PRÀCTICA 5: ESTUDI CINÈTIC DE L'OXIDACIÓ FOTOQUÍMICA DE LA TRIFENILFOSFINA

Objectius. La pràctica té com a objecte l'estudi cinètic de l'oxidació fotoquímica de la trifenilfosfina en medi orgànic. La cinètica se segueix mesurant la fracció romanent d'aquest compost mitjançant la cromatografia HPLC de fase inversa. Les dades obtingudes permeten calcular l'ordre i la constant de velocitat de la reacció i discutir la viabilitat del mecanisme de reacció proposat.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

La trifenilfosfina, $P(C_6H_5)_3$, és un compost organofosforat que és oxidat per l'oxigen segons l'equació estequiomètrica:

$$P(C_6H_5)_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{k} OP(C_6H_5)_3 \qquad (1)$$

L'oxidació transcorre amb lentitud en la foscor a temperatura ambient, per la qual cosa és possible preparar dissolucions de $P(C_6H_5)_3$ estables a l'aire. Això no obstant, l'oxidació procedeix amb relativa rapidesa quan s'il·luminen les dissolucions amb r.e.m. de longitud d'ona compresa entre 230-300 nm. La reacció progressa amb major velocitat com més alta és la intensitat d'il·luminació, I_0,, a la qual és sotmesa la dissolució.

1.1. Determinació de velocitat de reacció

La velocitat de reacció pot expressar-se mitjançant l'equació (2). Aquesta indica que la velocitat específica, k, és una funció de la intensitat de la radiació amb què s'il·lumina la mostra i de la quantitat d'oxigen dissolt en el dissolvent orgànic, $[O_2]$. Com que el reactor està agitat i obert a l'atmosfera, considerarem que la concentració d'oxigen roman constant en el dissolvent. En conseqüència, l'equació cinètica serà del tipus donat per l'últim membre de l'equació (2). Els objectius de la pràctica són mesurar l'ordre de reacció respecte de la concentració de $P(C_6H_5)_3$, n, i el valor de la velocitat específica, k.

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

L'equació (2) pot reescriure's en funció de la fracció molar romanent de trifenilfosfina, $\alpha = \frac{[P(C_6H_5)_3]}{[P(C_6H_5)_3]_0}$, vegeu l'equació (3), per la qual cosa la cinètica pot seguir-se mitjançant la determinació de la concentració de $P(C_6H_5)_3$ romanent en alíquotes de la mescla de reacció extretes a intervals regulars del matràs de reacció.

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

La determinació de la fracció α es realitzarà utilitzant la tècnica *cromatogràfica* de *fase inversa* que permet analitzar els components de la mescla de reacció. Cada component apareix com un "pic" en el cromatograma, i la seua concentració és directament proporcional a l'àrea del pic, *A*. Per a la $P(C_6H_5)_3$ es complirà que $A=\beta\,[P(C_6H_5)_3]$ (β=ct.), per la qual cosa la fracció α serà expressada per l'equació (4):

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

2. Procediment experimental

2.1. Seguiment de la cinètica de la reacció

2.1.1. Dissolucions

Per cada parella, es prepararen 100 mL d'una dissolució de $P(C_6H_5)_3$ de concentració M utilitzant com a dissolvent CH_3CN de qualitat HPLC. Pel fet que el dissolvent està en contacte amb l'atmosfera se saturarà d'oxigen durant el procés de preparació. Una vegada preparada la dissolució mantingueu-la en la foscor.

2.1.2. Eluent

En cas de no estar preparat, es prepararà 1 L d'eluent mesclant en una botella neta i seca 0.9L de CH_3CN i 0.1L d'aigua destil·lada de qualitat mQ. La mescla es filtrarà a continuació utilitzant el Kitasato, la placa filtrant i la bomba de buit subministrats. Després de filtrar, mantingueu el buit en el Kitasato durant un parell de minuts. La filtració elimina les partícules sòlides que pogueren obstruir els circuits capil·lars del cromatògraf i elimina la major part de l'aire clos durant el procés de mescla. Per a acabar la desgasificació, transvaseu curosament el contingut del Kitasato a un matràs aforat d'1 L i introduïu el matràs en el bany d'ultrasons durant 15 min.

2.1.3. Muntatge del reactor fotoquímic

Com a reactor, utilitzarem el muntatge mostrat en la figura **1**. Aquest consta d'un contenidor cilíndric de vidre rodejat d'una camisa per a la seua termostatació, en el qual es pot introduir en posició axial el sistema de refrigeració addicional (A) que envolta un cilindre de quars (C) que conté la llum (B), vegeu la figura 2.

La font d'il·luminació és un llum de H_2, que es connecta a una font d'alta tensió (**9**, vegeu la figura (**1**)). La font es maneja amb dos interruptors: el d'alimentació, `on`, i el d'encesa del llum, `start`. *Aquests llums són perillosos perquè la radiació UV que emeten pot destruir de forma irreversible els teixits de la retina i causar ceguesa permanent*, per la qual cosa NO han d'encendre's mai si el

reactor no està **perfectament aïllat lumínicament. Sempre que ens acostem al reactor haurem de protegir-nos la vista amb ulleres de protecció UV.**

Per a muntar el reactor fotoquímic cal seguir les instruccions que es donen a continuació:

Figura 1: Reactor completament muntat: **1** Sensor del termoparell; **2** Cos central del reactor; **3** Boca d'admissió dels reactants; **4** Camisa de refrigeració del llum; **5** El llum en recipient de quars; **6** Clau per a la neteja del reactor; **7a,b** Circuit de refrigeració del llum; **8a,b** Circuit de refrigeració del cos del reactor; **9** Font d'alimentació del llum; **10** Tub de tefló de presa de mostra; **11** Boca d'admissió d'oxigen.

1. Assegureu-vos que la font d'alta tensió està desconnectada.

2. Netegeu el matràs amb uns quants mil·lilitres de CH3CN i eixugueu-lo amb corrent d'aire.

3. Col·loqueu el reactor sobre l'agitador magnètic i introduïu un imant en el seu interior.

4. Assegureu la posició del reactor amb les pinces disposades a aquest efecte.

5. Introduïu el cilindre de quars C a través de la camisa de refrigeració del llum A.

6. Introduïu la camisa de refrigeració A a través de la boca del cos del reactor. Assegureu-vos que els esmerilats estan en ferm contacte per a evitar fugues de l'aigua que actua com a refrigerant.

7. Introduïu el llum B en el cilindre de quars C.

8. Connecteu els tubs de goma de la camisa de termostatació del reactor i els de la camisa de refrigeració del llum.

9. Introduïu el tub de presa de mostra, amb l'agulla de 9 mm muntada al final d'aquest, a través del septe i per la boca d'admissió de reactants 3.

10. Introduïu el termoparell a través de l'orifici 11.

11. Comproveu que l'agitador magnètic funciona abans de tapar el reactor.

12. Cobriu tot el muntatge, inclosa la base, amb paper d'alumini de manera que no puga escapar radiació de l'interior del reactor (el paper d'alumini fa d'espill i permet il·luminar de manera homogènia la mescla de reacció; a més, evita la fuga de radiació UV cap al laboratori).

13. Connecteu el bany termostàtic a la temperatura de treball (20 °C) i enceneu el "dit fred".

14. Enceneu la font d'alta tensió polsant la tecla `on`.

15. Enceneu el llum polsant una vegada la tecla `start`.

16. Espereu que el termoparell marque una temperatura constant.

17. Reserveu aproximadament 2 ml de la mescla de reacció en un vial i manteniu-la en la foscor. Introduïu la resta de la dissolució de $P(C_6H_5)_3$ a través de la boca 3 del reactor utilitzant un embut. Assegureu-vos que tant el termoparell (1) com el tubet de presa de mostra 10 estan submergits prop del fons del matràs. **A partir d'aquest moment poseu el cronòmetre en marxa per a mesurar el temps de reacció.**

18. Connecteu l'agitador magnètic i assegureu-vos que agiteu de manera vigorosa la mescla de reacció trencant les petites bombolles d'aire en el si d'aquesta.

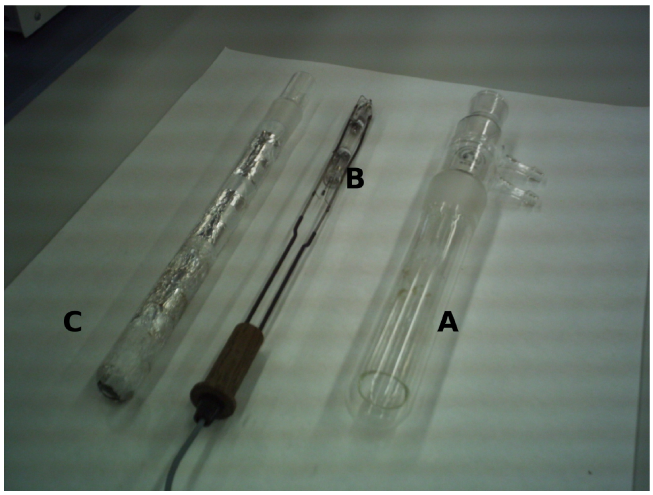

Figura 2: Elements del muntatge del llum d'hidrogen: **A** Camisa de refrigeració del llum; **B** Llum d'hidrogen; **C** Suport de quars per a introducció del llum en el bany de refrigeració de la camisa.

2.1.4. Presa de mostra

La presa de mostres es durà a terme cada 10-15 minuts. Les mostres s'extrauran del reactor seguint el procediment que s'exposa a continuació:

1. Connecteu la xeringa de 2.5 mL al tubet de presa de mostra.

2. Extraieu 0.5 mL del reactor i netegeu amb ells la xeringa.

3. Extraieu 1.0 mL de la mescla de reacció i reserve'ls en un vial net i sec disposat a aquest efecte. Anoteu, en aquest moment, les lectures del cronòmetre i del termòmetre digital.

2.2. Injecció de la mostra en el cromatògraf

Una vegada presa la mostra, s'ha de procedir a l'anàlisi cromatogràfica. Per a injectar la mostra, heu de seguir el procediment que es detalla a continuació:

1. Assegureu-vos que el cromatògraf estiga preparat per al registre del cromatograma.

2. Gireu el volant d'injecció fins a aconseguir la posició `load`.

3. Netegeu de la xeringa: Agafeu ≈25µL de mostra i rebutgeu-ne el contingut. Repetiu el procés d'ompliment/buidatge quatre vegades més.

4. Amb la xeringa plena introduïu l'agulla per l'orifici d'injecció. Assegureu-vos que l'agulla arriba fins al fons i introduïu la dissolució en l'injector. Repetiu aquest procés dues vegades més.

5. Gireu el volant de l'injector a la posició `inject`.

6. Quan aparega el primer pic del cromatograma gireu novament el volant de l'injector a la posició `load` i retireu la xeringa de l'injector.

Cal tenir en compte les següents precaucions quan s'injecte la mostra: No injecteu la bombolla d'aire que queda al principi de l'èmbol i injecteu sempre una quantitat superior als 20 µL, la capacitat del circuit d'injecció ("loop").

2.3. Procediment general de mesurament

Es faran en l'ordre especificat les següents tasques per a dur a terme amb èxit la pràctica:

1. Poseu en marxa el detector UV100 (assegureu-vos que la longitud d'ona d'observació és igual a 265 nm).

2. Prepareu l'eluent segons el procediment de la secció (2.1.2).

3. Poseu en marxa la bomba cromatogràfica segons secció (B)

4. Prepareu les dissolucions de trifenilfosfina, vegeu secció (2.1.1).

5. Munteu el reactor fotoquímic, secció (2.1.3).

6. Agafeu una mostra de la mescla de reacció i realitzeu l'anàlisi cromatogràfica *abans* d'encendre el llum i guardeu aquesta mostra en la foscor.

7. Enceneu el llum i espereu que el termoparell marque una temperatura constant.

8. Introduïu la resta de la dissolució i poseu en marxa el cronòmetre.

9. Realitzeu l'anàlisi cromatogràfica de la mescla de reacció a intervals de 10-15 min durant almenys 2 h 30 min.

10. Analitzeu la concentració de $P(C_6H_5)_3$ en la mostra no irradiada.

3. Resultats

1. Calculeu l'àrea dels pics corresponents a la $P(C_6H_5)_3$ per a cada un dels cromatogrames. Utilitzeu per a això el programa `Azur`.

2. Determineu la fracció α per a cada un dels temps de reacció a partir de l'àrea dels pics cromatogràfics de la $P(C_6H_5)_3$.

3. Calculeu *ln α* i *(1/ α)*, per a cada un dels temps de reacció.

4. Determineu el valor de l'orde de reacció respecte de la $[P(C_6H_5)_3]$ i el valor de k^* amb el seu error a partir de la gràfica dels valors de α *vs.* temps. Calculeu el valor de *k* a partir del valor de k^*.

5. Determineu la quantitat de $P(C_6H_5)_3$ que es consumeix en la foscor a partir dels valors de les àrees de la mostra no irradiada.

6. Fent servir les qüestions postlaboratori discutiu els resultats obtinguts. Analitzeu la viabilitat del mecanisme de reacció proposat en la qüestió 5. Indiqueu les aproximacions considerades i relacioneu la k determinada experimentalment amb una o més constants de velocitat del mecanisme proposat.

4. Qüestions prèvies

1. Abans de començar la pràctica, llegiu atentament els articles citats en les referències [2] i [3].

5. Qüestions postlaboratori

1. Per què s'ha escollit una longitud d'ona d'observació igual a 265 nm? A quina longitud d'ona es complirà que $\frac{[P(C_6H_5)_3]}{[OP(C_6H_5)_3]} = \frac{A_{P(C_6H_5)_3}}{}$? Per què no observem a aquesta última longitud d'ona?

2. Deduïu l'equació (3) a partir de l'equació (2).

3. Cerqueu a la bibliografia la solubilitat de l'oxigen en CH3CN i estimeu-ne la concentració en la mescla de reacció. Quant de P(C6H5)3 faria falta per a

consumir tot l'oxigen si el reactor estiguera tancat? Quin és el reactiu limitant? Suposeu que el volum del reactor és de 500 mL.

4. Quin reactant creu vostè que s'excitarà, l'oxigen o la trifenilfosfina? Per què?

5. Suposeu el següent mecanisme de reacció:

$$P(C_6H_5)_3\ (S_0) \xrightarrow{h\nu} P(C_6H_5)_3^*\ (S_1)$$

$$P(C_6H_5)_3^*\ (S_1) \xrightarrow{k_{1,ci}} P(C_6H_5)_3\ (S_0)$$

$$P(C_6H_5)_3^*\ (S_1) \xrightarrow{k_{1,cis}} P(C_6H_5)_3^*\ (T)$$

$$P(C_6H_5)_3^*\ (T) \xrightarrow{k_{2,cis}} P(C_6H_5)_3\ (S_0)$$

$$P(C_6H_5)_3^*\ (T) + O_2 \xrightarrow{k_1} Ph_3PO_2$$

$$Ph_3PO_2 \xrightarrow{k_2} P(C_6H_5)_3\ (S_0) + O_2$$

$$Ph_3PO_2 + P(C_6H_5)_3\ (S_0) \xrightarrow{k_3} 2OP(C_6H_5)_3$$

Explica aquest mecanisme l'ordre observat respecte de la intensitat i la concentració de $P(C_6H_5)_3$? Quin ordre prediu respecte de la concentració d'oxigen?

6. Quines són les diferències principals que hi ha entre el mecanisme proposat per a la fotooxidació de fosfines terciàries en la referència [2] i el mecanisme proposat en la qüestió 5?

Apèndix A. Utilització del detector UV100

Per a posar a punt el detector UV-100 seguiu les instruccions que es donen a continuació:

1. Connecteu el detector.
2. Connecteu la bomba cromatogràfica (flux d'eluent 1 ml/min).
3. Seleccioneu la longitud d'ona de treball (265 nm) girant amb suavitat el comandament corresponent. Heu de seleccionar la longitud d'ona des d'una longitud *inferior* a la de treball.
4. Seleccioneu el valor màxim de l'absorbància que mesurarà l'aparell (3 u.a.)
5. Seleccioneu la sensibilitat en la mesura de l'absorbància (0.001 u.a.).
6. Després de 15-20 min de funcionament del detector i de la bomba cromatogràfica, polseu la tecla `zero`.

Una vegada posat en marxa el detector, enceneu l'ordinador (usuari: `hpclab`, contrasenya: `cromat01`). Inicieu el programa `azur`. Una vegada en marxa,

veureu la pantalla de benvinguda del programa. Seleccione `instrument`. Veureu una pantalla on es dibuixa el valor de l'absorbància en funció del temps de manera contínua.[1] A la part esquerra de la pantalla veureu tres botons. Polseu el botó `acquisition`; apareixerà una pantalla amb un formulari que demana informació per a controlar l'adquisició de dades. Ompliu els camps següents:

- `length`: temps d'adquisició, 6 min.
- `name`: nom de l'arxiu de presa de dades.[2]
- `information`: comentari identificatiu del cromatograma; per exemple, indiqueu número d'ordre i el temps i temperatura a què va ser arreplegada la mostra.

Assegureu-vos que en el grup de botons `start mode` està seleccionat el botó `from instrument`. Una vegada omplit el formulari, polseu el botó `signal`; apareixerà una pantalla que visualitza l'adquisició de dades. Polseu ara el botó d'adquisició de dades situades en la barra de ferramentes localitzada en la part superior de la pantalla. Veureu dos cronòmetres en la part superior del gràfic: un parat a zero i l'altre a 6 min. Introduïu la mostra en l'injector i poseu aquest en la posició `inject`; en aquest moment començarà de manera automàtica la presa de dades. Veureu que la pantalla canvia per a visualitzar només el senyal actual i que els cronòmetres es posen en marxa.[3] Una vegada hagen transcorregut els sis minuts, el programa guardarà el cromatograma de manera automàtica i veureu, de nou, el senyal registrat durant els últims 30 minuts. No oblideu posar l'injector una altra vegada en la posició `load`. El programa està preparat per a adquirir i registrar un nou cromatograma.

Per a integrar els arxius seguiu les instruccions que es donen a continuació:

1. Seleccioneu la icona de dades. Veureu que, en la part esquerra, es desplega una llista amb el nom de tots els arxius registrats.
2. Seleccioneu el cromatograma que desitja integrar. Apareixerà una pantalla amb la gràfica del cromatograma.[4]
3. Polseu el botó de `add peak` (barra de ferramentes d'integració manual). Seleccioneu el temps de començament de la integració picant amb el ratolí sobre la traça del cromatograma; seleccioneu, arrossegant el ratolí, el temps final de la integració. Aquesta operació es realitza automàticament: veureu que el pic apareix identificat pel seu temps de retenció i es dibuixa la línia base de la integració.
4. Apliqueu el procediment tant al pic de l'òxid com al de la trifenilfosfina.
5. En la part esquerra del cromatograma veureu una sèrie de botons. Polseu l'identificat com `results`. Veureu una taula on s'indica per a cada pic el seu temps d'elució i la seua àrea entre altres propietats.

---

1 El programa *no* desa aquest senyal.
2 Aquest nom es donarà a tots els arxius que es generen a partir d'aquest moment, de manera que aquests diferiran només en un sufix de tres dígits que permet identificar un cromatograma en particular.
3 El primer marca el temps corrent d'elució mentre que el segon el restant per a concloure la presa de dades.
4 Podeu canviar entre el senyal actual i un cromatograma polsant la pestanya que apareix en la part inferior de la gràfica

6. Eixiu de la pantalla `results` polsant el botó `chromatogram`. Tornareu al cromatograma integrat. Polseu ara el botó `print` (barra de ferramentes) i trieu l'opció `normalize`: s'imprimirà un informe del cromatograma integrat.

Apèndix B. Posada a punt de la bomba HPLC

Pel fet que les columnes HPLC estan densament empaquetades cal una bomba de precisió que desenvolupe una gran diferència de pressió entre el cap i el final de la columna. La pressió ha de romandre estable perquè l'eluent circule a velocitat constant i que, en conseqüència, els temps de retenció siguen reproduïbles.

S'utilitzarà com eluent una dissolució H_2O:CH_3CN 10:90 v/v que es farà circular per la columna a 1.5 mL/min. Aquesta velocitat de flux s'aconsegueix, depenent de l'estat de la columna, a més de 140 bar. En tot cas, ha d'observar-se que la lectura de la pressió roman constant (±5 bar) i estable abans de començar el registre dels cromatogrames. Les lectures estables s'aconsegueixen només amb eluents desgasificats i en absència d'aire en l'interior de la bomba. Per a connectar la bomba al circuit cromatogràfic heu de seguir les instruccions que es donen a continuació:

a) Encebament de la bomba. L'encebament de la bomba té com a objecte eliminar l'aire que s'introdueix en els circuits d'injecció cada vegada que s'acaba l'eluent. Amb la bomba parada, introduïu la xeringa de plàstic en l'orifici d'encebament. Gireu a l'esquerra ¼ de volta el volant d'encebament i extraieu entre 5 I 10 mL d'eluent amb la xeringa lentament; aquesta operació elimina l'aire del circuit. Tanqueu el volant girant-ho cap a la dreta i lleveu la xeringa.

b) Amb la bomba parada pressioneu el botó `edit`. Polsant repetidament aquest botó podreu accedir als diversos dígits de la pantalleta LCD que permeten seleccionar el consum en mL/min. Una vegada situat en un dígit determinat, pot modificar-se prement les tecles del cursor. Seleccioneu un consum 1.500 mL/min.

c) Pressioneu el botó `menu` i a continuació `run`. La bomba comença a funcionar i la pressió s'estabilitza al cap de pocs minuts. Si no fora així, torneu a repetir el procés d'encebament o desgasifiqueu altra vegada el dissolvent.

d) Acabada la sessió de pràctiques, heu de parar el flux. Per a fer-ho, pareu la bomba prement la tecla `stop`, canvieu el flux a 0.01 mL/min i pressioneu novament el botó `run`. Aquest consum residual evita que s'asseque la columna cromatogràfica.

Apèndix C. Material

1. Material per cada parella:
    - 1 reactor fotoquímic amb llum d'hidrogen i font d'alimentació.
    - 1 agitador magnètic i imant.
    - 1 suport.
    - 2 pinces amb nou.
    - 1 termòmetre digital amb termoparell.
    - 1 xeringa de 2.5 mL.
    - 30 cm de tub de tefló d'1 mm de diàmetre.
    - 1 cronòmetre.
    - 1 embut.
    - 1 matràs aforat de 100 mL.
    - 2 vasos de precipitats de 50 mL.
    - 12 vials.
    - 1 motle per a suport de vials.
    - 2 ulleres de protecció UV.
2. Material compartit per quatre parelles:
    - 2 banys termostàtics.
    - 2 "dits freds".
    - tub de silicona i tubs en "T" per a fer el muntatge termostàtic.
    - 1 matràs aforat de 1 L.
    - 1 proveta de 1000 mL.
    - 1 proveta de 100 mL.
    - 1 Kitasato.
    - 1 placa filtrant.
    - 1 bomba de buit.
    - 1 bany d'ultrasons.
    - 2 xeringues de 25 μL.
    - 1 xeringa de plàstic de 5 ml.

- 2 equips de cromatografia (bomba, injector i detector UV).
- paper d'alumini.

3. Reactius:
   - CH_3CN qualitat HPLC.
   - aigua qualitat mQ.
   - trifenilfosfina.

Apèndix D. Seguretat

Dissolvents orgànics. En la pràctica s'utilitza CH_3CN que s'absorbeix per la pell. Utilitzeu guants per a manipular les dissolucions orgàniques i manteniu el laboratori ben ventilat.

Radiació UV. En la pràctica s'utilitzen fonts de radiació UV extremadament perilloses per a la retina i que poden causar ceguesa permanent. Per això, no obriu *mai* el reactor amb els llums encesos i utilitzeu ulleres de protecció en la proximitat.

Referències

[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.