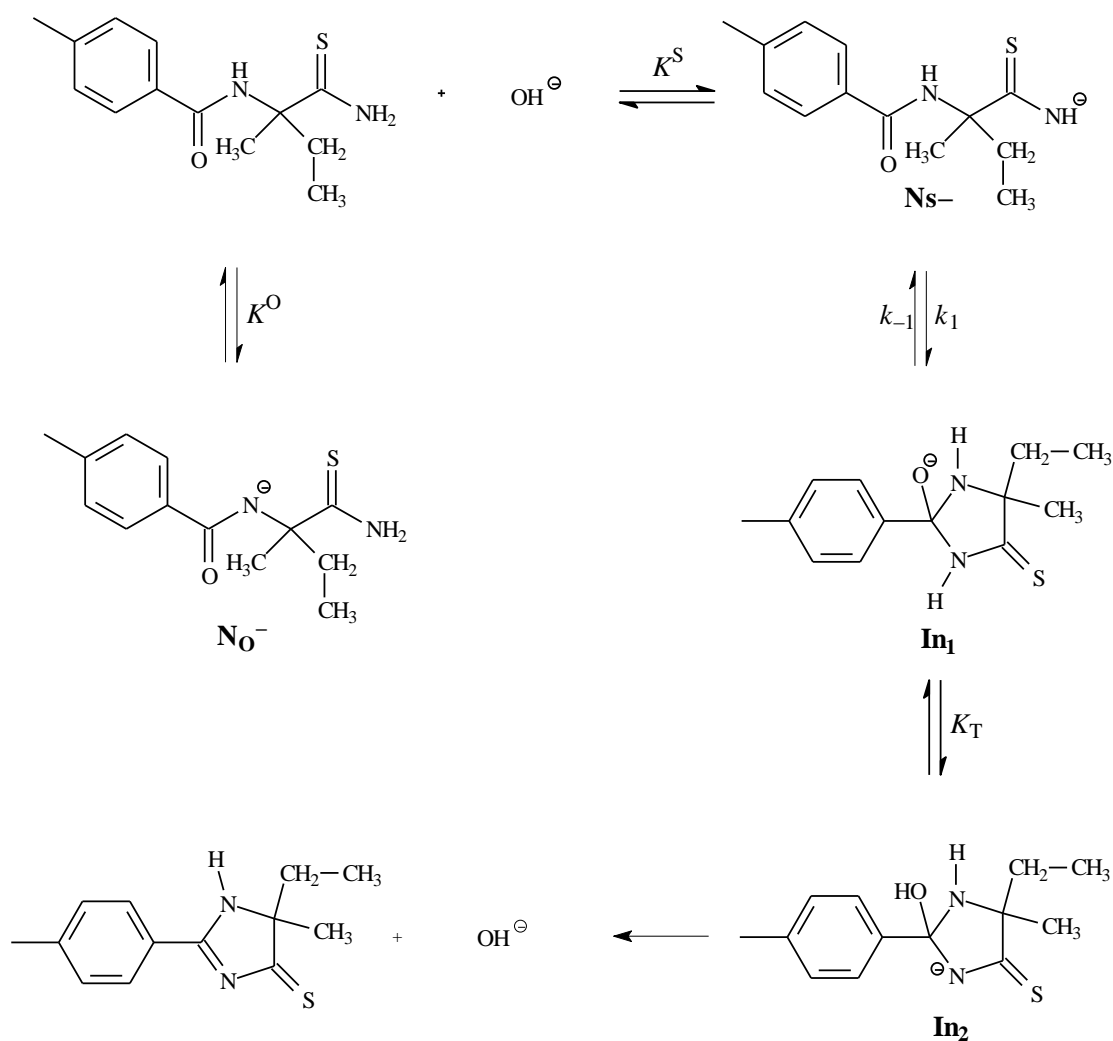


Stanovení termodynamických parametrů cyklizační reakce

Úvod: Substituované 2-benzoylamino-2-methylbutanthioamidy cyklizují v prostředí hydroxidu sodného na příslušné 5-ethyl-2-fenyl-5-methylimidazolin-4-thiony. Na základě již provedených kinetických studií byla pro cyklizaci nalezena kinetická rovnice (1), z níž byl navržen tento reakční mechanismus:



kde: K^S je rovnovážná disociační konstanta thioamidické skupiny,

K^O je rovnovážná disociační konstanta benzamidické skupiny,

k_C je pravá rychlostní konstanta cyklizace (s^{-1}),

k_{obs} je pozorovaná rychlostní konstanta cyklizace (s^{-1}).

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_C \cdot K^S \cdot [\text{OH}^-]}{1 + K^S \cdot [\text{OH}^-]} \quad (1)$$

Z kinetické rovnice (1) vyplývá, že je možno vypočítat hodnoty pravých rychlostních konstant k_C z naměřených pozorovaných rychlostních konstant k_{obs} . Pomocí hodnot k_C změřených při různých teplotách lze pak z Arrheniova vztahu (2) určit hodnotu aktivační energie E_a a hodnotu Arrheniova frekvenčního faktoru A .

$$k_C = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

Poněvadž pro reakce v roztocích platí vztah (3), lze určit rovněž aktivační entalpii ΔH^\ddagger .

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (3)$$

Kombinací Arrheniovy a Eyringovy rovnice lze pak odvodit vztah pro výpočet aktivační entropie ΔS^\ddagger (4),

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left(\ln \frac{A \cdot h}{T \cdot k} - 1 \right) \quad (4)$$

kde R je molární plynová konstanta, h je Planckova konstanta a k je Boltzmannova konstanta.

- Úkoly: a) Změřte kinetiku cyklizace 2-(4-methylbenzoylamino)-2-methylbutanthioamidu v 6 roztocích hydroxidu sodného při teplotách 25°C; 35°C a 45°C. Získané závislosti vynesete do grafu.
- b) Ze závislostí pozorovaných rychlostních konstant k_{obs} na koncentraci hydroxidu sodného vypočtete hodnoty pravých rychlostních konstant k_C a rovnovážné disociační konstanty K^s pro jednotlivé teploty.
- c) Z vypočtených hodnot k_C pro danou teplotu T určete aktivační energii cyklizace, Arrheniův frekvenční faktor. Vypočtete hodnoty aktivační entalpie a aktivační entropie pro dané teploty.

d) Výsledky zpracujte formou protokolu.

Postup: a) Připravte 6 zásobních roztoků hydroxidu sodného o koncentracích 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0,5M do 25 ml odměrných baněk. Tyto roztoky se připraví ředěním zásobního roztoku o koncentraci 1M, u kterého je stanoven aktuální koncentrační faktor.

b) Připravte roztok substrátu v methanolu tak aby změny absorbancí při reakci byly v rozmezí hodnot 0.2 až 0.9 (vlnová délka cca 316 nm).

c) Do kyvety pipetujte 2 ml roztoku hydroxidu sodného a nechejte temperovat cca. 10 minut. Přesnou pracovní teplotu je nutno kontrolovat změřením teploty přímo v kyvetě.

d) Po vytemperování kyvety injektujte zjištěné množství roztoku substrátu, promíchejte a ihned měřte kinetiku.

e) Po ukončení reakce (měří se po dobu pěti poločasů) vyhodnoťte pomocí programu „Kinetika“ pozorovanou rychlostní konstantu při vhodné vlnové délce (cca 300 nm).

f) Hodnoty pozorovaných rychlostních konstant vynesete v závislosti na koncentraci hydroxidu sodného a vzniklou nelineární závislost vyhodnoťte pomocí rovnice (1).

g) Určete hodnoty E_a a A s použitím rovnice (2).

h) Z rovnic (3) a(4) vypočtete hodnoty ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger při teplotě, při níž jste pracovali.