

исследуемых азометинов, адекватно описывающие процесс ионизации их с заданной доверительной вероятностью. Адекватность модели была проверена по критерию Фишера (^{8, 10}) при пятипроцентном уровне значимости. Например, для салицилаланилина уравнение регрессии для расчета концентрационных констант имеет вид

Таблица 1

Значение	t	μ	a	Кодированное
Максимальное	60	0,1	90	+1
Среднее	42,5	0,0515	70	0
Минимальное	25	0,003	50	-1

$$pK_a^c = 3,61 - 0,254\bar{t} + 0,118\bar{\mu} + 0,17\bar{a} - 0,075\bar{\mu}^2 + 0,37\bar{a}^2 + 0,014\bar{t}\bar{\mu} + 0,04\bar{\mu}\bar{a}, \quad (1)$$

где \bar{t} , $\bar{\mu}$, \bar{a} — нормированные отклонения температуры, ионной силы, весового процента этанола.

Экстраполяцией уравнения (1) на нулевую ионную силу ($\bar{\mu} = -1,06$) получаем уравнение для расчета термодинамических констант в любой точке исследуемой области, ограниченной минимальными и максимальными значениями независимых переменных, что позволяет дать полную термодинамическую характеристику процесса ионизации

$$pK_a^T = 3,41 - 0,269\bar{t} + 0,128\bar{a} + 0,37\bar{a}^2. \quad (2)$$

Результаты эксперимента и расчета для салицилаланилина содержатся в табл. 2, где $pH_{ср}$ — среднее из трех параллельных значений в момент добавления половины HCl, δ — поправка на эффект среды для иона водо-

Таблица 2

№№ п.п.	$pH_{ср}$	δ	$pH - \delta$	$\frac{[H^+]}{[B]} - \frac{[H^+]}{[H^+]}$	$pK_{оп}^C$	pK_a^C	pK_a^T	pK_a^T по Дебаю
1	3,66	-0,4	4,06	-0,05	4,01	3,99	3,64	3,64
2	3,88	0,19	3,69	-0,12	3,57	3,57	*	
3	3,34	-0,4	3,74	-0,11	3,63	3,63		
4	3,76	0,19	3,57	-0,15	3,42	3,39	3,38	3,38
5	4,07	-0,4	4,47	-0,02	4,45	4,47	4,17	4,14
6	4,30	0,19	4,11	-0,04	4,07	4,05		
7	3,82	-0,4	4,22	-0,03	4,19	4,19		
8	4,16	0,19	3,97	-0,06	3,91	3,92	3,92	3,89
9	3,98	0,25	3,72	-0,11	3,61	3,61		
10	3,73	0,26	3,52	-0,18	3,34	3,35	3,14	3,11
11	4,21	0,26	3,95	-0,06	3,89	3,87	3,63	3,61
12	4,01	0,26	3,75	-0,11	3,64	3,65		
13	3,81	0,26	3,58	-0,15	3,43	3,42	3,41	3,38
14	3,81	-0,4	4,21	-0,03	4,18	4,15	3,91	3,89
15	4,05	0,19	3,86	-0,08	3,78	3,81	3,65	3,62

* При экстраполяции к $\mu=0$ значение pK_a^T в 6 и 8, 2 и 4, 9, 12 и 13, 5 и 7, 1 и 3 равны соответственно друг другу.

рода и диффузионный потенциал (⁶), $K_{оп}^c$ — опытная концентрационная константа, K_a^c — вычисленная по уравнению (1) концентрационная константа, K_a^T — вычисленная по уравнению (2) термодинамическая константа. Для сравнения были рассчитаны pK_a^T по Дебаю — Хьюкелю. Как видно из табл. 2, максимальное отклонение составляет 0,03 единиц pK , что находится в пределах погрешности прибора $pH = 340$.

Простота расчета pK_a^T по уравнению регрессии является, на наш взгляд, преимуществом предлагаемого метода.

Пользуясь уравнениями (1), (2), можно получить зависимости констант от одного фактора, поддерживая другие на заданном уровне. На рис. 1, 2, 3 представлены некоторые из них. Из рис. 2 отчетливо видно, что при увеличении концентрации спирта зависимость pK_a^C от μ усиливается. Зависимость pK_a^T от весового процента этанола (рис. 3) носит специфический для катионных кислот параболический характер⁽⁵⁾. Мы нашли, что для салицилаланилина, например, минимальные pK_a^T находятся в

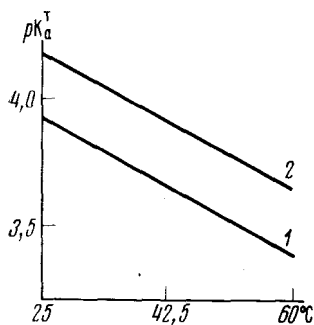


Рис. 1. Зависимость pK_a^T от температуры. 1 — 50% этанол, 2 — 90% этанол

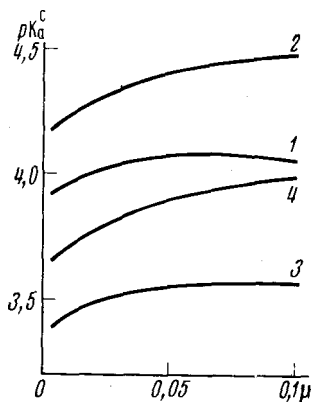


Рис. 2. Зависимость pK_a^C от ионной силы. 1, 2 — 25° С, 3, 4 — 60° С. 1 — 50% этанол, 2 — 90%, 3 — 50%, 4 — 90% этанол

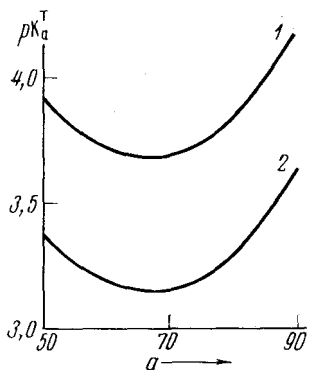


Рис. 3. Зависимость pK_a^T от весового процента этанола. 1 — 25° С, 2 — 60° С

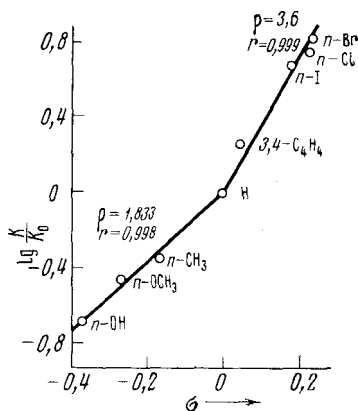


Рис. 4. Корреляция pK_a^T азометинов I группы с σ -константами при 25° С в 50% этаноле

66,5% этаноле. Температура практически не влияет на эту экстремальную точку. На рис. 4 представлена корреляция pK_a^T азометинов первой группы с σ -константами, определенными Мак-Даниэлем и Брауном⁽¹¹⁾. Как и следовало ожидать, электронодонорные и электроноакцепторные заместители в параположении аминного фрагмента образуют две пересекающиеся прямые, что обусловлено различным влиянием их на электронную плотность азометинового азота и, следовательно, на его основность. Заместители в альдегидном фрагменте азометина хуже сообщаются с реакционным центром^(12, 13) и поэтому мало должны влиять на его основность. Действительно, рассчитанные константы II группы веществ при одинаковых условиях весьма близки. Так, для №№ 10—14 азометинов (см. табл. 2) в 50% этаноле при 25° С pK_a^T соответственно равны: 4,34; 4,30; 4,30; 4,28; 4,33.

Однако включение в сопряженную систему еще одного ароматического кольца заметно сказывается на основности (3,64 у восьмого азометина по сравнению с 3,92 для первого).

Ворошиловградский машиностроительный институт

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Измайлов, Электрохимия растворов, 1969. ² В. В. Налимов, Н. А. Чернова, Статистические методы планирования экстремальных экспериментов, «Наука», 1965. ³ Э. Э. Рафалес-Ламарка, В. Г. Николаев, Некоторые методы планирования и математического анализа биологических экспериментов, 1971. ⁴ А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, 1964. ⁵ Р. Бейтс, Определение рН. Теория и практика, 1968. ⁶ Р. И. Коваленко, Е. П. Траиллина и др., ДАН, т. 203, 1075 (1972). ⁷ Р. И. Коваленко, Е. П. Траиллина, XI Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений, Тез. докл., Алма-Ата, 1973. ⁸ Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский, Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий, «Наука», 1971. ⁹ Ю. В. Грановский, Основы планирования экстремального эксперимента для оптимизации многофакторных технологических процессов, М., 1971. ¹⁰ В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин, Математическая обработка физико-химических данных, М., 1970. ¹¹ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, 1966. ¹² В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева и др., в кн. Азометины, 1967. ¹³ В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцева, ДАН, т. 159, 1330 (1964).