

# Optimización de la síntesis del yoduro de metilo □

M. M. Garza Suárez, Boris I. Kharisov, J.M. Barbarín Castillo\*



El yoduro de metilo ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) es un importante producto industrial usado como sustancia intermedia en la manufactura de farmacéuticos y plaguicidas,<sup>1</sup> como un precursor en diversos procesos de metilación y como un fumigante en el control de plagas en árboles frutales y granos almacenados.<sup>2</sup> El yoduro de metilo

desplaza rápidamente al bromuro de metilo en el mercado<sup>3,4</sup> a pesar de que  $\text{CH}_3\text{I}$  tiene un costo más alto, principalmente por el mayor alcance de sus aplicaciones y además es despreciable su influencia sobre la capa de ozono en la estratosfera, ya que es descompuesto en el aire bajo la acción de la luz.<sup>5</sup>

El yoduro de metilo permanece en la atmósfera hasta por dos años antes de su destrucción natural.<sup>6</sup> La degradación lenta del yoduro de metilo en comparación con la del bromuro de metilo determina que, bajo dosis similares de aplicación y para las mismas condiciones de suelo, la pérdida de  $\text{CH}_3\text{I}$  por volatilización tomaría más tiempo que la de  $\text{CH}_3\text{Br}$  y el riesgo de que el  $\text{CH}_3\text{I}$  pueda alcanzar al agua subterránea será mayor. El tiempo de vida media para la disipación del yoduro de metilo en agua, bajo condiciones expuestas al aire libre, es en la escala de alrededor de un día.<sup>7</sup> Una inhalación masiva de  $\text{CH}_3\text{I}$  puede provocar edema pulmonar, depresión del sistema nervioso central, efectos dolorosos en riñón y laringe e irritación de la piel o, peor aún, hasta quemaduras dependiendo de qué prolongado fue el contacto con el tejido de

la piel.<sup>8,9</sup> En la naturaleza varias especies de macroalgas en el agua producen haluros de alquilo en cantidades considerables.<sup>10</sup> Vapores de  $\text{CH}_3\text{I}$  han sido detectados en suelos inundados productores de arroz y avena, con una concentración más alta en los de arroz. Se ha sugerido que la formación de  $\text{CH}_3\text{I}$  se debe a la acción de raíces o microorganismos que habitan alrededor de las raíces.<sup>11</sup> En los desperdicios industriales también se encuentra presente el  $\text{CH}_3\text{I}$ .<sup>12</sup>

Los métodos sintéticos seleccionados para  $\text{CH}_3\text{I}$  inician a partir de los siguientes precursores: (1) metanol, fósforo y yodo;<sup>13,14</sup> (2) yoduro de potasio y sulfonato de metilo;<sup>15</sup> (3)  $\text{CH}_3\text{I}$ , KOH y etanol;<sup>16</sup> (4) yodo, metanol y hierro;<sup>17</sup> (5) yodo, un metal empezando por alguno de los grupos Ia, IIa, IIIa, Ib, IIb, IIIb y IVb y un miembro de alguna de las siguientes familias de compuestos: alcoholes, ésteres, éteres dialquílicos y éteres dialílicos;<sup>18</sup> (6) yodo, hidrógeno y alcohol metílico usando como catalizador a cualquiera entre: rodio, iridio o rutenio; (7) yodo, hidrógeno y acetato de metilo o éter dimetílico usando como catalizador: paladio, rodio, platino, rutenio o níquel, aunque el alto costo del catalizador y la formación de metano llegan a ser dos serias desventajas.

La tabla 1 muestra un resumen de los experimentos realizados por Dangyan para la síntesis de haluros de alquilo.<sup>17, 19-24</sup> A partir de los datos pueden ser observadas dos características en los experimentos: la relación de haluro a hierro es cercana a 1.5 y el orden en el cual los reactivos son añadidos determina el haluro de alquilo que sea obtenido.

En 1938 Dangyan obtuvo cloruro de metilo a partir de cloruro férrico y metanol; el hidróxido férrico es un producto secundario.<sup>19</sup> En 1940, y como un resultado de la dificultad por obtener yoduro férrico de alta pureza, Dangyan sintetizó  $\text{CH}_3\text{I}$  directamen-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Optimización de la síntesis del yoduro de metilo», galardonada con el Premio de Investigación UANL 2002 en la categoría de Ingeniería y Tecnología otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre 12 de 2002.

\* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Tabla 1. Resumen de las reacciones efectuadas por Dangyan para la síntesis de haluros de alquilo.

Reacción de síntesis	Haluro/ hierro	Haluro/ alcohol	Con- versión %	Ref.
$\text{FeCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Fe}(\text{OH})_3$	1.5	0.77	86	21
$\text{FeCl}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Fe}(\text{OH})_3$	-	-	98	22
$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{I}_2 + 3/2\text{Fe} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{FeI}_2$	1.5	1.9	50.3	17
$1.5\text{I}_2 + 2\text{Fe} + 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe} + \text{FeI}_2$	1.5	0.51	96.6	17
$1.5\text{I}_2 + \text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{FeI}_2 + \text{benzoato ferroso}$	1.57	0.52	87.2	17
$1.5\text{Br}_2 + 2\text{Fe} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{FeBr}_2$	1.5	0.64	81.7	23
$2\text{I}_2 + \text{Al} + \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{AlI}_3$	-	-	70	24
$2\text{I}_2 + \text{Al} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{AlI}_3$	-	-	62.4	24
$1.5\text{I}_2 + \text{Al} + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow 3\text{C}_4\text{H}_9\text{I} + \text{Al}(\text{OH})_3$	-	-	70.9	24
$1.5\text{I}_2 + \text{Al} + 3\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Al}$	-	-	70-90	25
$\text{Br}_2 + \text{Fe} + 2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{Fe}(\text{OH})_2$	1.5	0.5	46.4	26

te de yodo, metanol y hierro esponja (obtenido mediante la reducción de hierro con hidrógeno) con un rendimiento de 50.3%.<sup>17</sup> El objetivo del presente trabajo es la optimización de la síntesis del yoduro de metilo a partir del mismo proceso usado por Dangyan en la síntesis del yoduro de metilo.

## Sección experimental

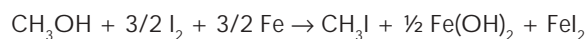
**Materiales y equipo.** Hierro esponja de alta pureza (HPI) producido en el Departamento de Investigación de Hojalata y Lámina S.A. (Hylsa), una planta de Monterrey, México, una de las principales productoras de acero del país. Yodo resublimado adquirido de Productos Químicos Monterrey, con una pureza de 99.9%, alcohol metílico, también de Productos Químicos Monterrey, con una pureza de 99.8% mol y conteniendo no más de 0.05%  $\text{H}_2\text{O}$  fue destilado en una columna de vidrio empacada de 80 cm de altura, siendo descartadas las fracciones inicial y final. La mezcla destilada fue deshidratada sobre un tamiz molecular No. 4 (Sigma Chemical Co.) mientras se mantenía almacenada en un recipiente Pyrex. La pureza del alcohol metílico se

determinó en exceso de 99.99% mol mediante cromatografía de gases con un detector de conductividad térmica.

Un amplio número de variables han sido escogidas para el estudio de la síntesis de yoduro de metilo con hierro esponja, yodo y metanol. Esas variables de reacción son las siguientes: relación molar de los reactivos y el orden en el cual fueron agregados durante la síntesis, temperaturas de reacción y destilación, velocidad de agitación de la mezcla, velocidad de adición de metanol y tiempo de reposo de la mezcla de reacción. Ciertamente un factor importante es el número de malla del hierro esponja y varias corridas experimentales fueron hechas tomando en cuenta esta variable. Otro factor que posible-

mente afecta al rendimiento de la reacción es el agua contenida en los reactivos, la cual fue eliminada como una variable mediante la cuidadosa deshidratación de los reactivos antes de su uso. Un total de 61 experimentos fueron realizados. Un cromatógrafo de gas (modelo Varian 3700) se utilizaron para la determinación analítica de los productos de la reacción.

Una descripción corta del procedimiento experimental es dada a continuación, tomando como ejemplo la primera corrida experimental: 75g (0.295 mol) de  $\text{I}_2$  y 20 g (0.305 mol) de hierro esponja fueron molidos y colocados en un matraz de destilación flash de tres bocas. Luego 7mL (0.173 mol) de metanol se agregaron a la mezcla, agitando a una velocidad moderada. Inmediatamente la temperatura se incrementó a 122°C, luego descendió a 110° y continuó el decremento de 5-6°C cada 5 min. Como resultado de la adición de metanol se formó una mezcla líquida oscura, con escape de vapores morados. La mezcla se agitó por una hora y se almacenó por un día. La reacción global está dada por la siguiente ecuación:



La destilación de la mezcla de reacción procedió de 108 a 135°C. La temperatura del cabezal del aparato de destilación estuvo inicialmente a 34.5°C, pero fue alcanzado un máximo de 44°C. Un destilado rojizo se recogió en un matraz de 100mL con 20mL de agua bidestilada. El destilado rojo se introdujo por debajo del nivel de agua para disminuir la posibilidad de pérdidas de yoduro de metilo por evaporación. Después de la destilación, el destilado fue mezclado con una disolución al 10% de tiosulfato de sodio, volviéndose incoloro. Dos capas incoloras fueron formadas; la capa superior es la acuosa y la capa inferior es la orgánica, fueron rápidamente separadas para propósitos de cuantificación, procedimiento que debe tomar sólo de 5 a 10 min después de su formación para evitar la reacción de yoduro de metilo con el tiosulfato. Dos métodos fueron inicialmente probados para el análisis del destilado, el cromatográfico y el gravimétrico, escogiéndose por su confiabilidad y rapidez el primero para la totalidad de este trabajo.

Aunque los experimentos descritos representan de una manera amplia los 61 corridas experimentales, se hicieron algunas variaciones para mejorar la técnica usada en este trabajo; sólo en los experimentos 1 y 2 se utilizó un condensador de bulbo durante la destilación, mientras que para el resto se utilizó un condensador recto. Desde el experimento 9 se introdujeron dos cambios más; el metanol fue agregado a través de un condensador recto y la agitación fue mecánica.

Las corridas experimentales fueron agrupadas de acuerdo a sus similitudes:

1. Corridas experimentales en las cuales todas las variables fueron constantes y se analizaron buscando alguna repetición en los resultados.
2. Experimentos en los cuales todas las variables excepto una, el tiempo, fueron mantenidas constantes con la idea de pesar el efecto de cada variable individual en el rendimiento de la reacción.
3. Este grupo abarca las corridas experimentales en las cuales la relación molar fue idéntica a la usada antes por Dangyan, aunque en la mayoría de esas corridas un factor a escala se utilizó para realizarlas porque las cantidades utilizadas por Dangyan eran muy pequeñas.
4. A este grupo pertenecen todas las corridas experimentales en las cuales un exceso de uno u otro

yodo o metanol fue usado para evaluar el curso de la reacción y su rendimiento.

*Determinaciones cromatográficas.* La técnica de estándar interno fue seguida para las determinaciones cromatográficas. Nueve estándares fueron preparados de soluciones concentradas de  $\text{CH}_3\text{I}$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Los estándares 1-4 fueron analizados en una columna 10% Carbowax 20-M/chromosorb WHP 80/100 bajo dos diferentes flujos de helio. Los estándares de 5 a 9 fueron analizados en una columna DC-200. Cada estándar se analizó al menos dos veces para las mismas condiciones programadas. Condiciones de operación y datos relacionados están presentados en tabla 2. Los factores de respuesta fueron calculados utilizando el alcohol propílico como sustancia de referencia a través de la ecuación 1. Las incertidumbres en los valores tabulados para los factores de respuesta se calcularon con la ecuación 3. Esas ecuaciones fueron obtenidas como sigue: Para calcular la incertidumbre de cualquier cantidad, por instancia,  $W=(A,B,C,D,E)$ , el método de derivadas parciales es usado:

Así que

$$dw = ((\partial w^* \partial A / \partial A)^2 + (\partial w^* \partial B / \partial B)^2 + (\partial w^* \partial C / \partial C)^2 + \dots)^{0.5}$$

La técnica de estándar interno se usó para calcular la cantidad de  $\text{CH}_3\text{I}$  obtenido. El método establece que para una cantidad dada de mezcla problema debe ser añadida una cantidad conocida de estándar. Los factores de corrección relacionados con los mismos estándares para el mismo estándar fueron previamente determinados usando una mezcla de composición conocida conteniendo los compuestos de interés, a la cual se añadió una cantidad conocida de estándar. Una vez que han sido calculados los factores de corrección, el cromatograma de la mezcla problema, y el de los estándares pueden ser interpretados. Las áreas bajo los picos son medidas y a través de un simple cálculo las velocidades requeridas son tabuladas.

Las ecuaciones usadas para los cálculos son resumidas en seguida:

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

$$F_i^* \phi_i / F_{\text{propanol}} = X_i / X_{\text{propanol}} \quad (2)$$

$$dF_1 = ((\partial F_1^* \partial X_1 / \partial X_1)^2 + (\partial F_1^* \partial X_p / \partial X_p)^2 + (\partial F_1^* \partial j_i / \partial j_i)^2)^{0.5} \quad (3)$$

Tabla 2. Por ciento en peso de  $\text{CH}_3\text{I}$ , metanol y propanol en los nueve estándares utilizados para el análisis cromatográfico de los productos de reacción.

Estándar	% peso de $\text{CH}_3\text{I}$	% peso de metanol	% peso de propanol
1	$1.4 \pm 0.2$	$74.8 \pm 1.3$	$23.8 \pm 1.3$
2	$2.1 \pm 0.2$	$74.4 \pm 1.3$	$23.6 \pm 1.3$
3	$2.7 \pm 0.2$	$73.9 \pm 1.3$	$23.4 \pm 1.2$
4	$4.0 \pm 0.3$	$73.0 \pm 1.2$	$23.0 \pm 1.2$
5	$1.5 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.2$	$20.8 \pm 1.1$
6	$3.1 \pm 0.2$	$4.2 \pm 0.3$	$20.6 \pm 1.1$
7	$4.5 \pm 0.3$	$6.3 \pm 0.4$	$20.4 \pm 1.1$
8	$6.0 \pm 0.4$	$8.3 \pm 0.5$	$20.2 \pm 1.1$
9	$7.4 \pm 0.5$	$10.3 \pm 0.6$	$20.0 \pm 1.0$

donde  $i$  es el componente de interés (en este caso se refiere a  $\text{CH}_3\text{I}$ ),  $F_i$  es el factor respuesta medido para el componente a analizar,  $A_i$  es el área bajo el pico correspondiente al componente analizar,  $X_i$  es la fracción peso del componente a analizar,  $j_i$  es la relación de áreas (área del componente a analizar a la área del alcohol propílico, tomado como sustancia de referencia ( $A_i/A_p$ )).

Los productos fueron analizados aplicando este método, aunque para el grupo de 15 experimentos se muestra un bajo rendimiento de  $\text{CH}_3\text{I}$ , menos del 2%, el análisis de los productos fue realizado por cromatografía de gases sólo para tres experimentos numerados 14, 15 y 16. Estos tres experimentos representan el grupo de reacciones para el cual los productos, después de un tratamiento; la fase inorgánica obtenida solamente resulta ser la más pobre de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Nosotros también seleccionamos los experimentos 45 y 57, como ejemplos representativos de los dos diferentes grupos de experimentos que muestran rendimientos más altos en un 2%, principalmente porque sus productos de reacción después de tratados formaron dos fases. Se observa que el experimento 45 corresponde al rendimiento más alto de  $\text{CH}_3\text{I}$ , mientras que el experimento 57 muestra un rendimiento muy bajo de 4.88%. La tabla 3 reporta datos cuantitativos del yoduro de metilo obtenidos después de usar factores de respuesta promedio.

## Resultados y discusión

La discusión de resultados es presentada por dos secciones principales. La primera sección incluye una descripción de los experimentos, por grupos, de acuerdo a las relaciones estequiométricas metanol/

hierro y yodo/hierro usado para la síntesis. En el segundo los experimentos son descritos de acuerdo a las variables usadas para definir las condiciones de reacción, principalmente velocidad de agitación, tiempo de reacción, temperatura máxima de reacción y velocidad de adición de metanol.

*Relaciones estequiométricas.* Las 61 corridas experimentales pueden ser agrupadas de acuerdo a sus similitudes en la relación molar usada en la síntesis.

Se muestra en la tabla 4 un grupo de 5 experimentos con una relación de yodo/metanol de 4.42 y una relación molar de yodo/hierro de 2.99 con un rendimiento promedio de 43%.

Un grupo de 22 experimentos con relación molar de yodo/metanol a 1.71 y yodo/hierro a 0.96, mostrando un rendimiento promedio de 39.9%.

Tres de las corridas experimentales fueron realizadas con relación molar de yodo/metanol de 1.71 y yodo/hierro de 1.71, para producir el más alto rendimiento de 57.4% combinada con la desviación más baja de las 61 corridas, la desviación sólo es de 0.7% como se muestra en la tabla 6. Para este grupo de experimentos se usaron las cantidades más pequeñas de hierro y los resultados, ambos rendimiento más alto y la más baja desviación tienen buena evidencia que las relaciones molares usadas en esta síntesis son las más apropiadas.

*Condiciones de reacción. Temperaturas de reacción.* La tabla 5 muestra que los rendimientos más altos son obtenidos a temperaturas bajas y más importante, si la temperatura es menos de 110°C.

*Velocidad de agitación.* La tabla 6 muestra que las corridas experimentales 42, 48, 60 y 61 fueron realizadas bajo las mismas relaciones molares, para diferentes velocidades de agitación utilizadas. En todos los casos los rendimientos más altos fueron obtenidos a velocidades de agitación más alta.

*Tiempo de reposo de la mezcla de reacción.* De acuerdo a los datos reportados en tabla 6, las corridas experimentales similares para los cuales sólo la variable diferente fue el tiempo de reposo de la

Tabla 3. Parámetros utilizados a través del análisis cromatográfico de los productos, a fin de determinar la cantidad de yoduro de metilo obtenido en la reacción de síntesis.

Experimento	45		57		16
Metanol: Factor de respuesta	4.0±0.3		3.1±0.2		2.5±0.1
Ioduro de metilo: Factor de respuesta	4.4±0.7		6.5±0.5		8.0±0.3
Propanol : Factor de respuesta	1.0		1.0		1.0
Fase	Orgánica	Inorgánica	Orgánica	Inorgánica	Inorgánica
Área pico $\text{CH}_3\text{I}$	387625	4069	2420157	27307	5280
Área pico para el metanol	2090	296161	25071	4070220	1040072
Área pico para el propanol	—	552715	—	2802766	1015614
Tiempo de retención, minutos, para $\text{CH}_3\text{I}$	1.10	1.65	1.27	1.35	2.07
Tiempo de retención, minutos para metanol	1.73	1.21	2.13	2.22	0.89
Tiempo de retención, minutos, para propanol	—	3.92	—	5.27	3.60
Ioduro de metilo obtenido, en gramos	14.1	0.82	3.40	0.69	1.10

mezcla de reacción, como se observa en las corridas experimentales 28 y 29 con tiempos de reposo de 4 y 24 h, dando rendimientos de 53.81 y 44.53%, respectivamente. Algo similar ocurre en corridas experimentales 45 y 48 (otra vez con tiempo de reposo de 4 y 24 h, respectivamente) mostrando un rendimiento alto para la corrida con un tiempo de reposo bajo. Estas observaciones indican dos aspectos interesantes de la reacción; una conversión alta es alcanzada en corto tiempo, mientras que un tiempo más largo no favorece un incremento en el rendimiento debido a pérdidas no cuantificadas por vaporización. Siempre los rendimientos más altos

fueron obtenidos cuando yodo en exceso fue utilizado.

*Intervalo de temperatura durante la destilación.* Los experimentos 27-40, en los cuales la destilación fue realizada en un intervalo de temperatura de 95-160°C, mostró los rendimientos más altos. En contraste, un bajo rendimiento fue observado en estas corridas experimentales en el cual la destilación empezó a 160°C.

*Orden de adición de los reactivos.* Otra característica muy importante en la síntesis es la secuencia en el cual los reactivos son añadidos a la mezcla de reacción. Se observó que la reacción es muy lenta, si el yodo y alcohol metílico son mezclados primero, seguido por la adición de hierro a la mezcla. Lo mismo ocurre cuando se mezcla primero alcohol metílico y hierro, seguido con la adición de yodo. Se observó que la reacción es muy rápida si el alcohol metílico es agregado a una mezcla previamente preparada con cantidades correctas de yodo y hierro, en esta secuencia se observa también un incremento rápido en la temperatura.

Un sólido brillante oscuro, viscoso que se adhiere a las paredes del recipiente de vidrio, fue formado inmediatamente. Ha sido interpretado que el hierro y yodo deben estar en contacto antes de agregar el alcohol metílico así que pueden reaccionar y producir  $\text{FeI}_2$  y  $\text{FeI}_3$ , sirviendo más tarde como un catalizador para la reacción principal.

*Velocidad de adición del alcohol metílico.* De acuerdo a los resultados de corridas 1 y 6 que se muestran en la tabla 5, una velocidad alta de adición de alcohol metílico parece favorecer la formación de yoduro de metilo. Sin embargo, para las corridas

Tabla 4. Conjunto de cinco corridas experimentales con relaciones molares de yodo / metanol, y de yodo / hierro, fijos a 4.42 y 2.992, respectivamente.

Experimento	Rapidez de agitación /rpm	Temperatura máxima de reacción/°C	Temperatura máxima de destilación/°C	Tiempo de agitación/horas	% Conversión
52	500	41.0	180	24	50.45
53	500	46.5	138	24	44.045
54	1300	46.0	178	4	56.046
55	1300	40.0	60	4	15.62
56	1300	40.0	178	4	48.05

Tabla 5. Conversión de yoduro de metilo frente a la temperatura y rapidez de adición de metanol, conforme se obtuvo para un conjunto de seis experimentos en los que se utilizó la más baja rapidez de agitación de sólo 50 rpm.

Experimento	Temperatura máxima de la reacción (°C)	Temperatura máxima durante la destilación (°C)	% Conversión	Tiempo utilizado para la adición de metanol (minutos)
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

experimentales 3 y 5 fueron obtenidos rendimientos muy similares bajo muy diferentes velocidades de adición de alcohol metílico, una observación que es también verificable en otras corridas experimentales. Parece que la velocidad de adición de metanol no es un factor importante que afecte al rendimiento de la reacción así como el alcohol metílico es agregado a la mezcla de hierro y yodo. Las variables discutidas arriba (temperaturas de reacción y destilación, tiempo de reposo, velocidad de agitación, etc.) son las más importantes y deben estar controladas.

## Conclusiones

Varios factores han sido tomados en cuenta para optimizar la síntesis del yoduro de metilo a partir de alcohol metílico, yodo y hierro esponja. Esos facto-

res son resumidos como sigue:

Los rendimientos más altos fueron obtenidos en las corridas experimentales con relación molar de metano/yodo de 1.0, manteniendo las relaciones de yodo/metanol y yodo/hierro de 1.5.

El orden de adición de los reactivos es un factor muy importante; hierro y yodo han sido mezclados primero, reaccionando ambos mientras que el alcohol metílico es agregado para formar  $\text{FeI}_2$  y  $\text{FeI}_3$ . Uno de estos yoduros,  $\text{FeI}_3$  actúa como un catalizador debido a la reactividad con grupos hidroxilos para formar compuestos estables, por un lado, y participar en las reacciones de doble sustitución que produce yoduro de metilo.

El rango de temperatura óptima para esta síntesis es localizado entre 53 y 109°C para el cual los rendimientos más altos fueron obtenidos coincidiendo con el rango de temperatura en el cual la formación de  $\text{FeI}_2$  es también óptima. En realidad, en la reacción de síntesis de  $\text{FeI}_2$  de Podorozhnyi y Safonov,<sup>25</sup> el rendimiento más alto fue obtenido a 95°C bajo las siguientes condiciones: 66.3% mol de yodo, relación molar de  $\text{I}_2/\text{Fe}$  de 2.0 y un tiempo de reacción de 40 min. El análisis de la relación atómica I/Fe en el producto es de 2.01 que indica claramente la posibilidad de que algo de  $\text{FeI}_3$  puede ser producida en la reacción. Es conocido, sin embargo, que hierro forma tri- di- y mono yoduros y que sólo  $\text{FeI}_2$  es termodinámicamente estable en el estado sólido.

Una relación entre la síntesis de  $\text{FeI}_2$  y la síntesis de  $\text{CH}_3\text{I}$  puede ser elaborada como sigue: En la síntesis de  $\text{CH}_3\text{I}$  el rendimiento más alto fue obtenido a 86°C bajo las siguientes condiciones: 63 mol % de yodo, relación molar de  $\text{I}_2/\text{Fe}$  a 1.71 y un tiempo de reacción de 60 min. Luego, las condiciones favorables para la síntesis de  $\text{FeI}_2$  son también favorables para la síntesis de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

El análisis de los productos por cromatografía

Tabla 6. Corridas experimentales efectuadas con una relación molar iodo / metanol fija en 1.71 mientras se hacían cambiar los siguientes factores: Relación molar iodo / hierro, rapidez de agitación (rpm), la temperatura máxima de la reacción ( $T_{max}$ /°C), la temperatura al final de la reacción ( $T_{end}$ /°C) y el tiempo de sedimentación dado a los productos (STP/hr).

Experi- mento	iodo/ hierro	iodo/ hierro	Conver- sión (%)	Rapidez de agitación rpm	$T_{max}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	STP (hr)
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	18.6				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	19.9	500			48
28	1.71	0.967	53.8				4
29	1.71	0.964	44.5		64		24
30	1.71	0.964	43.6		60	60	24
31	1.71	0.964	37.1		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	51.0	1300	52	57	24
61	1.71	0.964	40.8	500			3

fue preferido al análisis gravimétrico por algunas peculiaridades mostradas. La reproducibilidad de los factores de respuesta fue más alta en la columna DC-200 comparada a los factores de respuesta obtenidos en la columna Carbowax.

El análisis de los resultados, y la evaluación de todas las variables de reacción involucradas, nos permiten acertar las condiciones para la optimización de la síntesis del yoduro de metilo utilizando hierro esponja.

## Resumen

En este trabajo se presenta la optimización de la síntesis convencional de un producto industrial importante, yoduro de metilo, utilizando el hierro esponja, yodo y metanol como precursores. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes proporciones de materias primas, temperaturas de reacción y destilación y velocidad de adición de metanol. Se mostró que el rendimiento más alto se logra a siguientes

condiciones: proporción metanol/hierro 1.0 y yodo/hierro más de 1.5. El rango óptimo de temperaturas es de 53 a 109°C, para lo cual los rendimientos más altos fueron obtenidos en coincidencia con el rango de temperaturas, en lo cual la formación de  $\text{FeI}_2$  es también óptima. Se elaboró una relación entre las síntesis de  $\text{FeI}_2$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  y se observó que las condiciones, favorables para las síntesis de  $\text{FeI}_2$ , también necesariamente son favorables para las síntesis de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

*Palabras clave:* Yoduro de metilo, Hierro esponja, Metanol, Optimización.

## Abstract

The optimisation of the conventional synthesis of methyl iodide, an important industrial product, by using iron sponge, iodine, and methanol as precursors, is presented. The experiments were carried out under different conditions of molar ratio of the reagents, reaction and distillation temperatures, stirring rate, and rate of addition of methanol. It is shown that the highest yield of the product is reached at the molar ratios of methanol/iron of 1.0 and iodine/iron greater than 1.5. The optimal temperature range for this synthesis is located between 53°C and 109°C, from which the highest yields were obtained in coincidence with the temperature range at which the formation of  $\text{FeI}_2$  is also optimal. A relationship between the syntheses of  $\text{FeI}_2$  and the syntheses of  $\text{CH}_3\text{I}$  was elaborated, finding that the conditions favourable for the syntheses of  $\text{FeI}_2$  are also necessarily favourable for the syntheses of  $\text{CH}_3\text{I}$ .

*Keywords:* Methyl iodide, Iron sponge, Methanol, Optimisation.

## Referencias

1. WbWcWjWrech N.M.; Sims, J. *PCT Int. Appl. WO* 1997, 97 (44) 127-136.
2. Lindgren, D. L. *J. Econ. Entomol.* 1938, 31, 320-331.
3. *Osha Regulated Hazardous Substances. Health, Toxicity, Economic and Technological Data*, Volume 2, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. 1990.
4. Sitting, M. *Handbook of Toxic and Hazardous Chemical and Carcinogens*. 2<sup>nd</sup>. Edition, Noyes Publications, Park Ridge, N.J. 1985.
5. *Ramacher, Bjoern. Ber. Forschungszent. Juelich* (Juel 3424), 230 pp. Hamburg, 1997.
6. Ohr, H.D.; Sims, J.J.; Grech, N.M.; Becker, J.O; Mc. Giffen, M.E. *J. Plant Disease* 1996, 80, 731-735.
7. Jianying G.; Yates, S.R. *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 4001-4008.
8. The Merck Index. *An encyclopaedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 11<sup>th</sup> edition. S. Budavari (Editor). Merck and Co. Inc., Rahway, N.J. 1989.
9. Clayton, G. D.; Clayton, F. E. (Editors). *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*. Volume II B. 3<sup>rd</sup> Revised, John Wiley & Sons, New York 1981.
10. Laturus, F.; Adams, F.C. *Geophys. Res. Lett.* 1998, 25(6), 773-776.
11. Yoshida, S.; Muramatsu, Y. *J. Atm. Env.* 1995, 29(1), 21-25.
12. Jay, K.; Stieglitz, L. *Chemosphere* 1995, 30(7), 1249-60.
13. Adams, R.; Voorhees, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 789-798.
14. Reynolds, R. B.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 279-287.
15. King, H. S. in Blatt, A. H. (Editor) *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II John Wiley & Sons, Inc. New York 1943. pp.399.
16. Huber, F.R.; Schenck, M.; Leslie M. *Method of Manufacturing Alkyl Iodides*. U.S. Patent 3,053,910. Sept. 11, 1962.
17. Dangyan, M. T. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R) 1940, 10, 1668-9.
18. Fujiwa, T.; Koyama, H. *Preparation of Alkyl Iodides or Aryl Iodides*. Patent JP 62,246,527 (US 87,246,527) October 27, 1987.
19. Dangyan, M. T. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) 1938, 8, 1780-3.
20. Dangyan, M.T. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) 1939, 9, 1907-10.
21. Dangyan, M.T. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) 1941, 11, 108-111.
22. Dangyan, M.T. *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) 1941, 11, 1215-17.
23. Dangyan, M. T. *J. Gen Chem.* (U.S.S.R.) 1941, 11, 314-18.
24. Dangyan, M. T. *Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R.* 1941, 7(12), 81-4.
25. Podorozhnyi, A.M.; Safonov, V.V. *Manufacture of Iron Iodide* U.S.S.R. Patent. SU 1,421,701 1971.