

MEMORIA:

Estudio cinetico

de la oxidación fotoquímica

de la trifenilfosfina.

Indice

- 1.- Introduccion teorica.
- 2.- Método experimental.
- 3.- Resultados.
- 4.- Cuestiones.
- 5.- Resumen.
- 6.- Bibliografía.

1.- Introduccion.

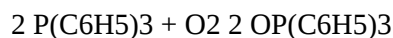
Objetivo.

Estudiaremos la cinetica de la oxidación fotoquímica de la trifenilfosfina disuelta en acetonitrilo (CH_3CN) por acción del oxígeno atmosférico. Comprobaremos que la reacción se inicia fotoquímicamente y que es una reacción simple e irreversible. Obtendremos la ecuación de velocidad y comprobaremos que la constante de velocidad es proporcional a la intensidad de la luz UV.

El seguimiento de la reacción se llevara a cabo mediante técnicas de HPLC en fase reversa.

Introduccion teorica.

La trifenilfosfina (en este trabajo TFF, con fórmula $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) es un compuesto de los llamados organofosforados, de carácter reductor y básico, que se oxida por acción del oxígeno atmosférico, aún en dilución en disolventes orgánicos, para convertirse en óxido de TFF (en este trabajo OTFF, con fórmula $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) según la reacción:



Esta reacción es lenta e irreversible, de forma que se pueden preparar disoluciones de TFF que permanecen estables durante varios días, siempre que no queden expuestas a luz UV. Si estas disoluciones, en presencia de oxígeno, se exponen a luz UV, esta conduce al poco tiempo, minutos, según la intensidad, a una total oxidación de la TFF en OTFF.

El periodo de tiempo necesario para que se produzca la reacción varía en función de la intensidad de la luz UV incidente, cosa que viene determinada por la naturaleza del recipiente que contiene la disolución. En recipientes transparentes a la luz UV la reacción se puede llevar a cabo en pocos minutos, en otros recipientes

peores transmisores de la luz UV la reacción puede tardar horas.

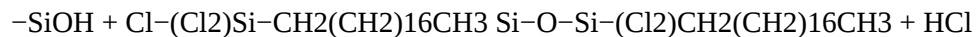
La diferencia en las velocidades de reacción se debe a la cantidad de radiación UV comprendida entre 200 y 320 nm que alcanza la disolución, el cuarzo es transparente a esta radiación, mientras que el vidrio constituyente de los matraces transmite un intervalo menor, en concreto, el matraz utilizado de vidrio DURON, solo transmite radiación a partir de los 295 nm aproximadamente.

Método de analisis.

Ambos compuestos absorben energía en la misma zona del espectro, por eso usaremos en la experiencia técnicas de cromatografía.

Esta técnica se basa en la separación de los analitos de una disolución al hacerlos pasar por una columna rellena con un material adsorbente selectivo.

Usaremos cromatografía en fase reversa, en la cual la fase estacionaria, el relleno de la columna, es de carácter apolar. En concreto se trata de esferulas de gel de sílice de unos 5 μ m de diámetro, las cuales han sido sometidas a reacción con ODS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$). Este clorosilano reacciona con los grupos silanol (Si-OH) de la superficie de las partículas según la siguiente reacción:



Los átomos de cloro unidos al silicio son reemplazados posteriormente por grupos hidroxilo por hidrólisis con agua, lo cual da origen a nuevos grupos silanol capaces de reaccionar con más moléculas de ODS.

El resultado de este proceso es un conjunto de esferulas densamente recubiertas por grupos apolares que se empaquetan, de forma muy compacta, en un tubo de acero, la columna. Esta columna cromatográfica se pone en contacto con un eluyente adecuado, en nuestro caso una disolución de agua y acetonitrilo en proporción 1:9 % en volumen. El eluyente interacciona con las esferulas de forma que sobre la superficie de las mismas se forma una fase rica en el disolvente orgánico, la fase estacionaria, y, lejos de ellas, otra más rica en agua, la fase móvil, denominada así ya que el eluyente se mueve a consecuencia de la presión a la que es sometida la columna. Si se hace pasar un caudal de eluyente a una velocidad constante, pronto se alcanza una composición constante de las fases estacionaria y móvil.

En la cromatografía de fase reversa, la fase estacionaria es apolar y orgánica, mientras que la fase móvil es polar y acuosa. En estas condiciones, las moléculas apolares o hidrófobas quedarán atrapadas, con mayor frecuencia, en la fase estacionaria, mientras que las moléculas polares, o más solubles en agua, tenderán a concentrarse en la fase móvil por lo que serán fácilmente arrastradas por el flujo de eluyente que recorre la columna.

En consecuencia, las moléculas menos polares se retrasarán en su movimiento respecto de las moléculas polares, produciéndose la separación de los analitos de acuerdo con su polaridad: El tiempo que residen los distintos analitos en la columna puede regularse modificando la composición del eluyente: a mayor cantidad de agua, mayor será el tiempo de residencia de los analitos apolares. En el estudio que nos ocupa, el OTFF, más polar, sale antes que la TFF, menos polar e hidrófoba.

Una vez los analitos abandonan la columna, deben cuantificarse de alguna forma. En esta práctica, haremos pasar el eluyente que contiene los analitos separados a través de una celda de flujo (de 4 L) montada en la torre de cubetas de un espectrofotómetro, el cual registra la absorbancia (A) en función del tiempo (t) de forma continua.

Cada vez que un analito atraviesa la cubeta, se produce un cambio de la absorbancia de acuerdo con su

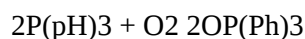
densidad óptica y concentración. Puesto que el analito se encuentra disperso en la conducción debido a los procesos de adsorción-difusión sufridos en la columna, no observaremos una raya sino una banda de absorción o pico cromatográfico de anchura finita. El registro A(t) se conoce con el nombre de cromatograma y en esta práctica está constituido por dos picos, teóricamente, en realidad salía alguno más. El área de estos picos es proporcional a la concentración de los analitos según:

$$A(t) = c(t)$$

Así podremos seguir la cinética de reacción conociendo el área de los picos calculada a diferentes tiempos.

$$\alpha = \frac{[TFF]}{[TFF]_0} = \frac{A_t}{A_0}$$

Seguimos la reacción abierta a la atmósfera, y por tanto con la concentración de oxígeno prácticamente constante.



$$v = k[P(Ph)_3]^a [O_2]^b = k'[P(Ph)_3]^a \quad k' = k[O_2]^b$$

Representando gráficamente podremos determinar si el orden es 1 o 2.

$$\text{Orden 1} \quad \ln[P(Ph)_3] = \ln[P(Ph)_3]_0 - k' t \quad \ln \frac{[]}{[]_0} = -k' t$$

$$\alpha = \frac{A_t}{A_0} = \frac{[]}{[]_0} \quad \ln \alpha = -k' t$$

$$\text{Orden 2} \quad \frac{1}{[]} - \frac{1}{[]_0} = k' t \quad \frac{1}{\alpha} - 1 = k' []_0 t$$

2.-Procedimiento experimental.

Usaremos un detector espectrofotométrico Uvikon 930 de Kontron. Ponemos en marcha y usamos según las instrucciones dadas para su correcto funcionamiento. Tanto para la puesta en marcha como el almacenamiento de datos. Este punto es especialmente crítico puesto que con estos datos, previa traducción adecuada serán los que proporcionarán la información necesaria para la correcta realización de la práctica.

Como parte del aparataje experimental, necesario para hacer funcionar correctamente la columna de elución, también debemos contar con una bomba de alta presión. En la experiencia completa se debería optimizar los parámetros de presión y flujo más adecuados para el análisis, pero en la experiencia realizada este proceso ya fue realizado. Las condiciones de la bomba se hallan fijadas a un flujo de 1.5 mL/min a una presión de 142 atm. Estas permiten una separación óptima de los picos de los analitos en el cromatograma.

Preparación de disoluciones.

Mezcla de reacción.

Se preparan 100 mL de disolución de TFF ($M_r = 262.29$ g/mol) de concentración 1×10^{-3} M, usando como disolvente acetonitrilo de calidad HPLC filtrado a vacío adecuadamente, esto evitara posibles atascos por impurezas en la columna.

Como el disolvente esta en contacto con la atmosfera se satura de oxigeno durante su preparación. El proceso a seguir es el siguiente:

- 1.- Pesado del matraz en balanza de precision.
- 2.- Pesado del matraz con la cantidad adecuada de soluto.
- 3.- Enrasar el matraz con el disolvente.

<u>Disoluciones</u>				
	100 mL	trifenilfosfina (Pm=262,29)	1e-3 M en acetonitrilo HPLC	
		1e-3 moles por litro, en 100 mL	1e-4 moles	
		Un mol 262,29 g, 1e-4 moles,	0,026229 g	
<u>Pesadas reales</u>				
			2 Lamparas	4 Lamparas
		Matraz+tapon	60,3833	63,6307
		Matraz+tapon+producto	60,4033	63,6607
		Matraz+tapon+disolución	138,5974	141,9127
		Producto (g)	0,02000	0,03000
		Moles	7,6251E-05	0,00011438
		Concentración (M)	0,00076251	0,00114377

Se especifican 2 o 4 lamparas puesto que la experiencia se hace por partida doble en distintas condiciones de reacción. Se realizan dos experiencias iguales pero con la intensidad de radiación, que produce la oxidación fotoquímica, doble. En una de las experiencias el matraz de reacción esta iluminado por dos lamparas UV, mientras que el otro dispone de 4 lamparas.

Preparación del eluyente.

Para ambas parejas, se preparará un litro de eluyente mezclando 0.9 L de acetonitrilo de calidad HPLC con 0.1 L de agua de calidad mQ en una botella seca y limpia. Debido a que las conducciones de unión entre los diversos componentes del sistema cromatográfico son de tipo capilar, se debe evitar la introducción de partículas de sólido en el eluyente. Para ello, el eluyente preparado mezclando el agua y el acetonitrilo se filtrará utilizando, secos y limpios, la placa filtrante, el kitasatos y la bomba de vacío. El eluyente filtrado se pasará al matraz aforado de 1L.

Por otra parte, el aire ocluido durante el proceso de filtración se separa de la fase líquida durante el proceso de elución dando origen a molestas burbujas que dan picos espureos en el cromatograma. El problema se evita desgasificando el disolvente. Para los fines de la práctica, la introducción del aforado de 1L en el baño de ultrasonidos por un periodo de 15 min. es suficiente para eliminar el aire ocluido. Una vez preparado el disolvente, se tapará el matraz con el septum de tamaño adecuado.

Para utilizar la disolución como eluyente cromatográfico, se introduce en el matraz el tubo de entrada a la bomba a través del septum con la bomba parada, se coloca el matraz encima de la bomba y a continuación se conecta ésta.

Montaje del reactor fotoquímico.

Como reactor fotoquímico, vamos a utilizar un matraz redondo de vidrio Duron de dos bocas soldado a una camisa de refrigeración. El matraz se introducirá dentro de una taquilla de laboratorio cuya parte superior está

equipada con una batería de tubos que emiten luz UV y que se utilizan normalmente como germicidas. Para montar el reactor seguimos los siguientes pasos:

- Las lámparas UV están apagadas antes de abrir la taquilla. Se trata de una radiación altamente perjudicial para los tejidos oculares.
- Limpiamos el matraz con unos cuantos mL de acetonitrilo, secamos y tapamos la boca pequeña con el septum.
- Colocamos el matraz sobre el agitador magnético montado sobre el elevador a la altura que indica el profesor.
- Aseguramos la posición del matraz con la pinza dispuesta al efecto.
- Introducimos el tubo de toma de muestra a través del septum pinchando éste con la aguja de 90 mm soldada al final del tubo.
- Introducimos el termopar de la misma forma a través del septum.
- Introducimos el imán dentro del matraz.
- Introducimos los 100 mL de disolución a través de la boca grande. Nos aseguramos que tanto el termopar como la aguja de toma de muestra se encuentran profundamente sumergidos en la disolución reactiva y que no tocan el imán agitador.
- Tapamos el matraz con la pieza de vidrio adecuada. Como se va a llevar a cabo la reacción abierta a la atmósfera, esta pieza es un tapón de vidrio que lleva un tubito soldado de forma que se admita aire desde el exterior.
- Conectamos los tubos de silicona provenientes del sistema de refrigeración líquida a la camisa del matraz.
- Conectamos el sistema de refrigeración.
- Aseguramos con cinta aislante el tubito de toma de muestra y el cable termopar al suelo de la taquilla.
- Cerramos la taquilla y sellamos la puerta de la taquilla con cinta aislante para evitar cualquier posibilidad de exposición a la radiación UV.

Una vez montado el reactor fotoquímico, conectamos los enchufes de las lámparas y del agitador a la regleta de conexión. Conectamos la regleta desde el interruptor y desde este instante empezamos a contar tiempos con el cronómetro.

Toma de muestra.

El procedimiento de toma de muestras se llevará a cabo cada 10 minutos. Para tomar muestras del reactor procedemos de la siguiente forma:

- Conectamos la jeringa de 2.5 mL al tubo de toma de muestra.
- Extraemos 0.5 mL de la mezcla de reacción. Esta operación asegura el refresco de la muestra en el tubito, así estamos seguros de que tomamos muestra del matraz y no del tubo, que puede estar expuesta de distinta manera a la radiación UV, puesto que el tubo es de plástico y el matraz de vidrio, materiales con diferente índice de transmisión de radiación UV.
- Extraemos 0.25 mL de la mezcla de reacción. Limpiamos con ellos la jeringa.
- Extraemos 0.25 mL de la mezcla de reacción y los introducimos en un vial para su posterior medida en el cromatógrafo. En este momento anotamos el tiempo y la temperatura que marca el termómetro digital.

Conforme se realizan estas operaciones, y para realizar la medida de forma adecuada, se procede a las inyecciones en el cromatógrafo de forma casi inmediata. Si no se hiciera así es posible que la reacción avanzara un poco más antes de la medición y los datos obtenidos no serían válidos.

Procedimiento de inyección en el cromatógrafo.

Antes de empezar esta parte de la práctica el aparato se conecta con anterioridad para permitir su correcto calentamiento y estabilización de sus componentes.

Una vez tomada la muestra se procede a su análisis en el cromatógrafo. En principio la reacción se para porque ha dejado de ser irradiada, pero debemos proceder al análisis lo más rápidamente posible por los motivos antes citados. El procedimiento de inyección es como sigue:

- Colocamos el inyector en la posición de carga (load) cerciorandonos de que el espectrofotómetro está listo para medir.
- Tomamos más de 25 L de la muestra con la jeringa de este volumen. Vaciar el contenido en la botella de recolección de disolvente dispuesta a la salida del inyector.
- Repetir el paso 1) cuatro veces más, así nos aseguramos que la inyección es realmente la muestra que deseamos analizar al eliminar posibles restos de la muestra anterior.
- Con la última jeringa llena, introducimos su aguja en el orificio de inyección del inyector, asegurandonos que ésta penetra hasta el fondo de éste. Como el bucle de inyección es de 20 L el resto es desviado a la botella de recolección, así también nos aseguramos de que el inyector está completamente lleno y no entraran burbujas de aire.
- Introduzca la disolución en el inyector.
- Cambiamos el inyector a la posición de inyección (inject) y ponemos en marcha la medición con el espectrofotómetro.
- Cambiamos de nuevo el inyector a la posición de carga en cuanto aparece el primer pico cromatográfico.

Una vez concluido el ciclo de medición, el propio aparato almacena en disco los datos necesarios. Estos son extraídos y tratados informáticamente por parte del profesor para hacerlos inteligibles y poder realizar los cálculos necesarios.

Como comparación y aunque cada pareja realizó solo una de las experiencias se pidieron los datos de la experiencia con diferente radiación y se tratan las dos.

3.- Resultados

2 Lámparas				4 Lámparas			
t (s)	T (°C)	Abs PPh3	Area PPh3	t (s)	T (°C)	Abs PPh3	Area PPh3
0	17	1,4068	2,23E-01	0	20,1	1,0338	1,17E-01
1849	18	1,0812	1,22E-01	675	20,4	1,2915	1,47E-01
2750	18	1,016	1,18E-01	1220	20,6	1,154	1,31E-01
3457	18	0,9546	1,07E-01	1820	20,3	1,0183	1,19E-01
4187	19	0,8953	1,02E-01	2780	21	0,9291	1,07E-01
4899	19	0,8596	9,89E-02	3439	21,2	0,8756	1,03E-01
5540	19	0,8175	9,80E-02	4081	21,4	0,8352	9,72E-02
6207	19	0,8022	9,29E-02	4737	21,6	0,7563	8,87E-02
6887	20	0,7708	9,08E-02	5451	21,8	0,7237	8,52E-02
7532	20	0,7484	8,86E-02	6062	22	0,6856	8,12E-02
8161	20	0,7425	8,57E-02	7112	22,5	0,66	7,80E-02
9150	20	0,7053	8,29E-02	7722	23,3	0,5882	6,98E-02
9783	20	0,6733	7,95E-02	8346	23,9	0,5814	6,89E-02

Cuando hablamos de área, estamos hablando de área de pico. Cálculo que hace el espectrofotómetro de forma automática, estos son los datos tratados informáticamente por el profesor a partir de los datos originales almacenados.

Una vez obtenidos los datos podemos pasar a responder las cuestiones planteadas en el cuadernillo, donde en responderemos a los objetivos de la práctica.

4.- Cuestiones.

1, – Busque en la bibliografía la solubilidad del dioxígeno en acetonitrilo y estime su concentración en la mezcla de reacción. ¿Cuanta trifenilfosfina haría falta para consumir todo el oxígeno del reactor si este estuviera cerrado?, ¿Cual es el reactivo limitante?. Suponga que el volumen del matraz es de 125 mL.

La solubilidad es $2,4 \times 10^{-3}$ moles/litro

Tenemos un matraz de 125 mL, de los cuales 100 están ocupados por la disolución

	Vol (mL)	conc (M)	O ₂ (moles)				
O ₂ disuelto	100	$2,40 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-1}$	Total O₂		Total PPh₃	M
O ₂ en aire	25	$4,16 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^0$	1,28	moles	$7,62515 \times 10^{-5}$	0,000114377
		dis sat					
		21% vol					

Relación 2:1 y claramente hay exceso de O₂

Reactivo limitante PPh₃

Para consumir 1,28 moles de O₂ harían falta $2 \cdot 1,28 = 2,56$ moles PPh₃ ($M_p = 262,29$) 671 g PPh₃, cantidad que no usamos ni por asomo, como se suele decir...

2, – Estime el tiempo muerto de la columna. Calcule el tiempo de retención y el área con su error de los picos cromatográficos correspondientes a la trifenilfosfina y su óxido.

El tiempo muerto de la columna es el transcurrido hasta la aparición del primer pico después de la inyección.

Los tiempos de retención son los correspondientes a la diferencia entre el tiempo muerto y el tiempo de aparición de los picos correspondientes a los analitos.

Todos estos son datos proporcionados por el aparato y facilitados, en forma comprensible por el profesor. Por tanto, y según los datos: (Tomamos el valor más veces repetido en las medidas, puesto que la variación es muy pequeña en todas ellas).

Tiempo muerto:	0,82 min	49,6 s		
Tiempos de retención:	TFF		OTFF	
	3,8 min	228 s	1,30 min	78 s

Las áreas calculadas directamente por el aparato muestran la variación esperada, aumento

del área correspondiente al óxido y disminución de la correspondiente a la TFF.

El error cometido en todos los casos es de 2×10^{-4} .

3, – Represente el área de pico de la trifenilfosfina frente al área de pico del óxido. ¿qué conclusiones obtiene de la gráfica? ¿cuántas ecuaciones diferenciales son necesarias para describir la cinética de la reacción?

2 Lamparas			4 Lamparas	
Area PPh3	Area óxido		Area PPh3	Area óxido
0,2232657	7,82E-03		0,1171865	0,00E+00
0,121799	2,53E-03		0,1466098	2,77E-03
0,117687	7,28E-03		0,1311869	8,46E-03
0,106931	4,75E-03		0,1188434	1,03E-02
0,1022026	8,73E-03		0,1067465	8,36E-03
0,09889699	8,93E-03		0,1025902	1,00E-02
0,09795993	9,97E-03		0,09719911	1,43E-02
0,09289014	1,12E-02		0,08869482	1,21E-02
0,09080937	1,10E-02		0,0852414	1,32E-02
0,08858465	8,35E-03		0,08115896	1,35E-02
0,08574838	8,32E-03		0,07800971	1,60E-02
0,08287884	9,40E-03		0,06980519	1,43E-02
0,07948713	1,02E-02		0,06888209	1,60E-02

Deberia salir una linea recta que indicara como crece una concentración mientras la otra decrece, pero parece que en el cálculo del area del óxido el aparato de medida introduce gran error, y no sale una relación lineal.

4, – A partir del area de los picos cromatograficos determine la fraccion $\alpha = c/c_0$, donde c es la concentración del reactivo limitante y c_0 la concentración de este medida a $t=0$

2 Lamparas				4 Lamparas		
Area PPh3	alfa	conc (M)		Area PPh3	alfa	conc (M)
0,121799	0,545533864	0,00041598		0,1466098	0,00056065	0,000751069
0,117687	0,527116346	0,00040193		0,1311869	0,00058197	0,000672059
0,106931	0,478940563	0,0003652		0,1188434	0,00059583	0,000608824
0,1022026	0,457762209	0,00034905		0,1067465	0,00051419	0,000546853
0,09889699	0,442956486	0,00033776		0,1025902	0,00049826	0,00052556
0,09795993	0,438759424	0,00033456		0,09719911	0,000495174	0,000497942
0,09289014	0,416051995	0,00031724		0,08869482	0,00045129	0,000454376
0,09080937	0,406732293	0,00031014		0,0852414	0,000479353	0,000436684
0,08858465	0,396767842	0,00030254		0,08115896	0,000468841	0,00041577
0,08574838	0,384064279	0,00029285		0,07800971	0,00041302	0,000399637
0,08287884	0,3712117	0,00028305		0,06980519	0,00035524	0,000357606
0,07948713	0,356020338	0,00027147		0,06888209	0,000352877	
C (M)	0,00076251	0,001143772	c0			
	2 lamparas	4 lamparas				
A0	0,2232657	0,2232657				

5, – A partir de alfa calcule el orden de reacción y la constante de velocidad.