

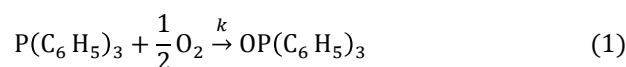
## PRÁCTICA 5: ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DE LA TRIFENILFOSFINA

**Objetivos.** La práctica tiene como objeto el estudio cinético de la oxidación fotoquímica de la trifenilfosfina en medio orgánico. La cinética se sigue midiendo la fracción remanente de este compuesto mediante cromatografía HPLC de fase reversa. Los datos obtenidos permiten calcular el orden y la constante de velocidad de la reacción y discutir la viabilidad del mecanismo de reacción propuesto.

*Revisión: 2019*

### 1. Introducción

La trifenilfosfina,  $P(C_6H_5)_3$ , es un compuesto organofosforado que es oxidado por oxígeno según la ecuación estequiométrica:



La oxidación transcurre con lentitud en la obscuridad a temperatura ambiente, por lo que es posible preparar disoluciones de  $P(C_6H_5)_3$  estables al aire. No obstante, la oxidación procede con relativa rapidez cuando se iluminan las disoluciones con r.e.m. de longitud de onda comprendida entre 230-300 nm. La reacción progresa con mayor velocidad cuanto mayor es la intensidad de iluminación,  $I_0$ , a la que es sometida la disolución.

#### 1.1 Reaction Rate Determination

La velocidad de reacción puede expresarse mediante la ecuación (2). Ésta indica que la velocidad específica,  $k$ , es una función de la intensidad de radiación con que se ilumina la muestra y de la cantidad de oxígeno disuelto en el disolvente orgánico,  $[O_2]_s$ . Puesto que el reactor está agitado y abierto a la atmósfera, consideraremos que la concentración de oxígeno permanece constante en el disolvente. En consecuencia, la ecuación cinética será del tipo dado por el último miembro de la ecuación (2). Los objetivos de la práctica son medir el orden de reacción respecto de la concentración de  $P(C_6H_5)_3$ ,  $n$ , y el valor de la velocidad específica  $k$ .

$$-\frac{d[P(C_6H_5)_3]}{dt} = k(f([O_2]_s) I_0 [P(C_6H_5)_3]^n) = k[P(C_6H_5)_3]^n \quad (2)$$

La ecuación (2) puede reescribirse en función de la fracción molar remanente de trifetilfosfina,  $\alpha = \frac{[P(C_6H_5)_3]}{[P(C_6H_5)_3]_0}$ , véase la ecuación (3), por lo que la cinética puede seguirse mediante la determinación de la concentración de  $P(C_6H_5)_3$  remanente en alícuotas de la mezcla de reacción extraídas a intervalos regulares del matraz de reacción.

$$-\frac{d\alpha}{dt} = (k [P(C_6H_5)_3]_0^{n-1}) \alpha^n = k^* \alpha^n \quad (3)$$

La determinación de la fracción  $\alpha$  se realizará utilizando la técnica  *cromatográfica de fase reversa* que permite analizar los componentes de la mezcla de reacción. Cada componente aparece como un “pico” en el cromatograma, siendo su concentración directamente proporcional al área del pico,  $A$ . Para la  $P(C_6H_5)_3$  se cumplirá que  $A = \beta [P(C_6H_5)_3]$  ( $\beta = \text{cte.}$ ), por lo que la fracción  $\alpha$  vendrá dada por la ecuación (4):

$$\alpha = \frac{[P(C_6H_5)_3]}{[P(C_6H_5)_3]_0} = \frac{\beta [P(C_6H_5)_3]}{\beta [P(C_6H_5)_3]_0} = \frac{A}{A_0} \quad (4)$$

## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1. Seguimiento de la Cinética de la Reacción

#### 2.1.1. Disoluciones

Por cada pareja, se prepararán 100 mL de una disolución de  $P(C_6H_5)_3$   $1.0 \times 10^{-3}$  M utilizando como disolvente  $CH_3CN$  de calidad HPLC. Debido a que el disolvente está en contacto con la atmósfera se saturará de oxígeno durante el proceso de preparación. Una vez preparada la disolución manténgala en la oscuridad.

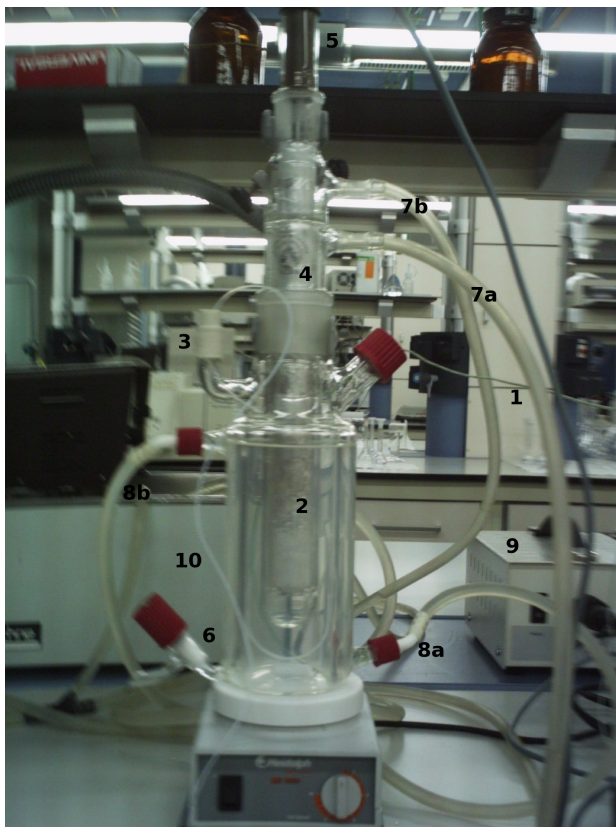
#### 2.1.2. Eluyente

En caso de no estar preparado, se preparará 1L de eluyente mezclando en una botella limpia y seca 0.9L de  $CH_3CN$  y 0.1L de agua destilada de calidad mQ. La mezcla se filtrará a continuación utilizando el equipo de filtración al vacío, que incluye un soporte de filtro de vidrio, una pinza de aluminio anodizado y un matraz de vidrio conectado a la fuente de vacío suministrada. Tras filtrar, manténgase el vacío en el matraz durante un par de minutos. La filtración elimina las partículas sólidas que pudieran obstruir los circuitos capilares del cromatógrafo y elimina la mayor parte del aire ocluido durante el proceso de mezcla. Para terminar la desgasificación, trasvase cuidadosamente el contenido del matraz de vacío a un matraz aforado de 1L e introduzca este en el baño de ultrasonidos durante 15 min.

#### 2.1.3. Montaje del Reactor Fotoquímico

Como reactor utilizaremos el montaje mostrado en la figura 1. Éste consta de un contenedor cilíndrico de vidrio rodeado de una camisa para su termostatación, en el cual se puede introducir en posición axial, el sistema de refrigeración adicional (A) que encierra un cilindro de cuarzo (C) que contiene la lámpara (B), véase la figura 2.

La fuente de iluminación es una lámpara de H<sub>2</sub> que se conecta a una fuente de alta tensión (9, véase la figura 1). La fuente se maneja con dos interruptores: el de alimentación, *on*, y el de encendido de la lámpara, *start*. *Estas lámparas son peligrosas pues la radiación UV que emiten puede destruir de forma irreversible los tejidos de la retina y causar ceguera permanente*, por lo que **NO** deben encenderse nunca si el reactor no está **perfectamente aislado lumínicamente**. **Siempre que nos acerquemos al reactor deberemos protegernos la vista con gafas de protección UV**.

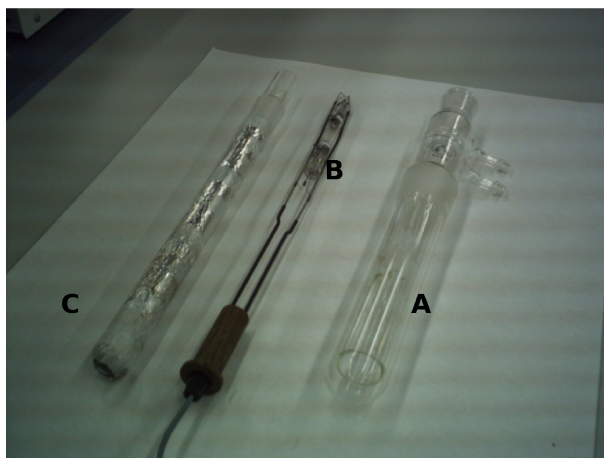


**Figura 1:** Reactor completamente montado: 1 Sensor del termopar; 2 Cuerpo central del reactor; 3 Boca de admisión de los reactantes; 4 Camisa de refrigeración de la lámpara; 5 Lámpara en recipiente de cuarzo; 6 Llave para la limpieza del reactor; 7a,b Circuito de refrigeración de la lámpara; 8a,b Circuito de refrigeración del cuerpo del reactor; 9 Fuente de alimentación de la lámpara; 10 Tubo de teflón de toma de muestra; 11 Boca de admisión de oxígeno.

Para montar el reactor fotoquímico síganse las instrucciones que se dan a continuación. Si el reactor está montado, comience a partir de la 9 a la 18:

1. Asegúrese que la fuente de alta tensión está desconectada.
2. Limpie el matraz con unos cuantos mililitros de CH<sub>3</sub>CN y séquelo con corriente de aire.
3. Coloque el reactor sobre el agitador magnético e introduzca un imán en su interior.
4. Asegure la posición del reactor con las pinzas dispuestas a tal efecto.
5. Introduzca el cilindro de cuarzo C a través de la camisa de refrigeración de la lámpara A.

6. Introduzca la camisa de refrigeración **A** (Figura 2) a través de la boca del cuerpo del reactor. Asegúrese que los esmerilados están en firme contacto para evitar fugas del agua que actúa como refrigerante.
7. Introduzca la lámpara **B** en el cilindro de cuarzo **C**.
8. Conecte los tubos de goma de la camisa de termostatación del reactor y los de la camisa de refrigeración de la lámpara.
9. Introduzca el tubo de toma de muestra a través del septum y por la boca de admisión de reactantes **3**.
10. Introduzca el termopar a través del orificio **11**.
11. Compruebe que el agitador magnético funciona antes de tapar el reactor.
12. Cubra todo el montaje, incluida la base, con papel de aluminio de forma que no pueda escapar radiación del interior del reactor (el papel de aluminio hace de espejo y permite iluminar de forma homogénea la mezcla de reacción; además, evita el escape de radiación UV hacia el laboratorio).
13. Conecte el baño termostático a la temperatura de trabajo (20°C) y encienda el “dedo frío”.
14. Encienda la fuente de alta tensión pulsando la tecla *on*.
15. Encienda la lámpara pulsando una vez la tecla *start*.
16. Espere a que el termopar marque una temperatura constante.
17. Reserve aproximadamente 2mL de la mezcla de reacción en un vial y manténgala en la obscuridad. Introduzca el resto de la disolución de  $P(C_6H_5)_3$  a través de la boca **3** del reactor utilizando un embudo. Asegúrese que tanto el termopar (**1**) como el tubito de toma de muestra **10** se encuentran sumergidos cerca del fondo del matraz. ***A partir del momento del llenado del fotorreactor ponga el cronómetro en marcha para medir el tiempo de reacción.***
18. Conecte el agitador magnético y asegúrese que agita de forma vigorosa la mezcla de reacción rompiendo pequeñas burbujas de aire en el seno de la misma.



**Figura 2:** Elementos del montaje de la lámpara de hidrógeno: **A** Camisa de refrigeración de la lámpara; **B** Lámpara de hidrógeno; **C** Soporte de cuarzo para introducción de la lámpara en el baño de refrigeración de la camisa.

#### **2.1.4. Toma de Muestra**

La toma de muestras se llevará a cabo cada 10 - 15 minutos. Las muestras se extraerán del reactor siguiendo el procedimiento que se expone a continuación:

1. Conecte la jeringa de 2.5 mL al tubito de toma de muestra.
2. Extraiga 0.5 mL del reactor y limpie con ellos la jeringa.
3. Extraiga 1.0 mL de la mezcla de reacción y resérvelos en un vial limpio y seco dispuesto a tal efecto. Anote, en este momento, las lecturas del cronómetro y del termómetro digital.

#### **2.2. Inyección de la Muestra en el Cromatógrafo**

Una vez tomada la muestra, se debe proceder a su análisis cromatográfico. Para inyectar la muestra sígase el procedimiento que se detalla a continuación:

1. Asegúrese que el cromatógrafo esté listo para el registro del cromatograma.
2. Gire el volante de inyección hasta alcanzar la posición `load`.
3. Limpieza de la jeringa: Tome  $\approx 25\mu\text{L}$  de muestra y deseche el contenido. Repita el proceso de llenado / vaciado cuatro veces más.
4. Con la jeringa llena introduzca la aguja por el orificio de inyección. Asegúrese que la aguja llega hasta el fondo e introduzca la disolución en el inyector. Repita este proceso dos veces más.
5. Gire el volante del inyector a la posición `inject`.
6. Cuando aparezca el primer pico del cromatograma gire de nuevo el volante del inyector a la posición `load` y retire la jeringa del inyector.

Debe de tener en cuenta las siguientes precauciones cuando inyecte la muestra: No inyecte la burbuja de aire que queda al principio del émbolo e inyecte siempre una cantidad superior a los  $20\mu\text{L}$ , la capacidad del circuito de inyección ("loop").

#### **2.3. Procedimiento general de medida**

Se realizarán en el orden especificado las siguientes tareas con objeto de llevar a cabo con éxito la práctica:

1. Ponga en marcha el detector UV100 (asegúrese que la longitud de onda de observación es igual a 265 nm).
2. Prepare el eluyente según el procedimiento de la sección (2.1.2).
3. Ponga en marcha la bomba cromatográfica según apéndice B
4. Prepare las disoluciones de trifenilfosfina, véase sección (2.1.1.).
5. Monte el reactor fotoquímico, sección (2.1.3.).

6. Tome una muestra de la mezcla de reacción y realice el análisis cromatográfico y guarde esta muestra en la oscuridad.
7. Encienda la lámpara y espere a que el termopar marque una temperatura constante.
8. Introduzca la disolución en el fotorreactor y ponga en marcha el cronómetro.
9. Realice el análisis cromatográfico de la mezcla de reacción a intervalos de 10-15 min durante al menos 2h 30min.
10. Analice la concentración de  $P(C_6H_5)_3$  en la muestra previamente reservada (no irradiada).

### 3. Resultados

1. Calcule el área de los picos correspondientes a la  $P(C_6H_5)_3$  para cada uno de los cromatogramas. Utilice para ello el programa `AZUR`.
2. Determine la fracción  $\alpha$  para cada uno de los tiempo de reacción a partir del área de los picos cromatográficos de la  $P(C_6H_5)_3$ .
3. Calcule  $\ln \alpha$  y  $(1/\alpha)$ , para cada uno de los tiempo de reacción.
4. Determine el valor del orden de reacción respecto de la  $[P(C_6H_5)_3]$  y el valor de  $k^*$  con su error, a partir de la gráfica de los valores de  $\alpha$  vs. tiempo. Calcule el valor de  $k$  a partir del valor de  $k^*$ .
5. Determine la cantidad  $P(C_6H_5)_3$  que se consume en la oscuridad a partir de los valores de las áreas de la muestra no irradiada.
6. Ayudandose de las cuestiones post-laboratorio discuta los resultados obtenidos. Analice la viabilidad del mecanismo de reacción propuesto en la cuestión 5. Indique las aproximaciones consideradas y relacione la  $k$  determinada experimentalmente con una o más constantes de velocidad del mecanismo propuesto.

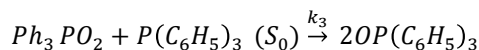
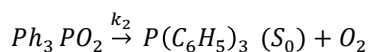
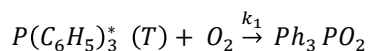
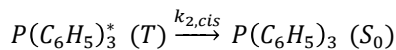
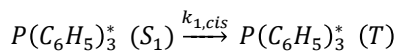
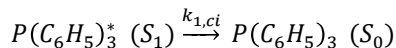
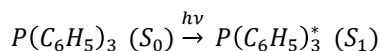
### 4. Cuestiones previas

1. Antes de comenzar la práctica, lea atentamente los artículos citados en las referencias [2] y [3].

### 5. Cuestiones post-laboratorio

1. ¿Por qué se ha escogido una longitud de onda de observación igual a 265 nm? ¿A qué longitud de onda se cumplirá que  $\frac{[P(C_6H_5)_3]}{[OP(C_6H_5)_3]} = \frac{A_{P(C_6H_5)_3}}{A_{OP(C_6H_5)_3}}$ ? ¿Por qué no observamos a esta última longitud de onda?
2. Deduzca la ecuación (3) a partir de la ecuación (2).
3. Busque en la bibliografía la solubilidad del oxígeno en  $CH_3CN$  y estime su concentración en la mezcla de reacción. ¿Cuánta  $P(C_6H_5)_3$  haría falta para consumir todo el oxígeno si el reactor estuviera cerrado? ¿Cuál es el reactivo limitante? Suponga que el volumen del reactor es de 500 mL.

- ¿Qué reactante cree Ud. que se excitará, el oxígeno o la trifenilfosfina? ¿Por qué?
- Suponga el siguiente mecanismo de reacción:



- ¿Explica este mecanismo el orden observado respecto de la intensidad y la concentración de  $P(C_6H_5)_3$ ? ¿Qué orden predice respecto de la concentración de oxígeno?
- ¿Cuáles son las diferencias principales que encuentra entre el mecanismo propuesto para la fotooxidación de fosfina terciarias de la referencia [2] y el mecanismo propuesto en la cuestión 5?

#### Apéndice A. Utilización del Detector UV100

Para poner a punto el detector UV-100 siga las instrucciones que se dan a continuación:

- Conecte el detector.
- Conecte la bomba cromatográfica (flujo de eluyente 1 mL/min).
- Seleccione la longitud de onda de trabajo (265 nm) girando con suavidad el mando correspondiente. Debe seleccionar la longitud de onda desde una longitud inferior a la de trabajo.
- Seleccione el valor máximo de la absorbancia que medirá el aparato (3 u.a.)
- Seleccione la sensibilidad en la medida de la absorbancia (0.001 u.a.).
- Tras 15-20 min de funcionamiento del detector y de la bomba cromatográfica pulse la tecla `zero`.

Una vez puesto en marcha el detector, encienda el ordenador (usuario: `hpc1ab`, contraseña: `cromat01`). Arranque el programa `azur`. Una vez en marcha, verá la pantalla de bienvenida del programa. Seleccione `instrument`. Verá una pantalla donde se representa el valor de la absorbancia en función del tiempo de

forma continua.<sup>1</sup> En la parte izquierda de la pantalla verá tres botones. Pulse el botón `acquisition`; aparecerá una pantalla con un formulario que pide información para controlar la adquisición de datos. Rellene los siguientes campos:

- `length`: tiempo de adquisición, 6 min.
- `name`: nombre del archivo de toma de datos.<sup>2</sup>
- `information`: comentario identificativo del cromatograma; por ejemplo, indique número de orden y el tiempo y temperatura al cual fue recogida la muestra.

Asegúrese que en el grupo de botones `start mode` está seleccionado el botón `from instrument`. Una vez cumplimentado el formulario, pulse el botón `signal`; aparecerá una pantalla que visualiza la adquisición de datos. Pulse ahora el botón de adquisición de datos situado en la barra de herramientas localizada en la parte superior de la pantalla. Verá dos cronómetros en la parte superior del gráfico: uno parado en cero y el otro en 6 min. Introduzca la muestra en el inyector y ponga éste en la posición `inject`; en este momento comenzará de forma automática la toma de datos. Verá que la pantalla cambia para visualizar sólo la señal actual y que los cronómetros se ponen en marcha.<sup>3</sup> Una vez hayan transcurrido los seis minutos, el programa guardará el cromatograma de forma automática y verá, de nuevo, la señal registrada durante los últimos 30 minutos. No olvide poner el inyector otra vez en la posición `load`. El programa está listo para adquirir y registrar un nuevo cromatograma.

Para integrar los archivos siga las instrucciones que se dan a continuación:

1. Seleccione el icono de datos. Verá que, en la parte izquierda, se despliega una lista con el nombre de todos los archivos registrados.
2. Seleccione el cromatograma que desea integrar. Aparecerá una pantalla con la gráfica del cromatograma.<sup>4</sup>
3. Pulse el botón de `add peak` (barra de herramientas de integración manual). Seleccione el tiempo de comienzo de la integración picando con el ratón sobre la traza del cromatograma; seleccione, arrastrando el ratón, el tiempo final de la integración. Esta operación se realiza automáticamente: verá que el pico aparece identificado por su tiempo de retención y se dibuja la línea base de la integración.
4. Aplique el procedimiento tanto al pico del óxido como al de la trifenilfosfina.
5. En la parte izquierda del cromatograma verá una serie de botones. Pulse el identificado como `results`. Verá una tabla donde se indica para cada pico su tiempo de elución y su área entre otras propiedades.

---

<sup>1</sup> El programa *no* guarda esta señal.

<sup>2</sup> Este nombre se dará a todos los archivos que se generen a partir de este momento, de forma que éstos diferirán solamente en un sufijo de tres dígitos que permite identificar un cromatograma en particular.

<sup>3</sup> El primero marca el tiempo corriente de elución mientras que el segundo el restante para concluir la toma de datos.

<sup>4</sup> Puede cambiar entre la señal actual y un cromatograma pulsando la pestaña que aparece en la parte inferior de la gráfica



6. Salga de la pantalla `results` pulsando el botón `chromatogram`. Volverá al cromatograma integrado. Pulse ahora el botón `print` (barra de herramientas) y elija la opción `normalize`: se imprimirá un informe del cromatograma integrado.

## **Apéndice B. Puesta a punto de la Bomba HPLC**

Debido a que las columnas HPLC están densamente empaquetadas es necesario una bomba de precisión que desarrolle una gran diferencia de presión entre la cabeza y el final de la columna. La presión debe permanecer estable para que el eluyente circule a velocidad constante y que, en consecuencia, los tiempos de retención sean reproducibles.

Se utilizará como eluyente una disolución H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 10:90 v/v que se hará circular por la columna a 1.5 mL/min. Esta velocidad de flujo se consigue, dependiendo del estado de la columna, a más de 140bar. En cualquier caso, debe observarse que la lectura de la presión permanece constante ( $\pm 5$  bar) y estable antes de comenzar el registro de los cromatogramas. Las lecturas estables se consiguen sólo con eluyentes desgasificados y en ausencia de aire en el interior de la bomba. Para conectar la bomba al circuito cromatográfico síganse las instrucciones que se dan a continuación:

a) Cebado de la bomba. El cebado de la bomba tiene como objeto eliminar el aire que se introduce en los circuitos de inyección cada vez que se acaba el eluyente. Con la bomba parada, introduzca la jeringa de plástico en el orificio de cebado. Gire a la izquierda 1/4 de vuelta el volante de cebado y extraiga entre 5 y 10mL de eluyente con la jeringa lentamente; esta operación elimina el aire del circuito. Cierre el volante girándolo hacia la derecha y quite la jeringa.

b) Con la bomba cebada presione el botón `edit`. Pulsando repetidamente este botón podrá acceder a los diversos dígitos de la pantallita LCD que permiten seleccionar el gasto en mL/min. Una vez situado en un dígito determinado, puede modificarse presionando las teclas del cursor. Seleccione un gasto de 1.5 mL/min.

c) Presione el botón `menu` y a continuación `run`. La bomba comienza a funcionar y la presión se estabiliza al cabo de pocos minutos. Si no fuera así, vuelva a repetir el proceso de cebado o desgasifique otra vez el disolvente.

d) Terminada la sesión de prácticas debe parar el flujo. Para ello, pare la bomba pulsando la tecla `stop`, cambie el flujo a 0.01mL/min y presione de nuevo el botón `run`. Este gasto residual evita que se seque la columna cromatográfica.

## **Apéndice C. Material**

1. Material por cada pareja:

- 1 reactor fotoquímico con lámpara de hidrógeno y fuente de alimentación.
- 1 agitador magnético e imán.
- 1 soporte.
- 2 pinzas con nuez.

- 1 termómetro digital con termopar.
  - 1 jeringa de 2.5 mL.
  - 30 cm de tubo de teflon de 1 mm de diámetro.
  - 1 cronómetro.
  - 1 embudo.
  - 1 matraz aforado de 100 mL.
  - 2 vasos de precipitados de 50 mL.
  - 12 viales.
  - 1 gradilla para soporte de viales.
  - 2 gafas de protección UV.
2. material compartido por cuatro parejas:
- 2 baños termostáticos.
  - 2 “dedos fríos”.
  - tubo de silicona y tubos en “T” para realizar el montaje termostático.
  - 1 matraz aforado de 1L.
  - 1 probeta de 1000 mL.
  - 1 probeta de 100 mL.
  - 1 kitasatos.
  - 1 placa filtrante.
  - 1 bomba de vacío.
  - 1 baño de ultrasonidos.
  - 2 jeringas de 25 $\mu$ L.
  - 1 jeringa de plástico de 5mL.
  - 2 equipos de cromatografía (bomba, inyector y detector UV).
  - papel de aluminio.
3. Reactivos:
- CH<sub>3</sub>CN calidad HPLC.
  - agua de baja conductividad.
  - trifenilfosfina.

## Apéndice D. Seguridad

**Disolventes orgánicos.** En la práctica se utiliza  $\text{CH}_3\text{CN}$  que se absorbe por la piel. Utilice guantes para manipular las disoluciones orgánicas y mantenga el laboratorio bien ventilado.

**Radiación UV.** En la práctica se utilizan fuentes de radiación UV extremadamente peligrosas para la retina y que pueden causar ceguera permanente. Por ello, *nunca* abra el reactor con las lámparas encendidas y utilice gafas de protección en la proximidad de las mismas.

## Referencias

- [1] C. Franco and J. Olmsted III. Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media. *Talanta*, 37:905–909, 1990.
- [2] R. Gao, D.G. Ho, T. Dong, D. Khuu, N. Franco, O. Sezer, and M. Selke. Reaction of arylphosphines with singlet oxygen: Intra- vs intermolecular oxidation. *Organic Letters*, 3:3719–3722, 2001.
- [3] G.L. Geoffroy, D.A. Denton, and C.W. Eigenbrot. Photoinduced oxidation of tertiary arylphosphines. *Inorg. Chem.*, 15(9):2310–2311, 1976.
- [4] S. Horstmann, A. Grybat, and R. Kato. Experimental determination of gas solubility data for oxygen in acetonitrile. *J. Chem. Thermodynamics*, 36:1015–1018, 2004.
- [5] A. Sheldon and A. Buckler. Autoxidation of trialkylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(20):3093–3097, 1962.