

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

En el laboratorio de Síntesis Orgánica de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas (F.C.Q.) se han estudiado una gran variedad de reacciones de síntesis orgánica; algunas de ellas fueron investigadas por la Dra. Norma Nelly Treviño y se encuentran registradas en su tesis de maestría: "Aplicaciones del Hierro Esponja en Síntesis Orgánica".<sup>1</sup>

A raíz de esa investigación se estableció un convenio de colaboración entre la Empresa Hojalata y Lámina S.A. (Hylsa), y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (U.A.N.L.). El convenio permitió fortalecer la maestría de Ingeniería Química de la UANL, siendo la síntesis del yoduro de metilo objeto de estudio del presente trabajo.

Hylsa, desde 1957, produce hierro a partir de un proceso patentado por la misma empresa, mediante un proceso de reducción del mineral de hierro que elimina los elementos residuales que afectan la calidad del producto terminado.

Actualmente se produce hierro reducido de alta calidad en varias presentaciones. La tecnología HyL III es en la que se fundamenta el proceso de fabricación de hierro de esa empresa.

Entre los diferentes tipos de hierro fabricados por Hylsa están: Hierro de Reducción Directa (HRD), Hierro Briquetado en Caliente (HBI) y Hierro Alimentado Caliente a la Acería (HYTEMP). En cada opción de producto es posible variar el grado de metalización y el contenido de carbono según se requiera. El presente estudio de síntesis del yoduro de metilo se realizó en un medio con la presencia de hierro. El hierro utilizado es de alta pureza y fue de un lote especialmente fabricado, a nivel planta piloto, por la empresa Hylsa.

## **1.2 YODURO DE METILO**

### *Propiedades Físicas*

El yoduro de metilo (yodometano),  $\text{CH}_3\text{I}$ , de peso fórmula 141.94, es un líquido incoloro de olor picante. Cuando se guarda durante algún tiempo se oscurece por liberación de yodo que puede separarse agitando con un agente reductor como sulfito de sodio. El yodometano líquido puede conservarse sin descomponerse si se almacena sobre limaduras de cobre o polvo de plata.<sup>2</sup> Como aerosol, en la atmósfera, tiene un tiempo máximo de estancia de cuatro a

ocho días, lo cual le impide llegar a la estratósfera en la que podría afectar la capa de ozono.<sup>34</sup> Las propiedades físicas del CH<sub>3</sub>I se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Propiedades Físicas del CH<sub>3</sub>I. (Número del CAS: 74-88-4).**

Punto normal de fusión, °C	-66.1
Punto normal de ebullición, °C	42.5
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	2.279 <sup>20/4</sup>
Solubilidad a 20°C, g/100 ml H <sub>2</sub> O	1.4

#### *Propiedades Térmicas*

Las propiedades térmicas del yoduro de metilo líquido se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Propiedades Térmicas del Yoduro de Metilo Líquido.**

T/K	240	260	273	303	315
$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	2.44	2.38	2.35	2.26	2.22
$\Delta H_v/KJ\text{ mol}^{-1}$	30.6	29.7	29.3	28.5	27.6

#### *Propiedades Críticas*

Las propiedades críticas del yoduro de metilo se determinaron por varios métodos y se muestran en la tabla 3.

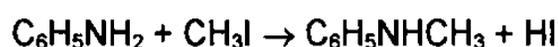
**Tabla 3. Propiedades Críticas del Yoduro de Metilo.**

	$T_c/K$	$\rho_c/g\text{ cm}^{-3}$
Experimental	528	0.747
Con suma de Ewald (EW)	548.6	0.735
Sin suma de Ewald (WEW)	540.2	0.736
Lennard-Jones (LJ)	510.4	0.643

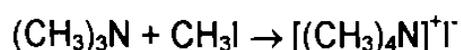
Además de las propiedades térmicas y de las propiedades críticas del yoduro de metilo, también se tiene información del equilibrio líquido-vapor.<sup>5</sup>

#### *Propiedades Químicas*

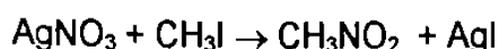
El yoduro de metilo reacciona con las aminas para formar derivados de metilamina; cuando se emplea en exceso, se obtiene el yoduro de amonio cuaternario. Se observó que en una mezcla de anilina-yoduro de metilo después de 25 días se obtuvo 84% de N-methyl-anilina y 13% de N,N-dimethylanilina y el resto fue de yoduro de metilo.<sup>6</sup>



N-metilanilina



Con nitrato de plata se forma nitrometano

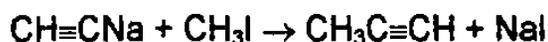


La reacción con fluoruro de mercurio (I) da fluoruro de metilo



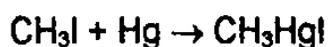
Fluoruro de metilo

Por la reacción con acetiluro monosódico, se forma propino



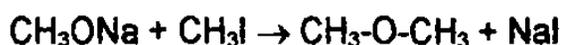
Propino

El yoduro de metilo reacciona con el mercurio a la luz del sol produciendo yoduro metilmercúrico



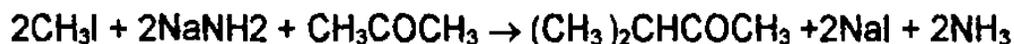
Yoduro metilmercúrico

Por la reacción con alcoholatos de sodio se obtienen éteres metilalquílicos



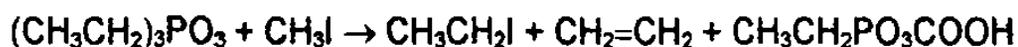
Eter dimetílico

Con sodamida y acetona, se produce metilisopropilcetona



Metilisopropilcetona

El yoduro de metilo reacciona con el fosfito de etilo formando ácido dimetil fosfínico



## Usos

El yoduro de metilo se usa como intermediario en la manufactura de productos farmacéuticos, plaguicidas y como precursor en diversos procesos de metilación. Entre las compañías que realizan metilaciones se encuentra la Dishman Pharmaceutical & Chemical LTD, que utiliza dimetil sulfato y yoduro de metilo para realizarlas. El yoduro de metilo se utiliza también en los procesos de preparación y purificación de ácidos carboxílicos por carbonilación.<sup>7</sup>

Como fumigante,<sup>8,9</sup> para el control de plagas en árboles frutales y granos, los fumigantes liberan menos yoduro de metilo en el aire que los fumigantes convencionales. Una mezcla de 40 partes de yoduro de metilo y 60 partes de keroseno fue aplicado a un tallo infectado con el hongo *fusarium oxysporum spinaciae*.<sup>10</sup> El yoduro de metilo está desplazando muy rápidamente al bromuro de metilo del mercado.<sup>11,12</sup> Lo anterior es debido, no obstante su mayor costo, a su espectro de acción comparable al del bromuro y al nulo efecto sobre la capa de ozono estratosférico.<sup>13</sup> El bromuro de metilo presenta tiempos de estancia de dos años en la atmósfera.

## Efectos sobre la salud

Efectos Agudos. En los seres humanos la inhalación masiva de yoduro de metilo causa edemas pulmonares, depresión del sistema nervioso central, efectos en los riñones y la laringe,<sup>14 15</sup> e irritación en la piel, entre otros efectos.<sup>16</sup> En la tabla 4 se muestra la clasificación dada por BAKER SAFETY-T-DATA (TM) para el yoduro de metilo, considerando sus efectos sobre la salud, su inflamabilidad, reactividad y efecto al contacto; además, los diferentes límites permisibles y las dosis letales para humanos y ratones.<sup>17</sup>

**Tabla 4. Riesgos, Límites Permisibles y Dosis Letales del CH<sub>3</sub>I.**

Clasificación por Riesgos		Límites Permisibles y Dosis Letales	
Salud	3, severa	TLV/TWA (piel)	10 mg/m <sup>3</sup> (2 ppm)
Inflamabilidad	0, ninguna	STEL	30 mg/m <sup>3</sup> (5 ppm)
Reactividad	0, ninguna	PEL (piel)	28 mg/m <sup>3</sup> (5 ppm)
Contacto	3, severa	LD <sub>50</sub> (humanos)	50-500 mg/kg
		LD <sub>50</sub> (ratones y ratas)	110 y 150 mg/kg
		LC <sub>50</sub> (ratones y ratas)	5000 mg/m <sup>3</sup> /57 min y 1300 mg/m <sup>3</sup> /4 h

Los límites TLV y PEL son las concentraciones en el aire ambiente a las cuales los trabajadores pueden estar sometidos durante ocho horas al día, durante cuarenta horas a la semana, sin efectos perjudiciales. Los valores de TLV son establecidos por la ACGIH y los valores de Pel por la OSHA.<sup>18</sup> Los

valores dados pueden ser promediados en el tiempo (TWA), o bien ser los valores de concentración máxima en el aire. Si la palabra "skin" se encuentra entre paréntesis significa que puede ser absorbido por la piel aún a más bajos niveles de concentración. STEL es un límite de concentración promedio en el aire, para 15 minutos de exposición, establecido por la ACGIH. Las dosis letales para seres vivos, por ingestión ( $LD_{50}$ ) o por inhalación ( $LC_{50}$ ), representan las dosis que ocasionan la muerte de un 50% de los seres vivos sometidos a estas dosis durante intervalos de tiempo específicos.

Efectos Crónicos. La inhalación crónica del yoduro de metilo puede afectar el sistema nervioso de los seres humanos,<sup>14</sup> así como también un contacto prolongado con la piel puede causar quemaduras.<sup>12,14</sup> No han sido establecidas por la EPA los límites de concentración para inhalación crónica (RfC) ni para ingestión crónica (RfD) del yoduro de metilo.

Riesgos de Cáncer.<sup>16</sup> No hay información disponible de efectos carcinogénicos del yoduro de metilo en los seres humanos; en los animales la evidencia es limitada. En estudios realizados con ratones se han detectado tumores en pulmón, así como se ha observado un incremento en la incidencia de estos tumores cuando la exposición al yoduro de metilo es por inyección intraperitoneal.<sup>17,19</sup> Las agencias gubernamentales de USA: EPA, NTP y IARC, clasifican al yoduro de metilo entre los carcinógenos, mientras que la OSHA no

lo hace. La EPA continúa realizando estudios sobre los efectos sobre la salud de los diferentes contaminantes del aire a través de exposiciones acumulativas.<sup>20</sup>

### *Concentración Ambiental*

El yoduro de metilo fue medido en un campo del este de Inglaterra por dos veranos consecutivos. Los valores máximos de 43 pptv y 28.9 pptv fueron registrados en 1989 y 1990 respectivamente. El yoduro de metilo no fue detectado en los meses de otoño e invierno. Las etapas de elevadas concentraciones se mantuvieron desde pocas horas a muchos días, el origen de la mayor parte del  $\text{CH}_3\text{I}$  pudiera parecer el Océano Atlántico, indicando la presencia de grandes áreas de fuentes, posiblemente el *fitoplancton*, en aguas del océano.<sup>21</sup>

Varias especies de macroalgas fueron observadas para producir y liberar haluros de metilo en valores significativos, 1.68 pmol/g waw-día de yoduro de metilo en el agua de mar.<sup>22</sup> Se detectó también la volatilidad de yoduro de metilo en plantíos de arroz y de avena siendo mayor en los de arroz, se supone que la metilación se debió a la acción de las raíces o microorganismos.<sup>23</sup> La volatilidad de compuestos orgánicos también se ha observado en la incineración de desperdicios industriales.<sup>24</sup>

## Métodos de Síntesis

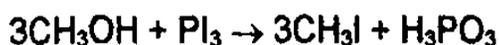
A nivel mundial la producción por año de  $\text{CH}_3\text{I}$  es de 1 500 toneladas métricas reportado por Stanford Research Institute.

El método más utilizado industrialmente es el que parte de metanol, yodo y fósforo. En la búsqueda de un método alternativo que fuese más fácil de controlar y económico, Dangyan<sup>25</sup> sintetizó el yoduro de metilo a partir de metanol, yodo y hierro. En la tabla 5 se muestran algunos métodos adicionales para la obtención del yoduro de metilo, estos y otros más se discutirán con más detalle en otro capítulo.

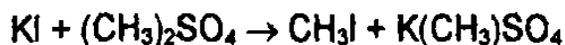
**Tabla 5. Métodos de Fabricación del  $\text{CH}_3\text{I}$ .**

Reactivos	Reacción o Proceso	Rendimiento, %
Metanol, fósforo y yodo <sup>26,27</sup>	I	90
Yoduro de potasio con sulfonato de metilo <sup>28</sup>	II	84.5
Yodoformo con hidróxido de potasio y etanol <sup>29</sup>	III	78
Yodo, metanol y hierro <sup>25</sup>	IV	50.3

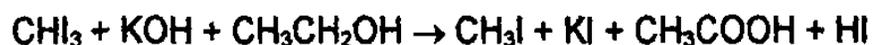
Reacción I:



Reacción II:



Reacción III:



Reacción IV:



Esta última reacción fue la que se realizó experimentalmente en esta tesis y solamente se mostró el producto principal, los subproductos se discutirán más adelante.

En 1938, Dangyan<sup>25</sup> obtuvo cloruro de metilo haciendo reaccionar cloruro férrico y alcohol metílico obteniendo, además, hidróxido férrico. En 1940, conociendo la dificultad que implica la síntesis del yoduro férrico de alta pureza, decidió obtener el yoduro de metilo a partir de la reacción simultánea de yodo, metanol y hierro, obteniendo yoduro de metilo con un rendimiento de 50.3%. El hierro utilizado por Dangyan fue obtenido mediante el método de reducción con hidrógeno.

## **1.3 OBJETIVOS**

### Objetivo Principal:

Estudiar la síntesis del yoduro de metilo a partir de metanol, yodo y hierro esponja, "como una variante del proceso de Dangyan".

### Objetivos Específicos:

- ◆ Establecer la metodología de operación para la síntesis del yoduro de metilo.
- ◆ Establecer la técnica analítica adecuada para la cuantificación del yoduro de metilo en la mezcla de productos de reacción.
- ◆ Estudiar la influencia de las diferentes variables de operación en el rendimiento de la reacción.
- ◆ Analizar la factibilidad de realizar la síntesis del yoduro de metilo a nivel industrial.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

##### 2.1.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

###### 2.1.1.1 DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Para la determinación cuantitativa del yoduro de metilo en una mezcla de yoduro de metilo, metanol y agua, Dangyan<sup>25</sup> determinó el yodo del yoduro de metilo al precipitarlo como yoduro de plata. La metodología analítica se describe a continuación y además se presenta en forma de diagrama de bloques en el Apéndice.

*La mezcla a analizar se vacía a un matraz que contenga etanol absoluto, después se le agrega la cantidad necesaria de nitrato de plata para transformar el yoduro de metilo a yoduro de plata. Se requieren 160 cm<sup>3</sup> de nitrato de plata 0.2 N por cada dos cm<sup>3</sup> de yoduro de metilo. Posteriormente, se diluye con agua libre de cloruros hasta completar 300 cm<sup>3</sup> de muestra, y luego se calienta*

*en baño María hasta reducir el volumen a  $\frac{3}{4}$  del original. Después se agregan aproximadamente 3 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico 6M y se sigue calentando hasta que precipite completamente el yoduro de plata. Se procede a separar el precipitado a fin de secarlo y cuantificar el yoduro de plata.*

A fin de validar la técnica se usó yoduro de metilo puro. Los análisis se efectuaron con volúmenes de yoduro de metilo comprendidos entre 0.9 y 2 cm<sup>3</sup>, y se añadió de diferentes formas al etanol considerando su alta volatilidad.

#### **2.1.1.2 APLICACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO**

Para cuantificar el yoduro de metilo obtenido en las pruebas de síntesis fue necesario tratar la mezcla de productos de reacción antes de aplicar el método gravimétrico. El destilado de los productos de reacción, que consiste de un líquido móvil de color negro-rojizo, se recoge en un recipiente con agua y es colocado en un baño de hielo. Posteriormente se le agrega tiosulfato de sodio al 10% para formar dos fases, la orgánica y la inorgánica, que se separan mediante un embudo de separación. La fase orgánica es la que se analizó por el método gravimétrico.

## 2.1.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

### 2.1.2.1 DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO.

Yasuyuki Muramatsu y Satoshi Yoshida<sup>23</sup> utilizaron un cromatógrafo de gases (GC-ECD, Shimadzu GC-14, columna DC-550, temperatura: 60°C, gas acarreador nitrógeno), para cuantificar el yoduro de metilo en los plantíos de arroz y avena, encontrando resultados más favorables que por espectroscopía de masas (GC-MS, Hitachi EMD-05CG con G-3000, columna: Si OV-1, temperatura: 40°C, gas acarreador helio).

Apple y colaboradores<sup>30</sup> desarrollaron una técnica para separar y cuantificar yoduro de metilo, alcohol metílico y nitrato de metilo de soluciones acuosas y de soluciones de ácido nítrico 20 M. Los resultados del estudio de Apple, entre otros, permitieron establecer las técnicas cromatográficas utilizadas en el presente trabajo. En la tabla 6, se presentan los resultados más relevantes del estudio de Apple.

Las técnicas cromatográficas desarrolladas para el presente estudio permiten cuantificar yoduro de metilo y metanol en un medio acuoso y/o alcohólico. En un cromatógrafo de gases, marca Varian, modelo 3700, con detector de ionización de flama, se establecieron las condiciones necesarias

para lograr la separación y obtener los factores de respuesta necesarios para la cuantificación.

Las columnas cromatográficas empleadas fueron dos; la 10% Carbowax 20-M/ Chromosorb WHP 80/100 y la 10% DC 200. Las diferentes mezclas patrón que se utilizaron, fueron preparadas con etanol o propanol como estándar interno.

**Tabla 6. Resultados de Separación Cromatográfica.**

*Yoduro de metilo, metanol, nitrato de metilo y agua.  
Estudio de Apple y colaboradores.<sup>30</sup>*

COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS	RESULTADOS	
No polares	Insatisfactorios, no fue posible separar el alcohol del nitrato.	
Porapak	Insatisfactorios, no fue posible separar el yoduro del nitrato.	
Carbowax	Separaciones excelentes y reproducibles bajo condiciones específicas de humedad en la columna.	
CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO		
Columna Cromatográfica	Columna de vidrio de 15ft x 2mm I.D., de Carbowax 20M/15% en Chromosorb P, malla 42-60.	
Gas Acarreador	Helio, burbujeadado en agua a 80° C. a un flujo de 30 cm <sup>3</sup> / min.	
Temperaturas	Inyector	175°C
	Detector Captura de Electrones	175°C
	Columna	70°C

### 2.1.2.2 APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Para cuantificar el yoduro de metilo obtenido en las pruebas de síntesis fue necesario, al igual que para el método gravimétrico, tratar previamente la mezcla de productos de reacción por el método descrito en el punto 2.1.1.2. Con las columnas cromatográficas y las condiciones de operación ya establecidas, se analizaron las fases acuosa y orgánica de los productos de reacción. Las fases orgánicas se inyectaron directamente al cromatógrafo y las fases inorgánicas fueron diluidas con metanol y propanol antes de ser analizadas en el cromatógrafo.

## 2.2 SÍNTESIS DEL YODURO DE METILO

### 2.2.1 MÉTODO DE DANGYAN<sup>25</sup>

El procedimiento de síntesis de yoduro de metilo que es de interés, fue reportado primeramente por Dangyan y colaboradores.<sup>25</sup> La reacción, expresada en forma simplificada, es la siguiente:



La metodología de síntesis propuesta por Dangyan se describe a continuación y además es presentada en forma de diagrama de bloques en la figura 1 del Apéndice.

*En un matraz se mezclan 15 gramos (0.059 mol) de cristales de yodo con 2.29 gramos (0.035 mol) de polvo de hierro reducido con hidrógeno. Después de una cuidadosa agitación se agrega de una sola vez un gramo (0.031 mol) de metanol. Instantáneamente empieza la reacción exotérmica, calentándose la mezcla hasta cerca de 150 °C, a consecuencia de lo cual todo el metanol podría evaporarse. No obstante, dentro del matraz no se observa un aumento de presión importante, excepto por el aumento de presión debido al aire caliente. El yodo se licúa completamente después de 3 a 4 minutos de agregar el metanol. El líquido que se forma se agita por espacio de aproximadamente una hora, después de lo cual ya no es posible la agitación debido a que la mezcla solidifica. La solidificación se presenta cuando la temperatura dentro del matraz es de 60 °C.*

*La masa solidificada se deja reposar durante un día, para después proceder a calentar, a fuego directo, a fin de obtener un destilado que se recoge en un recipiente que contiene agua. La solución obtenida se lava con una solución de tiosulfato de sodio al 10% y la fase orgánica se seca con cloruro de calcio. El rendimiento a yoduro de metilo es de un 50.3%, es decir,*

*se obtienen 2.5 gramos de CH<sub>3</sub>I. El líquido obtenido presenta las características que corresponden a las del yoduro de metilo. Es un líquido móvil, incoloro y transparente, con aroma dulce, se disuelve en metanol y etanol, se torna amarillento bajo la acción de la luz y hierve a 41 °C a una presión de 69 cm de Hg.*

## 2.2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las sesenta y un pruebas de síntesis realizadas tuvieron un esquema general fundamentado en la metodología de Dangyan. Los primeros experimentos tuvieron como propósito el permitir conocer los intervalos de los parámetros operacionales en los que se podría trabajar teniendo control sobre el proceso de la síntesis, para después aplicar el Método Simplex de diseño de experimentos, a fin de encontrar las condiciones de operación que permitieran optimizar el rendimiento de la reacción.

Sin embargo, no fue posible realizar el Diseño de Experimentos como se planeó dadas las limitaciones en el equipo experimental y la naturaleza misma del proceso de síntesis. Más adelante se presenta la secuencia en que se hicieron los experimentos y su justificación.

La tabla 7 muestra la descripción de los reactivos utilizados en la síntesis de yoduro de metilo.

**Tabla 7. Descripción de los Reactivos.**  
*Síntesis del Yoduro de Metilo.*

Fórmula	Nombre	Marca	Límite de impurezas	
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	Prod. Químicos Monterrey	Res. de evaporación 0.001 % Límite de ebullición 1°C Acidez ( HCOOH) 0.002% Alcalinidad (NH <sub>3</sub> ) 0.0003%	Pasa la prueba: aspecto Acetona y aldehídos Solución en agua Sust. oscuras por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sust. reductoras de KMnO <sub>4</sub>
I <sub>2</sub>	Yodo (cristales) Resublimado	Prod. Químicos Monterrey	Residuo no volátil Cloruros y Bromuros	0.05% 0.03%
Fe	Hierro Esponja	Proporcionado por Hylsa	Metalización 89.3% Fe metálico 85.3% Fe total 95.3% C 0.04% S 0.04%	SiO <sub>2</sub> 0.40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.06 MgO 0.05 CaO 0.38
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Tiosulfato de Sodio (cristales)		Materia Insoluble pH de solución al 5% a 25°C Compuesto de Nitrógeno (como N) Sulfatos y Sulfitos (como SO <sub>4</sub> ) Sulfuros (S)	0.005% 6-8.4 0.002% 0.1% 0.0001%

Para la determinación de hierro metálico a partir de hierro esponja ha sido desarrollado un método<sup>31</sup> por el cual el hierro metálico puede ser determinado más exactamente con un promedio de 97.95% y más rápidamente.

La tabla 8 muestra los intervalos de los parámetros y variables más relevantes en los experimentos realizados.

**Tabla 8. Parámetros y/o Variables Operacionales.***Síntesis del CH<sub>3</sub>I.*

PARAMETROS	INTERVALOS
Moles de yodo	0.05-0.591
Moles de metanol	0.031-0.617
Moles de hierro	0.034-0.8729
Agitación (rpm)	50-1567
Tiempo de adición de metanol (min)	0.2-40
Temperatura de reacción (°C)	53-145
Temperatura final de reacción (°C)	34-90
Tiempo de reposo de la reacción (días)	0.2-4
Temperatura de destilación mínima del cabezal (°C)	29.5-65
Temperatura de destilación máxima del cabezal (°C)	36-68.5
Temperatura de destilación mínima de la muestra (°C)	60-238
Temperatura de destilación máxima de la muestra (°C)	68-294
Rapidez de adición del metanol cm <sup>3</sup> /min.	0.07-50

### 2.2.3 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS EXPERIMENTOS

Para la síntesis de yoduro de metilo a partir de hierro esponja, yodo y metanol se utilizaron diferentes variables: relación molar de reactivos, agitación, temperatura y tiempo de reacción, temperatura y tiempo de destilación, tiempo y forma de adición de metanol. Se realizaron un total de sesenta y un experimentos que se muestran en la tabla 9 y la descripción más detallada de algunos de ellos se presenta a continuación:

#### *Experimento 1*

Se pesaron 75 g (0.295 mol) de  $I_2$  y 20 g (0.305 mol) de Fe esponja HPI. Una vez pesadas las dos sustancias, se vaciaron al mortero y fueron molidas para ser luego colocadas en un matraz de tres bocas de 500 cm<sup>3</sup>. Luego se agregaron 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol al matraz que contenía la mezcla mencionada. La temperatura empezó a aumentar hasta llegar a los 122°C para bajar inmediatamente a los 110°C, y luego seguir bajando 5 o 6 grados cada 5 minutos aproximadamente. Además, al agregar el metanol se formó una mezcla líquida oscura, y vapores morados escaparon durante la agitación. La agitación manual se mantuvo durante una hora, y la mezcla de productos de reacción se dejó reposar por un día. Esta reacción fue llevada a cabo en un sistema abierto.

Al día siguiente, se montó el equipo de destilación, a los 20 minutos la temperatura de la mezcla fue de 145°C y aún no destilaba. La temperatura de la mezcla durante la destilación se mantuvo oscilando entre 108 y 135°C. Al iniciarse la destilación, la temperatura del cabezal de destilación (TCD) fue de 34.5°C. El destilado presentando un color rojizo fue recogido en un matraz de 100 cm<sup>3</sup> que contenía 20 cm<sup>3</sup> de agua desionizada.

La máxima TCD fue de 44°C. Ya terminada la destilación, el destilado fue mezclado con una solución de tiosulfato de sodio al 10%, y agitando vigorosamente se observó que el destilado cambiaba su color de negro rojizo a incoloro. Además, se formaron dos capas incoloras muy bien diferenciadas, la acuosa, y la orgánica en la parte inferior. En el momento de la agitación se percibió un olor picante. El rendimiento obtenido de yoduro de metilo con respecto al metanol fue de 41.8%, es decir, 10.3 g (0.0722 mol).

## *Experimento 2*

Este experimento fue exactamente igual al anterior, solo que el metanol fue agregado más despacio, y la temperatura máxima de la mezcla de reacción (TMR) fue de 145°C. Durante la destilación la temperatura de la mezcla (TMD), se mantuvo oscilando entre 111°C y 150°C. En este experimento la destilación fue muy rápida. El rendimiento obtenido fue de 24.1%, es decir, 5.93 g (0.0417 mol) de yoduro de metilo.

## *Experimento 3*

Experimento idéntico al anterior, solo que ahora se utilizó un condensador recto en la destilación, mientras que para los anteriores fue de tipo bulbo o rosario. La TMR alcanzada fue de 109°C, y la TMD se mantuvo entre 73°C y 140.5°C. Se obtuvo un rendimiento de 44.5% de yoduro de metilo con respecto al metanol, es decir, 10.94 g (0.077 mol).

## *Experimento 4*

Ahora se utilizaron cantidades dobles de reactivos. La TMR fue de 132°C y el intervalo de TMD se mantuvo entre 64 y 92.5°C. En este experimento al igual que en los siguientes se utilizó un condensador recto en la

destilación. El rendimiento que se obtuvo fue de 33.4%, es decir, 16.4 g (0.1156 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 5*

Se utilizaron las mismas cantidades de reactivos que en los experimentos del 1 al 3, y la reacción se llevó a cabo colocando el matraz en un baño de agua a temperatura ambiente, esto último con el propósito de limitar la TMR, ya que en los experimentos anteriores fue mayor de 100°C, y el punto de ebullición del yoduro de metilo es de 42.5°C aproximadamente. La TMR fue de 57°C, y esto fue posible tanto por el baño de agua como por la velocidad lenta de adición del metanol. Al añadir el metanol, la temperatura se elevaba, pero bajaba inmediatamente. El matraz quedó transparente, excepto de la parte inferior que era donde estaba concentrada la muestra. Mientras se estaba llevando a cabo la reacción, la muestra se solidificó rápidamente; la agitación solo fue posible efectuarla durante la primera media hora. La muestra se dejó reposar 4 horas.

La destilación fue rápida, el intervalo de TMD fue de 99°C a 110°C, se obtuvo un rendimiento de 45%, es decir, 11.05 g (0.0778 mol.) de yoduro de metilo.

### *Experimento 6*

Fue muy parecido al experimento 5, excepto en que la mezcla de reacción se dejó reposar más tiempo, en este experimento se mantuvo un día en un baño de agua. La TMR fue de 53°C, y la TMD se mantuvo entre 87 y 113°C. En este experimento se obtuvo un rendimiento de 45%, es decir, 11.05 g (0.0778 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 7*

Este experimento se llevó a cabo a las condiciones establecidas en el artículo de Dangyan. Se mezclaron 2.2 g (0.034 mol) de Fe HPI y 15 g(0.059 mol) de I<sub>2</sub> y se vaciaron a un mortero de 100 cm<sup>3</sup> para molerlos, y una vez molidos se llevaron a un matraz de 50 cm<sup>3</sup>. La TMR alcanzada fue de 85°C. El metanol se agregó en un intervalo de 10 minutos, formándose una mezcla líquida morada. Aproximadamente a los 50 minutos de estar agitando la muestra, ésta se solidificó y ya no se pudo agitar.

Al principio, después de agregar el metanol al matraz con el hierro y el yodo, se cubrió toda la superficie del matraz de la muestra sólida y vapores. Al solidificarse la mezcla, las paredes del matraz quedaron limpias, concentrándose la mezcla en la parte inferior del matraz. Se dejó reposar la

mezcla un día, y luego se llevó a cabo la destilación. El intervalo de TMD se mantuvo entre 82 y 128°C. Se obtuvo destilado, pero no yoduro de metilo. Es de resaltar, que el equipo de destilación era tal que las mismas paredes del matraz actuaban como condensador. No hubo separación de fases.

### *Experimento 8*

Se repitió el experimento anterior, pero realizando algunos cambios previos en el cabezal de destilación. La TMR fue de 78°C. El rendimiento obtenido fue de 20.7%, es decir, 0.912 g (0.0064 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 9*

Se pesaron 11 g (0.168 mol) de Fe HPI y 75 g (0.295 mol) de I<sub>2</sub>, se vaciaron a un mortero y fueron molidos. La muestra ya molida fue vaciada a un matraz de tres bocas de 500 cm<sup>3</sup>, después se agregaron 6.4 cm<sup>3</sup> (0.158 mol) de metanol a través de un condensador recto utilizado a partir de este experimento. Las cantidades de reactivos en este experimento corresponden a cinco veces las cantidades utilizadas por Dangyan. Durante la reacción se observó la formación de cristales violeta.

En este experimento se efectuaron otros dos cambios que se mantuvieron en los demás experimentos realizados. La agitación fue mecánica, y el monitoreo de temperatura durante la reacción se realizó en los vapores sobre la mezcla de reacción (TVR), o bien a diferentes alturas sobre la mezcla de reacción, siendo su TVR de 66°C para este experimento.

La destilación se llevó a cabo al siguiente día obteniendo 5 cm<sup>3</sup> (0.08 mol) de yodometano que representan un rendimiento de 50.8%. Lo que se observó durante este experimento fue el escape de algo de yodo en las uniones de los equipos. Se debió tener más precaución. El rendimiento obtenido fue de 50.8%, es decir, 11.4 g (0.08 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 10*

En este experimento se trabajó con exceso de metanol. Las cantidades de los reactivos utilizadas fueron: 4.265 g (0.065 mol) de Fe, 12.69 g (0.05mol) de yodo y 6.23 cm<sup>3</sup> (0.154 mol) de metanol, siendo agregado este último en un intervalo de 40 minutos. Después de una destilación bastante cuidadosa en la que se colocó una manta alrededor del cabezal, no se obtuvo nada de destilado, solo se formó la fase acuosa en la que es muy probable que esté disuelto algo de yodometano.

### *Experimento 11*

Se repitió el experimento 10 utilizando el doble de cantidades de reactivos y sucedió exactamente lo mismo que en el experimento 10.

### *Experimento 12*

Se utilizaron 8.53 g (0.13 mol) de Fe, 25.38 g (0.10 mol) de yodo y 25 cm<sup>3</sup> (0.617 mol) de metanol. En 15 minutos se agregó todo el metanol: al principio se cubrió de negro todo el matraz de 500 cm<sup>3</sup> y a los 15 o 20 minutos quedó transparente concentrándose la mezcla de reacción en la parte inferior. A los 40 minutos fue necesario suspender la agitación por la rigidez de la mezcla. Al llevar a cabo la destilación se obtuvo un líquido incoloro y que se suponía que era yodometano, por estar trabajando con exceso de metanol, pero en el matraz donde se recogían los productos se observaba solamente turbidez y al añadir el tiosulfato no se formaron las dos fases.

### *Experimento 13*

Fue igual al anterior, excepto el metanol fue agregado por una de las bocas del matraz no a través del condensador y los productos obtenidos estuvieron en una fase.

### *Experimento 14*

Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: 6.57 g (0.10 mol) de Fe HPI, 25.38 g (0.1 mol) de yodo y 12.46 cm<sup>3</sup> (0.308 mol) de metanol. El metanol se agregó en un intervalo de 25 minutos y la reacción se llevó a cabo sin ninguna dificultad. Cuando se destiló la mezcla de reacción se formaron 2 fases y se obtuvo de la fase orgánica 0.3 cm<sup>3</sup> (0.005 mol) aproximadamente. Se observa que trabajar con exceso de metanol no es conveniente en esta reacción. El rendimiento obtenido fue de 1.56%, es decir, 0.684 g (0.0048 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 15*

Se utilizaron cantidades de yodo y hierro muy parecidas a las del experimento No. 14, la diferencia fue que en este experimento se utilizaron 25 cm<sup>3</sup> de metanol. Al agregar el tiosulfato no hubo separación de fases.

### *Experimento 16*

Se utilizaron cantidades de reactivos idénticas a las del experimento anterior. Al destilar la mezcla de reacción y después de agregar el tiosulfato se logró la formación de las dos fases, predominando la fase acuosa, que después

de ser separadas fue analizada en el cromatógrafo, mientras la fase orgánica se pesó para cuantificarla. Se obtuvo un rendimiento de 3.3 %, es decir, 0.8 g (0.0056 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 17*

En este experimento se utilizaron 75 g (0.295 mol) de yodo, 23.45 g (0.358 mol) de Fe HPI y 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol en un matraz de 500 cm<sup>3</sup>. Se realizó la reacción y al siguiente día se llevó a cabo la destilación, ahora calentando con un baño de agua, para tener un mejor control de la TMD. Con la plancha de calentamiento que se utilizó se logró elevar la temperatura del baño hasta 68°C y no destiló nada de la mezcla de reacción. Al día siguiente se volvió a intentar, y nuevamente no se obtuvo nada del producto.

### *Experimento 18*

Se utilizaron las mismas cantidades de reactivos que en el experimento 17, en 7 minutos se agregó el metanol y escaparon muchos vapores. No hubo buena agitación porque la propela del agitador concentró la mezcla en un solo sitio del matraz.

En la destilación se utilizó un baño de aceite (aceite ya usado en bombas de vacío), teniéndose algunos problemas porque el aceite contenía solventes, y al empezar a hervir se formó mucha espuma. La temperatura del baño fue de 165°C y no se obtuvo yoduro de metilo.

### *Experimento 19*

No se variaron las cantidades de reactivos utilizados, pero ahora se cambió de propela. El metanol se agregó en un intervalo de 3.5 minutos escapándose muchos vapores. A las 72 horas se llevó a cabo la destilación, nuevamente utilizando un baño de aceite, siendo la temperatura máxima alcanzada por el baño de 150°C. No se obtuvo yoduro de metilo.

### *Experimento 20*

Se repitió el experimento anterior manteniendo un intervalo de temperaturas de 120 a 180°C en el baño de aceite durante la destilación. Se procuró mantener la temperatura del baño a 120°C.

En este experimento no se formaron dos fases, lo que indica que no se obtuvo  $\text{CH}_3\text{I}$  o es mínima la cantidad obtenida y está disuelto en la fase

inorgánica. Probablemente no convenga trabajar a temperatura del baño tan baja.

### *Experimento 21*

En este experimento el agua que circulaba por el condensador estaba muy fría, durante la destilación se procuró mantener el baño de temperatura en 150°C. El rendimiento obtenido fue de 37.1%, es decir, 9.12 g (0.064 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimentos 22 al 26*

En estos experimentos se utilizaron las cantidades de reactivos del experimento anterior y una temperatura del baño de aceite de 150°C y no fue posible la separación de fases.

### *Experimento 27*

Se utilizaron 40 g (0.611 mol) de Fe HPI, 150 g (0.591 mol) de yodo y 14 cm<sup>3</sup> (0.346 mol) de metanol. Hubo escape de vapores morados al agregar el metanol y la reacción fue interrumpida para cambiar la propela del agitador. Al tercer día se llevó a cabo la destilación, sólo que utilizando una manta de

calentamiento en lugar de un baño de aceite, y no se midió temperatura de mezcla durante la destilación. Se obtuvo un rendimiento de 19.95%, es decir, 9.8 g (0.069 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 28*

75 g (0.295 mol) de yodo, 20 g (0.35 mol) de Fe y 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol. El metanol fue agregado rápidamente y durante la reacción se utilizó un agitador con varilla de vidrio. La destilación se efectuó aproximadamente en diez minutos, por el rápido calentamiento de la manta al inicio de la destilación. Posteriormente La TMD se mantuvo aproximadamente en 130°C y continuó la destilación, aunque en menor cantidad. Se obtuvo un rendimiento de 53.81%, es decir, 13.22 g (0.093 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 29*

20 g (0.305 moles) de Fe HPI, 75 g (0.295 moles) de yodo resublimado y 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol. La TMR máxima al agregar el metanol fue de 54° C y a los 7 minutos de transcurrida la reacción, la temperatura fue descendiendo. En este experimento se colocó una manta de calentamiento a los 30 minutos de iniciada la reacción con el fin de mantener una temperatura constante durante la reacción. La TMR máxima fue de 64°C. La destilación se

realizó al día siguiente iniciándola con alto calentamiento de la manta. La temperatura máxima de los vapores de mezcla de destilación fue de 220°C. Se obtuvo un rendimiento de 44.53%, es decir, 10.94 g (0.077 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 30*

Se utilizaron las mismas cantidades de reactivos que en el experimento anterior. Al agregar el metanol hubo escape de vapores y la TVR fue de 60°C y al colocar la manta de calentamiento a los 30 minutos de iniciada la reacción la TMR fue de 70°C. La destilación se llevó a cabo en un tiempo de aproximadamente 45 minutos y la TMD alcanzada fue de 235°C. El rendimiento obtenido fue de 43.6%, es decir, 10.71 g (0.075 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 31*

Se vaciaron 75 g (0.295 mol) de yodo, 20 g (0.305 mol) de Fe HPI a un matraz de 500 cm<sup>3</sup> y por un condensador se agregó rápidamente 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol. La temperatura máxima de los vapores de la mezcla de reacción, TVR, fue de 51°C. En este experimento no se aplicó calentamiento a la muestra la segunda media hora del tiempo de reacción.

La destilación duró aproximadamente 40 minutos y la TMD fue de 165°C, se cubrió de sólidos negros el cabezal de destilación y no permitió el paso de los vapores a través del condensador. Se obtuvo un rendimiento de 37.11%, es decir, 9.12 g (0.064 mol) de yoduro de metilo.

En los siguientes experimentos se utilizaron los siguientes parámetros, a menos que se indique lo contrario.

- 20 g (0.305 mol) de Fe HPI
- 75 g (0.295 mol) de yodo
- 7 cm<sup>3</sup> (0.173 mol) de metanol
- no hubo calentamiento la segunda media hora de reacción.
- el metanol fue agregado rápidamente
- se dejó reposar la muestra 24 horas.

### *Experimento 32*

En este experimento se colocó una manta de calentamiento a los 30 minutos de iniciada la reacción. La TMD se mantuvo oscilando entre 190 y 230° C. El rendimiento obtenido fue de 34.3%, es decir, 8.43 g (0.0594 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 33*

Al agregar el metanol escaparon vapores por el condensador a través del cual circulaba agua aproximadamente a 5°C como medio de enfriamiento. Durante la reacción la TVR fue de 64°C y no hubo buena agitación por la propela utilizada. Al siguiente día se procedió a la destilación, siendo bastante fluida a 150°C. El rendimiento obtenido fue de 29.7%, es decir, 7.29 g (0.051 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 34*

Se escaparon muy pocos vapores al agregar el metanol. La TVR fue de 72°C. La TMD fue de 300°C. No hubo suficiente hielo durante la destilación. Se obtuvo un rendimiento de 43.6%, es decir, 10.71 g (0.075 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 35*

En este experimento se observó lo siguiente: se utilizó propela nueva, no se escaparon muchos vapores y la TVR fue de 72°C. La destilación se inició con alto calentamiento de la manta y la TMD fue de 262°C. El rendimiento obtenido fue de 39.9%, es decir, 9.8 g (0.069 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 36*

En este experimento sí hubo escape de vapores durante la reacción, debido a que faltó hielo para enfriar el agua del condensador. La TVR fue de 61°C y la TMD fue de 238°C; en la destilación fue necesario cambiar el cabezal porque estaba lleno de sólidos. Se obtuvo un rendimiento de 28.8%, es decir, 7.1 g (0.05 mol) de yoduro de metilo.

En los siguientes experimentos se procuró llevar a cabo la destilación de menor a mayor temperatura para evitar la formación de lodos en el material utilizado.

### *Experimento 37*

En este experimento la muestra ya molida (hierro y yodo) permaneció en el matraz de 10 a 15 minutos antes de agregar el metanol; parece que esto no afectó, pues se escaparon pocos vapores, aún que el yodo se sublima a temperatura ambiente y además no había suficiente hielo para enfriar el agua del condensador.

La destilación no se pudo realizar al día siguiente, efectúandose hasta después de 96 horas de iniciada la reacción. Ahora sí se le fue incrementando

poco a poco la temperatura, para evitar la formación de lodos en el cabezal de destilación. Durante 15 minutos aproximadamente se mantuvo una destilación fluída en el intervalo de 94 a 260°C, la temperatura máxima fue de 326°C. El rendimiento obtenido fue de 44.5%, es decir, 10.94 g (0.077 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 38*

Al igual que en los experimentos anteriores se escapó algo de vapores al agregar el metanol. El intervalo de la TMD estuvo oscilando entre 100 y 240° C en un tiempo de alrededor de 17 minutos. Probablemente la temperatura sea una de las variables que mas influye en el rendimiento, habiéndose obtenido 49.2%, es decir, 12.08 g (0.085 mol) de yoduro de metilo.

### *Experimento 39*

La TMR alcanzada fue de 67°C. El agua que se hacía al pasar a través del condensador estaba aproximadamente a 5°C. La máxima cantidad del destilado se obtuvo entre 94 y 182°C en 18 minutos aproximadamente. De 250 a 350°C ya no se observó que destilara. El rendimiento obtenido fue de 50.1%, es decir, 12.31 g (0.087 mol) de yoduro de metilo.

## *Experimento 40*

En este experimento las cantidades de reactivos fueron el doble de las utilizadas en los últimos experimentos, y hubo mucho escape de vapores, se debió utilizar un refrigerante mayor, sobre todo por la cantidad de muestra que se estaba manejando.

Aproximadamente en 20 minutos se obtuvo la máxima cantidad del destilado entre 90 y 150°C, la temperatura se le fue incrementando hasta 280°C , pero en 242°C ya no destiló. Se obtuvo un rendimiento de 53.3%, es decir, 26.21 g (0.185 mol) de yoduro de metilo.

Se realizaron sesenta y un experimentos preliminares y la información del resto de los experimentos se muestra en la tabla 9 y figura 11.

**Tabla 9. Experimentos de Síntesis del Yoduro de Metilo.**

No. Exp.	moles de yodo	moles de CH <sub>3</sub> OH	moles de hierro	Rel. molar I <sub>2</sub> /Fe	Rel. molar I <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	rel. molar Fe/CH <sub>3</sub> OH	Rend. de CH <sub>3</sub> I	Agitación R.P.M.	T M R*	T F R*	T M D*
1	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	41.8	50	122	40	134
2	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	24.1	50	122	40	150
3	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	44.5	50	109	45	131
4	0.59	0.346	0.612	0.964	1.71	1.77	33.4	50	132	70	92
5	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	45	50	57	36	115
6	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	45	50	53	34	102
7	0.06	0.031	0.034	1.765	1.94	1.10	0.0	50	85	35	96
8	0.06	0.031	0.034	1.765	1.94	1.10	20.7	50	78	35	-
9	0.295	0.158	0.168	1.756	1.87	1.06	50.8	MEC.	66	39	121
10	0.05	0.154	0.065	0.769	0.32	0.42	0.0	MEC.			198
11	0.1	0.308	0.13	0.769	0.32	0.42	0.0	MEC.			189
12	0.1	0.617	0.13	0.769	0.16	0.21	0.0				145
13	0.1	0.617	0.13	0.769	0.16	0.21	0.0	250			170
14	0.1	0.308	0.1	1.0	0.32	0.32	1.56				187
15	0.1	0.617	0.1	1.0	0.16	0.16	1.819				218
16	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77					238
17	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0	600			-
18	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0	500			-
19	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0	500			-
20	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0				-
21	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	37.1	500			146
22	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	18.55				150
23	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0				-
24	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0	500			-
25	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	0.0	500			-
26	0.295	0.173	0.358	0.824	1.71	2.07	1.86	500			178
27	0.591	0.346	0.611	0.967	1.71	1.77	19.95	500			-
28	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	53.81				130
29	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	44.53		64		220
30	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	43.6		60	60	235
31	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	37.11		51		167
32	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	34.3			52	230
33	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	29.7		122	40	370
34	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	43.6	500		72	294
35	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	39.9			72	262
36	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	28.8			61	238
37	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	44.5			60	336
38	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	49.2		54		294
39	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	50.1		67		342
40	0.591	0.346	0.611	0.967	1.71	1.77	53.3				242
41	0.250	0.494	0.506	0.51	1.0	4.55	1300				268
42	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	39	500	50	82	182
43	0.250	0.494	0.873	0.286	0.51	1.77	2.28	1300	94		194
44	0.295	0.173	0.173	1.705	1.71	1.00	58	1300	86	86	190
45	0.295	0.173	0.173	1.705	1.71	1.00	57.5	1300	69	35	140

**continuación de tabla 9. Experimentos de Síntesis del Yoduro de Metilo.**

46	0.250	0.494	0.494	0.506	0.51	1.00	3.25	500	120		248
47	0.250	0.494	0.494	0.506	0.51	1.00	2.44	500	86		224
48	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	47.5	1300			285
49	0.250	0.494	0.873	0.286	0.51	1.77	3.71	500		72	237
50	0.295	0.173	0.173	1.705	1.71	1.00	56.6	500	51	51	280
51	0.250	0.494	0.494	0.506	0.51	1.00	9.43	1300	84	90	218
52	0.296	0.067	0.099	2.99	4.42	1.48	50.45	500	41	50	180
53	0.295	0.067	0.099	2.99	4.42	1.48	44.4	500	46.5	53.8	138
54	0.295	0.067	0.099	2.99	4.42	1.48	56.46	1300	46		180
55	0.295	0.067	0.099	2.99	4.42	1.48	15.62	1300	40		177
56	0.295	0.067	0.099	2.99	4.42	1.48	48.05	1300	40		128
57	0.295	0.405	0.66	0.45	0.73	1.63	4.88	1567	81		187
58	0.295	0.034	0.059	4.98	8.79	1.76	14.33	1500			180
59	0.250	0.494	0.494	0.506	0.51	1.00	3.25	1300	96		278
60	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	51.02	1300	52	57	300
61	0.295	0.173	0.306	0.964	1.71	1.77	40.82	500			350

\*

T.M.R. Temp. de mezcla de reacción. °C

T.F.R. Temp. final de reacción. °C

T.M.D. Temp. máxima de mezcla de destilación en un intervalo de 60-90 min. °C

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

##### 3.1.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

###### 3.1.1.1 *DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO*

El método gravimétrico se aplicó de la manera como se presenta en la figura 2 para cuantificar volúmenes dados de metanol puro. Para ocho experimentos se añadió, con pipeta, el yoduro de metilo directamente al matraz con etanol (A); para los siguientes diez experimentos se hizo, también con pipeta, a través de un condensador (con agua fría como refrigerante) (B); y para los últimos cinco experimentos se añadió con jeringa a través de un condensador (C).

En la tabla 10 se muestra para cada uno de los experimentos el volumen de yoduro de metilo, la forma de añadirlo y los porcentajes de error obtenidos respecto al yoduro de plata formado. Los porcentajes de error más elevados

fueron obtenidos en los primeros ocho experimentos, en los cuales se perdió yoduro de metilo al no utilizar un condensador en la línea de alimentación del yoduro de metilo. Para los primeros ocho experimentos el % de error promedio y la desviación estándar fueron 37.8 y 15.7, respectivamente.

Para los siguientes diez experimentos (B), el porcentaje de error promedio y la desviación estándar fueron 3.9 y 1.8 respectivamente. Para los últimos cinco experimentos (C), el porcentaje de error promedio y la desviación estándar fueron 3.3 y 2.1 respectivamente. Desde el punto de vista estadístico no existen diferencias significativas entre los últimos quince experimentos para los cuales el porcentaje de error promedio y la desviación estándar son 3.7 y 1.8 respectivamente.

Los porcentajes de error se calcularon de la siguiente manera: Se utilizaba una cantidad fija de yoduro de metilo puro y al hacerlo reaccionar con nitrato de plata se debería obtener una cantidad equivalente en moles de yoduro de plata, así la cantidad teórica contra la cantidad real indicaba el porcentaje de error, al aplicar el método gravimétrico.

De los resultados obtenidos se confirma la importancia del cuidado en el manejo del yoduro de metilo dada su volatilidad, ya que el usar un condensador en la línea de entrada del yoduro de metilo permite reducir los

porcentajes de error, independientemente del volumen de yoduro de metilo utilizado.

### **3.1.1.2 APLICACIÓN DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO EN LAS PRUEBAS DE SÍNTESIS DEL YODURO DE METILO**

Para el experimento de síntesis del yoduro de metilo que corresponde al No. 45 en la tabla 9, se analizó la fase orgánica producto. De los 6.2 cm<sup>3</sup> obtenidos, 2 cm<sup>3</sup> se emplearon en aplicar el método gravimétrico. La cantidad de yoduro de metilo que se obtuvo por el método gravimétrico difiere en un 3.3 % de la cantidad estimada, considerando la fase orgánica como yoduro de metilo puro, porcentaje que coincide con el de error del método gravimétrico. De acuerdo a lo anterior, y para fines de cálculo de rendimiento en los diferentes experimentos de síntesis, es un buen estimado que la fase orgánica está contituída solamente por yoduro de metilo.

El método gravimétrico no se aplicó a la fase inorgánica producto por lo siguiente:

- 1) El método de tratamiento del destilado producto de la síntesis implica que el yodo residual se transforma en yoduro de sodio, presente en la fase

inorgánica, el cual no sería posible de diferenciar del yodo del yoduro de metilo por el método gravimétrico.

2) Lo más que se podría obtener de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la fase inorgánica es lo correspondiente a la solubilidad del yoduro de metilo en agua, cantidad que representa, para los diferentes experimentos realizados, un volumen inferior a  $0.5 \text{ cm}^3$  de yoduro de metilo puro.

**Tabla 10. Análisis Gravimétrico.**

Experimento	% de Error	Volumen de CH <sub>3</sub> I puro, cm <sup>3</sup>	Forma de Agregar CH <sub>3</sub> I
1	37.9	0.9	A
2	54.3	1.0	A
3	53.9	1.0	A
4	16.5	1.0	A
5	40.2	1.0	A
6	27.1	1.0	A
7	18.6	1.0	A
8	53.6	1.0	A
9	1.9	1.0	B
10	4.1	1.0	B
11	7.1	1.0	B
12	4.9	1.0	B
13	5.7	1.0	B
14	1.8	2.0	B
15	3.3	2.0	B
16	4.7	2.0	B
17	2.1	2.0	B
18	3.2	2.0	B
19	6.4	1.0	C
20	4.2	1.0	C
21	2.6	1.5	C
22	1.6	2.0	C
23	1.4	2.0	C

### 3.1.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

#### 3.1.2.1 *DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO*

Para el desarrollo y validación del método cromatográfico se utilizó la técnica del estándar interno. Nueve fueron los estándares (ver tabla 11) que se prepararon a partir de soluciones concentradas de yoduro de metilo en metanol. Los primeros cuatro estándares fueron preparados diluyendo con metanol hasta completar 25 cm<sup>3</sup>; las soluciones preparadas a partir de un volumen específico (1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 cm<sup>3</sup>) de la solución concentrada X<sub>1</sub> y 6 cm<sup>3</sup> de propanol. Los siguientes cinco estándares fueron preparados diluyendo con agua hasta completar 100 cm<sup>3</sup>; las soluciones preparadas a partir de un volumen específico (2.5, 5.0, 7.5, 10.0, y 12.5 cm<sup>3</sup>) de la solución concentrada X<sub>2</sub> y 25 cm<sup>3</sup> de propanol. La solución concentrada X<sub>1</sub> fue preparada diluyendo 10 cm<sup>3</sup> de yoduro de metilo puro, hasta completar 100 cm<sup>3</sup> de solución, con metanol. La solución concentrada X<sub>2</sub> se preparó diluyendo 50 cm<sup>3</sup> de yoduro de metilo puro, hasta completar 250 cm<sup>3</sup> de solución, con metanol. Las concentraciones de yoduro de metilo, metanol, propanol y agua en los estándares, estuvieron dentro de los límites que permiten formar una sola fase, no dos. Cuatro de los estándares fueron preparados con exceso de metanol y los otros cinco con exceso de agua.

En el laboratorio en que se realizaron los experimentos se requería, por los diferentes proyectos en proceso, cambiar las columnas de separación instaladas en el cromatógrafo y las condiciones de operación del mismo en forma frecuente. Esto obligó a efectuar el análisis de los estándares y de las muestras producto de los experimentos de síntesis del yoduro de metilo el mismo día. Por lo anterior fue necesario determinar los factores de respuesta a tres condiciones de operación diferentes como se muestra en la tabla 12. Los estándares del No. 1 al 4 fueron analizados con la columna 10% Carbowax 20-M/ Chromosorb WHP 80/100 a dos flujos diferentes de gas helio acarreador. Los estándares del No. 5 al 9 fueron analizados con la columna DC-200.

Cada estándar se analizó al menos dos veces para unas condiciones de operación dadas. No obstante, por lo general cada estándar se analizó cinco veces a unas condiciones dadas. En la tabla 12 se presentan los factores de respuesta así como las condiciones de operación.

Los factores de respuesta se determinaron con referencia al propanol mediante la ecuación (1). Las incertidumbres de los factores de respuesta se calcularon a partir de la ecuación (3):

$$(F_i * A_i / F_{\text{propanol}}) * A_{\text{propanol}} = X_i / X_{\text{propanol}} \quad (1)$$

$$F_i \cdot \varphi_i / F_{\text{propanol}} = X_i / X_{\text{propanol}} \quad (2)$$

$$dF_1 = \left( \left( \frac{\partial F_1}{\partial X_1} dX_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial F_1}{\partial X_p} dX_p \right)^2 + \left( \frac{\partial F_1}{\partial \varphi} d\varphi \right)^2 \right)^{0.5} \quad (3)$$

En donde:

i = Compuesto de interés

F<sub>i</sub> = Factor de respuesta másico del compuesto de interés

A<sub>i</sub> = Área del pico correspondiente al compuesto de interés

X<sub>i</sub> = Fracción másica del compuesto de interés

ϕ<sub>i</sub> = Relación de área del compuesto de interés con respecto al de propanol

( A<sub>i</sub> / A<sub>p</sub> )

De los resultados obtenidos es posible observar la variación de los factores de respuesta al variar las condiciones de operación de una misma columna, así como al cambiar de columna cromatográfica. Esta variación en los factores de respuesta se explica por las diferencias en la separación de los picos de metanol y yoduro de metilo, principalmente. Con la columna DC-200, la repetitividad en los factores de respuesta obtenidos es mucho mejor que la obtenida con la columna de Carbowax. Esto lo podemos explicar por la mejor separación lograda con la columna DC-200 y por la menor concentración del metanol en las muestras analizadas.

**Tabla 11. Composición de Estándares.**

Número del Estándar	% Másico del CH <sub>3</sub> I	% Másico del Metanol	% Másico del propanol
1	1.4 ± 0.2	74.8 ± 1.3	23.8 ± 1.3
2	2.1 ± 0.2	74.4 ± 1.3	23.6 ± 1.3
3	2.7 ± 0.2	73.9 ± 1.3	23.4 ± 1.2
4	4.0 ± 0.3	73.0 ± 1.2	23.0 ± 1.2
5	1.5 ± 0.1	2.1 ± 0.2	20.8 ± 1.1
6	3.1 ± 0.2	4.2 ± 0.3	20.6 ± 1.1
7	4.5 ± 0.3	6.3 ± 0.4	20.4 ± 1.1
8	6.0 ± 0.4	8.3 ± 0.5	20.2 ± 1.1
9	7.4 ± 0.5	10.3 ± 0.6	20.0 ± 1.0

**Tabla 12. Factores de Respuesta.**

Número de Estándar	Factor de Respuesta Másico del CH <sub>3</sub> I	Factor de Respuesta Másico del CH <sub>3</sub> OH	Factor de Respuesta Másico del Propanol	Condiciones del Cromatógrafo
1	5.0 ± 0.8	4.1 ± 0.3	1.0	
2	3.9 ± 0.5	4.1 ± 0.2	1.0	Columna 10%
3	4.5 ± 0.5	4.0 ± 0.2	1.0	Carbowax
4	4.2 ± 0.4	4.0 ± 0.2	1.0	23 psig
promedio	4.4 ± 0.7	4 ± 0.3		60°C
1	6.7 ± 0.9	2.8 ± 0.2	1.0	
2	6.1 ± 0.7	3.1 ± 0.2	1.0	Columna 10%
3	6.0 ± 0.6	3.2 ± 0.2	1.0	Carbowax
4	7.1 ± 0.7	3.3 ± 0.3	1.0	24.3 psig
promedio	6.5 ± 0.5	3.1 ± 0.2		60° C
5	7.8 ± 0.0	2.4 ± 0.0	1.0	
6	7.8 ± 0.0	2.5 ± 0.0	1.0	Columna
7	8.0 ± 0.0	2.5 ± 0.0	1.0	DC-200
8	8.5 ± 0.0	2.6 ± 0.0	1.0	20 psig
9	7.7 ± 0.0	2.4 ± 0.0	1.0	30°C
promedio	8.0 ± 0.3	2.5 ± 0.1		

En las Figuras 3, 6, y 9 en el Apéndice, se muestran los cromatogramas de los diferentes estándares mencionados en la tabla 12.

### 3.1.2.2 APLICACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EN LAS PRUEBAS DE SÍNTESIS DEL YODURO DE METILO.

Para solamente tres de los sesenta y un experimentos de síntesis de yoduro de metilo efectuados se analizaron los productos por el método

los cromatogramas que aunque representan un porcentaje mínimo fueron identificados como agua (trazas) y metano,<sup>32,33</sup> ver figuras 4 y 5 del apéndice.

Para el cálculo de los gramos de muestra orgánica se usaron las siguientes ecuaciones:

$$A/B = C/(C+1)$$

también:

$$A/B = (D/E)/(1+D/E)$$

Para el cálculo de muestra inorgánica se utilizó la siguiente ecuación:

$$A/G = D/F$$

Donde:

A = Masa de CH<sub>3</sub>I

B = Masa total

C = Masa de CH<sub>3</sub>I/ Masa de CH<sub>3</sub>OH

D = A<sub>CH<sub>3</sub>I</sub> \* F<sub>CH<sub>3</sub>I</sub>

E = A<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> \* F<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>

F = A<sub>propanol</sub> \* F<sub>propanol</sub>

G = Masa de propanol

Considerando las cantidades de muestra y la incertidumbre de la técnica, se observa que la concentración del yoduro de metilo en la muestra orgánica fue tan alta que los tiempos de salida del yoduro de metilo coinciden con el del yoduro de metilo puro y la concentración del yoduro de metilo en la muestra inorgánica fue tan diluída que los tiempos de salida del yoduro de metilo coinciden con el de salida en los estándares y se aproxima a la solubilidad del yoduro de metilo en agua.

En el experimento No. 16 los factores de respuesta tienen menor incertidumbre, debido a la mejor separación entre el metanol y el yoduro de metilo.

El rendimiento para el resto de los experimentos realizados fue solo aproximado, ya que se obtuvo midiendo la fase orgánica en probetas de 5 y 10 cm<sup>3</sup>.

**Tabla 13. Estudio Cromatográfico y Gramos de Yoduro de Metilo.**

No. de experimento	<b>45</b>		<b>57</b>		<b>16</b>
Factor de respuesta de metanol	4.0 ± 0.3		3.1 ± 0.2		2.5 ± 0.1
Factor de respuesta de yoduro de metilo	4.4 ± 0.7		6.5 ± 0.5		8.0 ± 0.3
Factor de respuesta de propanol	1.0		1.0		1.0
Fase	<b>Orgánica</b>	<b>Inorgánica</b>	<b>Orgánica</b>	<b>Inorgánica</b>	<b>Inorgánica</b>
Área de pico de CH <sub>3</sub> I	387625	4069	2420157	27307	5280
Área de pico de metanol	2090	296161	25071	4070220	1040072
Área de pico de propanol		552715		2802766	1015614
Tiempo de retención CH <sub>3</sub> I, min	1.1	1.65	1.27	1.35	2.07
Tiempo de retención de metanol, min	1.73	1.21	2.13	2.22	0-89
Tiempo de retención de prop. min		3.92		5.27	3.6
Masa/ g de yoduro de metilo	14.1	0.82	3.4	0.69	1.1

## **3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

La discusión de resultados se realiza enseguida en tres apartados: En el primero se agrupan los experimentos de acuerdo a la velocidad de agitación, al tiempo de reposo de la reacción, a las temperaturas máximas de reacción y a la velocidad de adición de metanol. En el segundo se agrupan de acuerdo a las relaciones molares de los reactivos y en el tercero se analiza diversas síntesis orgánicas que fueron de gran importancia para complementar este punto.

### **3.2.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN**

En los primeros seis experimentos realizados se mantuvo una misma relación molar entre los reactivos y la agitación fue manual. Si se relaciona la temperatura máxima de reacción con los rendimientos, como se muestra en la tabla 14, se podrá observar menor rendimiento para temperaturas mayores debido a las pérdidas por evaporación. En el intervalo de temperaturas entre 53 y 109°C, no obstante la diferencia de temperaturas, se mantiene el rendimiento en 45% aproximadamente. En los experimentos Nos. 5 y 6 se utilizó un baño de agua como chaqueta de enfriamiento del matraz de reacción.

En los experimentos números uno y dos se obtuvieron rendimientos aproximadamente uno el doble del otro, no obstante ser los parámetros de operación prácticamente iguales, como se puede constatar en la tabla 14. La temperatura de la mezcla de reacción subió más en el experimento número dos, lo cual muy probablemente sea debido a que la evaporación durante la adición del metanol es menor, debido a que se agregó el metanol lentamente, y dió oportunidad a que el calor se distribuyera a través de la mezcla de forma tal que la evaporación inicial fuese menor, al no concentrarse la energía en una sola región. Es decir, se logran temperaturas locales muy altas en el experimento número uno, al agregar rápidamente el metanol, probablemente las temperaturas locales, iniciales, más altas favorecen las pérdidas de yodo, no de yoduro de metilo.

**Tabla 14. Rendimiento de Yoduro de Metilo.**

Número de Experimento	Temperatura Máxima Rx'n., °C	Temperatura Máxima de Dest., °C	Rendimiento, %	Tiempo de Adición del Metanol, min
1	122	134	41.8	0.5
2	145	150	24.1	20
3	109	131	44.5	20
4	132	92	33.4	27
5	57	115	45	45
6	53	102	45	40

Al comparar los experimentos números dos y tres, en los que se manejaron los mismos parámetros operacionales para la síntesis, se obtuvieron rendimientos en los que uno de ellos es aproximadamente el doble que el otro. En el experimento con mayor rendimiento, el número tres, no obstante añadir la misma cantidad de metanol que en el experimento dos y a la misma velocidad promedio, se alcanzó una temperatura máxima de reacción menor que en el experimento dos. Si bien, para el experimento número tres sí se registró el volumen de metanol añadido con respecto al tiempo, para el experimento dos solo se registró que se agregó despacio y durante un tiempo aproximado de veinte minutos. Algo similar se puede decir con respecto a la temperatura máxima de destilación (ver figura 12). Es decir, se obtuvo un rendimiento más alto a una temperatura máxima de reacción menor y a una temperatura máxima de destilación menor. Se observa que hay menos pérdidas a temperaturas menores, sobre todo si se tiene un sistema abierto como es el caso de los experimentos de la tabla 14.

Al comparar los experimentos números uno y tres, en los que se obtuvieron rendimientos aproximadamente iguales, se puede decir que la única diferencia en los respectivos parámetros operacionales es la velocidad de adición del metanol. En el experimento número uno se añadió rápidamente, mientras que en el experimento dos se añadió lentamente durante veinte minutos la misma cantidad de metanol que en el experimento uno. Se

obtuvieron temperaturas máximas de las mezclas de reacción aproximadamente iguales.

Para los primeros quince experimentos se anotaron las observaciones en forma muy detallada. En el experimento número tres se hace notar la presencia de un sólido verde en el cabezal de destilación, lo cual indica la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ , lo cual es factible dada la relación molar yodo/hierro para este experimento muy cercana a uno. El yodo y el hierro, a alta temperatura, pueden reaccionar formando yoduro ferroso. En el experimento número dos la relación molar yodo/hierro también es muy cercana a uno y no se menciona la presencia de un sólido verdoso.

Si comparamos los experimentos números cinco y seis como se muestra en la tabla 14, podemos observar que son prácticamente iguales, con diferencia únicamente en los tiempos de reposo de la reacción. Considerando que las muestras se encontraban perfectamente tapadas durante el tiempo de reposo anterior a la destilación se demuestra que el tiempo de reposo de la reacción no afecta, es decir, que la reacción de formación del yoduro de metilo es prácticamente despreciable a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se forma un sólido rígido.

Al comparar el rendimiento del experimento número tres con el de los experimentos cinco y seis, es posible observar resultados muy similares. Al comparar los parámetros operacionales del experimento tres con respecto a los de los experimentos cinco y seis resalta la diferencia en las temperaturas máximas de reacción, de 100%, resultado de la diferencia en las velocidades de adición del metanol y del hecho de que en los experimentos cinco y seis se utilizó un baño de agua como chaqueta del matraz de reacción, a fin de poder mejorar la velocidad de disipación de calor del sistema. En las figuras 13 y 14 se muestran las gráficas de temperatura contra tiempo y de volumen de metanol añadido contra tiempo para los experimentos tres, cuatro y cinco, en los cuales se puede observar que al parecer el factor temperatura, en ese intervalo, no es relevante. No obstante, también existe la posibilidad de que como las temperaturas de reacción en el experimento tres fueron mayores que las de los experimentos cinco y seis, lo cual implica mayores pérdidas por evaporación, el rendimiento en el experimento tres realmente fuese mayor que el obtenido. Lo anterior parece confirmarse al comparar el rendimiento del experimento tres y el del número dos. Los experimentos dos y tres son comparables en todos los parámetros operacionales, excepto en que la temperatura de reacción es más alta para el experimento dos, lo cual implica una mayor evaporación y por consiguiente un menor rendimiento.

Si inmediatamente después de terminada la destilación se lava el matraz con agua, es muy fácil remover los sólidos obtenidos, pero si se deja cierto tiempo, solamente es posible removerlos utilizando ácidos. Lo anterior sucede si el matraz se deja abierto a la atmósfera, es decir debido a la reacción de los sólidos con el oxígeno ambiental. Es probable que los sólidos reaccionan después de terminada la reacción formando óxidos poco solubles.

### 3.2.2 RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

Es posible separar los sesenta y un experimentos en grupos de experimentos con relaciones molares similares de reactivos. Se listan los grupos principales a continuación en la tabla 15.

**Tabla 15. Experimentos con una Relación Molar Yodo/Metanol de 0.51.**

No de Experimento	Relación Molar Yodo/Metanol	Relación Molar Yodo/Hierro	Rendimiento %	Agitación rpm	T. Max. Reacción °C	T. Final Reacción °C	Tiempo de Reposo de Reacción, h
41	0.51	0.51	4.55	1300			4
43	0.51	0.29	2.28	1300	94		4
46	0.51	0.51	3.25	500	120		4
47	0.51	0.51	2.44	500	86		4
49	0.51	0.29	1.30	500		72	24
51	0.51	0.51	9.43	1300	84	90	24
59	0.51	0.51	3.25	1300	96		4

**Treinta y ocho experimentos** con una relación molar yodo/metanol de **1.71**, relación igual a 3.4 veces la teórica, para diferentes relaciones molares

yodo/hierro de 0.82, 0.96, 0.97, 1.71, presentan un rendimiento promedio de 31.8% con una desviación estándar de 20.1% como lo muestra la tabla 16.

**Tabla 16. Experimentos con Relación Molar Yodo/Metanol de 1.71.**

No. de Experimento	Relación Molar Yodo/Metanol	Relación Molar Yodo/Hierro	Rendimiento %	Agitación rpm	T. Max Reacción °C	T. Final Reacción °C	Tiempo de Reposo de Reacción, h
1	1.71	0.964	41.76	50	122	40	24
2	1.71	0.964	24.1	50	122	40	24
3	1.71	0.964	44.5	50	109	45	24
4	1.71	0.967	33.4	50	132	70	24
5	1.71	0.964	45	50	57	36	4
6	1.71	0.964	45	50	53	34	24
16	1.71	0.964	3.3	-	-	-	22
17	1.71	0.824	0.0	600	-	-	24
18	1.71	0.824	0.0	500	-	-	24
19	1.71	0.824	0.0	500	-	-	72
20	1.71	0.824	0.0		-	-	24
21	1.71	0.824	37.1	500	-	-	24
22	1.71	0.824	18.55		-	-	24
23	1.71	0.824	0.0		-	-	72
24	1.71	0.824	0.0	500	-	-	24
25	1.71	0.824	0.0	500			24
26	1.71	0.824	1.86	500			24
27	1.71	0.967	19.95	500			48
28	1.71	0.964	53.81				4
29	1.71	0.964	44.53		64		24
30	1.71	0.964	43.6		60	60	24
31	1.71	0.964	37.11		51		24
32	1.71	0.964	34.3			52	24
33	1.71	0.964	29.7		122	40	24
34	1.71	0.964	43.6	500		72	24
35	1.71	0.964	39.9			72	24
36	1.71	0.964	28.8			61	24
37	1.71	0.964	44.5			60	96
38	1.71	0.964	49.2		54		24
39	1.71	0.964	50.1		67		24
40	1.71	0.967	53.3				24
42	1.71	0.964	39	500	50	82	4
44	1.71	1.705	58	1300	86	86	4
45	1.71	1.705	57.5	1300	69	35	4
48	1.71	0.964	47.5	1300			24
50	1.71	1.705	56.6	500	51	51	24
60	1.71	0.964	51.02	1300	52	57	24
61	1.71	0.964	40.82	500			3

**Cinco experimentos** con una relación molar yodo/metanol de 4.42, relación igual a 8.8 veces la teórica, para una relación molar yodo/hierro de 2.99, presentan un **rendimiento promedio de 43.0%** con una **desviación estándar de 15.9%** como se ilustra en la tabla 17.

**Tabla 17. Experimentos con Relación Molar Yodo/Metanol de 4.42.**

No. de Experimento	Relación Molar Yodo/Metanol	Relación Molar Yodo/Hierro	Rend. %	Agitación rpm	T. Max. Reacción °C	T. final de Rx'n °C	T. Máx. de Dest. °C	Tiempo de Reposo de Reacción, h
52	4.42	2.992	50.45	500	41	50	180	24
53	4.42	2.992	44.45	500	46.5	53.8	138	24
54	4.42	2.992	56.46	1300	46		178	4
55	4.42	2.992	15.62	1300	40		60	4
56	4.42	2.992	48.05	1300	40		178	4

**Once experimentos** fueron analizados por su relación con los tres grupos anteriores, ya que solamente se pueden formar subgrupos de no más de tres experimentos que mantienen la misma relación molar yodo/metanol, como se muestra en la tabla 18. Las relaciones molares yodo/metanol para estos once experimentos toman alguno de los siguientes valores: 0.16, 0.32, 0.73, 1.87, 1.94 y 8.79. Las relaciones molares yodo/hierro son 0.45, 0.77, 1.00, 1.76 y 4.98. Enseguida se analiza cada subgrupo por separado, pero ya es posible hablar de una tendencia hacia valores más altos de rendimiento al aumentar la relación molar yodo/metanol.

**Tabla 18. Experimentos Agrupados por su Relación Molar Yodo/Metanol.**

No. de Experimento	Relación Molar Yodo/Metanol	Relación Molar Yodo/Hierro	Rend. %	Agitación rpm	T. Máx. Reacción °C	T. Final Reacción °C	T. Máx. de Dest. °C	Tiempo de Reposo de Reacción, h
12	0.16	0.769	0.0				145	24
13	0.16	0.769	0.0	250			170	6.5
15	0.16	1.0	1.819				218	24
10	0.32	0.769	0.0				198	24
11	0.32	0.769	0.0				189	36
14	0.32	1.0	1.56				187	24
57	0.73	0.447	4.88	1567	81		187	4
9	1.87	1.756	50.8		66	39	121	72
7	1.94	1.765	0.0	50	85	35	96	24
8	1.94	1.765	20.7	50	78	35	-	24
58	8.79	4.98	14.33	1500		50	180	24

En cada uno de los siete experimentos con una relación molar **yodo/metanol de 0.51**, el número de moles de yodo utilizados fueron 0.2496, y el número de moles de metanol 0.4937. Dos de los experimentos se efectuaron con una relación yodo/hierro de 0.29, y cinco de ellos con una relación molar de 0.51. No existe diferencia "significativa" desde el punto de vista estadístico entre los siete experimentos de la tabla 15, ya que si formamos subgrupos de acuerdo a la relación molar yodo/hierro, se obtiene prácticamente la misma media y desviación estándar en cada subgrupo que para el grupo de los siete experimentos. En la tabla 15 se presenta un listado de los rendimientos de estos siete experimentos con sus respectivos parámetros de operación. Es relevante hacer notar que para las relaciones molares con las que se trabajó, el rendimiento es prácticamente independiente de los demás parámetros de operación. Para estos siete experimentos las relaciones molares  $I_2/Fe$  fueron menores que las necesarias para formar  $FeI_2$ .

El experimento con el mayor porcentaje de rendimiento de este grupo de siete, presenta un rendimiento aproximadamente del doble que el valor promedio, y tiene como característica relevante el haber mantenido la agitación durante treinta minutos más que el tiempo normal de operación.

En los treinta y ocho experimentos con una relación molar **yodo/metanol de 1.71**, el número de moles de yodo utilizados en la mayoría de los experimentos fue de 0.295, excepto en tres experimentos (números 4, 27 y 40) en los que se utilizaron 0.591. El número de moles de metanol en la mayoría de los experimentos fue de 0.173, excepto en tres de ellos (los número 4, 27 y 40) en que fue de 0.346. Estos treinta y ocho experimentos se distribuyeron en cuatro grupos, de acuerdo a la relación molar yodo/hierro, para propósitos de interpretación de resultados.

a) Diez de los experimentos fueron realizados con una relación molar **yodo/hierro de 0.82** , y presentan un **rendimiento promedio de 5.8%** y una **desviación estándar de 12.4%**. Prácticamente el rendimiento es cero en todos los experimentos de este grupo, excepto en los experimentos 21 y 22 como se describe en la tabla 16. Con respecto a los experimentos con relación molar yodo/metanol de 0.51, podemos decir que prácticamente se utilizó la misma cantidad de yodo, pero cantidades menores de metanol y hierro. Los diez

experimentos de este grupo fueron similares en cuanto a la forma de añadir el metanol, en unos cuantos minutos; se agitó aproximadamente a la misma velocidad; la diferencia está en que en los experimentos 21 y 22 no se utilizó un baño de agua o de aceite para efectuar las destilaciones, como en todos los demás experimentos de este grupo. El utilizar un baño de agua o aceite limitó la temperatura de la superficie del matraz de destilación a cuanto más, a 150°C, lo cual no fue suficiente para obtener destilado de la mezcla de reacción. En los experimentos 21 y 22 la temperatura de la mezcla de reacción es la que se mantuvo a 120 o 150°C. El **rendimiento del experimento 21**, de **37.1%**, es el más representativo para estas relaciones molares, si consideramos las limitaciones operacionales que estuvieron presentes durante la realización del experimento 21 como se muestra en la tabla 16 y figura 15.

b) Veintidos de los experimentos fueron realizados con una relación molar **yodo/hierro de 0.96**, y presentan un **rendimiento promedio de 39.9%** y una **desviación estándar de 11.6%**. Con relación a los diez experimentos anteriores (ver inciso a), en estos veintidos experimentos se utilizaron las mismas cantidades de yodo y metanol, y una menor cantidad de hierro (un 85.5%). Los rendimientos que presentan una mayor frecuencia dentro de los de este grupo son **los rendimientos que están entre 40% y 45%**, como se ilustra en la figura 16.

En el experimento número tres de esta serie se menciona la presencia de un sólido verdoso en el cabezal de destilación, lo cual revela la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  muy probable por la formación de yoduro ferroso, ya que la relación molar yodo/hierro utilizada en estos experimentos es muy cercana a uno.

c) Tres de los experimentos fueron realizados con una relación molar **yodo/hierro de 0.97**, y presentan un **rendimiento promedio de 35.6%** y una **desviación estándar de 16.8%** como se describe en la figura 17. Si bien estos tres experimentos los podríamos haber agrupado con los 22 experimentos mencionados en la tabla 16, por tener prácticamente la misma relación yodo/hierro, (ver figura 18) y presentar rendimientos promedios comparables, se agruparon por separado, considerando que las cantidades de yodo, metanol y hierro fueron dobles que las cantidades utilizadas en los experimentos tratados en inciso b.

En dos de los tres experimentos estuvo rozando el agitador con las paredes del matraz, el tiempo de agitación fue menor de una hora y se presentó menor rendimiento. El experimento número cuarenta, el que presenta mayor rendimiento de los tres, de 53.3%, es el que se realizó con una mayor velocidad de agitación, y a una mayor temperatura de destilación. Esto último deja ver la posibilidad de que la reacción siga realizándose durante la destilación.

También es importante notar que en el experimento cuatro se detecta un sólido verdoso en el cabezal de destilación, y en el matraz de destilación un sólido verde grisáceo, lo cual revela la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ , que sugiere la presencia de  $\text{FeI}_2$ . El rendimiento más alto presentado en este grupo de experimentos es comparable al rendimiento más alto, de 53.8%, del grupo anterior de veintidos experimentos.

d) Tres de los experimentos fueron realizados con una relación molar **yodo/hierro de 1.71**, y presentan un **rendimiento promedio de 57.4%** y una **desviación estándar de 0.71%**. Los rendimientos más altos para esta relación molar **yodo/metanol de 1.71** se obtienen con este grupo de experimentos, en el cual se presenta una desviación estándar del rendimiento muy pequeña. En los experimentos de este grupo fue en los que se utilizaron las menores cantidades de hierro como se muestra en la figura 19. La relación molar yodo/hierro de 1.71 indica la posibilidad de la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Los altos rendimientos se obtuvieron a muy diferentes condiciones de operación, como puede observarse en los experimentos que están sombreados de la tabla 16.

En los cinco experimentos con una relación molar **yodo/metanol de 4.42**, el número de moles de yodo utilizados fueron 0.295, la misma cantidad que la utilizada en treinta y cinco de los treinta y ocho experimentos realizados con

una relación molar yodo/metanol de 1.71. La cantidad de metanol fue de un 39% de la cantidad utilizada en los mismos treinta y cinco experimentos antes mencionados. En estos cinco experimentos se utilizó la menor cantidad de hierro que los demás cincuenta y seis experimentos realizados.

A pesar de calentar gradualmente en esta serie de experimentos, parte de los lodos se pasaban al condensador durante la destilación. Esto es factible debido a la poca cantidad de hierro utilizada en estos experimentos. La repetitividad y el rendimiento se vieron afectados, muy probablemente por el yoduro de metilo atrapado entre los sólidos que taponeaban el flujo de vapores por el condensador, lo cual impedía que se siguiese destilando.

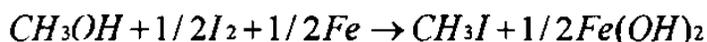
Al comparar los experimentos 52 y 53, y los experimentos 54 y 56, se pueden detectar diferencias en los rendimientos de entre un 6 y 8%, no obstante la similitud de condiciones de operación entre cada par de experimentos. En el experimento número 55 se presentaron muchos problemas hidráulicos durante la realización del mismo, de manera que si no lo consideramos, podemos obtener un **rendimiento promedio de 48.9%, con una desviación estándar de 5.1%**.

Los **once experimentos** cuyos parámetros de operación se muestran en la tabla 18, trabajan con relaciones molares de reactivos que son analizados por su relación con los tres grupos anteriores, ya que solamente se pueden formar subgrupos de cuando más tres experimentos que mantienen la misma

relación molar yodo/metanol. Las relaciones molares yodo/metanol para estos once experimentos toman alguno de los siguientes valores: 0.16, 0.32, 0.73, 1.87, 1.94 y 8.79. Las relaciones molares yodo/hierro son 0.45, 0.77, 1.00, 1.76 y 4.98. Se observó que el experimento nueve tiene más alto rendimiento con relación yodo/metanol 1.87.

A continuación se muestra un listado de las posibles reacciones químicas presentes en el proceso de síntesis, así como las relaciones molares correspondientes de los reactivos muy similares a las utilizadas en los experimentos realizados.

#### REACCIÓN

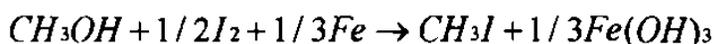


$$I_2/CH_3OH = 0.5$$

$$Fe/CH_3OH = 0.5$$

$$I_2/Fe = 1.0$$

#### REACCIÓN

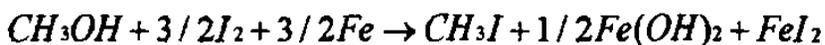


$$I_2/CH_3OH = 0.5$$

$$Fe/CH_3OH = 0.33$$

$$I_2/Fe = 1.5$$

## REACCIÓN



$$I_2/CH_3OH = 1.5$$

$$Fe/CH_3OH = 1.5$$

$$I_2/Fe = 1.0$$

## REACCIÓN



$$I_2/CH_3OH = 2.0$$

$$Fe/CH_3OH = 1.33$$

$$I_2/Fe = 1.5$$

### 3.2.3 OTRAS REACCIONES DE SÍNTESIS

1.-La síntesis del  $FeI_2$  se realizó con polvo de hierro de tamaño de partículas no mayores de  $73 \mu m$  y yodo molido como reactivos y un gas inerte,<sup>34</sup> con diferentes relaciones molares de  $I_2:Fe$  de (1.0-2.5):1 en un intervalo de temperaturas de 60-110°C durante 30-40 minutos ilustrado mediante las figuras 20 y 21 obteniéndose un rendimiento de 64-85%, como se muestra en la tabla 19 junto con la proporción atómica  $I/Fe$  obtenida en el producto que es separado del hierro residual. Algo muy importante que cabe mencionar es que

una vez formada una capa de  $\text{FeI}_2$  sobre la superficie del hierro la reacción prácticamente se termina.

El yoduro ferroso tiene un punto de fusión de  $584^\circ\text{C}$ , forma cristales hexagonales de color gris o rojo oscuro, solubles en agua, alcohol o éter. En solución acuosa el  $\text{FeI}_2$  no es estable en el aire.

**Tabla 19. Experimentos de la Síntesis de Yoduro Ferroso.<sup>34</sup>**

Número de Experimento	Relación Molar $\text{I}_2 / \text{Fe}$	Temperatura $^\circ\text{C}$	Tiempo Min.	Rendimiento %	Proporción Atómica I/Fe
1	2.0	95	40	85	2.00
2	1.0	60	40	64	2.00
3	1.5	105	30	75	2.01
4	1.5	110	30	70	2.00
5	2.5	100	30	83	2.01
6	0.85	115	300	39	1.99
7	3.0	95	40	85	2.01
8	3.0	55	360	28	2.00
9	0.85	750	480	-	1.97

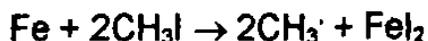
En el experimento No. 1 el porcentaje molar de yodo utilizado fue de 66.3%, una relación molar de  $\text{I}_2/\text{Fe}$  de 2.0, una temperatura de  $95^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 40 minutos, obteniéndose el rendimiento más alto de 85% de  $\text{FeI}_2$ , de acuerdo a la proporción atómica. De igual manera al observar el experimento ocho se obtuvo el mismo rendimiento para una relación molar

de 3.0, a una temperatura de reacción de 95°C, con una proporción atómica de 2.01, lo que indica la probable presencia de  $\text{FeI}_3$ ; y por último para el experimento seis y nueve la relación molar  $\text{I}_2/\text{Fe}$  es de 0.85, la temperatura y el rendimiento para el experimento seis son 115°C y 39% respectivamente y para el experimento nueve la temperatura es de 750°C y no se reporta rendimiento. Relacionando esta información con los experimentos de la tabla 14 del primer apartado, los rendimientos más altos están alrededor de 60 y 110°C mientras que los experimentos diez, once y doce de la tabla 18 con relación molar  $\text{I}_2/\text{Fe}$  de 0.769, no se obtuvo yoduro de metilo; pero en la tabla 16 se muestra el experimento 44 de la Síntesis del Yoduro de Metilo, en el que se obtuvo el rendimiento más alto 58%, el porcentaje de yodo utilizado fue de 63%, una relación molar de  $\text{I}_2/\text{Fe}$  de 1.71, una temperatura de 86°C y un tiempo de reacción de 60 minutos.

De acuerdo a lo anterior se observa que las condiciones favorables para la síntesis del  $\text{FeI}_2$  lo son también para el  $\text{CH}_3\text{I}$ , así que a medida que se incrementa el rendimiento del yoduro ferroso, se incrementa el del yoduro de metilo y a condiciones de operación similares.

El yoduro férrico<sup>35</sup> es rápidamente descompuesto en solución a  $\text{FeI}_2$  y  $0.5 \text{ I}_2$ , aún cuando es posible que se forme una cierta cantidad en equilibrio con

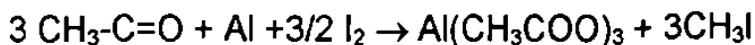
el yoduro de hierro (II) y yodo.<sup>36,37</sup> El hierro reacciona con el yoduro de metilo formando yoduro ferroso y radicales metilos.<sup>38</sup>



Existe una fuerte tendencia del hierro a formar complejos, especialmente en estado férrico. El número de coordinación más común para el hierro es seis. Los complejos férricos son más estables que los ferrosos.<sup>39</sup> El hierro férrico tiene intensa afinidad por el oxígeno y, por consiguiente, notable tendencia a combinarse con grupos hidroxilo, formando compuestos estables.<sup>40</sup>

2.-La síntesis de yoduro de metilo<sup>41</sup> utiliza un metal de cualesquiera de las familias de la tabla periódica, Ia, IIa, IIIa, Ib, IIb, IIIb y IVb con yodo y con un miembro de las siguientes familias de compuestos: alcoholes, ésteres, éteres dialquílicos, éteres dialílicos. La temperatura de reacción es la comprendida entre 15 y 150°C, y la presión entre 1 y 50 atm.; una ventaja de esta síntesis con respecto al utilizado industrialmente es que no se obtiene agua y por lo tanto no se forma el ácido yodhídrico, no utiliza rodio que es un material costoso y no hay la posibilidad de que se forme el metano al descomponerse el yoduro orgánico obtenido. A continuación se menciona un ejemplo, en el que se utiliza 2.27 g (0.084 mol) de aluminio metálico, 4.79 g (0.019 mol) de yodo y

65 g (0.877 mol) de acetato de metilo, con un rendimiento de 47% y la reacción es la siguiente:

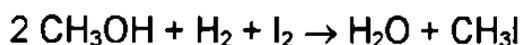


Además esta patente menciona otros métodos de la síntesis del yoduro de metilo que se muestran en la tabla 20.

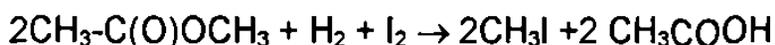
**Tabla 20. Síntesis de Yoduro de Metilo.<sup>41</sup>**

Reactivos	catalizador	reacción	condiciones	desventajas
yodo, hidrogeno y metanol	rodio, iridio o rutenio	R. I		-co-produce el agua y da lugar a una mezcla azeotrópica. -produce HI el cual es muy corrosivo
yodo, hidrogeno y acetato de metilo y/o éter dimetilico	paladio, rodio, platino rutenio o níquel	R.II	Temp. 160-180°C Presión de 0.5 y 300 atm	Costo del catalizador -Formación de metano
metanol, yodo y fósforo	platino	R.III	baño de agua 70-75°	Costo del catalizador

Reacción I:

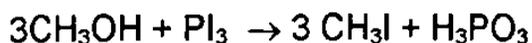


Reacción II:



En esta reacción, estudios recientes<sup>42 43</sup> han demostrado que los yoduros de alquilo adsorbidos en metales de transición se disocian fácilmente formando alcanos.

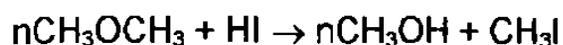
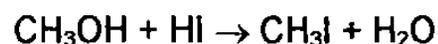
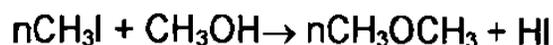
Reacción III:



El método existente de fabricación del yoduro de metilo es a partir de yodo, metanol y fósforo. El rendimiento a yoduro de metilo se incrementa al incrementar la concentración del yodo, así que la velocidad de reacción va aumentando conforme se forma más yoduro de metilo, ya que el yodo es más soluble en el yoduro de metilo que en el metanol, el yoduro de metilo forma con el alcohol metílico una mezcla que hierve a una temperatura constante de 39°C y que contiene 93% de yoduro de metilo en peso.<sup>44</sup>

También en este método de síntesis se obtienen los mismos resultados de rendimiento independientemente de que se utilice metanol absoluto o metanol con 10% de agua.<sup>28</sup> En presencia de fósforo, el yodo sustituye a un grupo hidroxilo para formar el yoduro correspondiente.

De acuerdo con las síntesis de yoduro de metilo descritas, no se esperaría la formación de subproductos en el presente estudio, ya que no se obtiene agua, ni se utiliza rodio, sin embargo es posible la reacción entre el yoduro de metilo y metanol cuando se mantienen a la temperatura de 100°C por un tiempo de 16 horas en un tubo sellado con nitrógeno<sup>45</sup> y presenta el siguiente mecanismo:



A sido posible la coproducción de carboxilatos aromáticos y yoduro de metilo, a partir de la carbonilización de yoduros aromáticos. Utilizando este método, con yoduro de níquel como catalizador, en presencia de metanol, se obtuvo yoduro de metilo. Las condiciones de operación para la reacción son de 170°C y 52.7 Kg/cm<sup>2</sup>.<sup>46</sup>

3.- Se observó que la secuencia seguida al añadir los reactivos es importante, ya que si mezclamos primeramente el yodo con el metanol, y luego lo añadimos al hierro, la reacción no se detecta a simple vista. Lo mismo sucede si mezclamos el metanol y el hierro y después lo añadimos al yodo. El añadir el metanol al yodo previamente mezclado con el hierro el medio se calienta inmediatamente para dar lugar a un sólido de un color negro brillante, luminoso, y muy viscoso, que se adhiere al vidrio. El hierro originalmente es de color gris, y el yodo de color morado. Al añadir agua al medio de reacción, la solución toma un color café, y el sólido cambia su apariencia para quedar como el hierro original. La secuencia seguida en la serie de experimentos realizados de añadir el metanol a una mezcla previa de yodo y hierro, es diferente a la seguida cuando en lugar de hierro se utiliza fósforo. Para ese caso se mezclan

el fósforo y el metanol, añadiendo el yodo gradualmente en pequeñas porciones.

4.- En un listado de los experimentos realizados por Dangyan para la formación de yoduros de alquilo, es interesante notar que en todos sus experimentos utilizó una relación molar de yodo/hierro de 1.5; además el orden en que se añaden los reactivos varía de acuerdo al haluro de alquilo que se quiera sintetizar, así como de acuerdo a los reactivos utilizados, esta información se muestra en la tabla 21.

**Tabla 21. Formación de Haluros de Alquilo por M. T. Danyan.**

Síntesis	Observaciones	Halógeno/ Hierro	Halógeno/ Alcohol	Rend. %	Referencia
Reacción de cloruro férrico con etanol	a	1.5	0.77	86	47
Reacción de cloruro férrico con compuestos orgánicos.	b	-	-	98	48
Reacción de yodo y hierro con metanol	c	1.5	1.9	50.3	25
Reacción de yodo y hierro con acetato de etilo	c	1.5	0.51	96.6	25
Reacción de yodo y hierro con benzoato de etilo	c	1.57	0.52	87.2	25
Reacción de halógeno con hierro y etanol	d	1.5	0.64	81.7	49
Reacción de yodo y aluminio con éter metil-fenílico.	e	-	-	70	50
Reacción de yodo y aluminio con éter etil-fenílico	e	-	-	62.4	50
Reacción de yodo y aluminio con butanol	e			70.9	50
Reacción de halógeno y aluminio y magnesio con alcoholes y ésteres	f	-	-	70-90	51
Reacción de bromo y hierro con butanol	g	1.5	0.5	46.4	52

a.- Cuando se parte de cloruro férrico y de ya sea acetato de etilo, benzoato de etilo o alcohol etílico se mantiene refluendo la mezcla de ambos reactivos por alrededor de hora y media, para formar cloruro de etilo, con 73, 74 y 86 % de rendimiento respectivamente.

**b.-** Cuando se parte de cloruro férrico ya sea con metanol, acetato de metilo y benzoato de metilo para formar el cloruro de metilo, se procede de manera similar al inciso a. Para esta síntesis se enfatiza que el cloruro férrico debe ser anhidro, dando un rendimiento arriba del 98%.

**c.-** Cuando se parte de hierro, yodo y metanol para obtener el yoduro de metilo, primero se mezclan el yodo con el hierro y después se añade el metanol. Cuando se parte de hierro, yodo y acetato de etilo para obtener el yoduro de etilo, el yodo y el hierro son añadidos al acetato de etilo en porciones. Cuando se parte de hierro, yodo y benzoato de etilo, la cantidad total de yodo y hierro se añaden al benzoato para proceder a calentar, a fin de que se obtenga el yoduro de etilo.

**d.-** Cuando se parte de hierro, bromo y alcohol etílico absoluto para obtener el bromuro de etilo se procede de la siguiente forma: la mezcla de hierro y etanol es enfriada, para después añadir lentamente y agitando el bromo. Después, la mezcla es calentada de 165 a 245°C.

Es importante notar que a pesar de que el orden de adición de todos los reactivos, siempre se mantiene una relación halógeno/hierro de 1.5, y una relación halógeno/alcohol de 0.5.

e.- La reacción de aluminio, yodo, y metanol produce yoduro de metilo e hidróxido de aluminio. Con éter feniletílico se obtiene yoduro de etilo y fenol, las reacciones son espontáneas y muy exotérmicas.

f.- La reacción de aluminio, yodo y acetato de etilo procede cuando a la mezcla de aluminio y acetato de etilo se les agrega yodo mientras se está enfriando, para después calentar el producto de 110 a 210°C. Los productos formados son el yoduro de etilo y el triacetato de aluminio. De manera similar se procede con magnesio, yodo y benzoato de metilo, para obtener yoduro de metilo y con benzoato de etilo o acetato de etilo para obtener el yoduro de etilo. En todos los casos el rendimiento del yoduro de alquilo se encuentra entre un 70 y 90%. La reacción de aluminio, yodo y etanol da un 80.6% de yoduro de etilo. En resumen el yodo en presencia de magnesio, hierro o aluminio reacciona con los ortoésteres y los ésteres para formar yoduro de alquilo.<sup>37</sup>

g.- Al hierro y butanol se agregó lentamente el bromo, con otros alcoholes se obtuvieron rendimientos más altos.

Se ha encontrado que las reacciones de yodación son las menos exploradas en el campo de la halogenación. Esto se debe a las dificultades de ejecución, a los costos elevados y a la inestabilidad de los productos. Los métodos de yodación tienen un campo bastante limitado, porque el yodo es el

menos activo de los halógenos. En general, estas reacciones exigen la presencia de un catalizador o un iniciador potente y el grado de yodación es relativamente pequeño.<sup>43</sup>

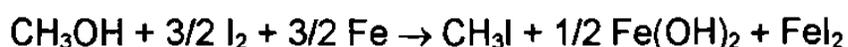
## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 CONCLUSIONES

El objetivo general de este estudio fue la síntesis del yoduro de metilo a partir de metanol, yodo y hierro esponja. De la discusión de resultados y en acuerdo con la literatura especializada se puede concluir lo siguiente:

1.- Se encontró que los experimentos con más alto rendimiento de yoduro de metilo son los que tienen una relación molar de metanol/hierro de 1.0, de yodo/metanol y yodo/hierro mayor de 1.5, tal que la reacción que más se ajusta a esta síntesis es la siguiente:



Con relación molares de yodo/metanol de 1.5 y yodo/hierro de 1.0

2.- En la reacción de metanol con yodo y hierro se observó que el orden de adición de los reactivos es muy importante; esto indica que el hierro y yodo

reaccionan primero en presencia de metanol formando  $\text{FeI}_2$  y  $\text{FeI}_3$  y que el yoduro férrico es utilizado como catalizador, debido a que se está realizando una reacción de sustitución doble, y además el  $\text{FeI}_3$  se caracteriza por la tendencia a combinarse con grupos hidroxilos formando compuestos estables.

3.- El intervalo de temperaturas de la mezcla de reacción se ubica entre 53 y 109°C. Esto se observó en los primeros seis experimentos realizados en los que se mantuvo una misma relación molar entre los reactivos y la agitación fue manual. Se obtuvo un mayor rendimiento para este intervalo de temperaturas y coincide además con la formación de yoduro ferroso.

4.- La destilación es importante realizarla cuando la temperatura de la mezcla es mayor de 100°C, porque al parecer continúa ocurriendo la reacción química durante la misma y hasta es probable que el yoduro de metilo actúe como promotor.

5.- El análisis gravimétrico es un método que no se recomienda utilizar por las razones que se mencionan en la sección 3.1.1.2.

6.- En el análisis Cromatográfico se observó que con la columna cromatográfica DC-200 la repetitividad en los factores de respuesta obtenidos es mucho mayor que la obtenida con la columna de Carbowax.

7.- Entre los subproductos que se pueden generar están: óxidos e hidróxidos de hierro y como contaminantes agua, metano, ácido yodhídrico, éter dimetílico y acetaldehído.

8.- Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden utilizar para visualizar una optimización del proceso de fabricación de yoduro de metilo utilizando hierro esponja.

## **4.2 RECOMENDACIONES**

1.- Mantener una buena agitación en el sistema de reacción.

2.- Tomar en cuenta las propiedades del yoduro de metilo, entre ellas su volatilidad, para cualquier estudio que se desee.

3.- Tener precaución al trabajar con esta síntesis porque el yoduro de metilo es muy tóxico.

4.- No es necesario dejar reposar la mezcla de reacción un día para proceder a la destilación.

5.- Diseñar muy bien los experimentos a realizar, ya que en reacciones de síntesis como ésta, al variar un parámetro se obtienen resultados muy diferentes.

6.- Al realizar experimentos preliminares es conveniente, en caso de ser posible, usar el equipo de la misma escala, capacidad, sensibilidad, potencia, etc.

7.- Analizar, si es posible, la mezcla de reacción obtenida para saber con exactitud cuales son los subproductos.

## BIBLIOGRAFÍA

1.- Treviño F, N. N. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. **1983**.

2.- Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*.

Vol. 13, 668-669; Third Edition **1981**.

3.- Ohr, H. D.; Sims, J. J.; Grech, N. M.; Becker, J. O.; McGiffen, M. E., **1996**,

*Plant Disease* 80: 731-735.

4.- Braun, A. L. and Supkoff, D. M.

Options to Methyl Bromide for the Control of Soil-Borne Diseases and Pests in California with Reference to the Netherlands and D.M. Supkoff, July **1994**; Pest Management Analysis and Planning Program, Department of Pesticide Regulation, California Environmental Protection Agency.

- 5.- Freitas, F. F. Martins; Fernández, Fernando M. S. Silva; Cabral, B. J. Costa  
*J. Phys. Chem.* (1995) Vol. 99, No. 14, 5180.
- 6.- Gan, Jianying; Yates, Scott R.  
*J. Agr. Food Chem.* (1996) Vol. 44, No. 12, 4001.
- 7.- Garland, Carl S.; Giles, Martin F.; Poole, Andrew D.; Sunley, John G.  
Patente U.S. US 5,510,524  
Chemical Abstracts. (1996) Vol. 125, No. 4.
- 8.- Ohr, Howard D.; Grech Nigel M.; Sims, James J.  
PCT Int. Appl. WO 97 44,127 1997; US Appl. 649,555 1996.  
Chemical Abstracts. (1998) Vol. 128, No. 4.
- 9.- Lindgren, D. L. Methyl iodide as a fumigant.  
*J. Econ. Entomol.* (1938) 31, 320.
- 10.-Shimotori, Hitoshi; Kishi, Atsuro; Arai, Masaru.  
Patente JP 10 29,901 [98 29,901].  
Chemical Abstracts. (1998) Vol. 128, No. 13.

11.-Osha Regulated Hazardous Substances

Health, Toxicity, Economic and Technological Data Volume 2, Noyes data Corporation, **1990**.

12.-Sitting, M. *Handbook of Toxic and Hazardous Chemical and Carcinogens*.

2nd ed. Noyes

Publications, Park Ridge, NJ. **1985**.

13.-Ramacher, Bjoern. *Ber. Forschungszent. Juelich* **1997**, (Juel-3424),

1-230 pp. (Ger). Chemical Abstracts (**1998**) Vol. 128, No. 12.

14.-The Merck Index. *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*.

11th ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. **1989**.

15.-Clayton, G. D. and Clayton, F. E. .

Eds. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. Volume II B.

3rd Revised Ed. John Wiley & Sons, New York. **1981**.

16.-International Agency for Research on Cancer (IARC).

IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Man. Some Fumigant, the Herbicides 2,4-D and 2,4,5-T, Chlorinated Dibenzodioxins and Miscellaneous Industrial Chemicals. Volume 15. World Health Organization, Lyon. **1977.**

17.-U. S. Department of Health and Human Services.

Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program National Library of Medicine, Bethesda, MD. **1993.**

18.-Richard J. Lewis, Sr; Van Nostrand Reinhold

Hazardous Chemical Desk Reference

Third Edition, New York. **1993.**

19.-U.S. Environmental Protection Agency.

Technical Background Document to Support

Rulemaking Pursuant to the Clean Air ActCSection 112 (g). Ranking of Pollutants with Respect to Hazard to Human Health. EPAB450/3-92-010.

Emissions Standards Division, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. **1994.**

20.-Caldwell, Jane.; Woodruff, Tracey.; Morello-Frosch, Rachel; Axelrad, Daniel.

*toxicol. Ind. Health* **1998**, 14 (3), 429-454 (Eng).

Chemical Abstracts (**1998**) Vol. 128, No. 22.

21.-Oram, D. E.; Penkett, S. A.

*J. Atm. Env.* (**1994**) Vol. 28, No.6, pp 1159-1154.

22.-Laternus, Frank; Adams, Freddy C.

*Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25(6), 773-776 (Eng).

Chemical Abstracts (**1998**) Vol. 128, No. 19.

23.-Yoshida, S.; Muramatsu, Y.

*J. Atm. Env.* (**1995**) Vol. 29, No. 1, 21.

24.-Jay, K.; Stieglitz, L.

*Chemosphere* **1995**, 30(7), 1249-60 8Eng).

Chemical Abstracts (**1995**) Vol. 122.

25.-Dangyan, M. T. The reaction of iodine and iron (with organic compounds).

*J. Gen. Chem. (U.S.S.R)* (**1940**) 10, 1668-9.

- 33.-Walter J. Moore. *Fisicoquímica Básica*.  
Ed. Prentice Hall Hispanoamericana S. A. **1986**.
- 34.-Podorozhnyi, A. M.; Safonov, V.V.  
Manufacture of Iron Iodide.  
*Patente*. U.S.S.R. SU 1,421,701 (**1971**).
- 35.-Yoon, K. B.; Kochi, Jay Kazuo.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* (**1988**), 561, 174-84 (Eng).
- 36.-Yoon, K. B.; Kochi, J. K.  
*J. Org. Chem.* **1989**, 54 (13), 3028-36 (Eng).  
Chem. Abs. (**1989**) Vol 111, 22727e.
- 37.-Cotton, F. A.; Wilkinson, G.  
*Advanced Inorganic Chemistry*.  
4th ed.; Wiley: New York, p 753; **1980**.
- 38.-Torkil Holm. *J. Am. Chem. Soc.* (**1999**), 121, 515-518.

39.-Yoon, K. B.; Kochi, J. K.

*J. Inorg. Chem.* (1990), Vol. 29, No. 4, 869.

40.-Albert, M. R.; Lu, J. P.; Bernasek, S. L.; Dawyer, D. J.

*Surf. Sci* (1989). 221 (1-2), 197-213 (Eng).

Chem. Abs. Vol. 112: 177,847p.

41.-Fujiwa, Takaaki; Koyama, Hiroshi.

Preparation of Alkyl Iodides or Aryl Iodides.

*Patente* JP 62,246,527 (87,246,527)

27 Oct. (1987).

42.-Tjandra S.; Zaera F.

*J. Am. Chem. Soc.* (1992), Vol. 114.

43.-Onuki, K.; Shimizu, S.; Nakajima, H.; Ikezoe, Y.; Sato, S.

*Int. J. Hydrogen Energy* (1987), 12(8), 555-9 8Eng).

44.-Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

VCH Verlagsgesellschaft. Vol. A 14 pp 381-481 1985.

45.-Otvos L., Dutka F. and Tudos H. (Hungarian Acad. Sci., Budapest).

Atompraxis (1964) 10(12), 536-537 (Eng).

46.-Rule, Mark; Larkins, Thomas Hassell, Jr.; Lane Donald Wayne; Steinmetz,

Guy Ralph (Eastman Kodak Co.) PCT Int. Appl. WO 8703,279.

(Cl. C07C67/36), 4 Jun (1987).

47.-Dangyan, M. T.

Reactions of Ferric Chloride with Organic Compounds. I.

*J. Gen. Chem* (U.S.S.R.) (1938) 8, 1780-3.

C A. 33: 4957<sup>8</sup>.

48.-Dangyan, M. T.

Reactions of Ferric Chloride. II. Reactions with Methanol, Methyl Acetate and Methyl Benzoate.

*J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) (1939) 9, 1907-10.

C.A. 34, 4052<sup>8</sup>.

49.-Dangyan, M. T.

The Reaction of Halogens with Iron with Alcohols and Ethers,

*J. Gen. Chem* (U.S.S.R.) (1941)11, 108. C.A.35: 6565<sup>6</sup>.

50.-Dangyan, M. T.

Reaction of Iodine and Aluminum with Ethers and Alcohols.

(U.S.S.R.) (1941) 11, 1215-17. C.A. 39: 4056<sup>6</sup>.

51.-Dangyan, M. T.

The Reaction of Halogen and Aluminum and Magnesium with Alcohols and Esters. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) (1941) 11, 314-18. C.A. 35: 5857<sup>9</sup>.

52.-Dangyan, M. T.

Reaction of Bromine and Iron with Alcohols.

Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R. (1941), No. 7 (12), 81-4.

C.A. 40: 3392<sup>7</sup>.