886.
32. Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A. *Zhurn. org. khimii.* 1986. V. 22. N 6. P. 1228–1236.
33. Koleva G., Galabov B., Kong J., Schaefer H.F., Schleyer P. von R. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 47. P. 19094–19101. DOI: 10.1021/ja201866h.
34. Galabov B., Nalbantova D., Schleyer P.R., Schaefer H. F., III. *Acc. Chem. Res.* 2016. V. 49. N 6. P. 1191–1199. DOI: 10.1002/chin.201635190.

35. Иванов С.Н., Гнедин Б.Г., Щукина М.В. Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. № 4. С. 810–817.
36. Иванов С.Н., Кислов В.В., Гнедин Б.Г. Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 7. С. 1177–1182.
37. Paddison S.J., Elliott J.A. Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2385–2390.
38. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. ЖОХ. 2007. Т. 77. № 4. С. 766–777.
39. Agmon N., Gutman M. Nat. Chem. 2011. V. 3. P. 840–842. DOI: 10.1038/nchem.1184.
40. Feng S, Voth G.A. J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. N 19. P. 5903–5912. DOI: 10.1021/jp2002194.
41. Savage J., Voth G.A. J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 3176–3186.
42. Mabuchi T., Tokumasu T. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 5922–5932.
43. Weichselbaum E., Galimzyanov T., Batishchev O.V., Akimov S.A., Pohl P. Biomolecules. 2023. Feb 11; 13(2): 352. DOI: 10.3390/biom13020352.PMID: 36830721.
44. Hammett L.P. Physical Organic Chemistry. N.-Y., London. 1940.
45. Jorgenson M.J., Hartter D.R., A J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 878–883. DOI: 10.1021/ja00890a009.
46. Robertson E. B., Dunford H. B. J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 23. P. 5080–5089. DOI: 10.1021/ja01077a007.
47. Vinnik M.I. Russ. J. Usp. Khim. 1966. V. 35. P. 1922–1952.
48. Rochester C.H. Acidity Functions, Acad. Press. N-Y. 1970.
49. Johnson C.D., Katritzky A.R., Shapiro S.A. J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6654–6652. DOI: 10.1021/ja01052a021ю.
50. Bates R.G. Determination of pH. Theory and practice, John Wiley & Sons Inc. N.-J., London, Sydney. 1964.
51. Bell R.P. The Proton in Chemistry, Chapman and Hall. London. 1973.
52. Himmel D., Goll S. K., Leito I., Krossing I. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6885–6888. DOI: 10.1002/anie.201000252.
53. Scorrano G., More O'Ferrall R. J. Phys. Org. Chem. 2013. N 26. P. 1009–1015. DOI: 10.1002/poc.3171.
54. Попкова И.А., Козлов В.А. Изв. Вузов. Химия и хим. Технол. 1986. Т. 29. № 2. С. 29–33.
55. Эпштейн Л.М., Иогансен А.В. Усп. Химии. 1990. Т. 59. № 2. С. 229–257.
56. Oliferenko P.V., Oliferenko A.A., Poda G., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Katritzky A.R. J. Chem. Inform. and Model. 2009. V. 49. N 3. P. 634–646. DOI: 10.1021/ci800323q.
57. Uchnevich G.V., Tarakanova E.G., Mayorov V.D., Librovich N.B. Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 901–911. DOI: 10.1070/RC1995v064n10ABEH000183.
58. Palascak M.W., Shields G.C. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 3692–3694. DOI: 10.1021/jp049914o.
59. Camaioni D.M., Schwerdtfeger Ch. A. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 10795–10797. DOI: 10.1021/jp054088k.
60. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., Либрович Н.Б. Хим. физ. 2005. Т. 24. № 6. С. 44.
61. Headrick J. M. et al. Science. 2005. V. 308. P. 1765–1769. DOI: 10.1126/science.1113094.
62. Kelly C. P., Cramer Ch.J., Truhlar D.G. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16066–16081. DOI: 10.1021/jp063552y.
63. Markovitch O., Agmon N. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. N 12. P. 2253–2256. DOI: 10.1021/jp068960g.
64. Park M., Shin I., Singh N. J., Kim K. S. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 10692–10702. DOI: 10.1021/jp073912x.
65. Wang F., Izvekov S., Voth G.A. J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 10. P. 3120–3126. DOI: 10.1021/ja078106i.
35. Ivanov S.N., Gnedin B.G., Shhukina M.V. Zhurn. org. khimii. 1988. V. 24. N 4. P. 810–817.
36. Ivanov S.N., Kislov V.V., Gnedin B.G. Zh. Obshch. Khim. (in Russian) 1998. V. 68. N 7. P. 1123–1128.
37. Paddison S.J., Elliott J.A. Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2385–2390.
38. Dobrovolskii Yu. A., Volkov E. V., Pisareva A. V., Fedotov Yu. A., Likhachev D. Yu., Rusanov A. L. Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 4. P. 766–777.
39. Agmon N., Gutman M. Nat. Chem. 2011. V. 3. P. 840–842. DOI: 10.1038/nchem.1184.
40. Feng S, Voth G.A. J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. N 19. P. 5903–5912. DOI: 10.1021/jp2002194.
41. Savage J., Voth G.A. J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 3176–3186.
42. Mabuchi T., Tokumasu T. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 5922–5932.
43. Weichselbaum E., Galimzyanov T., Batishchev O.V., Akimov S.A., Pohl P. Biomolecules. 2023. Feb 11; 13(2): 352. DOI: 10.3390/biom13020352.PMID: 36830721.
44. Hammett L.P. Physical Organic Chemistry. N.-Y., London. 1940.
45. Jorgenson M.J., Hartter D.R., A J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 878–883. DOI: 10.1021/ja00890a009.
46. Robertson E. B., Dunford H. B. J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 23. P. 5080–5089. DOI: 10.1021/ja01077a007.
47. Vinnik M.I. Russ. J. Usp. Khim. 1966. V. 35. P. 1922–1952.
48. Rochester C.H. Acidity Functions, Acad. Press. N-Y. 1970.
49. Johnson C.D., Katritzky A.R., Shapiro S.A. J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6654–6652. DOI: 10.1021/ja01052a021ю.
50. Bates R.G. Determination of pH. Theory and practice, John Wiley & Sons Inc. N.-J., London, Sydney. 1964.
51. Bell R.P. The Proton in Chemistry, Chapman and Hall. London. 1973.
52. Himmel D., Goll S. K., Leito I., Krossing I. A. Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 6885–6888. DOI: 10.1002/anie.201000252.
53. Scorrano G., More O'Ferrall R. J. Phys. Org. Chem. 2013. N 26. P. 1009–1015. DOI: 10.1002/poc.3171.
54. Popkova I.A., Kozlov V.A. Izv. Vuzov. Khimiya i khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 2. P. 29–33.
55. E`pshtejn L.M., Iogansen A.V. Usp. Khimii. 1990. V. 59. N 2. P. 229–257.
56. Oliferenko P.V., Oliferenko A.A., Poda G., Palyulin V.A., Zefirov N.S., Katritzky A.R. J. Chem. Inform. and Model. 2009. V. 49. N 3. P. 634–646. DOI: 10.1021/ci800323q.
57. Uchnevich G.V., Tarakanova E.G., Mayorov V.D., Librovich N.B. Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 901–911. DOI: 10.1070/RC1995v064n10ABEH000183.
58. Palascak M.W., Shields G.C. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 3692–3694. DOI: 10.1021/jp049914o.
59. Camaioni D.M., Schwerdtfeger Ch. A. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 10795–10797. DOI: 10.1021/jp054088k.
60. Tarakanova E.G., Yukhnevich G.V., Librovich N.B. Khim. fiz. 2005. V. 24. N 6. P. 44.
61. Headrick J. M. et al. Science. 2005. V. 308. P. 1765–1769. DOI: 10.1126/science.1113094.
62. Kelly C. P., Cramer Ch.J., Truhlar D.G. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16066–16081. DOI: 10.1021/jp063552y.
63. Markovitch O., Agmon N. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. N 12. P. 2253–2256. DOI: 10.1021/jp068960g.
64. Park M., Shin I., Singh N. J., Kim K. S. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 10692–10702. DOI: 10.1021/jp073912x.
65. Wang F., Izvekov S., Voth G.A. J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 10. P. 3120–3126. DOI: 10.1021/ja078106i.

65. Wang F., Izvekov S., Voth G.A. J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. N 10. P. 3120–3126. DOI: 10.1021/ja078106i.
66. Vener M.V., Librovich N.B. Intern. Rev. Phys. Chem. 2009. V. 28. P. 407–434. DOI: 10.1080/01442350903079955.
67. Swanson J.M.J., Simons J. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 5149–5161. DOI: 10.1021/jp810652v.
68. Librovich N.B., Kislina I.S., Tarakanova E.G. J. Phys. Chem. 2009. V. 3. P. 136–139. DOI: 10.1134/S1990793109010217.
69. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 1484–1485. DOI: 10.1021/ja9101826.
70. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. Chem. Sci. 2011. P. 462–472. DOI: 10.1039/C0SC00415D.
71. Kulig W., Agmon N. J. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 278–286. DOI: 10.1021/jp410446d.
72. Meraj G., Chaudhari A. J. Mol. Liq. 2014. V. 190. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.10.006.
73. Yu Q., Bowman J. M. J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 10984–10987. DOI: 10.1021/jacs.7b05459.
74. Bednyakov A. S., Stepanov N.F., Novakovskaya Yu.V. Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 287–294. Z. Fiz. Khim. 88 (2014) 297–305.
75. Thämer M., De Marco L., Ramasesha K., Mandal A., Tokmakoff A. Science. 2015. V. 350. P. 78–82. DOI: 10.1126/science.aab3908.
76. Fournier J.A., Carpenter W.B., Lewis N.H.C., Tokmakoff A. Nature Chemistry. 2018. V. 10. P. 932–937. DOI: 10.1038/s41557-018-0091-yi.
77. Biswas R., Voth G.A. J. Chem. Sci. 2017. V. 129. P. 1045–1051. DOI: 10.1007/s12039-017-1283-5.
78. Zeng Y., Li A., Yan T.J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. N 9. P. 1817–1823. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00990.
79. Ryding M.J., Izsák R., Merlot P., Reine S., Helgaker T., Uggerud E. Phys.Chem.Chem.Phys. 2015. V. 17. P. 5466–5473. DOI: 10.1039/c4cp05246c.
80. Siwick B.J., Bakker H.J. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. N 44. P. 13412–13420. DOI: 10.1021/ja069265p.
81. Pettersson L.G.M., Henchman R.H., Nilsson A. Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 459–462. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363.
82. Lockwood G. K., Garofalini S.H. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 4089–4097. DOI: 10.1021/jp310300x.
83. Kazansky V.B. Catalysis Today. 2002. V. 73. P. 127–137.
84. Park M., Shin I., Singh N.J., Kim K.S. J. Phys Chem A. 2007. V. 111. N 42. P. 10692–702. DOI: 10.1021/jp073912x.
85. Buch V., Dubrovskiy A., Mohamed F., Parrinello M., Sadlej J., Hammerich A.D., Devlin J.P. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 2144–2161. DOI: 10.1021/jp076391m.
86. Fulton J.L., Balasubramanian M. J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 36. P. 12597–12604. DOI: 10.1021/ja1014458.
87. Lin W., Paesani F. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. N 32. P. 7131–714. DOI: 10.1021/jp400629t.
88. Иванов С.Н., Гнедин Б.Г. Ж.Орг.Хим. 1989. Т. 25. № 4. С. 831–835.
89. Шилов Е.А. Докл.АН СССР. 1938. Т. 18. № 9. С. 643–648.
90. Иванов С.Н., Кислов В.В., Гнедин Б.Г. Ж.Орг.Хим. 2004. Т. 74. № 1. С. 94–102.
91. Иванов С.Н., Михайлов А.В., Гнедин Б.Г., Лебедуха А.Ю., Королев В.П. Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 35–43.
92. Иванов С.Н., Кислов В.В., Гнедин Б.Г. Журн.общ. химии. 2004. Т. 74. № 1. С. 103–109.
93. Иванов С.Н., Михайлов А.В., Гнедин Б.Г., Королев В.П. ЖФХ. 2004. Т. 78. № 4. С. 615–621.
94. Leopold K.R. Ann. Rev. Phys. Chem. 2011. V. 62. P. 327–349. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032210-103409.
95. Fraenkel D. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 11662–11677. DOI: 10.1021/jp3060334.
66. Vener M.V., Librovich N.B. Intern. Rev. Phys. Chem. 2009. V. 28. P. 407–434. DOI: 10.1080/01442350903079955.
67. Swanson J.M.J., Simons J. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 5149–5161. DOI: 10.1021/jp810652v.
68. Librovich N.B., Kislina I.S., Tarakanova E.G. J. Phys. Chem. 2009. V. 3. P. 136–139. DOI: 10.1134/S1990793109010217.
69. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 1484–1485. DOI: 10.1021/ja9101826.
70. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. Chem. Sci. 2011. P. 462–472. DOI: 10.1039/C0SC00415D.
71. Kulig W., Agmon N. J. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 278–286. DOI: 10.1021/jp410446d.
72. Meraj G., Chaudhari A. J. Mol. Liq. 2014. V. 190. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.10.006.
73. Yu Q., Bowman J. M. J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 10984–10987. DOI: 10.1021/jacs.7b05459.
74. Bednyakov A. S., Stepanov N.F., Novakovskaya Yu.V. Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 287–294. Z. Fiz. Khim. 88 (2014) 297–305.
75. Thämer M., De Marco L., Ramasesha K., Mandal A., Tokmakoff A. Science. 2015. V. 350. P. 78–82. DOI: 10.1126/science.aab3908.
76. Fournier J.A., Carpenter W.B., Lewis N.H.C., Tokmakoff A. Nature Chemistry. 2018. V. 10. P. 932–937. DOI: 10.1038/s41557-018-0091-yi.
77. Biswas R., Voth G.A. J. Chem. Sci. 2017. V. 129. P. 1045–1051. DOI: 10.1007/s12039-017-1283-5.
78. Zeng Y., Li A., Yan T.J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. N 9. P. 1817–1823. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00990.
79. Ryding M.J., Izsák R., Merlot P., Reine S., Helgaker T., Uggerud E. Phys.Chem.Chem.Phys. 2015. V. 17. P. 5466–5473. DOI: 10.1039/c4cp05246c.
80. Siwick B.J., Bakker H.J. J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. N 44. P. 13412–13420. DOI: 10.1021/ja069265p.
81. Pettersson L.G.M., Henchman R.H., Nilsson A. Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 459–462. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00363.
82. Lockwood G. K., Garofalini S.H. J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 4089–4097. DOI: 10.1021/jp310300x.
83. Kazansky V.B. Catalysis Today. 2002. V. 73. P. 127–137.
84. Park M., Shin I., Singh N.J., Kim K.S. J. Phys Chem A. 2007. V. 111. N 42. P. 10692–702. DOI: 10.1021/jp073912x.
85. Buch V., Dubrovskiy A., Mohamed F., Parrinello M., Sadlej J., Hammerich A.D., Devlin J.P. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 2144–2161. DOI: 10.1021/jp076391m.
86. Fulton J.L., Balasubramanian M. J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 36. P. 12597–12604. DOI: 10.1021/ja1014458.
87. Lin W., Paesani F. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. N 32. P. 7131–714. DOI: 10.1021/jp400629t.
88. Иванов С.Н., Гнедин Б.Г. Zh.Org.Khim. 1989. V. 25. N 4. P. 831–835.
89. Shilov E.A. Dokl.AN SSSR. 1938. V. 18. N 9. P. 643–648.
90. Ivanov S.N., Kislov V.V., Gnedin B.G. Zh.Org.Khim. 2004. V. 74. N 1. P. 94–102.
91. Ivanov S.N., Mikhajlov A.V., Gnedin B.G., Lebedukho A.Yu., Korolev V.P. Kinetika i kataliz. 2005. V. 46. N 1. P. 35–43.
92. Ivanov S.N., Kislov V.V., Gnedin B.G. Zhurn.obshh. khimii. 2004. V. 74. N 1. P. 103–109.
93. Ivanov S.N., Mikhajlov A.V., Gnedin B.G., Korolev V.P. ZhFKh. 2004. V. 78. N 4. P. 615–621.
94. Leopold K.R. Ann. Rev. Phys. Chem. 2011. V. 62. P. 327–349. DOI: 10.1146/annurev-physchem-032210-103409.
95. Fraenkel D. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 11662–11677. DOI: 10.1021/jp3060334.

95. *Fraenkel D. J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 11662–11677. DOI: 10.1021/jp3060334.
96. *Fraenkel D. J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 11678–11686. DOI: 10.1021/jp306042q.
97. *Thaunay F., Hassan A.A., Cooper R.J., Williams E.R., Clavaguera C., Ohanessian G. Int.J.Mass Spectr.* 2017. V. 418. P. 15–23. DOI: 10.1016/j.ijms.2017.01.005.
98. *Blades A.T., Kebarle P. J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 8293–8298. DOI: 10.1021/jp0540353.
99. *Kulichenko M., Fedik N., Bozhenko K.V., Boldyrev A.I. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. P. 4065–4069. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01744.
100. *Bing G., Zhi-feng L. J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 224302. DOI: 10.1063/1.2134698.
101. *Козлов В.А., Багровская Н.А., Березин Б.Д. Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. Технол.* 1985. Т. 28. № 2. С. 34–37.
102. *Dupont D., Raiguel S., Binnemansa K. Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 9006–9009. DOI: 10.1039/C5CC02731D.
103. *Shan W., Yang Q., Su B., Bao Z., Ren Q., Xing H. J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 20379–20388. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02814.
104. *Cox R. A. Advances in Physical Organic Chemistry.* 2000. N 35. P. 1–66. ISBN 0-12-033535-2.
105. *Cox R.A., Yates K. Can. J. Chem.* 1981. 59. P. 2116–2124. DOI: 10.1139/v81-306.
106. *Иванов С.Н., Гнедин Б.Г., Шукина М.В. Журн.орг. химии.* 1990. Т. 26. Вып. 4. С. 1415–1422.
107. *Popkova I. A., Kozlov V. A. Russ. Zh. Obshch. Khim.* 1988. V. 58. P. 877–880.
108. *Fadeeva Y.A., Nikolaeva A.V., Safonova L.P. J. Mol. Liq.* 2014. V. 193. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.12.010.
109. *Bentley T.W. Can. J. Chem.* 2008. V. 86. P. 277–280. DOI: 10.1139/V08-003.
110. *Cox R.A. Can. J. Chem.* 2012. V. 90. P. 811–818. DOI: 10.1139/v2012-060.
111. *Marcus Y. Ions in Water and Biophysical Implications.* Springer Science + Business Media. Dordrecht. 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-4647-3.
112. *Yates K., Wai H. J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 5408–5413. DOI: 10.1021/ja01078a008.
113. *Alongi K.S., Shields G.C. Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. Ann. Rep. in Comp. Chem.* 2010. V. 6. DOI: 10.1016/S1574-1400(10)06008-1.
114. *Walrafen G.E., Yang W.H., Chu Y.C., Hokmabadi M.S. Journal of Solution Chemistry.* 2000. V. 29. P. 905–936. DOI: 10.1023/A:1005134717259.
115. *Иванов С.Н., Козлов В.А. Вестник ИВГУ, Математика, Биология. Химия.* 2022. № 2. С. 34–40.
116. *Ерохина Е., Дымникова Н., Морыганов А. Рос. хим. ж.* 2022. 66(4). 6–13. DOI: 10.6060/rcj.2022664.1.
117. *Генис А., Кузнецов А. Российский химический журнал.* 2020. 63(1), 27–45. DOI: 10.6060/rcj.2019631.2.
118. *Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
119. *Дрогобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
120. *Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменев В.Ф. Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071.
96. *Fraenkel D. J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 11678–11686. DOI: 10.1021/jp306042q.
97. *Thaunay F., Hassan A.A., Cooper R.J., Williams E.R., Clavaguera C., Ohanessian G. Int.J.Mass Spectr.* 2017. V. 418. P. 15–23. DOI: 10.1016/j.ijms.2017.01.005.
98. *Blades A.T., Kebarle P. J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 8293–8298. DOI: 10.1021/jp0540353.
99. *Kulichenko M., Fedik N., Bozhenko K.V., Boldyrev A.I. J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. P. 4065–4069. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01744.
100. *Bing G., Zhi-feng L. J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 224302. DOI: 10.1063/1.2134698.
101. *Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Berezin B.D. Izv. VUZov SSSR. Khimiya i khim. Tekhnol.* 1985. V. 28. N 2. P. 34–37.
102. *Dupont D., Raiguel S., Binnemansa K. Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 9006–9009. DOI: 10.1039/C5CC02731D.
103. *Shan W., Yang Q., Su B., Bao Z., Ren Q., Xing H. J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 20379–20388. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02814.
104. *Cox R. A. Advances in Physical Organic Chemistry.* 2000. N 35. P. 1–66. ISBN 0-12-033535-2.
105. *Cox R.A., Yates K. Can. J. Chem.* 1981. 59. P. 2116–2124. DOI: 10.1139/v81-306.
106. *Ivanov S.N., Gnedin B.G., Shhukina M.V. Zhurn.org. khimii.* 1990. V. 26. N 4. P. 1415–1422.
107. *Popkova I. A., Kozlov V. A. Russ. Zh. Obshch. Khim.* 1988. V. 58. P. 877–880.
108. *Fadeeva Y.A., Nikolaeva A.V., Safonova L.P. J. Mol. Liq.* 2014. V. 193. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.12.010.
109. *Bentley T.W. Can. J. Chem.* 2008. V. 86. P. 277–280. DOI: 10.1139/V08-003.
110. *Cox R.A. Can. J. Chem.* 2012. V. 90. P. 811–818. DOI: 10.1139/v2012-060.
111. *Marcus Y. Ions in Water and Biophysical Implications.* Springer Science + Business Media. Dordrecht. 2012. DOI: 10.1007/978-94-007-4647-3.
112. *Yates K., Wai H. J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 5408–5413. DOI: 10.1021/ja01078a008.
113. *Alongi K.S., Shields G.C. Theoretical Calculations of Acid Dissociation Constants: A Review Article. Ann. Rep. in Comp. Chem.* 2010. V. 6. DOI: 10.1016/S1574-1400(10)06008-1.
114. *Walrafen G.E., Yang W.H., Chu Y.C., Hokmabadi M.S. Journal of Solution Chemistry.* 2000. V. 29. P. 905–936. DOI: 10.1023/A:1005134717259.
115. *Ivanov S.N., Kozlov V.A. Vestnik IvGU, Matematika, Biologiya. Khimiya.* 2022. N. 2. P. 34–40.
116. *Erokhina E., Dymnikova N., Moryganov A. Ros. Khim. Zh.* 2022. 66(4). 6–13. DOI: 10.6060/rcj.2022664.1.
117. *Genis A., Kuznetsov A. Ros. Khim. Zh.* 2020. 63(1). 27–45. DOI: 10.6060/rcj.2019631.2.
118. *Meretin R.N., Nikiforova T.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 11. P. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
119. *Drogobuzhskaya S.V., Shirokaya A.A., Solov'ev S.A. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 11. P. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
120. *Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenov V.F. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 2. P. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071.

Поступила в редакцию (Received) 27.02.23

Принята к опубликованию (Accepted) 01.05.23