

# Studio della reazione di idrolisi dell'aspirina

## Considerazioni generali

La reazione di idrolisi dell'aspirina decorre con meccanismi differenti in funzione del pH del mezzo. In aggiunta alla normale reattività di un comune estere in condizioni di catalisi acida o basica specifica, all'idrolisi dell'aspirina concorre un terzo processo dovuto alla catalisi basica generale intramolecolare. L'analisi della dipendenza dal pH della costante di velocità osservata dell'idrolisi permette chiaramente di distinguere i tre processi quando l'uno prevale sugli altri e di ricavare le informazioni necessarie per comprendere quale sia la natura dei gruppi coinvolti nel processo.

## Procedura sperimentale

Troverete già disponibili in laboratorio delle soluzioni concentrate (0,2M) dei componenti necessari per la preparazione delle soluzioni tampone da utilizzare negli esperimenti. Le soluzioni contengono: HCl, KCl, Acido acetico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Acido Borico, ed NaOH. Per preparare le soluzioni tampone occorrerà mescolare gli appropriati volumi delle soluzioni così come indicato nella tabella 1. Per misurare i volumi potrete utilizzare dei normali cilindri graduati. Una volta preparate le soluzioni tampone dovrete misurarne esattamente il pH usando il pHmetro che troverete in laboratorio.

**Tabella 1.** Volumi in ml di soluzioni 0,2M da utilizzare nella preparazione di 100 ml di soluzione tampone da usare nelle reazioni di idrolisi. Il valore di pH riportato è indicativo e deve essere misurato prima di iniziare la reazione.

HCl	KCl	HAc	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	NaOH	$\text{H}_2\text{O}$	pH	Tempo
75	25						1	10
10	25					65	1,6	15
2	25					75	2,3	15
		100					2,8	15
		10				90	3,2	15
		50			10	40	4	10
		50			25	25	4,5	10
		50			40	10	5,1	10
		50			8	42	5,9	10
			50		10	40	6,2	10
			50		25	25	6,7	10
			50		40	10	7,2	10
			50		50		8,1	5
				50	10	40	8,6	5
				50	25	25	9,2	5
				50	35	15	9,6	2
				50	42	10	10,1	1

Trasferirete 50.0 ml di soluzione tampone (usando una pipetta tarata) in un pallone a due o tre colli da 100 ml munito di refrigerante a bolle ed ancoretta magnetica. Il secondo e/o terzo collo del pallone dovranno essere chiusi. Immergerete il pallone in un bagno ad olio termostato a 60°C; dopo che la temperatura sarà risalita a 60±2°C (circa 20 minuti), la reazione sarà iniziata introducendo nella soluzione tampone 0,5 ml (pipetta tarata) di una soluzione 0,3 M di aspirina in etanolo. A tempi regolari (vedi tabella) preleverete circa 2 ml (non è necessario che siano misurati esattamente) della miscela di reazione e li trasferirete in vial muniti di tappo a vite che avrete preventivamente numerato in modo progressivo: 0,1,2..etc. Il primo prelievo (tempo 0) dovrà essere effettuato immediatamente dopo l'introduzione della soluzione di aspirina, gli altri concordemente con quanto riportato nella tabella 1. Una volta trasferita la soluzione nel vial, questo dovrà essere immerso in un bagno di ghiaccio per rallentare la reazione. I campioni possono essere conservati in questo modo fino a circa 40 minuti prima della lettura dell'assorbanza.

### *Letture di assorbanza*

Per eseguire le letture di assorbanza trasferirete circa 1 ml di soluzione dal vial in una cuvetta per spettrofotometria. Come riferimento utilizzerete 1 ml di soluzione tampone al pH corretto. La lunghezza d'onda dovrà essere impostata a 298 nm (punto isobestico dell'acido salicilico) e lo strumento azzerato. Dopo l'azzeramento inserirete le celle nel ramo di misura e nel ramo di riferimento, prendendo nota della lettura di assorbanza e del tempo di prelevamento del campione analizzato. Per una stessa reazione potrete sempre utilizzare la stessa cuvetta nel ramo di riferimento.

### *Analisi dei dati*

Nelle condizioni che avete utilizzato per studiare la reazione, l'idrolisi dell'aspirina segue una cinetica dello *pseudo*-primo ordine, equazione (1). Tuttavia voi monitorerete la reazione solamente per una porzione molto piccola del suo decorso. Questo significa che le letture di assorbanza riportate in grafico in funzione del tempo avranno un andamento lineare. La pendenza della retta che otterrete non è altro che la derivata della assorbanza in funzione del tempo nel limite dei piccoli tempi, equazione (3).

L'equazione (2) riporta la pendenza istantanea di una curva del primo ordine ad un generico tempo  $t$  che si riduce alla (3) quando  $t \rightarrow 0$

$$A(t) = A_{\infty} (1 - e^{-k_{obs}t}) \quad (1)$$

$$\frac{dA(t)}{dt} = A_{\infty} k_{obs} e^{-k_{obs}t} \quad (2)$$

$$\left( \frac{dA(t)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = A_{\infty} k_{obs} \quad (3)$$

Per ricavare il valore della costante di velocità  $k_{obs}$  bisognerà dividere la pendenza del grafico assorbanza contro tempo per il valore dell'assorbanza limite a termine del processo, cioè quando tutta l'aspirina è stata idrolizzata. Questo valore limite è calcolabile conoscendo il valore del coefficiente di estinzione molare dell'acido salicilico al punto isobestico ( $\epsilon = 3470 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e la concentrazione iniziale dell'aspirina nella miscela di reazione. Ogni gruppo riporterà il dato ottenuto in una tabella predisposta in laboratorio in modo che tutti possano prenderne nota e costruire il grafico di reattività ( $k_{obs}$ ) in funzione del pH.

## *Bibliografia*

*Marrs, P. S. J. Chem. Educ.* **2004**, *81*, 870-873;

*Fersht, A. R.; Kirby, A. J. J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4857-4863;