

BELOW THE LOWER LIMIT OF THE pH SCALE

V. A. OSTROVSKII

Many organic reactions take place in the high acidity areas and it is impossible to measure experimentally the acidity values with a pH-meter in these areas. The principles and methodology for quantitative measuring of concentrated solutions of strong inorganic acids and super-acid systems are discussed. A classification of well-known acidity functions and their applicability range are given.

Многие органические реакции протекают в средах с высокой кислотностью, которую невозможно оценить экспериментально при помощи рН-метра. Обсуждаются принципы и методология количественной характеристики кислотности концентрированных растворов сильных неорганических кислот, а также суперкислотных систем. Дана классификация известных функций кислотности и указан диапазон их применимости.

ЗА НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ШКАЛЫ рН

В. А. ОСТРОВСКИЙ

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

ВВЕДЕНИЕ

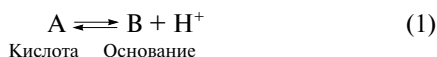
Шкала рН широко используется в химии, биологии и медицине для контроля кислотности (основности) водных растворов. Понятие рН впервые введено С.П.Л. Зёренсеном в 1909 году. Следуя формальному определению, можно записать тождество: $\text{pH} \equiv -\lg a_{\text{H}^+}$, где a_{H^+} – активность ионов водорода в растворе. Специальный электрохимический прибор (рН-метр) давно прописан в большинстве лабораторий, включая и школьные. Основным элементом прибора – стеклянный, хингидронный или сурьмяный электрод в роли водородного электрода. В качестве электрода сравнения используют каломельный или хлоросеребряный электроды, помещенные в раствор КСl. В тех случаях, когда требуется знать лишь приближенное значение рН, используют индикаторную бумагу, пропитанную веществами, которые меняют окраску переходя при определенном рН из кислотной формы в основную или наоборот.

При увеличении кислотности среды значения рН, определенные тем или иным способом, уменьшаются, достигая нижней границы шкалы ($\text{pH} = 0$). Уместно напомнить, что нижней границе шкалы рН соответствует разбавленный водный раствор серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 $c \sim 5$ мас. %. В то же время важнейшие реакции органических соединений, катализируемые кислотами, например процессы нитрования, сульфирования, этерификации, молекулярные перегруппировки, проводят в среде концентрированной водной или безводной серной кислоты, даже олеума (раствор SO_3 в 100%-ной H_2SO_4). Осуществить количественный контроль кислотности таких сред с помощью рН-метра или индикаторной бумаги принципиально невозможно. В то же время количественная характеристика кислотности среды абсолютно необходима для выбора оптимальных условий синтеза, контроля скорости и селективности кислотно-катализируемых превращений. Выход из этой ситуации был найден в 1932 году американским физикохимиком Л. Гамметом, предложившим особое аналитическое понятие – функцию кислотности (H_0). Благодаря работам Гаммета и Дейрупа мы теперь можем, не отходя от рабочего стола, оценить кислотность водных растворов сильных минеральных кислот, таких, как концентрированные серная, хлорная, азотная. Контролю подвластны даже безводные, суперкислотные системы ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$; $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ и т.п.),

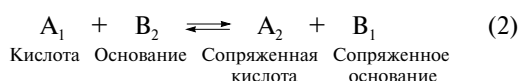
кислотность которых в 10^{19} раз выше, чем у водного раствора серной кислоты на нижней границе рН.

ТЕОРИЯ БРЕНСТЕДА–ЛОУРИ

Согласно Бренстеду–Лоури, кислота рассматривается как вещество, поставляющее протон, а основание – как вещество, способное присоединить протон:

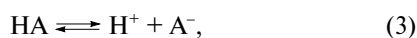


Ключевым в теории Бренстеда–Лоури является представление о том, что кислота и основание взаимодействуют при переносе протона с другой сопряженной парой (двойное протолитическое равновесие):



Отсюда вытекают и первые предпосылки для количественного сравнения силы кислот и оснований: сильная кислота отдает протон легче, чем слабая, а сильное основание крепче связывает протон, чем слабое. Равновесие (2) тем полнее сдвинуто вправо, чем сильнее кислота A_1 и слабее кислота A_2 .

Можно представить, что двойное протолитическое равновесие (2) является результатом двух сопряженных равновесий (3), (4):



Уравнения (3), (4) лежат в основе всех количественных теорий, позволяющих сравнивать силу различных кислот и оснований.

Согласно закону действия масс, концентрационная константа равновесия (3)

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (5)$$

Уравнение (5) является приближенным, так как для расчета термодинамической (истинной) константы кислотности (K_a) следует использовать не концентрации (c), а активности (a) соответствующих частиц (H^+ , HA , A^-), учитывающие “ионную атмосферу” и другие типы взаимодействий частица – растворитель:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}, \quad (6)$$

f – коэффициенты активности соответствующих частиц.

На практике обычно пользуются отрицательными логарифмами, называемыми показателями констант кислотности $pK_a = -\lg K_a$:

$$pK_a = pH + \lg \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} + \lg \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \quad (7)$$

Согласно теории Дебая–Хюккеля, для разбавленных растворов с ионной силой ($\mu \leq 0,01$) логарифм отношения коэффициентов активности в уравнении (7) равен $0,505\sqrt{\mu}$

$$pK_a = pH + \lg I + 0,505\sqrt{\mu} \quad (8)$$

Величина $I = \lg \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}$ называется ионизационным отношением и определяется экспериментально с помощью электрохимических или спектральных методов.

Аналогично сила основания может быть охарактеризована с помощью константы основности (равновесие (4)):

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} c_B}{c_{BH^+}} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (9)$$

После логарифмирования и введения показателя p (отрицательный логарифм) имеем

$$pK_{BH^+} = pH + \lg I + \lg \frac{f_{BH^+}}{f_B} \quad (10)$$

В уравнениях (9), (10) ионизационное отношение $I = \lg \frac{c_{BH^+}}{c_B}$; f_B, f_{BH^+} – коэффициенты активности основания и его протонированной формы. В разбавленном растворе основания логарифм отношения коэффициентов активности может быть заменен на член, равный $-0,505\sqrt{\mu}$:

$$pK_{BH^+} = pH + \lg I - 0,505\sqrt{\mu} \quad (11)$$

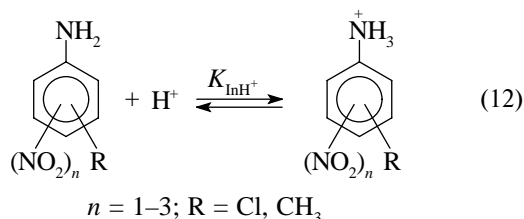
Соотношения (8), (11) с успехом используются для определения показателей констант кислотности и основности в разбавленных водных растворах. Для этого достаточно определить значения соответствующих ионизационных отношений при различных рН. Однако эти уравнения непригодны для расчета констант протолитических равновесий в концентрированных растворах кислот. Для таких растворов логарифм отношения коэффициентов активности нельзя заменить на $\pm 0,505\sqrt{\mu}$, тем более этим членом нельзя пренебречь. Сложность задачи усугубляется тем, что в водных растворах серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 выше 5 мас. % ($pH < 0$) шкалу активности протона невозможно установить экспериментально.

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ H_0 ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

По существу Гаммет задался целью продлить шкалу рН в область концентрированных водных растворов серной кислоты. Для достижения этой цели им был выдвинут постулат, получивший впоследствии его имя.

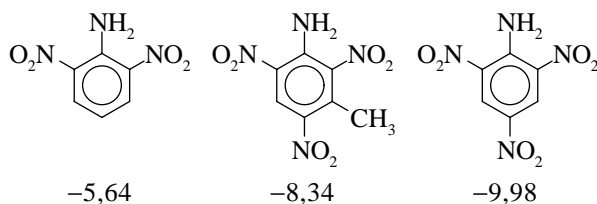
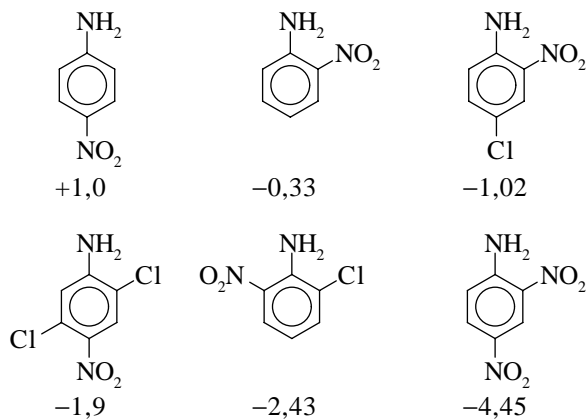
Постулат Гаммета: “Существует серия слабых оснований – индикаторов, отношение коэффициентов активности ионизированной и неионизированной форм которых не зависит от природы индикатора, а определяется только кислотностью среды”.

В качестве индикаторов (In) были выбраны замещенные в ядре нитроанилины, протонирование которых в водных растворах серной кислоты осуществляется по схеме



Впоследствии Гаммет объяснил выбор нитроанилинов удобством экспериментального определения ионизационных отношений для этих индикаторов. Однако выбор нитроанилинов в качестве модельных соединений для определения функции кислотности оказался весьма удачен и по принципиальным соображениям. Во-первых, все соединения из выбранной серии протонируются с образованием однопипных анилиниевых катионов (12), заряд в которых локализован на атоме азота аминогруппы. Во-вторых, по мере увеличения числа нитрогрупп (сильный электроакцептор) в фенильном кольце основность анилинов монотонно уменьшается от 4-нитроанилина к 2,4,6-тринитроанилину в 10^9 раз ($\Delta pK_{\text{InH}^+} = 9$). Наконец, при протонировании анилинов в соответствии с равновесием (12) происходит заметное изменение поглощения электромагнитного излучения в видимой области спектра. Это позволило определить ионизационное отношение I с помощью фотоколориметра.

Ниже приведены формулы так называемых индикаторов Гаммета, под которыми указаны значения показателей их основности (pK_{InH^+}).



Итак, протонирование первого члена ряда индикаторов – 4-нитроанилина осуществляется в рамках шкалы pH. Поэтому константа основности $K_{\text{In}^1\text{H}^+}$ 4-нитроанилина (самого сильного основания из выбранного ряда) может быть найдена из соотношения

$$K_{\text{In}^1\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{In}^1}}{f_{\text{In}^1\text{H}^+}} \cdot \frac{c_{\text{In}^1}}{c_{\text{In}^1\text{H}^+}} \quad (13)$$

Далее в соответствии с постулатом Гаммета можно принять, что отношение $f_{\text{In}^1}/f_{\text{In}^1\text{H}^+}$ не зависит от строения индикатора, следовательно, единственным показателем кислотности среды является величина $h_0 = a_{\text{H}^+} f_{\text{In}^1}/f_{\text{In}^1\text{H}^+}$. В этом случае величина $H_0 = -\lg h_0$ характеризует (подобно pH) способность раствора передавать протон к такому основанию, для которого при изменении кислотности среды отношение коэффициентов активности $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$ изменяется так же, как и отношение $f_{\text{In}^1}/f_{\text{In}^1\text{H}^+}$ для 4-нитроанилина.

Величина H_0 получила название “функция кислотности Гаммета”. Чтобы распространить эту характеристику на область более высоких концентраций серной кислоты, экспериментаторы измерили значения I для 2-нитроанилина. При этом в соответствии с постулатом Гаммета принимали, что $f_{\text{In}^1} f_{\text{In}^2\text{H}^+}/f_{\text{In}^2} f_{\text{In}^1\text{H}^+} = 1$, где f_{In^2} и $f_{\text{In}^2\text{H}^+}$ – коэффициенты активности 2-нитроанилина и его протонированной формы соответственно.

Таким образом, установив экспериментально с помощью визуального колориметра ионизационные отношения I для 4-нитроанилина (In^1) и 2-нитроанилина (In^2) и зная величину $pK_{\text{In}^1\text{H}^+} = +1,0$, определенную с помощью шкалы pH, Гаммет и Дейруп определили значения функции кислотности серной кислоты до 24 мас. % из соотношения $H_0 = pK_{\text{In}^1\text{H}^+} - I$. Зная величины H_0 для водных растворов серной кислоты 9–24 мас. % удалось рассчитать значение $pK_{\text{In}^2\text{H}^+}$ для 2-нитроанилина ($pK_{\text{In}^2\text{H}^+} = -0,33$). Это значение, в свою очередь, было использовано для расчета H_0 в интервале концентраций серной кислоты 24–35 мас. %. Распространив “методику перекрытия” в область более концентрированной серной кислоты, Гаммет и Дейруп вы-

числили значения функции кислотности H_0 для интервала 5–100 мас. % H_2SO_4 .

Стандартным состоянием для шкалы H_0 является бесконечно разбавленный водный раствор. Учитывая это шкалу, H_0 формально можно рассматривать как продолжение шкалы рН в область концентрированных кислот (рис. 1). Как следует из рис. 1, шкала H_0 не является линейной функцией от концентрации минеральной кислоты. По мере увеличения концентрации H_2SO_4 кислотность среды растет скорее по параболическому закону, а при концентрации свыше 90 мас. % кислотность среды возрастает экспоненциально.

Представив новую шкалу кислотности, Гаммет и Дейруп открыли принципиально новый подход к изучению кислотно-основных равновесий слабых оснований, протонирование которых осуществляется за нижней границей рН. Новизна подхода состоит в том, что слабые основания необходимо исследовать в среде с непрерывно изменяющейся кислотностью. Если требуется определить константу основности слабого основания (В), для которого в растворах серной кислоты различной концентрации можно найти значения I , то к расчетной формуле нетрудно прийти, подставив выражение для активности протона $h_0 = a_{H^+} f_{in} / f_{inH^+}$ в уравнение (9). Тогда $K_{BH^+} = h_0 c_B / c_{BH^+}$, а показатель константы основности вычисляется из соотношения

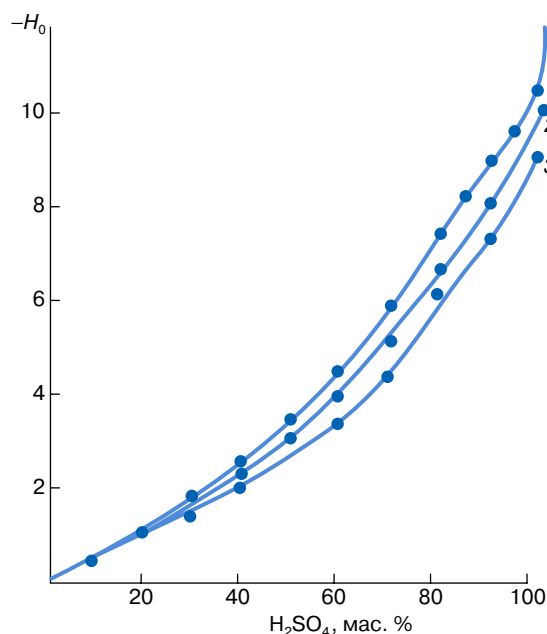


Рис. 1. Зависимость функции кислотности H_0 от концентрации серной кислоты в воде. Температура, °C: 1 – 25; 2 – 60; 3 – 90

$$pK_{BH^+} = H_0 + \lg I. \quad (14)$$

Естественно, что функция кислотности H_0 может применяться для определения pK_{BH^+} слабого основания только в том случае, если для него соблюдается постулат Гаммета.

Опыт использования функции кислотности H_0 показал, что постулат Гаммета соблюдается в большем числе случаев, чем этого можно было ожидать изначально. Качество экспериментальной работы Дейрупа было столь высоким, что более поздние измерения значений H_0 с помощью спектрофотометрического метода не внесли принципиальных коррективов. Вместе с тем наиболее надежными следует считать значения H_0 для водных растворов серной кислоты, указанные М.И. Винником (табл. 1).

Таблица 1. Функция кислотности H_0 водных растворов серной кислоты, 25°C

H_2SO_4 , мас. %	$-H_0$	H_2SO_4 , мас. %	$-H_0$	H_2SO_4 , мас. %	$-H_0$	H_2SO_4 , мас. %	$-H_0$
1	-0,84	32	1,96	67	5,48	99,0	10,57
2	-0,31	35	2,19	70	5,92	99,1	10,62
5	0,02	37	2,34	72	6,23	99,2	10,66
8	0,28	40	2,54	75	6,71	99,3	10,71
10	0,43	42	2,69	77	7,05	99,4	10,77
12	0,58	45	2,95	80	7,52	99,5	10,83
14	0,73	47	3,13	82	7,84	99,6	10,92
16	0,85	50	3,41	85	8,29	99,7	11,02
18	0,97	52	3,60	87	8,60	99,8	11,18
20	1,10	55	3,91	90	9,03	99,85	11,28
22	1,25	57	4,15	92	9,33	99,9	11,42
25	1,47	60	4,51	94	9,59	99,95	11,64
27	1,61	62	4,83	96	9,88	100,0	11,94
30	1,82	65	5,18	98	10,27		

Оригинальный подход Гаммета без каких-либо принципиальных изменений был впоследствии распространен и на другие системы $HClO_4-H_2O$; HNO_3-H_2O ; $HCl-H_2O$; $HBr-H_2O$; $HF-H_2O$. Следует отметить, что шкала кислотности H_0 оказалась критерием сравнения не только основности слабых оснований, но и силы самих кислот. Так, 100%-ная серная кислота проявляет свойства кислоты приблизительно в 10^{13} раз более сильной, чем 0,1 н. раствор H_2SO_4 . Хлорная кислота с концентрацией выше 50 мас. % – более сильная кислота, чем соответствующий раствор H_2SO_4 . Напротив, функция кислотности системы HNO_3-H_2O характеризуется более полой кривой, чем для системы $H_2SO_4-H_2O$

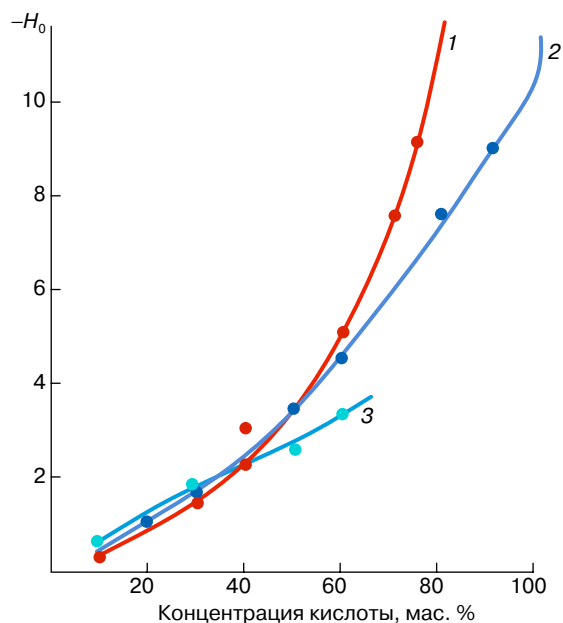


Рис. 2. Зависимость функции кислотности H_0 от концентрации кислот в воде: 1 – HClO_4 ; 2 – H_2SO_4 ; 3 – HNO_3

(рис. 2). Следовательно, азотная кислота уступает в силе серной.

ФУНКЦИЯ КИСЛОТНОСТИ H_0 ДЛЯ СУПЕРКИСЛОТНЫХ СИСТЕМ

Требования к силе кислот в последнее десятилетие ужесточились. Это связано с интенсивным развитием химии карбониевых ионов, для генерирования которых кислотности 100%-ной H_2SO_4 порой бывает недостаточно. Поэтому так актуальна для современной химии и химической технологии проблема суперкислотных сред – уникальных систем, превосходящих по кислотности 100%-ную серную кислоту ($H_0 = -10,94$).

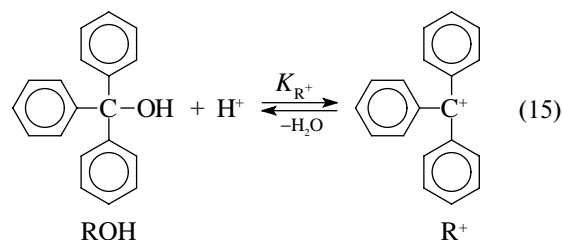
Первоначально поиск таких сред проводился в ряду индивидуальных минеральных кислот, среди которых конкуренцию 100%-ной H_2SO_4 “в силе кислотности” смогли составить 100%-ные хлорсульфовая ($H_0 = -12,8$), плавиковая ($H_0 = -10,08$) кислоты. Однако незначительный выигрыш в кислотности, который достигается в хлорсульфоновой кислоте, иногда не является решением проблемы. В то же время смеси 100%-ной серной кислоты с фтор- или хлорсульфоновой, а также с SO_3 (олеум) уже обладают всеми признаками суперкислотных систем. Наибольшее распространение получил олеум, для которого экспериментально установлено значение $H_0 = -14,96$ (при содержании SO_3 , равном 75 мол. %). Однако настоящими рекордсменами среди суперкислот являются двухкомпонентные смеси фторсульфоновой или плавиковой кислот с кис-

лотами Льюиса. Например, система $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ ($H_0 \approx -19$), получившая романтическое название “магическая кислота” за невиданную эффективность в генерировании карбониевых ионов. Нелегко представить себе гигантское различие в кислотности этой суперкислоты и водного раствора H_2SO_4 с $\text{pH} = 0$.

ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ, ОТЛИЧНЫЕ ОТ H_0

Практика применения аппарата функции кислотности для количественного сравнения слабых оснований показала, что функция H_0 не является универсальной мерой кислотности среды. Протонизация некоторых оснований подчиняется другим функциям кислотности, а значения констант основности этих слабых оснований и индикаторов Гаммета (нитрозамещенных анилинов) относятся к различным стандартным состояниям. В таких случаях приходится говорить о неподчинении исследуемых оснований постулату Гаммета. Отклонения от постулата Гаммета могут быть связаны с различными причинами. Например, схема протолитического равновесия основания может быть принципиально отличной от схемы Бренстеда–Лоури (2).

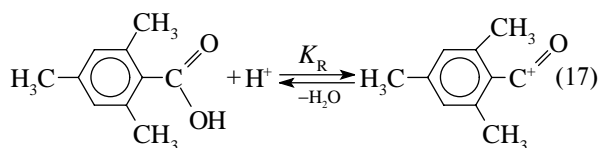
Рассмотрим протолитическое равновесие трифенилкарбинола



Из схемы (15) видно, что протонирование трифенилкарбинола (ROH) по гидроксильной группе сопровождается дегидратацией протонированной формы с образованием иона трифенилкарбония (R^+). Очевидно, что между равновесием протонирования замещенных анилинов (12) и арилкарбинолов (15) имеется принципиальное отличие. Для количественного описания таких процессов Дено и сотрудники предложили специальную функцию кислотности H_{R} :

$$H_{\text{R}} = -\lg h_{\text{R}} = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} f_{\text{ROH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{R}^+}} \quad (16)$$

Функция кислотности H_{R} применяется для количественного описания протолитических равновесий, подобных протонированию триарилкарбинолов (15). В качестве примера можно привести протолитическое равновесие мезитойной кислоты



Значения функции H_R были определены Дино, а впоследствии Арнеттом с применением методики Гаммета. В качестве индикаторов вместо нитроанилинов были использованы арилкарбинолы. Зависимость H_R от концентрации минеральной кислоты в воде более крутая, чем в случае H_0 . Различия этих двух шкал кислотности проявляются тем сильнее, чем выше концентрация минеральной кислоты.

После появления функции H_R проявилась тенденция к установлению все новых функций кислотности для количественного сравнения протолитических равновесий слабых оснований, не подчиняющихся постулату Гаммета. Так появились шкалы H_- и H_+ для заряженных оснований (в отличие от H_0 для нейтральных анилинов), функции кислотности для первичных (H_A), вторичных (H_0'') и третичных (H_0''') амидов, индолов (H_M) и др. Исследователи не спешат расстаться с плодотворной, но и несколько утопической идеей Гаммета, пытаясь описать весь сложный комплекс процессов, происходящих в сильнокислотных средах только

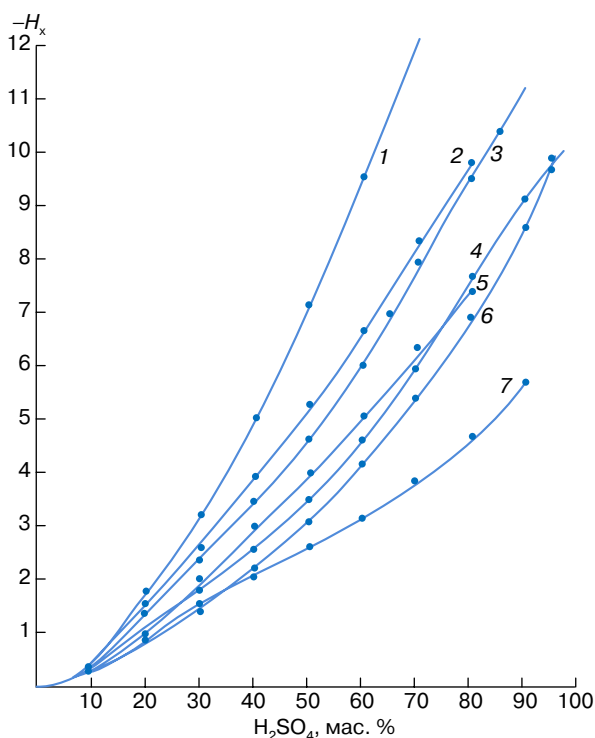


Рис. 3. Зависимость различных функций кислотности от концентрации серной кислоты в воде: 1 — H_R ; 2 — H_M ; 3 — H_0'' ; 4 — H_0 ; 5 — H_- ; 6 — M_c ; 10; 7 — H_A

одной константой. И все же появление целого семейства функций кислотности (рис. 3) не в силах решить задачу описания кислотности однозначно. Ведь константы протолитических равновесий (K_{BH^+}), исследованные в различных шкалах кислотности, практически невозможно сравнивать между собой. Отсюда и стремление создать универсальную шкалу кислотности, пригодную для сравнения слабых оснований в средах высокой кислотности.

Марзиано, Цимино и Пассерини (сокращенно этот коллектив обозначается как группа МСП) предложили следующее уравнение для расчета pK_{BH^+} слабых оснований:

$$\lg [\text{H}^+] - \lg I = n_B M_c - pK_{\text{BH}^+}, \quad (18)$$

где M_c — универсальная функция кислотности, позволяющая (по мнению группы МСП) оценить основности любого слабого основания.

Одновременно и независимо от группы МСП над проблемой создания универсальной шкалы кислотности работали Кокс и Эйтс, которые вывели уравнение, весьма напоминающее предыдущее:

$$\lg I - \lg c_{\text{H}^+} = m^* X + pK_{\text{BH}^+}, \quad (19)$$

где c_{H^+} — концентрация гидратированных протонов в растворе; X — избыточная кислотность (excess acidity), фактически идентичная M_c , но взятая с обратным знаком.

При выводе уравнений (18), (19) были использованы некоторые оригинальные постулаты и математические ухищрения, которые, однако, не подвергают кардинальной ревизии методологию Гаммета, а лишь модифицируют ее. Поэтому мы не будем рассматривать их подробно. Отметим только, что метод Кокса—Эйтса чаще других используется для сравнения pK_{BH^+} слабых оснований, принадлежащих к различным классам.

Несмотря на героические попытки создателей универсальных шкал кислотности, полностью разрешить проблему не удалось. Из-за отсутствия объективных критериев оценки выбор подходящей функции кислотности по-прежнему остается делом вкуса и опыта исследователей. Отсюда ошибки и противоречия в описании протолитических равновесий слабых оснований различной природы. Оказавшись за нижней гранью шкалы рН, мы нуждаемся в более точных, чем постулат Гаммета, логиях, позволяющих ориентироваться в запутанном фарватере сред с высокой кислотностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Функция кислотности H_0 и ее последующие модификации позволили количественно сравнивать слабые основания в средах с высокой кислотностью. С помощью подобных шкал можно вычислить

константы протолитических равновесий, анализировать кинетику и механизм кислотно-катализируемых реакций, протекающих в концентрированных минеральных кислотах, оценить силу суперкислотных систем. Вместе с тем назрела необходимость в объективных данных фундаментальных исследований ионно-молекулярного состава сред с высокой кислотностью, расширяющих наши представления о протолитических равновесиях в жидкой фазе. Возможно, эти данные позволят продвинуться на шаг вперед от классических положений теории Бренстеда–Лоури. Ведь не секрет, что последняя служит лишь удобным приближением в тех случаях, когда мы переходим из газовой фазы в реальные растворы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Арнетт Э.М. // Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. С. 195–341.
2. Винник М.И. // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 11. С. 1922–1952.
3. Халдна Ю.Л. // Там же. 1980. Т. 49, № 7. С. 1174–1187.

4. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 145 с.

5. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.

* * *

Владимир Аронович Островский, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Области научных интересов – направленный синтез, строение и реакционная способность энергоемких и биологически активных азотсодержащих органических веществ, кислотный катализ органических реакций. Автор монографии, 240 научных трудов, в том числе учебных пособий и обучающих компьютерных систем. Соавтор 59 авторских свидетельств и патентов на изобретения.