



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS ELECTROQUIMICA DE ESTERES  
POR ELECTROLISIS INDIRECTA**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**  
**BRUNO CERON NICOLAT**



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m345006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

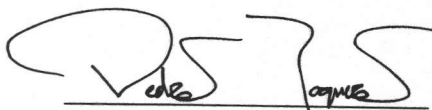
**Jurado :**

Presidente	Prof. Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejeda
1er. suplente	Prof. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
2º. suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

**Lugar donde se desarrolló el tema:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Departamento de Ingeniería Química,  
Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, L-222, Conjunto E.

Asesor :



Dr. Pedro Roquero Tejeda

Sustentante :



Bruno Cerón Nicolat

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cerón Nicolat  
Bruno  
FECHA: 07 JUNIO 2005  
FIRMA: BCN

## **AGRADECIMIENTOS:**

- ✓ A mis padres y mis tíos por su apoyo, consejos y cariño.
  
- ✓ A Pedro por su guía y sus enseñanzas.
  
- ✓ A mis profesores por ser la base de los que aquí ha podido quedar plasmado.
  
- ✓ A todos aquellos con los que compartí mi vida como estudiante.

# CONTENIDO

Resumen .....	1
<b>1. Introducción .....</b>	<b>2</b>
1.1. Esterificación .....	4
1.2. Electroquímica de I, Br, Cl .....	6
<b>2. Desarrollo experimental .....</b>	<b>12</b>
2.1. Determinaciones de solubilidad .....	12
2.2. Técnicas de análisis electroquímico .....	12
2.2.1. La Celda Electroquímica .....	12
2.2.2. Potencial de Equilibrio .....	13
2.2.3. Voltamperometría cíclica .....	14
2.3. El Reactor de electrólisis. ....	16
2.4. Análisis de productos .....	20
<b>3. Resultados y Discusión .....</b>	<b>22</b>
3.1. Determinaciones de solubilidad .....	22
3.2. Análisis electroquímico .....	23
3.2.1. Potenciales de Equilibrio .....	23
3.2.2. Voltamperometría Cíclica .....	23
3.3. Electrólisis .....	33
3.3.1. Monitoreo del potencial del ánodo .....	34
3.4. Análisis de productos .....	35
3.4.1. Resonancia Magnética Nuclear .....	37
3.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo .....	40
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>44</b>
Referencias Bibliográficas .....	47

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo es establecer la viabilidad técnica de sintetizar ésteres, principalmente benzoatos, a partir de alcoholes primarios, por una vía de electrólisis indirecta en un electrolito acuoso. Este tipo de electrólisis está basado en la oxidación anódica del ion yoduro, generando una especie intermediaria  $I^+$  que inicia la oxidación de los alcoholes en ésteres.

El electrolito empleado estuvo compuesto de yoduro de potasio, cloruro de sodio, y diferentes cantidades de alcohol bencílico ( $C_7H_7OH$ ) y metanol ( $CH_3OH$ ). Los productos esperados son los cuatro ésteres: benzoato de bencilo, benzoato de metilo, metanoato de metilo y metanoato de bencilo, así como benzaldehído y formaldehído, que se podrían producir por oxidación anódica directa de los respectivos alcoholes. También se observa la formación de yodo molecular ( $I_2$ ) por oxidación de  $I^-$ .

Se realizó una caracterización electroquímica del sistema reaccionante mediante voltamperometría cíclica, en una celda de tres electrodos, utilizando un alambre de platino como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia, para ubicar los potenciales de oxidación y reducción de las distintas especies y así establecer el potencial de trabajo en el reactor electroquímico.

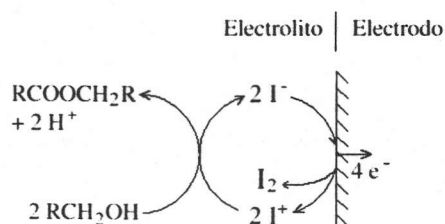
Para varias composiciones de electrolito se determinó la solubilidad máxima del alcohol bencílico a temperatura ambiente, ya que esta determinará las concentraciones máximas a utilizar en las distintas electrólisis, lo que delimita el estudio del efecto de la concentración de las especies a oxidar en la conversión y la selectividad del proceso electroquímico.

Se realizaron pruebas de electrólisis indirecta en un reactor cerrado equipado con electrodos de titanio platinado, funcionando uno como ánodo y otro como cátodo. En este equipo se hicieron pruebas con diferentes composiciones de electrolito. Los productos de la electrólisis fueron analizados mediante Espectroscopía de Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear, con lo cual se comprobó que diferentes ésteres son sintetizados de esta manera sin que haya formación apreciable de los aldehídos correspondientes.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Se ha reportado que es posible sintetizar ésteres a partir de alcoholes primarios [1] y cetonas a partir de alcoholes secundarios [1,2] mediante la acción de una especie química intermediaria, generada por la oxidación anódica de yoduros. El esquema reaccionante para el caso de alcoholes primarios es presentado en la figura 1.1.



**Figura 1.1. Esquema general de la síntesis de ésteres por oxidación anódica indirecta.**

El ion yoduro es oxidado en la superficie del ánodo, produciendo la especie activada  $\text{I}^+$  (aparentemente el ion yodonio) que reacciona a su vez con los alcoholes en solución para producir el éster y regenerar el intermediario en su estado de oxidación inicial,  $\text{I}$ . El yodo molecular formado ( $\text{I}_2$ ) se acumula en el electrolito, pero también puede ser oxidado en el ánodo para formar  $\text{I}^+$ .

Aplicando esta vía de síntesis, ha sido reportada la obtención de ésteres que llamaremos *simétricos*, como el benzoato de bencilo en un electrolito conteniendo alcohol bencílico [3] y el pentanoato de pentilo a partir de n-pentanol [4].

El objetivo del trabajo presentado en este documento es establecer si es viable la obtención de ésteres en electrolitos que contengan dos alcoholes primarios: bencílico y metílico. En estas condiciones se puede esperar la formación de cuatro ésteres: dos simétricos y dos asimétricos.

Los benzoatos son ésteres de gran importancia industrial, pues son ampliamente empleados en la formulación de medicamentos, perfumes, sabores y conservadores de alimentos [5]. En este trabajo se considera al benzoato de metilo como principal producto deseado, pues es de mayor interés comercial que los dos metanoatos y que el benzoato de bencilo. Es posible que la selectividad hacia benzoato de metilo sea controlable mediante una formulación adecuada del electrolito y la aplicación de una correcta diferencia de potencial eléctrico.

La oxidación electroquímica de  $I^-$  ocurre a potenciales eléctricos no demasiado elevados, por lo que la activación de la reacción por esta vía, a temperatura ambiente, puede llevar al diseño de un proceso con un gasto moderado de energía. La electroquímica, por otra parte, es una tecnología relativamente limpia que puede representar ventajas importantes con respecto de los procesos convencionales de síntesis de productos orgánicos.

A continuación se presentará una revisión breve de conceptos importantes sobre esterificación, tanto convencional como por vía electroquímica, seguida de un resumen sobre el comportamiento electroquímico del yodo y de otros halógenos que pueden tener un efecto similar al del par redox  $I^+/I^-$  en síntesis orgánica.



## 1.1. ESTERIFICACIÓN.

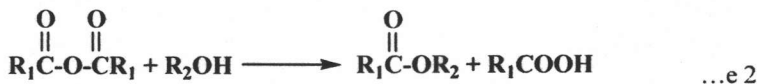
Los ésteres son sintetizados principalmente mediante la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol, catalizada por ácido, con eliminación de agua, como se indica en la ecuación e 1.



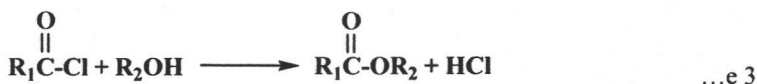
La conversión en reacciones de esterificación está generalmente limitada por el equilibrio, y no por la cinética, por lo tanto es posible obtener altos grados de conversión eliminando uno de los productos del medio de reacción, esto se logra mediante destilación, extracción reactiva u ósmosis inversa [6].

Los catalizadores más utilizados en esterificación son ácidos inorgánicos fuertes, como el sulfúrico o el clorhídrico. También se han utilizado ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro, sales de estaño y de zinc, halogenuros de aluminio y organo-titanatos [7]. Otros catalizadores empleados son algunas resinas de intercambio catiónico y algunas zeolitas [8]. Por otra parte, la esterificación catalítica en fase vapor permite, en ocasiones, alcanzar conversiones mayores que las obtenidas para las mismas reacciones en fase líquida. En estos casos se han utilizado como catalizadores sílice-gel, dióxido de zirconio, carbón activado, fosfato de calcio y carbón tratado con ácido fosfórico.

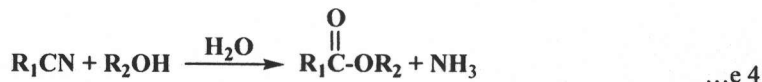
Se puede también obtener ésteres a partir de anhídridos carboxílicos que reaccionan con alcoholes:



A partir de cloruros del ácido carboxílico:



A partir de nitrilos:



También a partir de olefinas es posible sintetizar ésteres, por adición de un nucleófilo, en una reacción catalizada por pentóxido de vanadio soportado en sílice-gel. La mayor parte del acetato de vinilo es producido en escala industrial por esta vía, mediante la reacción de etileno con ácido acético en fase vapor [9].

La síntesis de ésteres a partir de alcoholes es posible mediante la deshidrogenación de los alcoholes, catalizada por cobre, a temperaturas entre 200 y 300 °C [10]. Este método es usado en algunas empresas para la síntesis del acetato de etilo.

También a partir de alcoholes se pueden obtener ésteres por la vía electroquímica estudiada en este trabajo, con la importante ventaja que representa el conducir la reacción a temperatura ambiente. El mecanismo propuesto por Shono y sus colaboradores [1], para la reacción mediante especies de yodo, involucra diferentes etapas de adición y de eliminación que ocurren en el electrolito. Este mecanismo es presentado en la figura 1.2.

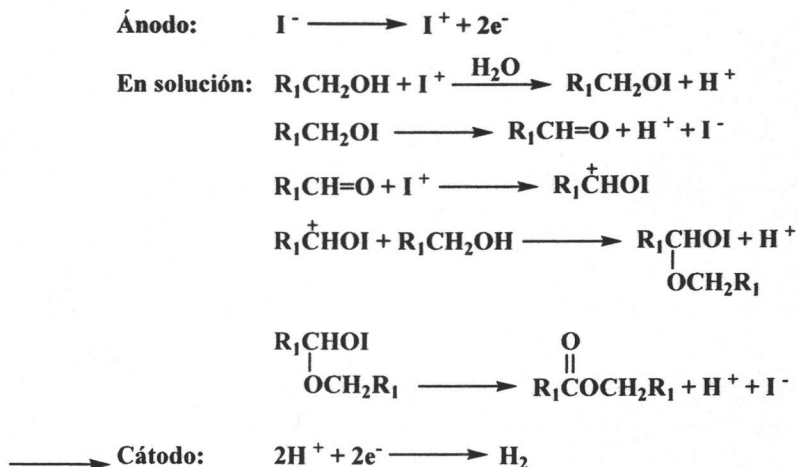


Figura 1.2. Mecanismo de reacción de la esterificación electroquímica indirecta, propuesto por Shono et. al.

## 1.2. ELECTROQUÍMICA DE I, Br, Cl.

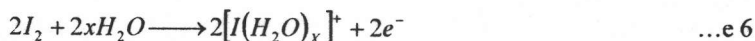
La oxidación electroquímica del almidón utilizando ácido peryódico, fue descrita en 1959 [11]. En 1960 esta técnica fue aplicada al diseño de un proceso industrial [12], en que el ácido peryódico es obtenido por vía electroquímica a partir de yodo molecular y es puesto en contacto con almidón de maíz en un reactor diferente del de electrólisis, donde se obtiene el dialdehído de almidón.

El par redox  $I^+/I^-$  fue utilizado por Shono y su grupo en 1979, para la oxidación de alcoholes primarios en ésteres y de alcoholes secundarios en cetonas, proponiendo que la especie oxidante formada es el ion yodonio ( $I^+$ ), sin embargo, existen divergencias entre diferentes autores sobre la naturaleza de la especie oxidante, sin que hasta la fecha exista evidencia contundente en ningún sentido.

Las curvas corriente-potencial de los yoduros en medio ácido, presentan dos etapas de oxidación, la primera atribuida a la formación de  $I_2$ :



La segunda etapa de oxidación estaría relacionada con la formación del ion yodonio:



Estudios realizados en medio alcalino presentan una tercera etapa de oxidación atribuida a la formación de yodatos. En estos trabajos se ha propuesto que la especie intermediaria no sería el ion yodonio, sino el ácido hipoyodoso [13]:



Esta es una especie inestable que se puede descomponer, en medio acuoso, por diferentes vías:

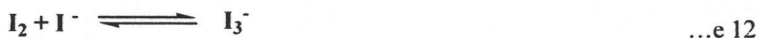


Para otros autores [14], la segunda etapa de oxidación corresponde a la formación del ácido yodoso,  $HIO_2$ .

Tanto el ion yodonio como el ácido hipoyodoso son especies inestables que se pueden formar por oxidación de yoduros o de yodo. El ion yodonio no puede existir de manera apreciable más que en su forma hidratada  $(I(H_2O)_x)^+$  y en solución acuosa fuertemente ácida, como se puede apreciar en el diagrama de equilibrios potencial – pH, presentado en la figura 1.3 [15]. El ácido hipoyodoso, por su parte, es un electrolito anfótero que participa en los siguientes equilibrios químicos:



El yodo molecular participa en una reacción de asociación con yoduros para formar el ion triyoduro:



Esta especie también se puede producir por oxidación de yoduros, de acuerdo con:



$$E_e = 0.536 + 0.0295 \log \frac{C_{I_3^-}}{(C_{I^-})^3} \quad \dots e 14$$

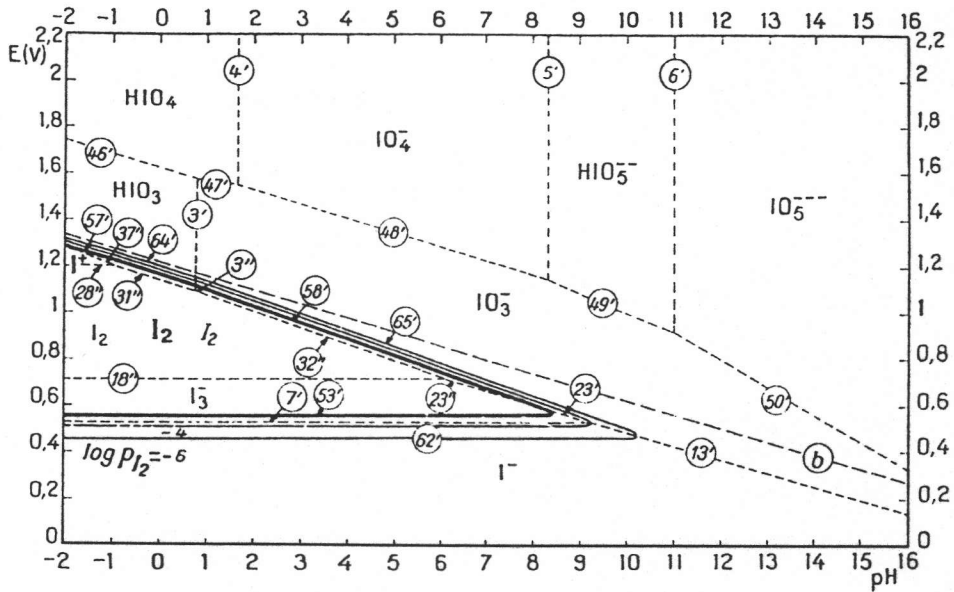
El ion triyoduro se oxida para producir  $I_2$  en potenciales más elevados:



$$E_e = 0.789 + 0.0295 \log \left\{ \frac{C_{I_2}}{C_{I_3^-}} \right\}^3 \quad \dots e 16$$

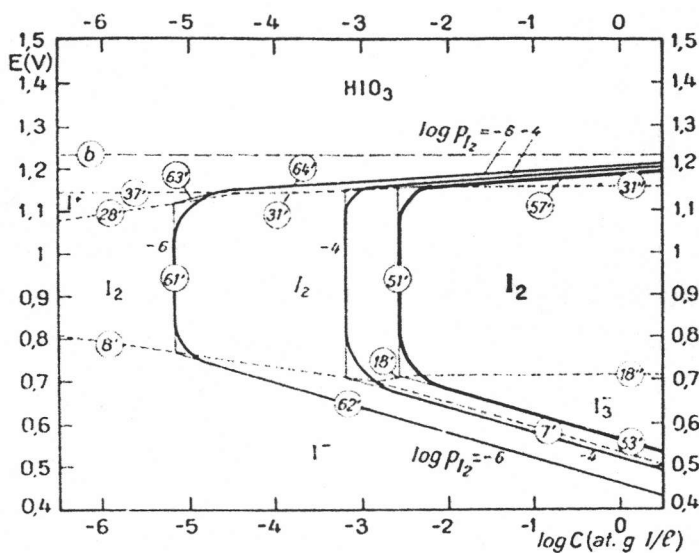
La especie  $I_3^-$  estará presente en el medio de reacción a partir del momento en que se inicie la electrólisis.

No está entre los objetivos del presente trabajo el determinar la naturaleza precisa del oxidante ni el mecanismo de la reacción de oxidación de las especies orgánicas, por lo que en adelante hablaremos **sólo** de la especie  $I^+$ , a la que adjudicaremos la oxidación de los alcoholes y que participa en la reacción de esterificación.



**Figura 1.3. Diagrama de equilibrios potencial-pH (diagrama de Pourbaix) para el sistema yodo – agua a 25°C.**

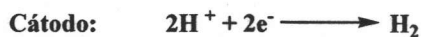
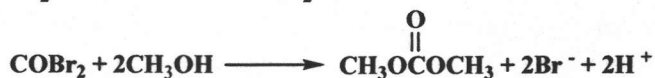
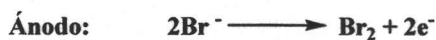
El diagrama de la figura 1.4 [15] presenta los dominios de predominancia de especies de especies de yodo, donde se observan con más detalle los equilibrios entre las especies: ácido yódico en solución ( $\text{HIO}_3$ ), ion yodonio en solución ( $\text{I}^+$ ), ion yoduro en solución ( $\text{I}^-$ ), ion triyoduro en solución ( $\text{I}_3^-$ ), así como el yodo molecular en solución ( $\text{I}_2$ ), en fase vapor ( $\text{I}_2$ ) y sólido ( $\text{I}_2$ ). El color del  $\text{I}_2$  sólido y vapor es violeta. En disolución acuosa el yodo molecular tiene una coloración similar a la del triyoduro, entre amarillo y café dependiendo de su concentración.



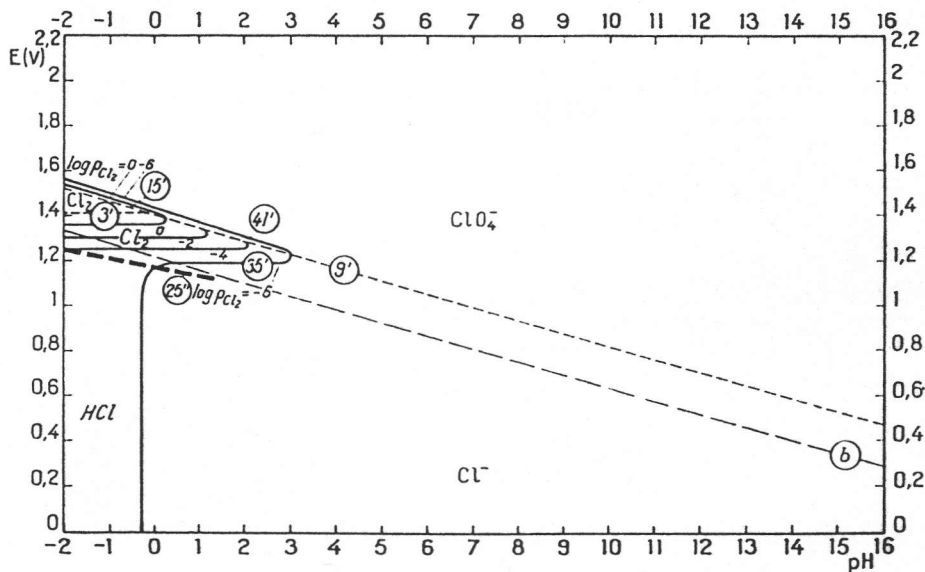
**Figura 1.4. Diagrama tensión – concentración del sistema yodo – agua, a 25 °C, en una solución de pH=0.**

Las especies de bromo presentan un comportamiento similar a las de yodo en síntesis orgánica. La oxidación de bromuros ocurre con mayor rapidez que la de yoduros y la producción de Br<sub>2</sub> es inhibida en valores bajos de pH. En los estudios de síntesis del dimetil carbonato a partir de metanol y monóxido de carbono, se ha propuesto que la especie oxidante es el bromo molecular [16]. Estas reacciones son esquematizadas en la figura 1.5.

Este método ha sido también aplicado en la síntesis de compuestos α-ceto-carbonilados [17].



**Figura 1.5. Obtención de dimetil carbonato por electrólisis indirecta con bromuros.**



**Figura 1.6. Diagrama de equilibrios potencial-pH (diagrama de Pourbaix) para el sistema cloro – agua a 25°C.**

El cloro también ha sido utilizado, en combinación con óxidos de rutenio, en reacciones de electrólisis indirecta para la oxidación de especies orgánicas [18]. Sin embargo, el uso de cloruros para estos fines presenta algunas dificultades, pues su oxidación ocurre generalmente en potenciales de electrodo elevados, como se puede apreciar en el diagrama de Pourbaix de la figura 1.6. La oxidación de cloruros conduce principalmente a la obtención de cloro molecular y del ion perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Este último es un oxidante fuerte que puede participar en reacciones de síntesis orgánica. Sin embargo, si la electrólisis se lleva a cabo en potenciales elevados, ocurriría también la oxidación directa de especies orgánicas en el electrodo y se obtendría seguramente un número importante de productos, con una baja selectividad del producto principal, un bajo rendimiento faradaico y un consumo de energía elevado.

En la figura 1.6 se presenta el equilibrio  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ , en que intervienen 8 electrones, aunque la oxidación de cloruros puede también producir los iones hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), clorito ( $\text{ClO}_2^-$ ) y clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ). La oxidación de cloruros para producir estas tres especies requiere la

extracción de menos electrones que para obtener percloratos, sin embargo, el potencial normal de equilibrio ( $E^0_e$ ) del par  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$  es menor que los de los pares que forman los cloruros con cualquiera de las otras especies [15]. Tomando sólo en cuenta consideraciones termodinámicas, la oxidación total de cloruro en perclorato sería la más favorable y obedecería las relaciones:



$$E_e = 1.389 - 0.0591 \text{ pH} - 0.074 \log(C_{\text{ClO}_4^-}/C_{\text{Cl}^-}) \quad \dots e 18$$

De acuerdo con la bibliografía consultada y lo observado en los respectivos diagramas de Pourbaix, se puede concluir que el ion yoduro es una buena alternativa para lograr el objetivo del presente trabajo, ya que ha probado su éxito en la oxidación de alcoholes primarios en ésteres, a potenciales menores a los requeridos para oxidar cloruros.



# CAPÍTULO 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 DETERMINACIONES DE SOLUBILIDAD

Para comenzar con el estudio del comportamiento electroquímico del sistema de alcoholes y sales en disolución, así como de la esterificación, se comenzó con la determinación de la solubilidad del alcohol bencílico en las soluciones acuosas de NaCl 1M y 0.5M, con KI 0.1M para ambos casos. Esto debido a que se espera una disminución de la solubilidad del alcohol con respecto de la que tendría en ausencia de los electrolitos, pues entre más polar sea el solvente mayor será la resistencia que presente a la disolución del alcohol.

A la solución acuosa, a temperatura ambiente (21°C), en un recipiente con agitación, se agregan cantidades pequeñas de alcohol bencílico hasta que, visualmente, se percibe la aparición de una nueva fase. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en concentraciones de alcohol bencílico menores a la de saturación y monitoreando que la temperatura no varíe más de un grado centígrado, para evitar efectos que resulten de la presencia de dos fases líquidas en el electrolito.

### 2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

#### 2.2.1. LA CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda es un recipiente de vidrio en que se introducen tres electrodos. El primero es el electrodo de trabajo, en este caso se utilizó un alambre de Platino (Pt). Un contra-electrodo,

que cierra el circuito para el paso de corriente eléctrica en la celda, estuvo constituido por una barra de grafito, y un electrodo de referencia, con respecto del que se aplica o se mide el potencial eléctrico del electrodo de trabajo. En este trabajo se utilizó un Electrodo de Calomel Saturado (ECS), que consta de una solución saturada de Cloruro de Potasio (KCl) que rodea una terminal de pasta de Mercurio (Hg) y Cloruro mercurioso ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), todo encapsulado en un cilindro de vidrio con un separador poroso de vidrio sinterizado en la base. Los tres electrodos están inmersos en el electrolito líquido a estudiar y conectados a un Potenciostato-galvanostato Voltalab PST50, con el que se pueden aplicar a la celda diferentes perfiles potencial – tiempo o corriente – tiempo, así como llevar a cabo la determinación de potenciales de equilibrio. En este trabajo los potenciales son obtenidos con respecto del Electrodo de Calomel Saturado (ECS) y serán reportados con respecto del Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

### 2.2.2. POTENCIAL DE EQUILIBRIO

El potencial de equilibrio de una reacción electroquímica está dado por la ecuación de Nernst:

$$E_e = E_e^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^\sigma}{c_R^\sigma} \quad \dots \text{ e 14}$$

El potencial de equilibrio,  $E_e$ , está relacionado con el potencial estándar ( $E^\theta$ ) del par redox O/R y con las actividades de las especies oxidante y reductora, que comúnmente se aproximan usando las concentraciones  $c_O^\sigma$  y  $c_R^\sigma$ , en la superficie del electrodo, por lo que el potencial de equilibrio es igual al potencial estándar cuando las actividades de las especies O y R en la superficie del electrodo, son iguales. Para el caso de la mayor parte de las experimentaciones a realizar, la especie oxidante son los protones en disolución y la reductora es el yoduro. Sólo en el caso de la disolución de NaCl sin KI presente, la especie reductora es cloruro.

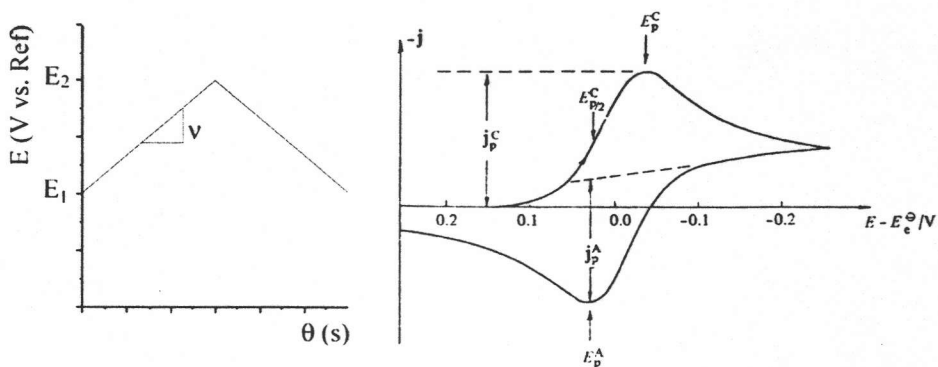
Para un par redox rápido reversible debe observarse una corriente de oxidación (anódica) si al electrodo de trabajo se aplica un potencial mayor que el de equilibrio, y debe observarse una corriente de reducción (catódica) si el potencial es inferior al de equilibrio. Por convención las corrientes anódicas son positivas y las catódicas negativas.

Haciendo uso del potenciostato – galvanostato, en este trabajo se determinaron los potenciales de equilibrio de cada electrolito sobre el electrodo de platino, como parte del análisis del sistema reaccionante.

### 2.2.3. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La técnica de barrido de potencial llamada Voltamperometría Cíclica (VC) consiste en la aplicación, al electrodo de trabajo, de un potencial eléctrico que cambia en el tiempo de manera constante, entre dos potenciales  $E_1$  y  $E_2$ , con una rapidez de barrido  $v$ , para después realizar un barrido en la dirección opuesta, de  $E_2$  a  $E_1$ . La respuesta que se obtiene del potenciostato es el voltamperograma: una curva corriente – potencial del que se pueden determinar los potenciales en que ocurren diferentes reacciones, puesto que la intensidad de corriente eléctrica es una medida de la rapidez de reacción.

Uno de los perfiles potencial – tiempo más comunes es aquel en que la rapidez de barrido es igual en las dos direcciones. En la figura 2.1. son presentados el perfil potencial – tiempo y el voltamperograma resultante para un par redox simple.



**Figura 2.1. Perfil potencial – tiempo de un experimento de voltamperometría cíclica, y ejemplo de un voltamperograma resultante.**

Donde:

$j_p^C$  es la densidad de corriente del pico catódico y  $j_p^A$  es la del pico anódico.

$E_p^C$  es el potencial del pico catódico y  $E_{p/2}^C$  es el correspondiente potencial de media onda.

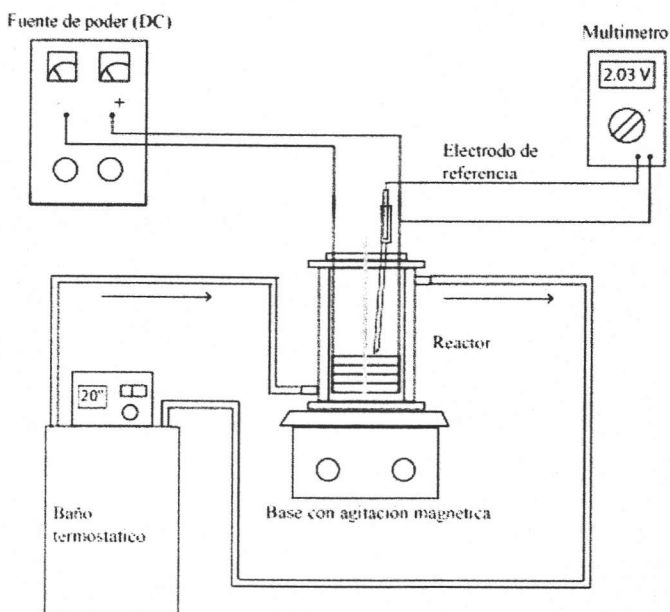
Además de permitir identificar los potenciales en que ocurren diferentes procesos de oxidación y reducción, la VC es una herramienta importante en el estudio de mecanismos de reacciones electroquímicas. Mediante el adecuado diseño de experimentos, que pueden incluir estudios sobre diferentes ciclos de potencial, diferentes rapidezces de barrido y diferentes límites de barrido, es posible determinar, por ejemplo, etapas involucradas en la reacción, combinación de etapas electroquímicas en la superficie del electrodo con etapas en solución, y la existencia de intermediarios aunque tengan tiempos promedio de vida cortos, así como algunos fenómenos de adsorción.

Mediante voltamperometría cíclica, en este trabajo, fueron estudiadas diferentes soluciones electrolíticas conteniendo yoduro de potasio (KI), cloruro de sodio (NaCl) como electrolito soporte, y alcohol bencílico, en la celda descrita en la sección 2.2.1.

Se estudió la oxidación anódica de las especies iónicas por separado, en soluciones 0.1 M KI y 1 M NaCl. Después se estudió el comportamiento del alcohol Bencílico en agua sin la presencia de ninguna sal, para ubicar el potencial al que se llevaría a cabo la oxidación directa del dicho alcohol sobre el ánodo. Posteriormente utilizamos el cloruro de sodio como electrolito soporte en la oxidación de dicho alcohol y por último se estudiaron dos disoluciones conteniendo yoduro de potasio 0.1 M y NaCl 0.5 y 1 M, respectivamente, con alcohol bencílico.

### 2.3. EL REACTOR DE ELECTRÓLISIS

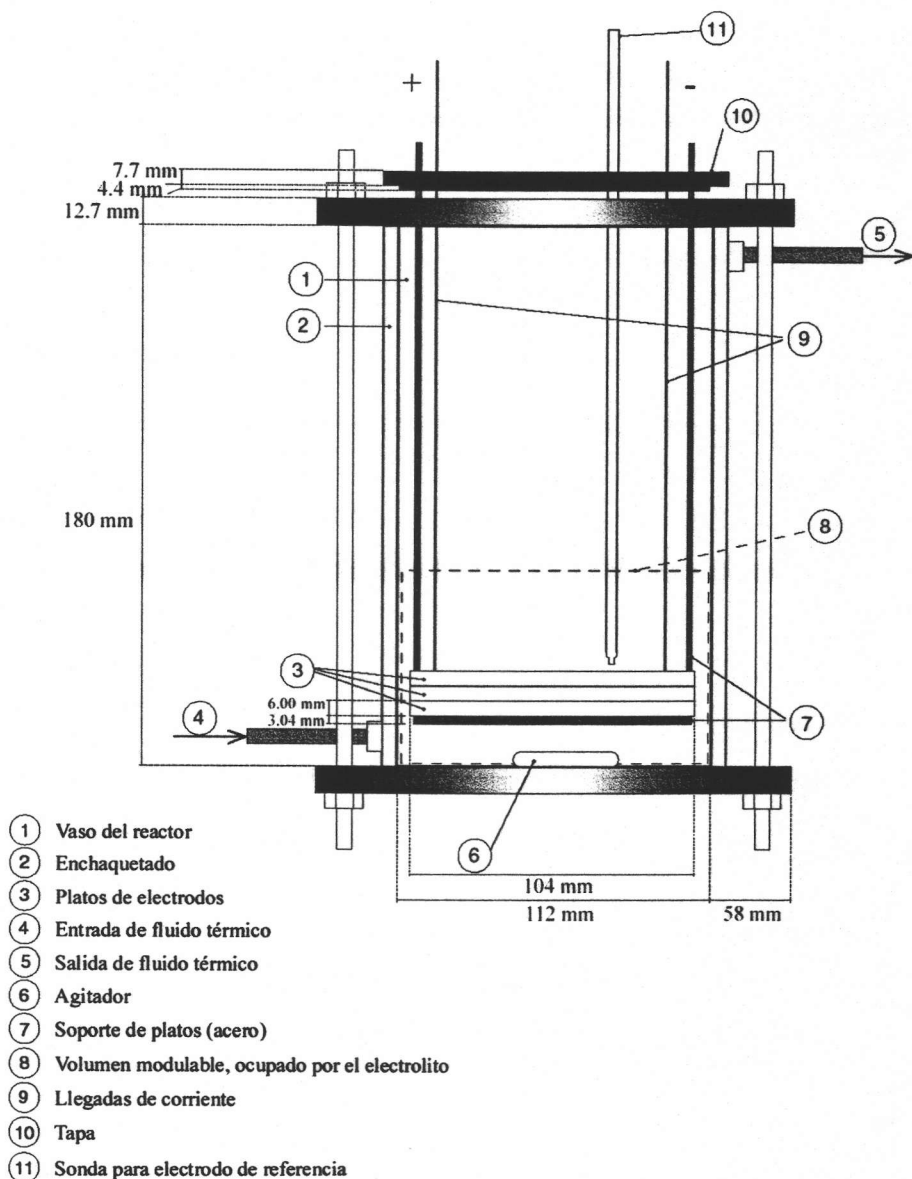
El montaje experimental completo del sistema de electrólisis es presentado en la figura 2.2, en el que una fuente de poder de corriente directa es conectada a las terminales de los electrodos del reactor. El potencial del electrodo de trabajo es monitoreado durante la operación mediante un multímetro y una sonda para electrodo de referencia, construida por medio de una pipeta conectada a una jeringa de plástico en la que se introdujo el electrodo, todo el mecanismo se llenó con una solución saturada de KCl y se aisló con secciones de manguera y un tapón horadado de caucho. Un baño termostático es utilizado para mantener la temperatura del medio reaccionante en un valor constante de 21 °C. Un agitador magnético funciona durante el transcurso de la reacción, proporcionando condiciones de convección forzada para mantener homogeneidad en la solución y un adecuado transporte de materia entre solución y electrodo.



*Figura 2.2. Montaje experimental de electrólisis.*

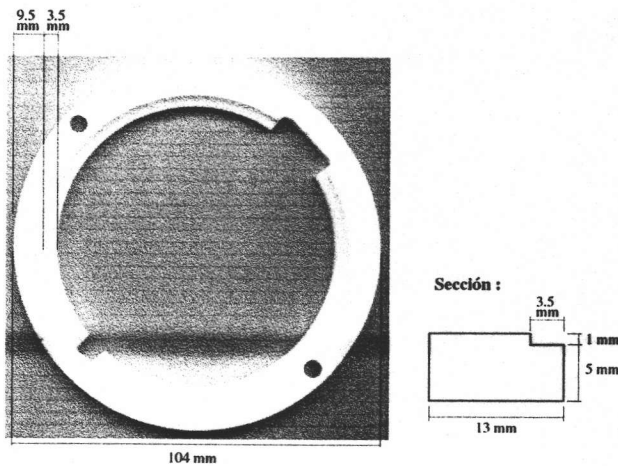
El reactor, mostrado en la figura 2.3, consiste de un vaso de vidrio con volumen de 2 L, dentro de un enchaquetado de acrílico. Vaso y enchaquetado son sostenidos por dos aros que funcionan como bridas unidos por cuatro varillas de aluminio. Los electrodos son

colocados en platos de teflón, mediante los que se puede ajustar la distancia inter-electrodos. El soporte de los platos es un anillo de acero inoxidable, sujeto a la tapa mediante dos varillas del mismo material que pasan a través de todos los platos porta-electrodos.



**Figura 2.3. Reactor de Electrólisis.**

Este dispositivo permite ajustar la altura de los electrodos con respecto del fondo del reactor, así como modificar el número de electrodos empleados. Es posible apilar hasta 20 platos y utilizar diferentes volúmenes de electrolito, para lo que en el diseño del plato mostrado en la figura 2.4 , el propósito de los dos orificios es dejar pasar las varillas de acero que mantienen unido el apilamiento de electrodos y lo sujetan a la tapa del reactor. Las dos ranuras permiten el paso de las terminales de los electrodos que estarán por debajo de este plato, y su ancho dependerá de su posición en el apilamiento. Los electrodos reposan en el borde interno del anillo. La separación entre electrodos es de 5 mm.

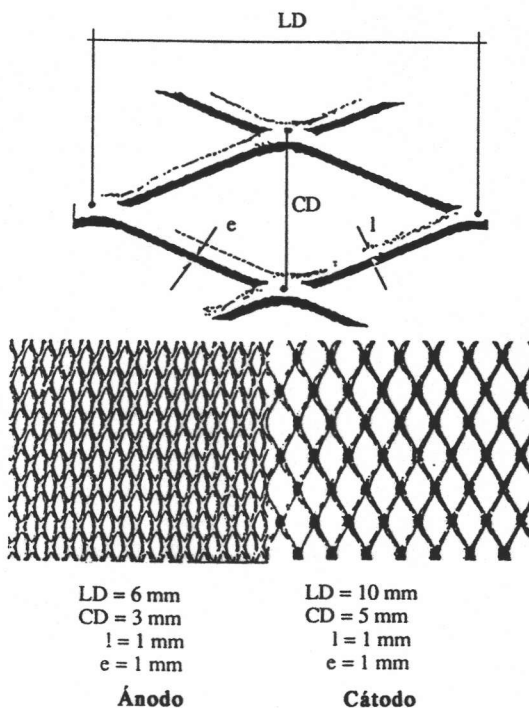


**Figura 2.4. Imagen y dimensiones de un plato porta-electrodo.**

En este trabajo se utilizaron solamente dos electrodos de titanio platinado, uno como ánodo y otro como cátodo. Los electrodos son rejillas circulares de 78 mm de diámetro, hechas de titanio recubierto por una capa de platino depositado por vía electroquímica, cuyo espesor puede variar entre 1.5 y 2.5  $\mu\text{m}$ . El área superficial del ánodo es 0.042  $\text{m}^2$ , y la del cátodo es 0.034  $\text{m}^2$ . Las estructuras y dimensiones de cada electrodo pueden ser apreciadas en la figura 2.5.

En este equipo se llevaron a cabo reacciones mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico constante de 1.9 V entre ánodo y cátodo. La duración de cada electrólisis fue de 3 horas. El volumen de electrolito empleado fue de 1 L. El pH de los electrolitos

estudiados varía entre valores de 5 y 7, esto debido a la presencia de alcoholes que da a la disolución un carácter de ácido débil. La electrólisis consume protones en el cátodo y los produce por esterificación oxidativa, por lo que el pH se mantiene prácticamente constante durante la reacción [4].



**Figura 2.5. Estructura de electrodos.**

Para la realización de las electrólisis se estableció el siguiente procedimiento:

1. Los dos electrodos con superficie de platino se montan dentro del dispositivo que les da soporte y a la vez los mantiene separados, se introduce el agitador magnético y se coloca sobre la parrilla de agitación.
2. Se preparan las mezclas reaccionantes con el o los alcoholes cuya oxidación se pretende estudiar y las sales necesarias: yoduro de potasio como agente iniciador de la oxidación a bajos potenciales y cloruro de sodio para dar conductividad a la disolución.



3. Se llena el reactor con la disolución a estudiar y se introduce la sonda adaptada al electrodo de Calomel, procurando que esta última quede lo más cercana posible al ánodo para un monitoreo del potencial oxidación preciso y se inicia la agitación.
4. Se conecta el baño de temperatura, se fija en 21 °C y se deja que se establezca la temperatura.
5. Se conectan los electrodos a la fuente, cuidando que el de mayor superficie funcione como ánodo y de que las terminales del multímetro estén conectadas una al ánodo y otra al electrodo de referencia, según la convención referida en el capítulo 1.
6. Por último se enciende la fuente de poder, regulando la diferencia de potencial aplicada, y manteniéndola en un valor constante cercano a 2 V.

## **2.4. ANÁLISIS DE PRODUCTOS**

Muestras del medio reaccionante fueron analizadas, al término de la electrólisis, mediante Resonancia Magnética Nuclear y Espectroscopia de Infrarrojo, en determinaciones realizadas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, FQ – UNAM.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones es una potente técnica de análisis cualitativo basada en el concepto cuántico del spin magnético y permite identificar los distintos hidrógenos de una molécula, distinguiéndose unos de otros debido a las interacciones magnéticas de estos dentro de la misma molécula. Estas diferencias se ven reflejadas en la energía correspondiente al pico que les representa de manera gráfica; de esta manera es posible identificar el pico correspondiente al hidrógeno del grupo funcional alcohol dentro de una molécula, al igual que el que va unido a un carbonilo o un fenilo y así con los demás. Además, gracias a la integración numérica de cada pico se puede obtener la relación en que se encuentran estos hidrógenos dentro de la molécula y por tanto aumentar la precisión cualitativa de la técnica.

Los análisis de cada muestra obtenida por electrólisis se realizaron por RMN de protones en un equipo Varian modelo Unity Inova de 300 MHz. La muestra, tal como se obtiene del reactor, se introduce en este equipo con una referencia interna de dimetil sulfóxido, que a su vez se le introduce a esta en un capilar, así muestra y referencia no entran en contacto.

Estudios más precisos se podrían realizar mediante RMN Carbónica. Sin embargo esta última presenta la desventaja de requerir mucho más tiempo de trabajo, debido a que en ella la excitación del spin magnético requiere mayores energías al ser mayor el número de electrones de la última capa del carbono. En este trabajo no se realizaron análisis de RMN carbónica.

La Espectroscopia de Infrarrojo permite estudiar la manera en que la radiación infrarroja interacciona con la energía de vibración de las moléculas, dependiendo de su masa y su fuerza de unión.

Se suele considerar que la radiación infrarroja comprende un intervalo de longitudes de onda de 0.75 a 1000  $\mu\text{m}$  (números de onda de 13.000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ). El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de onda es lo que se conoce como espectro infrarrojo. El análisis de las bandas de absorción registradas en ciertos intervalos de número de onda, considerando intensidad del máximo, área, anchura media, perfil, etc., permite obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos dipolares, distribuciones electrónicas, interacciones con otras moléculas. Dado que cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico, las aplicaciones de esta técnica son muy amplias. Las pruebas de Espectroscopía de Infrarrojo se llevaron a cabo en un espectrofotómetro FTIR modelo 1605 de la marca Perkin-Elmer.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 DETERMINACIONES DE SOLUBILIDAD

En la tabla 3.1 se presentan los resultados experimentales de las pruebas de solubilidad, a temperatura constante (21°C), para el alcohol bencílico en dos disoluciones con distintas concentraciones de NaCl, así como la solubilidad que presenta en agua pura, reportada en la bibliografía [19].

Solvente	Solubilidad (mL C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O/mL de disolvente)
Agua	3.37
Solución NaCl 0.5 M y KI 0.1 M	2.40
Solución NaCl 1 M y KI 0.1 M	2.00

*Tabla 3.1. Solubilidad del alcohol bencílico en agua y soluciones electrolíticas.*

Es posible apreciar que la solubilidad del alcohol bencílico disminuye de manera importante al aumentar la concentración de sales en el electrolito.

Estos datos son útiles para establecer algunos límites de formulación del electrolito. Sin embargo, en los casos en los que se utilizó metanol, la presencia de este alcohol hace aumentar considerablemente la solubilidad del alcohol bencílico, a tal grado que es posible disolver cantidades iguales de ambos alcoholes. En los casos en que se somete a

experimentación el alcohol bencílico en disolución, sin metanol, es importante conocer su solubilidad máxima y trabajar por debajo de este límite para evitar la aparición de una fase orgánica en el medio de reacción, ya que la presencia de dos fases líquidas puede modificar considerablemente el esquema reaccionante en estudio.

## 3.2. ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

### 3.2.1. POTENCIALES DE EQUILIBRIO

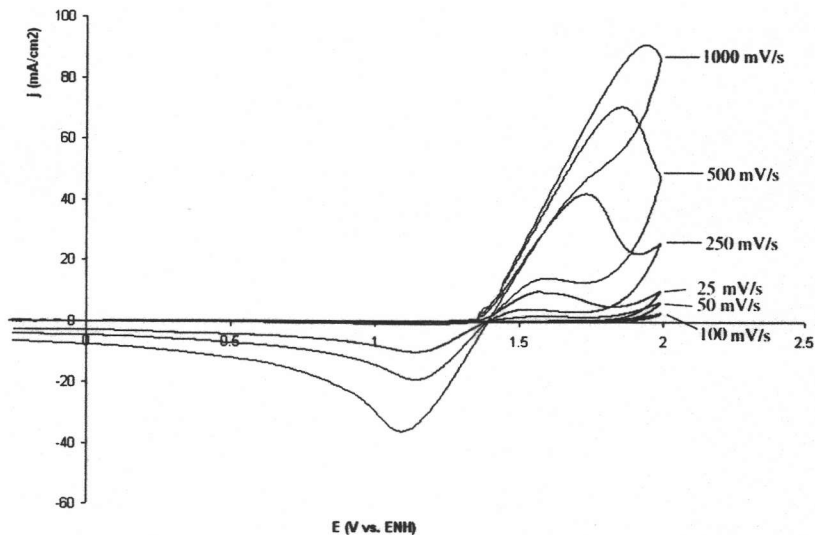
En la tabla 3.2 se ordenan los potenciales de equilibrio promedio obtenidos con la operación del Potenciostato a potenciales de circuito abierto (OCP's por sus siglas en inglés) cada sistema, en los que se aprecia únicamente un valor alejado de los demás por una diferencia considerable, el del alcohol bencílico en disolución de NaCl 0.5 M.

Sistema	Potencial de Equilibrio (mV vs. ENH)
Alcohol Bencílico (sat) - KI 0.1 M - NaCl 0.5 M	497.76
Alcohol Bencílico (sat) - KI 0.1 M - NaCl 1 M	498.19
Alcohol Bencílico (sat) - NaCl 0.5 M	226.87
Alcohol Bencílico	342.14
KI 0.1 M	473.12
NaCl 1 M	499.47

*Tabla 3.2. Potenciales de equilibrio de los distintos sistemas.*

### 3.2.2. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

De una disolución 1 M de NaCl, sometida a varios experimentos de voltamperometría cíclica con distintas rapidezces de barrido, se obtienen la figura 3.1 y la tabla 3.3. El potencial inicial fue de -0.3 V vs. ENH, los barridos se realizaron hasta 2 V y luego se invirtió la dirección hasta llegar al potencial inicial.



**Figura 3.1. Voltamperograma de la oxidación de  $\text{Cl}^-$ .**

De acuerdo con la figura 3.1, la oxidación de cloruros se caracteriza por los siguientes puntos:

- La oxidación inicia en un potencial de 1.35 V vs. ENH. En potenciales por encima de este valor se observan corrientes anódicas.
- En el barrido de regreso, la reducción inicia en 1.38 V.
- Se identifica un solo pico de oxidación con densidad de corriente máxima en un potencial de 1.6 V para los primeros barridos (entre 25 y 100 mV/s) y de 1.77, 1.87 y 1.95 V para los subsecuentes barridos de mayores rapidezces, con densidades de corriente que van desde 3.55 para 100 mV/s y hasta 90.97  $\text{mA}/\text{cm}^2$  para 1000 mV/s.
- En el barrido de regreso, el pico correspondiente a la densidad de corriente máxima en el proceso de reducción, aparece con valores cercanos entre sí para todos los barridos, en los potenciales de 1.12, 1.13 y 1.082 V. La densidad de corriente eléctrica presenta valores absolutos muy pequeños para las bajas rapidezces de barrido, hasta un valor de -35.87  $\text{mA}/\text{cm}^2$  para la rapidez  $v = 1000 \text{ mV/s}$ .

Densidad de corriente, potencial de pico y de media onda					
$v$ (mV/s)	$E^A_P$ (V)	$E^A_{P/2}$ (V)	$E^C_P$ (V)	$j^A_P$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j^C_P$ (mA/cm <sup>2</sup> )
25	1.36	1.45	0.88	10.07	-0.99
50	1.594	1.44	1.1	1.86	-0.46
100	1.66	1.51	1	0.4	-0.093
250	1.767	1.5	1.12	38.62	-10.73
500	1.87	1.577	1.14	70.63	-19.05
1000	1.94	1.622	1.09	91.12	-35.94

Pruebas Diagnóstico				
$v$ (mV/s)	$\Delta E_P$	$ E^A_P - E^A_{P/2} $	$ j^C_P/j^A_P $	$v^{1/2}$ (mV/s)
25	0.48	0.09	0.10	5.00
50	0.49	0.15	0.25	7.07
100	0.66	0.15	0.23	10.00
250	0.65	0.27	0.28	15.81
500	0.73	0.29	0.27	22.36
1000	0.85	0.32	0.39	31.62

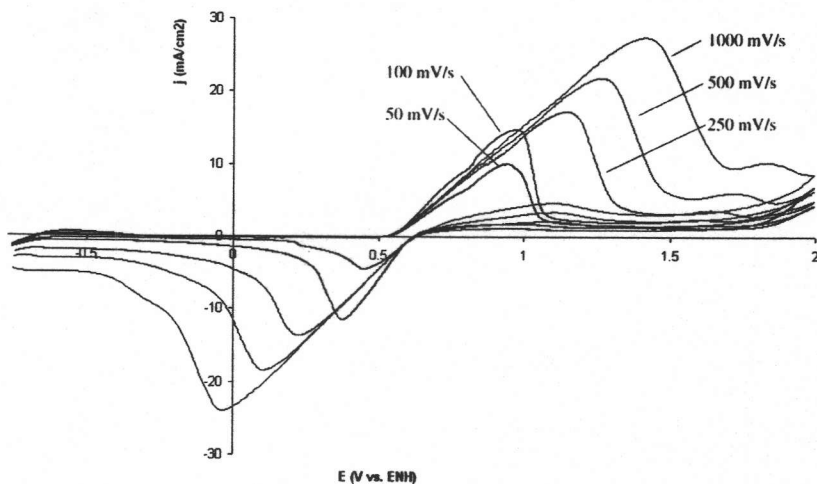
**Tabla 3.3. Resultados y pruebas de diagnóstico para la oxidación de  $Cl^-$ .**

Los potenciales de pico, de media onda y la densidad de corriente para esta serie son presentados en la tabla 3.3 así como los cálculos para pruebas diagnóstico sobre el grado de reversibilidad de las reacciones que ocurren [20].

De estos resultados se puede concluir que el par redox estudiado presenta un comportamiento irreversible, con base en las siguientes observaciones: (1) los potenciales de pico se desplazan conforme aumenta la rapidez de barrido, separándose cada vez más el pico anódico del catódico ( $\Delta E_P$  aumenta). (2) La corriente del pico catódico es mucho menor que la del anódico. (3) La diferencia entre un potencial de pico y el correspondiente potencial de media onda, para un sistema reversible debe ser  $59/n$  mV, condición que no se cumple en este caso.

Un resultado inesperado es que se obtiene una menor densidad de corriente para  $v = 100$  mV/s que para  $v = 50$  mV/s y este, a su vez, presenta menor densidad de corriente que  $v = 25$  mV/s.

Con una disolución de KI 1 M, igualmente sometida a varios barridos de distintas rapideces, se obtuvo el voltamperograma presentado en la figura 3.2.



**Figura 3.2. Voltamperograma de la oxidación de  $I^-$ .**

De lo observado en la figura 3.2 se afirman los siguientes puntos:

- La oxidación inicia en un potencial de 0.56 V.
- En el barrido de regreso la reducción inicia en 0.61 V.
- Se identifica con claridad un pico de oxidación con potenciales en 0.96, 0.98, 1.16, 1.28 y 1.42 V para las distintas rapidezces de barrido, con densidades de corriente que van desde 9.94, hasta 27.3 mA/cm<sup>2</sup>.
- El pico de corriente máxima correspondiente al proceso de reducción se presenta en los potenciales de 0.435, 0.361, 0.207, 0.062 y -0.068 V para los barridos de distintas rapidezces, con densidades de corriente que van desde -4.19, hasta -25.17 mA/cm<sup>2</sup>.
- En las etapas de oxidación se puede apreciar un sutil cambio de pendiente, sin llegar a observarse un pico claro en ninguna rapidez de barrido. Esto podría deberse a la existencia de dos procesos de oxidación que podrían corresponder, el primero a la formación de yodo molecular, y el segundo a la formación de la especie de interés para la oxidación de alcoholes,  $I^+$ . Mientras también puede ocurrir la formación del ion triyoduro.

- Otro pico de oxidación, con pequeñas corrientes y comportamiento irreversible, se encuentra en potenciales por encima de 1.5 V. No se observa una etapa de reducción asociada con este pico.

Densidad de corriente, potencial de pico y de media onda					
$\nu$ (mV/s)	$E^A_P$ (V)	$E^A_{P/2}$ (V)	$E^C_P$ (V)	$j^A_P$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j^C_P$ (mA/cm <sup>2</sup> )
50	0.95	0.73	0.43	9.99	-4.31
100	0.98	0.737	0.36	14.7	-11.27
250	1.16	0.817	0.22	17.13	-13.55
500	1.272	0.882	0.092	21.79	-18.26
1000	1.42	0.947	-0.038	27.35	-23.92

Pruebas Diagnóstico				
$\nu$ (mV/s)	$\Delta E_P$	$ E^A_P - E^A_{P/2} $	$ j^C_P/j^A_P $	$\nu^{1/2}$ (mV/s)
50	0.52	0.22	0.43	7.07
100	0.62	0.24	0.77	10.00
250	0.94	0.34	0.79	15.81
500	1.18	0.39	0.84	22.36
1000	1.46	0.47	0.87	31.62

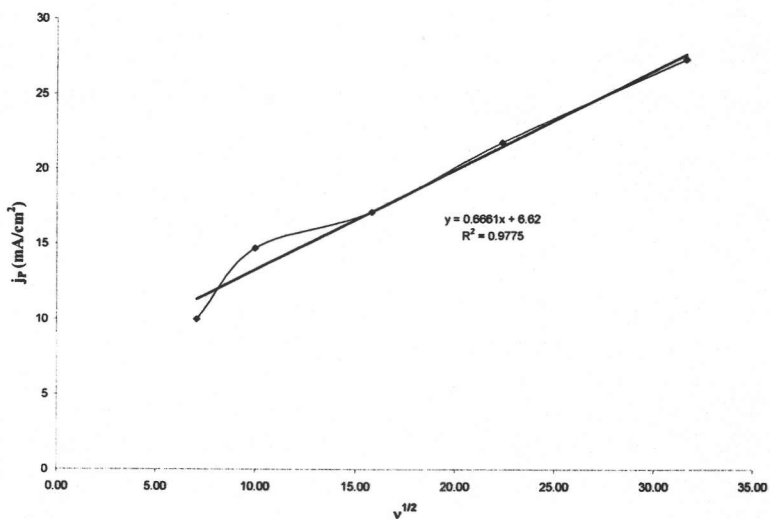
**Tabla 3.4. Resultados y pruebas de diagnóstico para la oxidación de I<sup>-</sup>.**

De la tabla 3.4 y de las figuras 3.2 y 3.3 se concluye que la oxidación electroquímica de yoduros presenta un comportamiento irreversible, puesto que: (1)  $\Delta E_P$  no es constante y aumenta con la rapidez de barrido. (2)  $|E^A_P - E^A_{P/2}|$  no permanece constante. (3) la corriente del pico catódico es menor que la del anódico.

Existe proporcionalidad entre la densidad de corriente de pico y la raíz cuadrada de la rapidez de barrido. Para valores por encima de  $\nu = 250$  mV/s esta relación se ajusta bien a una línea recta, como muestra la regresión lineal presentada en la figura 3.3.

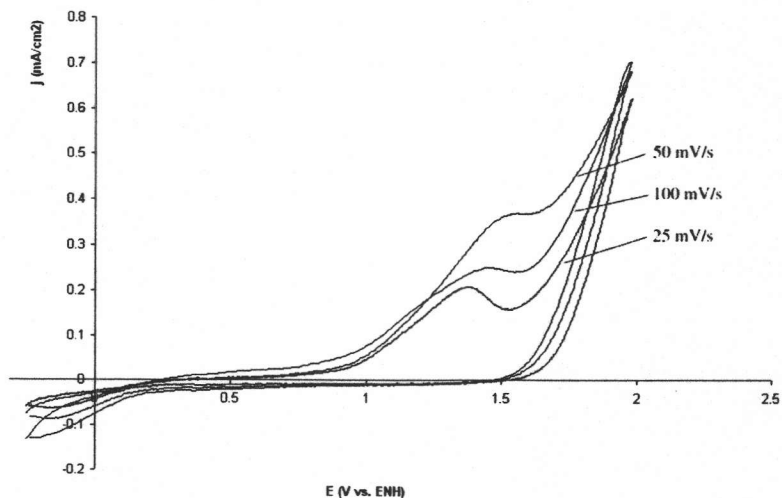
El análisis de la corriente de pico en función de  $\nu^{1/2}$  es una prueba común en voltamperometría cíclica. El comportamiento presentado en la figura 3.3 podría ser adjudicado a lo que se conoce como un sistema cuasi-reversible: hay un cambio en la pendiente de la línea recta, entre las bajas y las altas rapidezces de barrido. Sin embargo, otro tipo de experimentos tendrían que ser realizados para confirmar esta posibilidad.





**Figura 3.3. Relación  $j_p - v^{1/2}$  para la oxidación de yoduros.**

El siguiente sistema estudiado es una disolución de alcohol bencílico en agua desionizada, con concentración 0.2 M, que corresponde a una solución saturada. La respuesta voltamperométrica, en este caso, puede resultar influenciada por la baja conductividad eléctrica de este medio. Este voltamperograma es el presentado en la figura 3.4.



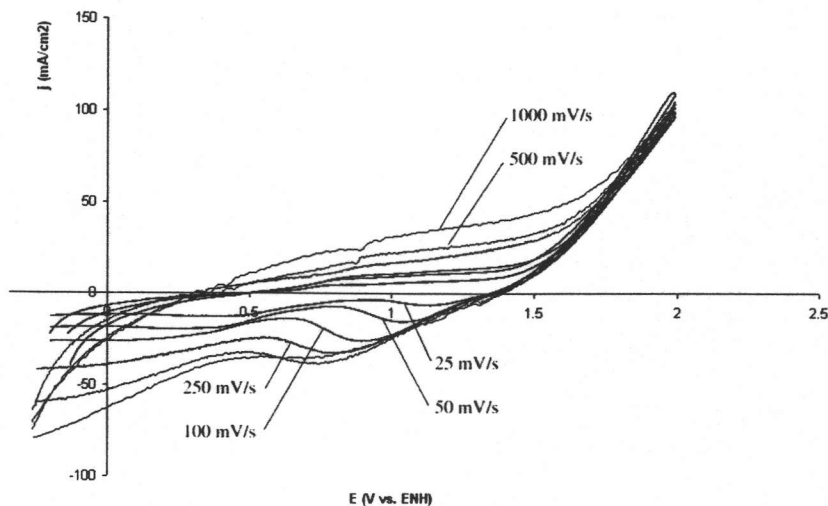
**Figura 3.4. Voltamperograma de la oxidación de alcohol bencílico 0.2 M.**

En dicha figura se aprecia una oxidación con potenciales de pico entre 1.38 y 1.50 V y con densidades de corriente entre 0.2 y 0.37 mA/cm<sup>2</sup>. La oxidación directa del alcohol sobre el ánodo estaría ocurriendo en estos potenciales.

Las máximas densidades de corrientes son de magnitud mucho menor que las observadas en las disoluciones anteriores, que contienen sales. Esto se atribuye a lo poco conductor que es este electrolito.

Este sistema es claramente irreversible, pues hay ausencia total de corrientes de reducción en el barrido hacia potenciales negativos, entre 0.5 y 1.5 V, que es donde se esperaría observar la reducción de las especies formadas por oxidación anódica en el barrido de ida.

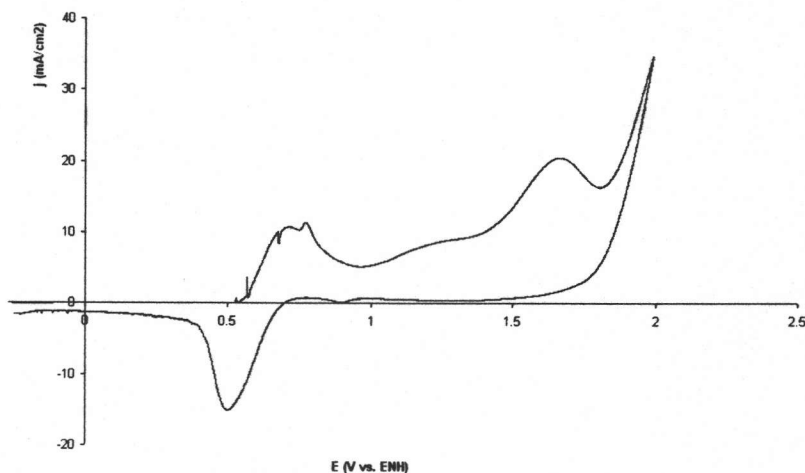
Las especies orgánicas sufren una etapa de adsorción en electrodos de platino, previa a la reacción de oxidación, que puede dar lugar a un número importante de intermediarios adsorbidos, de distintos pesos moleculares [21]. Como principales productos se pueden obtener benzaldehído y ácido bencílico. Una oxidación completa hasta CO<sub>2</sub> puede ocurrir sólo en potenciales elevados, en los que también tiene lugar la formación de oxígeno molecular [21]. Se empleó una disolución con alcohol bencílico 0.2 M, NaCl 1 M para estudiar la oxidación del alcohol, sin intermediario pero en un medio conductor. El resultado está en la figura 3.5.



**Figura 3.5.** Voltamperograma, oxidación del alcohol bencílico en presencia de cloruros.

En esta figura se observan las siguientes características:

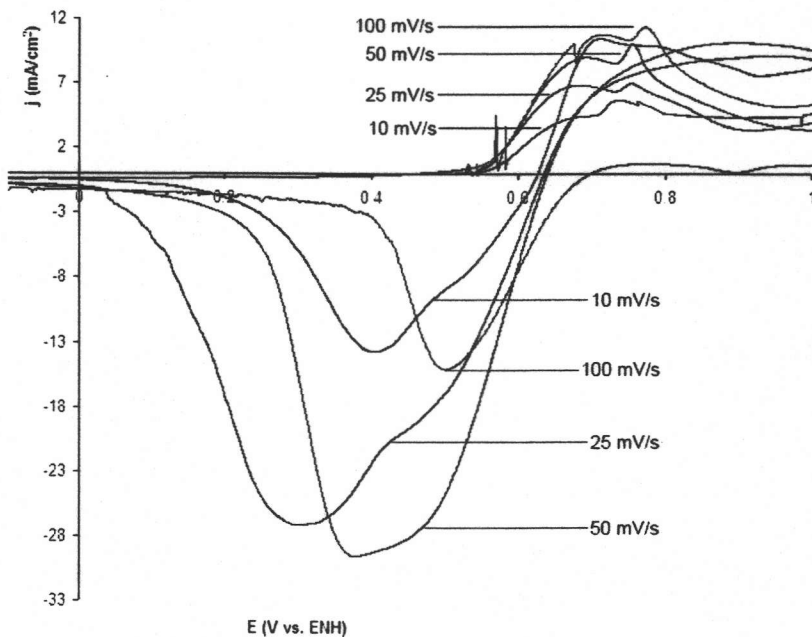
- No se puede apreciar con claridad un pico de oxidación. Se observa una corriente anódica que aumenta gradualmente hasta el límite de estabilidad del agua, donde aumenta marcadamente la pendiente de la curva corriente – potencial.
- Se distingue un pico de reducción en potenciales que van en progresión desde 1.11 hasta 0.7 V conforme aumenta la rapidez de barrido.
- La presencia del alcohol y de la sal en el electrolito modifica la forma del voltamperograma, que no guarda similaridad con el de NaCl solo (figura 3.1), ni con el de alcohol bencílico solo (figura 3.4). Este electrolito tiene propiedades redox diferentes que hacen que todos los potenciales de oxidación y de reducción se desplacen hacia valores menores. Un comportamiento similar se observa en los potenciales de equilibrio presentados en la tabla 3.2.



**Figura 3.6. Voltamperograma de un electrolito conteniendo alcohol bencílico, cloruros y yoduros, 100 mV/s.**

Finalmente se preparó una disolución de alcohol bencílico 0.2 M, NaCl 1 M y KI 0.1 M, de la que se obtienen las figuras 3.6 y 3.7.

- Los dos primeros picos de oxidación son atribuidos a la oxidación de especies de yodo, por la cercanía que tienen estos potenciales con los del electrolito de la figura 3.2. El primero de estos picos tiene una corriente máxima en 0.72 V y se puede adjudicar a la oxidación del  $I^-$  en  $I_2$ . El segundo es un pico pequeño con un máximo en 0.78 V y podría corresponder a la formación de  $I^+$  en este medio.
- Se aprecia otra reacción de oxidación que comienza en un potencial superior a 1 V, y una más cuya activación comienza alrededor de 1.45 V con un máximo en 1.6 V, justo antes de la descarga de oxígeno. Atribuimos estas dos etapas de oxidación a la oxidación de cloruros y de alcohol.
- Hay un pequeño pico de reducción en 0.9 V y uno mayor en 0.5 V debido a la reducción de  $I_2$  y de  $I^+$ .



**Figura 3.7. Voltamperograma de la oxidación de alcohol bencílico, cloruros y yoduros, a distintas rapidezces de barrido.**

La figura 3.7 presenta una parte de los voltamperogramas igualmente en NaCl 1 M y KI 0.1 M, para cuatro diferentes rapidezces de barrido, de lo que parten las siguientes afirmaciones:

- Se puede observar que el carácter irreversible de la oxidación de yoduros se mantiene, pues los picos anódicos entre 0.6 y 0.8 V se desplazan hacia potenciales más altos conforme aumenta la rapidez de barrido.
- En el barrido de regreso hay un cruce o una superposición con la corriente del barrido en que el potencial va en aumento y se observó la formación de una fase orgánica alrededor del electrodo de trabajo que adquiere poco a poco el color café oscuro característico del yodo molecular en solución y del ion triyoduro  $I_3^-$ . La modificación del potencial eléctrico del electrodo de trabajo y la oxidación de la especie orgánica inducen la aparición de una nueva fase en el electrolito. Los fenómenos eléctricos (resistivos y capacitivos) relacionados con esta fase que recubre al electrodo, dificultan el obtener conclusiones claras de este voltamperograma. En ocasiones los sobrecruces de corriente en voltamperometría están relacionados con la nucleación y crecimiento de nuevas fases [20].
- Los picos catódicos entre 0.2 y 0.6 V muestran dos etapas sucesivas de reducción. Las densidades de corriente y los potenciales de pico varían considerablemente entre cada uno. Estas irregularidades pueden ser también resultado de la presencia de una nueva fase (y de una nueva interfase entre electrodo de trabajo y de referencia).

De este estudio voltamperométrico obtenemos las siguientes conclusiones principales: (1) La oxidación de yoduros es activada en potenciales eléctricos superiores a 0.56 V, (2) La oxidación de electrolitos que contienen alcohol bencílico o NaCl, o una combinación de ambos, inicia en potenciales mayores a 1 V. (3) De las dos observaciones anteriores se concluye que controlando el potencial del ánodo es posible activar la reacción de formación del intermediario  $I^+$ , y no la oxidación del sistema alcohol-cloruro, y debe ser posible realizar una electrólisis que permita obtener mayoritariamente un éster. (4) En el electrolito no debe haber presencia de una fase orgánica.

### 3.3. ELECTRÓLISIS

Se realizaron electrólisis, durante 3 horas, de soluciones con las composiciones que muestra la tabla 3.5.

Como un estudio preliminar a la oxidación anódica de alcoholes se realizó la oxidación de yoduro en un electrolito con KI 0.1 M, con una tensión de celda aplicada constante de 1.9 V y se determinó la cantidad de yodo molecular formado mediante la titulación con tiosulfato de sodio. Se obtuvo la curva de concentración contra tiempo, figura 3.8, donde se observa claramente la acumulación de I<sub>2</sub> en el electrolito, aunque después de 40 minutos disminuye la rapidez de formación de esta especie.

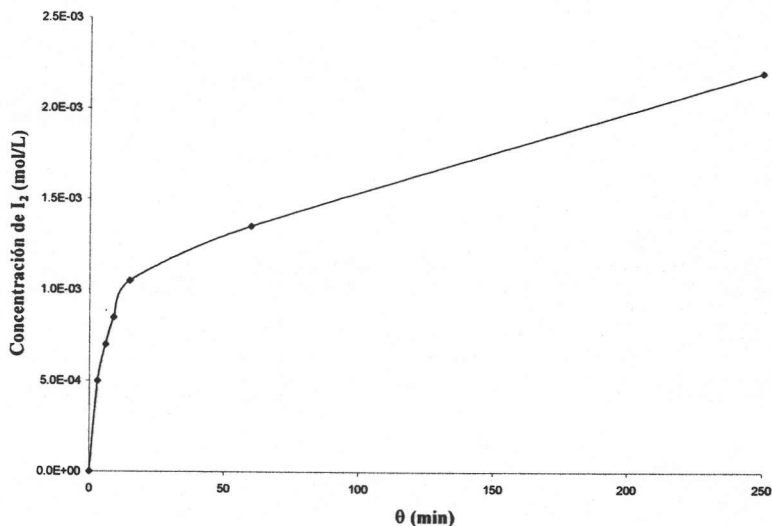
La concentración final de I<sub>2</sub> indica una baja conversión (2.2%) para la oxidación de yoduro a yodo molecular, ya que no podemos hablar de una conversión total de yoduro debido a los distintos estados de oxidación que este presenta y que fueron objeto de estudio en el capítulo 1. Esto no debería afectar a la oxidación de alcoholes pues, como ya se ha mencionado, cualquiera que sea el estado oxidado logrado servirá como intermediario y se estará regenerando de manera continua.

Electrólisis No.	Concentración Molar (mol/L)			
	Alcohol Bencílico	Metanol	Cloruro de Sodio	Yoduro de Potasio
1	0	3	1	0.1
2	0.2	0	1	0.1
3	0.2	1	1	0.1
4	0.2	3	1	0.1

*Tabla 3.5. Composiciones de electrolito utilizadas.*

El KI se mantiene en bajos valores, pues la regeneración constante del ion yoduro permite que se utilice en pequeñas cantidades. Todas las disoluciones son homogéneas, pues fue posible disolver la totalidad del alcohol bencílico debido a que el metanol, además de reactivo, funciona como co-solvente e incrementa considerablemente la solubilidad del alcohol bencílico.

Durante la electrólisis es evidente la formación de hidrógeno en el cátodo, por el burbujeo observado, el color de la solución cambia gradualmente, volviéndose primero amarillo y luego anaranjado, al comenzar la oxidación de yoduros.

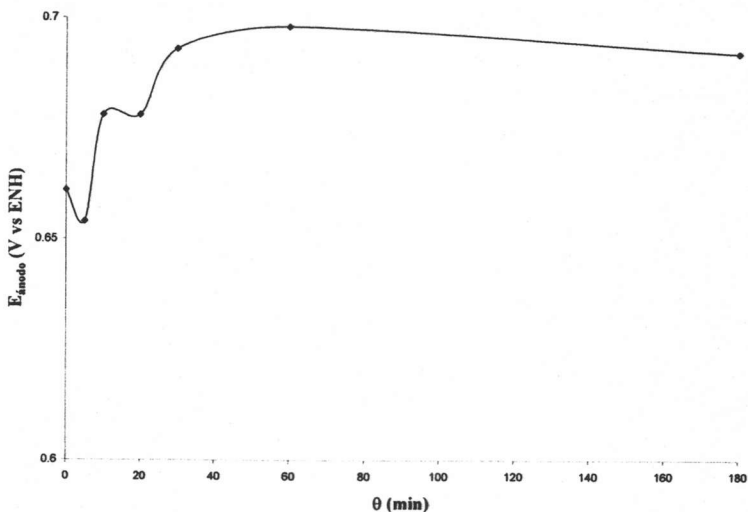


**Figura 3.8. Cinética de formación de I<sub>2</sub>.**

### 3.3.1 MONITOREO DEL POTENCIAL DEL ÁNODO

El potencial de trabajo del ánodo fue monitoreado mediante una sonda de vidrio llena de una solución saturada en KCl, conectada a un electrodo de calomel. La diferencia de potencial entre ánodo y referencia es medida usando un multímetro. Todos los electrolitos estudiados presentaron un comportamiento similar al que se observa en la figura 3.9, donde se ve que el potencial del ánodo se estabiliza después de aproximadamente 40 min, el mismo tiempo que dura el periodo de alta rapidez de formación de I<sub>2</sub>.

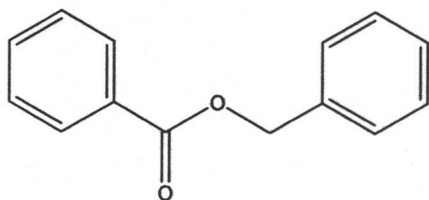
El potencial anódico siempre estuvo arriba del potencial de activación de la reacción de oxidación de yoduros, aunque con el tiempo este potencial comienza a decrecer a cierto ritmo, no despreciable para el caso en que se trabajen tiempos de reacción mayores que 3 horas.



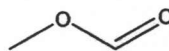
**Figura 3.9.** Variación del potencial del ánodo durante la reacción.

### 3.4. ANÁLISIS DE PRODUCTOS

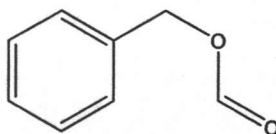
En la figura 3.10 se presentan los ésteres simétricos, producto de la reacción de dos moléculas del mismo alcohol y el metanoato de bencilo, obtenidos por medio del mecanismo de reacción presentado en la figura 3.11.



**Benzoato de bencilo**



**Metanoato de metilo**

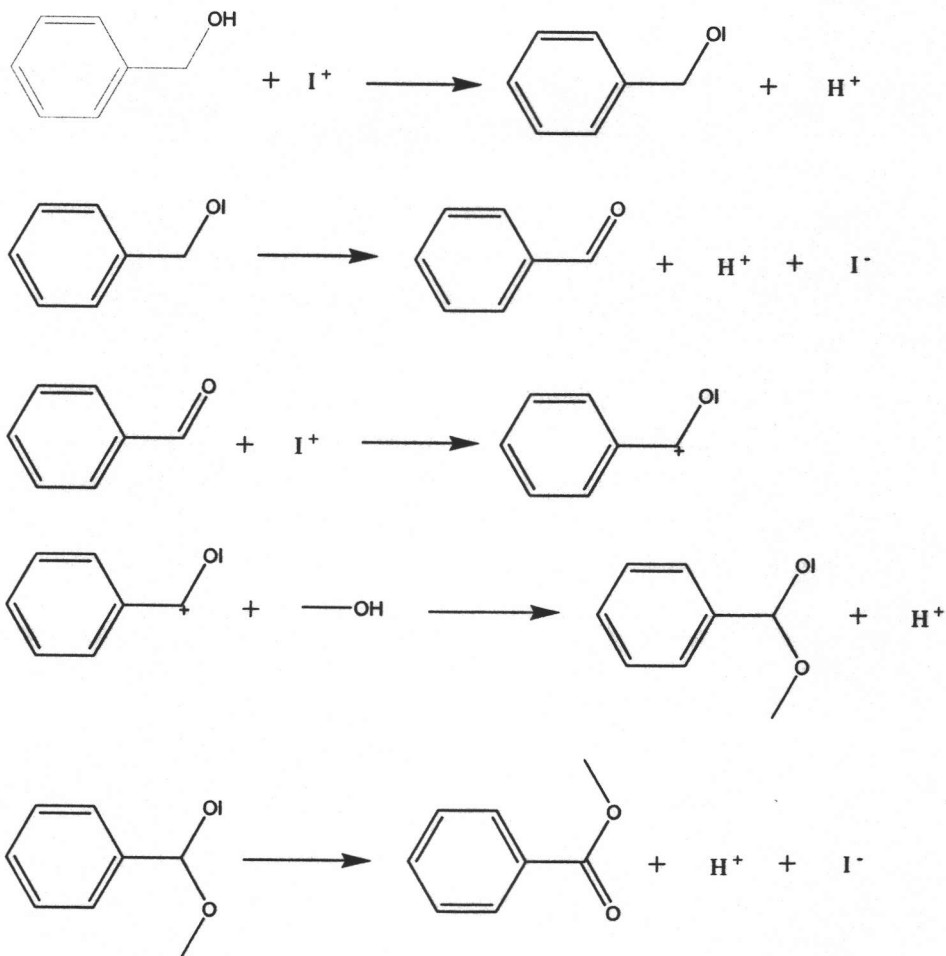


**Metanoato de bencilo**

**Figura 3.10.** Productos no deseados.



En la figura 3.11 se exponen los pasos comprendidos en la obtención del benzoato de metilo, ya que es el producto que se espera identificar.



**Figura 3.11.** Esquema de reacción para la obtención del benzoato de metilo.

### 3.4.1. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Del análisis de las muestras tomadas al final de 3 horas de reacción de las distintas soluciones, hecho por medio de esta técnica, se obtuvieron los resultados de la figura 3.12, en la que aparecen tres picos principales, por su tamaño, de los que el mayor corresponde al agua y por esto es mucho mayor que los demás. Mientras que los dos picos de la izquierda, con los pequeños cercanos a estos, son los del alcohol bencílico y probablemente del benzoato de bencilo. La comparación de este espectro con el reportado para el alcohol bencílico [22], presentado en la figura 3.13, pone de manifiesto la presencia del alcohol bencílico en la muestra electrolizada, ya que se observan los picos en las energías que le son características, aunque desplazados hacia valores mayores. Esto se debe al empleo de disolventes distintos en cada caso, el alcohol en cloroformo deuterado y la muestra en fase acuosa. Sin embargo, tras una mejor identificación de los picos, de las energías en que se ubican y al integrarlos para después compararlos, en la figura 3.14 se observa que la proporción en que se encuentran los protones correspondientes al carbono que va unido al anillo carbónico, en relación a los del propio anillo, no es de 2 a 5 como debería. Esto se debe a la presencia de los ésteres, cuyos picos aparecen en los mismos valores energéticos.

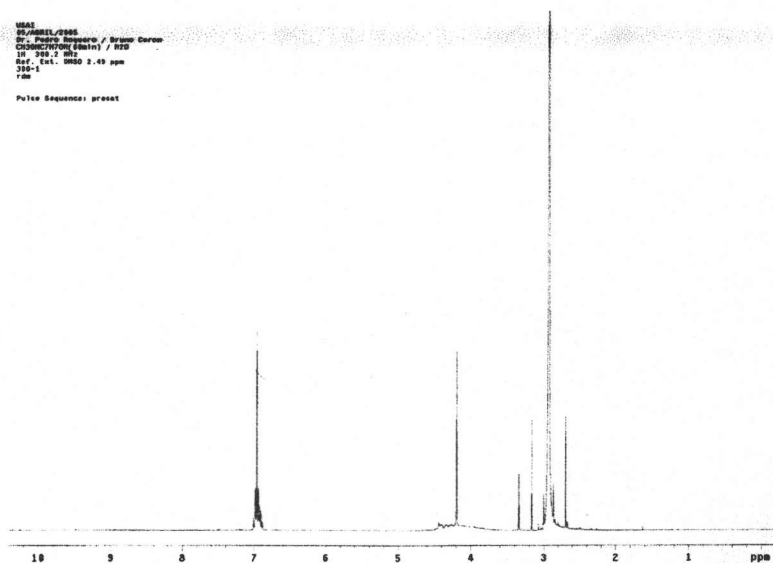
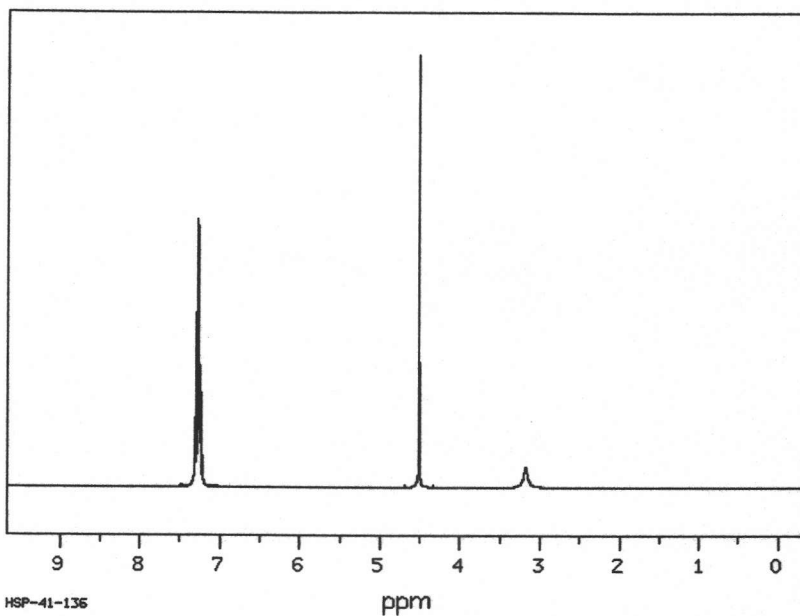
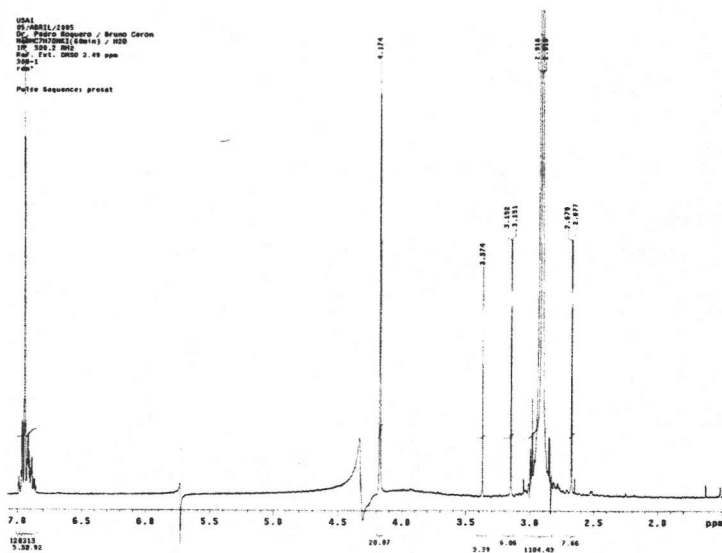


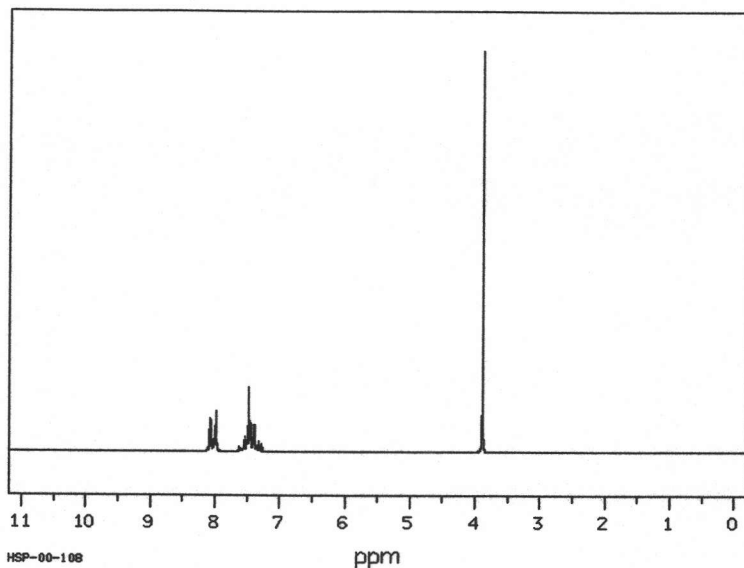
Figura 3.12.  $^1\text{H}$  RMN de productos de la electrólisis de alcoholes bencílico y metílico.



**Figura 3.13. Espectro de referencia del alcohol Bencílico [22]**



**Figura 3.14. Integración del espectro de productos de reacción.**

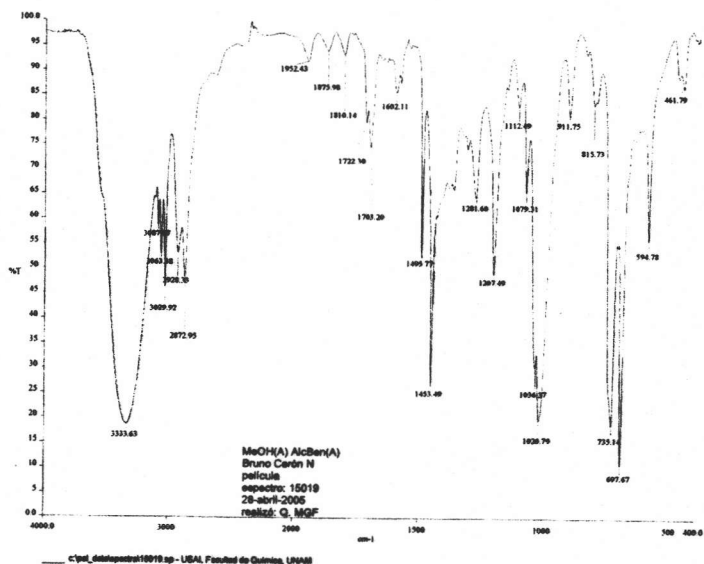


**Figura 3.15. Espectro de regencia del benzoato de metilo [22]**

La figura 3.15 muestra cómo el pico de los protones de la parte aromática de la molécula, entre 7 y 8.5 ppm, se divide en dos debido a que en el éster el carbón que va unido al anillo es mucho más electro-atractivo que su análogo en el alcohol. La intensidad de estos picos es considerablemente menor que la del único pico presente en esta zona para el alcohol, por lo que en la muestra pueden estarse traslapando con los de mayor intensidad, por efecto de la relación de concentraciones en que posiblemente se encuentren ambas especies, por lo que un análisis con alguna otra metodología es conveniente.

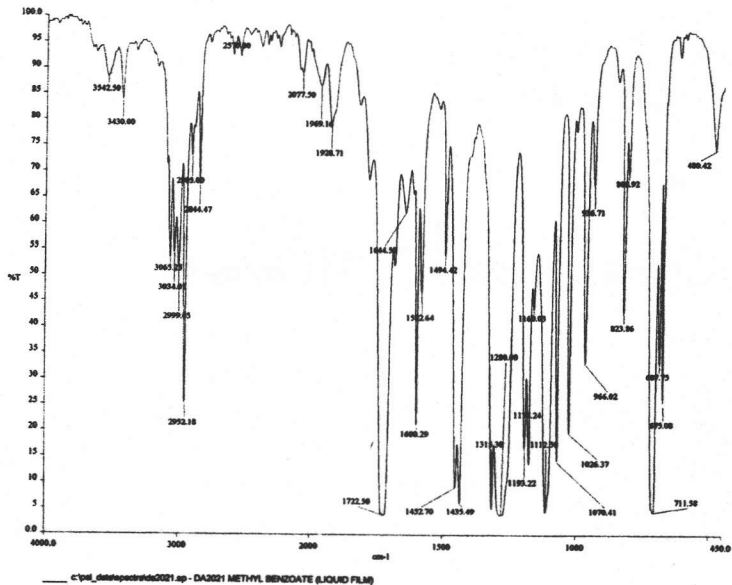
### 3.4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Con un tiempo de reacción de tres horas, se obtuvieron los resultados presentados en las figuras 3.16 a 3.18.

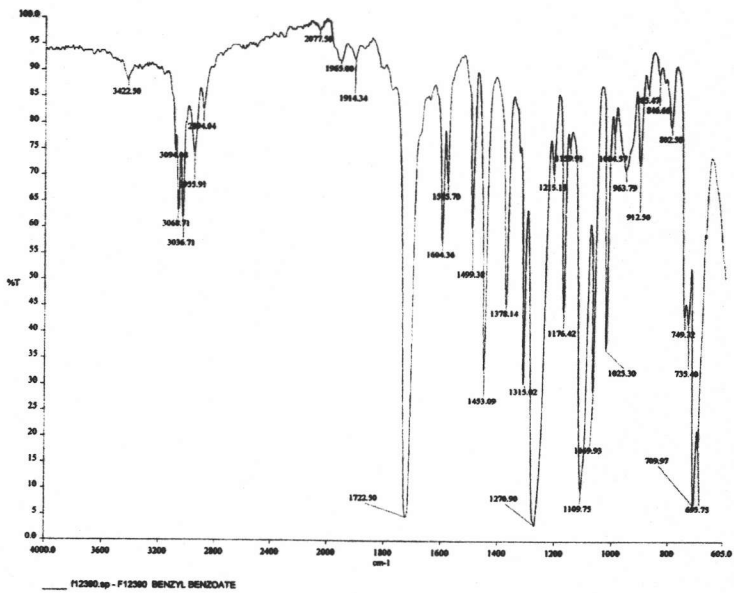


**Figura 3.16. Espectro en infrarrojo de la electrolisis no. 4, con ambos alcoholes en alta concentración.**

En la figura 3.16 se pueden apreciar claramente las bandas correspondientes al éster, tanto por su parte aromática con números de onda de entre  $2870$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$ , como por su banda distintiva que aparece en  $1722\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirman los espectros del benzoato de metilo (fig. 3.17) y el benzoato de bencilo (fig. 3.18), obtenidos de las respectivas muestras de cada sustancia en estado anhidro.

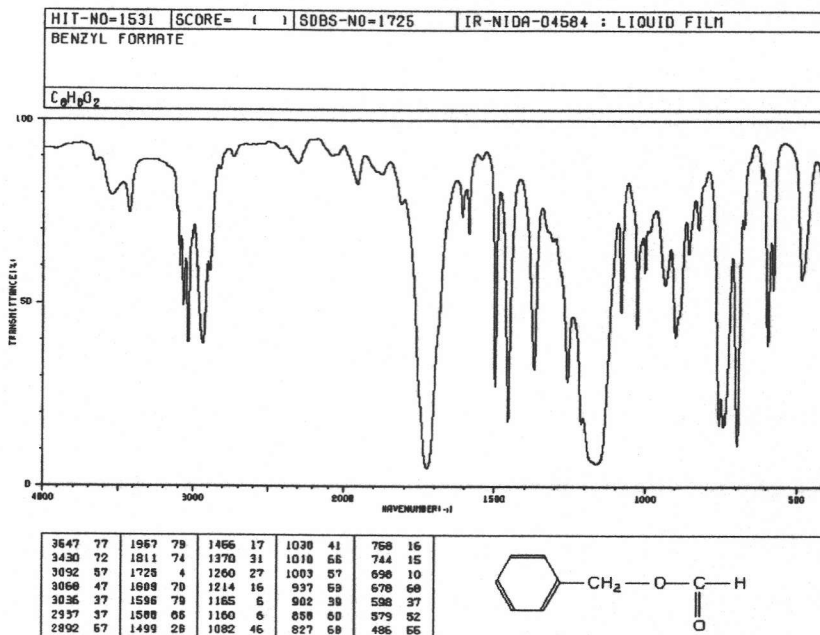


**Figura 3.17. Referencia en infrarrojo del benzoato de metilo.**

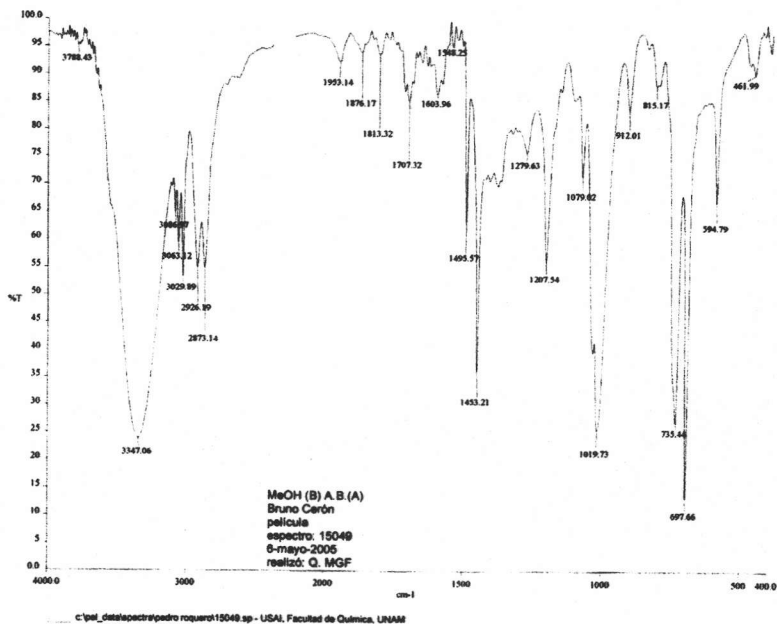


**Figura 3.18. Referencia en infrarrojo del benzoato de bencilo.**

Se descarta la presencia de cualquiera de los aldehidos correspondientes, debido a que las bandas, con números de onda de 615, 650 y 667 [23], que estos presentan no aparecen en el espectro de la muestra. Pero sí es evidente la presencia de los otros ésteres por algunas bandas distintivas de estos, como en 594.79  $\text{cm}^{-1}$  para el metanoato de metilo, figura 3.19.



**Figura 3.19. Referencia en infrarrojo del metanoato de metilo [23].**



**Figura 3.20. Espectro en infrarrojo de la electrólisis no. 3, con metanol en baja concentración y alcohol bencílico en alta concentración.**

Por último, al disminuir la concentración del metanol cambia drásticamente la selectividad de la reacción, pues la banda en  $1722.5\text{ cm}^{-1}$  del benzoato de metilo desaparece, figura 3.20. Sin embargo no es posible hacer una identificación detallada de cada producto, ya que se encuentran en concentraciones muy bajas, por lo que sólo se puede establecer como hipótesis cualitativa el que al aumentar la concentración de metanol se favorece la formación de benzoatos, lo que es muy conveniente desde el punto de vista económico y al ser este alcohol mucho más soluble en agua, se aumenta también la solubilidad del alcohol bencílico en el electrolito, previendo así la formación de una fase orgánica durante la electrólisis.



# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES

Con el desarrollo de este trabajo se demostró que es posible la obtención de ésteres a partir de alcoholes primarios por una vía de electrólisis indirecta en que el intermediario  $I^+$ , generado por oxidación anódica de yoduros, oxida a su vez las especies orgánicas presentes en el electrolito para formar diferentes ésteres (benzoatos y metanoatos).

El estudio voltamperométrico demostró que es posible oxidar yoduros, sin oxidar las demás especies (orgánicas e inorgánicas) que constituyen el electrolito, debido a que los yoduros son oxidados en potenciales eléctricos considerablemente menores que los potenciales de oxidación de las demás especies. Por lo anterior, se planteó que debería ser posible la generación de  $I^+$  y la obtención de ésteres, con un bajo potencial eléctrico y una alta selectividad.

En un reactor cerrado se realizaron electrólisis de distintos medios de reacción, tabla 3.5, conteniendo KI como especie electroactiva, NaCl como electrolito soporte, y los alcoholes bencílico y metílico como reactivos orgánicos, controlando la tensión total de celda en 1.9 V. Una diferencia de potencial mucho mayor tendría por consecuencia una disminución en la selectividad, puesto que además de ésteres se estarían produciendo aldehídos por oxidación directa de los alcoholes sobre el ánodo, y un aumento en el consumo de energía del proceso.

En el mismo reactor de electrólisis se estudió el cambio de concentración del yodo molecular ( $I_2$ ) y la variación del potencial del ánodo, encontrando una relación estrecha entre

estas dos variables. El yodo molecular puede servir como reactivo en la generación de  $I^+$ , y por lo tanto su presencia en el electrolito no es perjudicial. Sin embargo, si se realizara una electrólisis con un electrolito en dos fases, podrían encontrarse algunas dificultades: En primer lugar, la fase orgánica podría estar en situación de mojado total sobre los electrodos, y el sistema reaccionante sería totalmente diferente del estudiado aquí. En segundo lugar, la presencia de una nueva fase induciría la extracción de  $I_2$ , de la fase acuosa a la orgánica, retirando la especie electroactiva del medio en que ocurre la electrólisis (la fase acuosa) e inhibiendo la formación de ésteres. Por lo que se recomienda trabajar en condiciones alejadas de la concentración de saturación de los alcoholes, aun cuando se varíe la relación de dichas concentraciones para el estudio de su efecto en la selectividad de la reacción.

Los productos de reacción fueron analizados mediante Resonancia Magnética Nuclear de protones y mediante Espectroscopía de Infrarrojo. La combinación de estas técnicas permitió demostrar que la síntesis de ésteres efectivamente ocurre en estas condiciones de reacción.

Se pudo observar que la proporción de alcoholes en el electrolito sí influye en la selectividad: bajas concentraciones de metanol permiten obtener metanoato de bencilo como producto principal, mientras que con altas concentraciones de metanol, se obtienen mayoritariamente benzoatos.

También fue posible demostrar que con esta metodología de electrólisis indirecta se previene la producción de aldehídos, lo que ocurre a potenciales más altos y es completamente contraproducente para el objetivo del presente trabajo.

A manera de perspectivas para la continuación de esta investigación, es posible plantear los siguientes temas de interés revelados por este trabajo:

- Este tipo de electrólisis debe ser estudiado con mayor amplitud, siendo la composición de electrolito la principal variable a considerar: minimizar, en la medida de lo posible, las concentraciones de sales en solución permitirá solubilizar especies orgánicas con mayor facilidad. El uso de co-solventes puede modificar las solubilidades de especies orgánicas, y podría tener también influencia sobre la selectividad del sistema reaccionante. El 2-metil-2-propanol es un alcohol terciario que no puede ser oxidado por este método, pero que puede ser empleado como co-

solvente y como inerte en este sistema. Se deben también explorar otros modos de operación del reactor, aplicando distintas tensiones de celda e introduciendo variaciones en la temperatura. La operación galvanostática (imponiendo una corriente constante) es el modo de funcionamiento más común para un reactor industrial. Para nuestro caso, la corriente eléctrica adecuada debe ser determinada en función de la cantidad total de KI presente en la solución.

- Una investigación detallada del comportamiento reversible o irreversible de los electrolitos aquí estudiados todavía no ha sido reportada.
- El fenómeno de formación de una nueva fase por aplicación de un potencial eléctrico, reportado en este trabajo, también puede constituir un tema completo de investigación de gran relevancia.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, M. Mizoguchi, *Tetrahedron Lett.* 2 (1979) 165-168.
- [2] P. Roquero, P. Cognet, P. Duverneuil, G. Lacoste, P-L. Fabre, *J Appl. Electrochem.* 28 (1998) 479-485.
- [3] G. Dixit, R. Rastogi, K. Zutshi, *Electrochimica Acta* 27-5 (1982) 561-563
- [4] P. Roquero, Tesis de doctorado. Institut National Polytechnique de Toulouse, Francia (1998).
- [5] Kirk - Ottmer, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol 9, (1995) p.159.
- [6] E.K. Euranto, en *The Chemistry of carboxylic acids and esters* (Editor: S. Patai). Wiley Interscience, N.Y. (1969).
- [7] W. Swietoslowski, *J. Phys. Chem.* 37 (1933) 701.
- [8] S.S. Bhagade, G.D. Nageshwar, *Chem. Petro-Chem. J.* 9 (1978) 3-6.
- [9] B.T. Brooks, *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 278-281.
- [10] S.O. Nwauka, P.M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 35-38.
- [11] H.F. Conway, V.E. Sohns, *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 637-641.
- [12] V.F. Peifer, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 201-204.
- [13] G. Dryhurst, P. Elving, *Anal. Chem.* 39-6 (1967) 606-615.
- [14] A.M. Shams el Din, S.E.S. El Wakad, S.E. Khalafalla, *Recueil*, 76 (1957) 789-797.
- [15] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Vilars, Paris (1963).
- [16] D. Cipris, J.L. Mador, *J. Electrochem. Soc.* 125-12 (1978) 1954-1959.
- [17] H. Maekewa, Y. Ishino, I. Nishiguchi, *Chem. Lett.* (1994) 1017-1018.
- [18] S. Torii, T. Inokuchi, T. Sugiura, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 155-158.
- [19] Comité Internacional de Expertos del IPCS, *International Chemical Safety Cards*.  
<http://internet.mtas.es/Insht/ipcsnspn/nspn0833.htm>
- [20] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis-Horwood, Reino Unido (1990).
- [21] E.S. Gore, en *Chemistry of The Platinum Metals Group* (Editor: F.R. Hartley) Elsevier, (1991).
- [22] T.Saito, K.Hayamizu, M.Yanagisawa and O.Yamamoto (NMR), Spectral Database for Organic Compounds (SDBS).  
[http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi?lang=eng](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng)
- [23] S.Kinugasa, K.Tanabe and T.Tamura (IR), *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*.  
[http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi?lang=eng](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng)