

### 3. Gyógyszerbomlás sebességének hőmérsékletfüggése

#### 3.1. Bevezetés

A gyakorlat során az *Aspirin* (acetilszalícilsav) hidrolízisének kinetikailag elsőrendű reakciójának hőmérsékletfüggését vizsgáljuk. A sebességi állandója a következőképpen adható meg:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{z}{z-x} \quad (1)$$

ahol  $t$  az idő,  $z$  a reagens (jelen esetben a *Aspirin*) kezdeti koncentrációja,  $x$  pedig az elbomlott reagens koncentrációja.

A reakció sebessége vagy a sebességi állandó értéke függ a hőmérséklettől. A hőmérsékletfüggést az *Arrhenius egyenlet* írja le:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2)$$

melynek integrált alakja:

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (3)$$

illetve

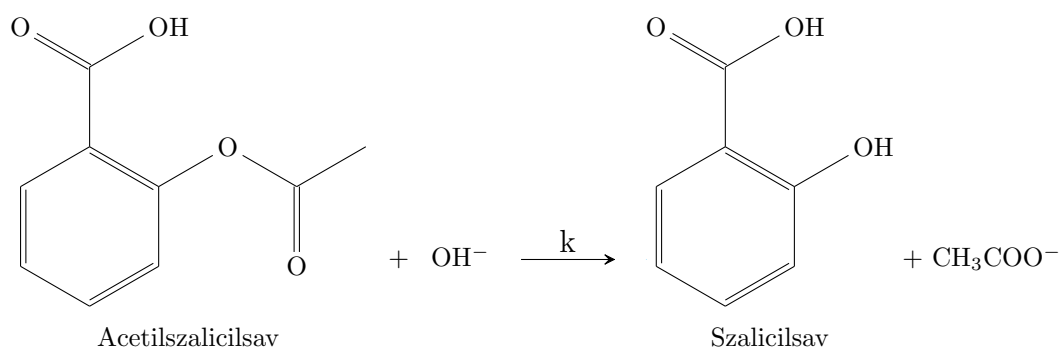
$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2.303RT} \quad (4)$$

Az egyenletben  $A$  a preexponenciális tényező,  $E$  az aktiválási energia, és  $R$  a gáz-állandó ( $R = 8.314 \text{ J/Kmol}$ ). Az aktiválási energia meghatározható grafikus úton, ha az  $\lg k - 1/T$  függvény meredekségét megmérjük és azt szorozzuk  $2.303 \times 8.314$ -el, amikor az  $E$ -t J/molban kapjuk meg. Ha két hőmérsékleten megmérjük a reakció-sebességi együtthatót ( $k_1$ -t és  $k_2$ -t  $T_1$  és  $T_2$  hőmérsékleten) az aktiválási energia a következő képlettel számítható ki:

$$E = 2.303 \times 8.314 \lg \frac{k_1}{k_2} \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \quad (5)$$

#### 3.2. A gyakorlat kivitelezése

Az *Aspirin* hidrolízise kinetikailag elsőrendű folyamat és az alábbiak szerint játszódik le:



1. ábra. Az acetilszalicilsav lúgos hidrolízise.

A reakció szobahőmérsékleten igen lassú, ezért a méréseket magasabb hőmérsékleten végezzük. A reakció sebességi együtthatójának meghatározásához ismerni kell a reaktáns vagy a termék koncentrációjának változását a reakcióidővel. Jelen reakcióban a képződő szalicilsav  $\text{Fe}^{3+}$  ionokkal alkotott stabil ibolyaszínű komplexét határozzuk meg spektrofotometriás módszerrel. A lúgos közegben lejátszódó reakcióelegyből meghatározott reakcióidőnél ismert mennyiségű mintákat veszünk, a reakciót befagyasztjuk a hőmérséklet és a  $[\text{OH}^-]$  hirtelen csökkentésével. Az előírt hígításokat követően a szalicilsav  $\text{Fe(III)}$ -komplexének koncentrációját spektrofotometriás úton meghatározzuk. Hígításra lehet szükség, ha az abszorbancia 2 feletti, ekkor ugyanis a legtöbb műszer által mért érték nincs egyszerű egyenes arányosságban a koncentrációval, ami megbízhatatlan értéket eredményez. Célszerű ilyenkor a  $5 - 10\times$  hígítást végezni, és újramérni az abszorbanciát, majd megszorozni a hígítással a koncentrációra kapott értéket. A  $t = \infty$  reakcióidőhöz tartozó termékkoncentrációkat, amelyek megfelelnek az *Aspirin* kezdeti koncentrációjának, igen nagy reakcióidőnél vett mintából lehet meghatározni. A méréseket két hőmérsékleten kell végrehajtani, ezeket a gyakorlatvezető határozza meg a gyakorlat kezdetén. A reakció Arrhenius paramétereinek meghatározása érdekében ajánlott hőmérséklet 313 és 353 K.

2 db *Aspirin* tablettát külön-külön dörzsmozsárban elporítunk, és külön-külön főzőpohárban kevés desztillált vízben oldunk, majd  $25\text{ cm}^3$ -es mérőlombikokba szűrjük és jelig töltjük (I. és II. törzsoldat).

Reakció alacsonyabb hőmérsékleten, pl. 313-323 K-en (a gyakorlatvezető határozza meg):

a) Az *Aspirin* kezdeti koncentrációjának ( $z$ ) meghatározása: Az I. sz. törzsoldatból  $2\text{ cm}^3$  mintát csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba pipettázunk, hozzáadunk  $3\text{ cm}^3$   $0.25\text{ M}$   $\text{NaOH}$  oldatot és a lombikot behelyezzük a pontosan ismert hőmérsékletű termosztátba. A 60. percben a reakciót befagyasztjuk (a lombikot jeges vízbe

és kevés desztillált vízzel mossuk, atot és desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk.

b) A  $t$  időpillanatig elbomlott Aspirin (x) koncentrációjának meghatározása: Az I. törzsoldat maradékát a mérőlombikból csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba töltjük át (nem mossuk!), termosztátba helyezzük ( $t=0$  perc), és a lombik kivétele nélkül a bomlás 15, 20, 25, 30 és 35. percében 2 cm<sup>3</sup>-es mintákat veszünk, amelyet az előkészített 25 cm<sup>3</sup>-s mérőlombikokba töltünk. A mintákhoz hozzáadunk 0.5 cm<sup>3</sup> 0.25 M HCl-at, 0.5 cm<sup>3</sup> 0.1 M FeCl<sub>3</sub>-at és 25 cm<sup>3</sup> össztérfogatra hígítjuk őket desztillált vízzel.

Reakció magasabb hőmérsékleten, pl. 333-343 K-en (a gyakorlatvezető határozza meg)

a) Az Aspirin kezdeti koncentrációjának meghatározása: A II. sz. törzsoldatból 2 cm<sup>3</sup>-t csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba pipetázunk, hozzáadunk 0.6 cm<sup>3</sup> 0.25 M NaOH-t és 15 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, majd a lombikot behelyezzük az ismert hőmérsékletű termosztátba. A 60. percben a reakciót befagyasztjuk, mintához lombik tartalmát 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba töltjük és kevés desztillált vízzel atmossuk, s a mintához hozzáadunk 1 cm<sup>3</sup> 0.25 M HCl-t, 2 cm<sup>3</sup> 0.1 M FeCl<sub>3</sub>-at, majd desztillált vízzel 25 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk.

b) A  $t$  időpontig elbomlott Aspirin koncentrációjának meghatározása: A II. törzsoldat maradékát a mérőlombikból csiszolatos dugós Erlenmeyer lombikba töltjük át (nem mossuk!), termosztátba helyezzük ( $t = 0$  perc) és a lombik kivétele nélkül a bomlás 10, 15, 20, 25 és 30. percében 2 cm mintákat veszünk. A 10, 15 és 20. percben vett mintákhoz hozzáadunk 0.5 cm<sup>3</sup> 0.25 M HCl-t és 0.5 cm<sup>3</sup> 0.1 mólos FeCl<sub>3</sub>-at és 25 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk desztillált vízzel. Figyelem! A kísérleteket célszerű úgy végezni, hogy a megadott térfogatú mérőlombikba előre bepipetázzuk a megfelelő mennyiségű sósavat és a FeCl<sub>3</sub> oldatot, a lombikot 2/3-ad részéig feltöltjük desztillált vízzel, s jeges vízbe állítjuk. Az összes minta fogadására szükséges mérőlombikot készítsük így elő és tegyük őket jeges vízbe.

Fényabszorpció mérése

Mind a kezdeti, mind a  $t$  időpillanatban lévő koncentráció meghatározása spektrofotometriásan történik. A spektrofotométer kezelési leírása a készülék mellett megtalálható.

### 3.3. Beadandó eredmények

1. A mérési és számított adatok táblázatosan (1. táblázat).

### 3 GYÓGYSZERBOMLÁS SEBESSÉGÉNEK HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉSE

---

2. A sebességi állandók számítása (2. táblázat)<sup>1</sup>.
3. A sebességi állandó hőmérsékletfüggéséből határozzuk meg a sebességi állandó értékét 20 °C-on (293 K) grafikusán, ábrázolva a  $\lg k$ -t az  $1/T$  függvényében.
4. Az Arrhenius egyenlet integrált alakjába történő behelyettesítéssel számítsuk ki az  $E$  aktiválási energiát és a preexponciális tényezőt:
  - (a)  $E$  [kJ mol<sup>-1</sup>]
  - (b)  $\lg A$  [s<sup>-1</sup>]
  - (c)  $A$  [s<sup>-1</sup>]

1. táblázat. A mérési és számított adatok táblázatosan.

Reakcióidő, s	Hígítás	A	x, mg / 100 cm <sup>3</sup>	(z-x), mg / 100 cm <sup>3</sup>	k, s <sup>-1</sup>
...	...	...	...	...	...

2. táblázat. A sebességi állandó hőmérsékletfüggése.

Hőmérséklet, K	1/T	$\bar{k}$ (átlag), s <sup>-1</sup>	lgk	standard deviáció
...	...	...	...	...

---

<sup>1</sup>Standard deviáció,  $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$