

Estudio organometálico del proceso catalítico Wacker Smidt para la síntesis de acetaldehído a partir de Etileno y sales de Paladio (II).

Organometallic study of the Wacker Smidt catalytic process for the synthesis of acetaldehyde from ethylene and palladium (II) salts.

*García Martínez Fátima^a, Salazar-Pereda Verónica^{*b}, Duran Téllez Vanessa Crystal^c, Andrés -Suárez Escobar^d, Gutiérrez Escalante José Julián^e, Cortes Bautista Adán^f, Daniel Mendoza Espinosa^g, Erick Alfredo Zúñiga Estrada^h*

Abstract:

The Wacker-Smidt process involves the synthesis of acetaldehyde, which is widely studied in organic synthesis due to its properties, industrial uses and synthesis of chemical substances that are mainly used in perfumery, dyes and synthetic flavours. The process occurs through the use of palladium (II) and copper (II) salts as catalysts in an aqueous medium, being one of the most important on an industrial scale due to its catalysis with transition metals, using an organometallic process for its recovery.

Keywords:

Acetaldehyde, catalytic cycle, organometallic.

Resumen:

El proceso Wacker-Smidt plantea la síntesis del acetaldehído el cual es ampliamente estudiado en síntesis orgánica debido a sus propiedades, usos industriales y síntesis de sustancias químicas que son empleadas en perfumería, tintes y sabores sintéticos principalmente. El proceso ocurre mediante el uso de sales de paladio (II) y cobre (II) como catalizadores en medio acuoso, siendo uno de los más importantes a escala industrial por su catálisis con metales de transición, empleando un proceso organometálico para la recuperación del metal.

Palabras Clave: Acetaldehído, ciclo catalítico, organometálicos

^a Primer Autor, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0002-6195-8397>, Email: ga401157@uaeh.edu.mx

^b Autor de Correspondencia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0001-8157-1726>, Email: salazar@uaeh.edu.mx

^c Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0001-0808-0063>, Email: du471645@uaeh.edu.mx

^d Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC-Universidad de Sevilla) | Sevilla | España, <https://orcid.org/0000-0002-0487-611X>, Email: andres.suarez@iiq.csic.es

^e Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0007-3010-8740>, Email: gu471707@uaeh.edu.mx

^f Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0004-4156-8652>, Email: co376030@uaeh.edu.mx

^g Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0000-0001-9170-588X>, Email: daniel_mendoza@uaeh.edu.mx

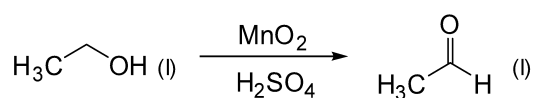
^h Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo | Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería | Mineral de la Reforma-Hidalgo | México, <https://orcid.org/0009-0001-7174-0255>, Email: erick_zuniga@uaeh.edu.mx

1. Introducción

El desarrollo del proceso Wacker inició en el año de 1956, liderado por el doctor Walter Haftner y a cargo de la empresa Wacker Chemie, en la búsqueda de la síntesis de óxido de etileno. En este trabajo se describe la reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo; sin embargo, el proceso falló debido a la inactivación del catalizador. Por ello, en el mismo año, Elektrochemie Industrie G.M.BH en Múnich (Alemania), propuso, desarrolló y utilizó un sistema monolítico en fase ácida - acuosa, empleando etileno y sales de paladio (II) y cobre (II) como catalizadores en medio acuoso para la producción de acetaldehído, además de una cantidad estequiométrica de CuCl_2 y un burbujeo de oxígeno para la recuperación del catalizador, cuya puesta en marcha ocurrió a partir de 1959. (Wacker Chemie AG, 2024)

1.1. Aspectos históricos

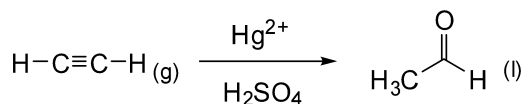
La síntesis de acetaldehído se remonta a 1782, cuando Carl Wilhelm Scheele lo obtuvo mediante la oxidación de etanol con dióxido de manganeso en presencia de ácido sulfúrico (Esquema 1). Sin embargo, no fue sino hasta 1835 que el químico alemán Justus Von Liebig propuso el mecanismo de reacción correspondiente, basado en la deshidrogenación de dos átomos de hidrógeno en etanol. (Walker, F., 1933)



Esquema 1.

Liebig fue quien asignó el nombre al compuesto, combinando los términos latinos *al* (de “alcohol”) y *dehydrogenatum* (“deshidrogenado”), lo que dio origen al término “**aldehído**”. (Casanovas, *et al*, 2010)

En 1881, Kutscherow observó la formación de acetaldehído mediante la adición de agua al acetileno en presencia de sales de mercurio (II) y ácido sulfúrico (Esquema 2). (Casanovas, *et al*, 2010)



Esquema 2.

Este método de síntesis organometálica fue la principal vía de producción industrial de acetaldehído desde el año de 1916 hasta la década de 1970, cuando fue reemplazado en su totalidad por el proceso Wacker-Smidt. (Casanovas, *et al*, 2010)

2. Aplicación del acetaldehído.

El acetaldehído, o etanal según la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se define como un compuesto orgánico que posee un grupo carbonilo unido a un grupo metilo, caracterizado por la presencia del grupo funcional aldehído ($-\text{CHO}$) en su estructura. (Chemistry., 2014)

El acetaldehído es un compuesto altamente reactivo en reacciones de adición nucleofílica, debido a la forma en que sus cargas están distribuidas: presenta una carga parcial positiva en el átomo de carbono y una carga parcial negativa en el átomo de oxígeno ($\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$). Además, su arreglo estructural es muy similar al etanol, por lo que le permite participar en distintos procesos de producción relacionados con este alcohol.

El acetaldehído posee una gran utilidad a nivel industrial, farmacéutico y alimentario, ya que se emplea en la fabricación de perfumes, colorantes, anilina, plásticos y caucho sintético, así como en la producción de medicamentos, explosivos, lacas, barnices, resinas y desodorantes ambientales, además de utilizarse como conservante de alimentos, entre otros. (Government, 2022)

La producción a gran escala de acetaldehído se realiza principalmente mediante el proceso de Wacker-Smidt, el cual se caracteriza por costos de producción accesibles y por ser uno de los métodos más amigables con el medio ambiente para la obtención de este compuesto.

La importancia del proceso Wacker-Smidt radica en que el acetaldehído puede experimentar diversas transformaciones orgánicas, las más importantes son: (McMurry, 2006):

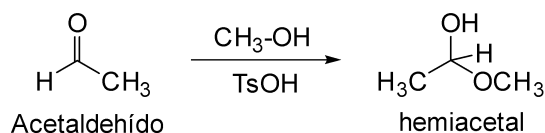
a) Oxidación: Cuando se utilizan oxidantes fuertes como el permanganato de potasio (KMnO_4) o (H_2CrO_4), el acetaldehído se transforma en ácido acético (Esquema 3).

Esquema 3.

b) Reducción: En presencia de agentes reductores fuertes como el hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) o el borohidruro de sodio (NaBH_4), el acetaldehído se convierte en etanol (Esquema 4).

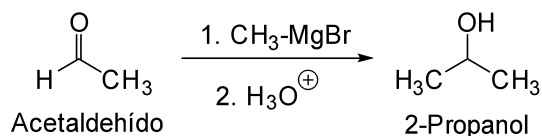
Esquema 4.

c) Acetilación: Bajo catálisis ácida, el acetaldehído reacciona con un alcohol a través de una adición nucleofílica, formando un hemiacetal, en presencia de agua (Esquema 5).



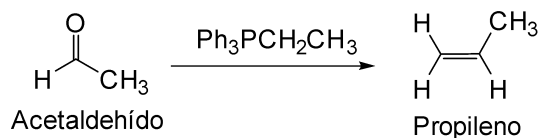
Esquema 5.

d) Reacción con reactivos de Grignard: Los reactivos de Grignard, altamente reactivos frente al grupo carbonilo, se adicionan al acetaldehído generando la formación de un alcohol secundario (Esquema 6).



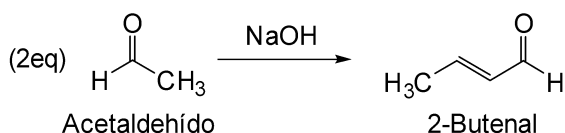
Esquema 6.

e) Reacción de Wittig: El uso de reactivos de Wittig permite convertir al grupo carbonilo en un doble enlace carbono-carbono, originando un alqueno (Esquema 7).



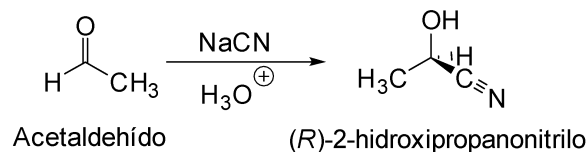
Esquema 7.

f) Condensación aldólica: En condiciones básicas y altas temperaturas, el acetaldehído puede sufrir una condensación aldólica, dando lugar a un aldehído α,β -insaturado (Esquema 8).



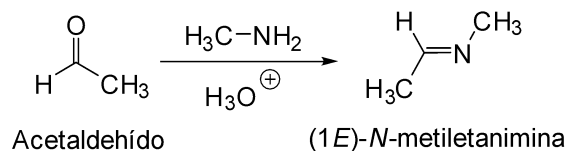
Esquema 8.

g) Formación de Cianohidrinas: Cuando el acetaldeído reacciona con cianuro de sodio en medio ácido se forman cianohidrinas (Esquema 9).



Esquema 9.

h) Formación de iminas: Como resultado de la reacción de acetaldeído con aminas primarias en medio ácido se produce la formación de iminas (Esquema 10).



Esquema 10.

En conjunto, estas reacciones reflejan la versatilidad del acetaldeído como material de partida en la síntesis de una amplia variedad de compuestos orgánicos como alcoholes, cianohidrinas, las cuales son utilizadas en la fabricación de fertilizantes e insecticidas. (Bastida, 2016) Así mismo, las iminas se emplean como precursores en la síntesis de productos farmacéuticos, venenos, colorantes, películas y recubrimientos que funcionan como conductores de la electricidad. (NCYT, 2019)

3. Proceso Wacker Smidt.

El proceso Wacker-Smidt es un método organometálico que sigue un ciclo catalítico el cual se observa en la siguiente figura.

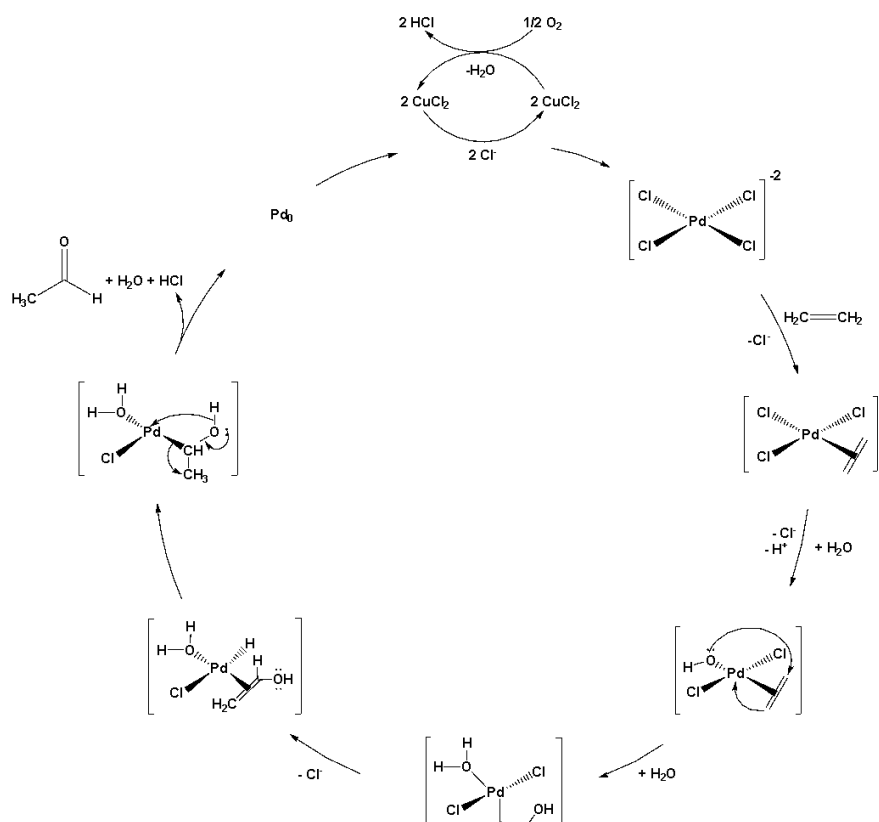
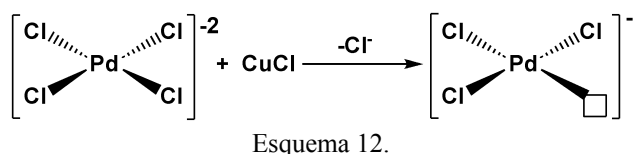


Figura 1. Ciclo Catalítico del Proceso Wacker Smidt (Astruc, 2007), (L. Miessler & A. Tarr, 2004)

Inicialmente ocurre un proceso de coordinación del paladio (II) con los cloruros proporcionados por la sal de cloruro de cobre (CuCl_2), en una proporción 1:2, que produce la formación del complejo aniónicotetracloruro paladato (-2) ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$) y cloruro cuproso (CuCl), con una geometría cuadrada. En este proceso se observa una reducción del co-catalizador de cobre, pasando de Cu(II) a Cu(I) .

Posteriormente, se forma la vacante de coordinación del tetracloruro paladato (-2) ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$), por medio de la eliminación de un ión cloruro (Cl^-) en posición *trans* (Esquema 12).



La vacante formada permite la introducción del etileno (C_2H_4) en la coordinación del paladio. A continuación, se genera una nueva vacante de coordinación con la salida de otro ión cloruro en posición *trans* al etileno. Esta apertura permite la introducción de una molécula de agua a la esfera de coordinación del paladio (II).

La presencia de iones cloruros en el medio permite sustraer un hidrógeno del agua con la finalidad de restablecer la carga del oxígeno en una etapa rápida, transformando el agua en un ion hidroxilo (OH^-). Esto permite que los pares de electrones libres del oxígeno ataquen directamente al carbono del etileno para romper el enlace π y coordinarse directamente al centro metálico abriendo una nueva vacante de coordinación (Figura 2).

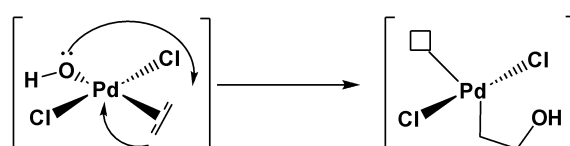


Figura 2.

El paso anterior produce la inserción de una nueva molécula de agua en estado coordinante, es decir, sin compartir electrones. A continuación, se pierde un ión cloruro (Cl^-), lo que ocasiona la formación de una estructura coordinante inestable que permite que el paladio (II) sustraiga un hidrógeno β del carbono β para recuperar su estabilidad. La introducción de los pares de electrones del enlace carbono-hidrógeno provoca la formación de un enlace de tipo π entre los carbonos, lo que permite recuperar la geometría principal del paladio (II).

Como paso determinante, el hidrógeno en forma de hidruro (H^-) ataca directamente al enlace π , permitiendo el reordenamiento del producto inestable. En consecuencia, los pares de electrones del oxígeno facilitan la formación de un grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), mientras que el hidrógeno del alcohol, actuando como hidruro, ataca directamente al paladio rompiendo el enlace carbono-paladio dando lugar a la formación del acetaldehído. Sin embargo, debido a la pérdida de estabilidad del compuesto de paladio, el metal de grupo 10, es reducido a un estado de oxidación cero, descomponiendo la esfera de coordinación, liberando agua (H_2O), iones cloruros (Cl^-) e hidruro (H^-) (Figura 3).

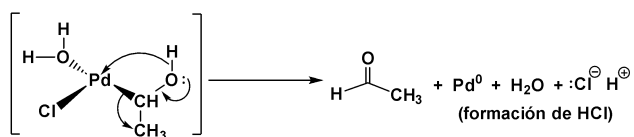


Figura 3.

En este punto ocurre directamente el proceso de re-oxidación *in situ* del paladio (0) a paladio (II) por acción del cocatalizador (CuCl_2) y iones cloruro (Cl^-) liberados durante el proceso de reordenamiento. En esta etapa se observa la oxidación de la sal de Cu (I) a Cu (II). Finalmente, el cocatalizador es regenerado por acción de iones cloruros, oxígeno molecular gaseoso y una mezcla acuosa ácida, permitiendo que el ciclo catalítico se repita con la formación del complejo aniónico de tetracloruro paladato (-2) ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$) (Figura 4). (Chamizo & Morgado, 1995)

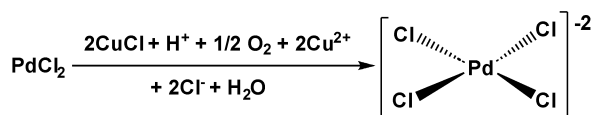


Figura 4.

Conclusión

El estudio del proceso organometálico Wacker-Smidt revela su alta eficacia y relevancia en la síntesis de acetaldehído a partir de etileno y sales de paladio (II). A través de una cuidadosa optimización en las condiciones de reacción, es posible lograr una elevada selectividad y rendimiento, lo que subraya su potencial aplicación industrial.

Este proceso no solo mejora la eficacia de producción, sino que también promueve un enfoque más sostenible y económico en la industria química moderna. El estudio del proceso organometálico permite un entendimiento profundo sobre la reactividad del etileno en presencia de un catalizador homogéneo para la síntesis de acetaldehído, un producto indispensable para la formación de compuestos de mayor valor agregado.

El estudio no solo pretende destacar la importancia del proceso Wacker-Smidt en la química moderna, sino también resaltar la capacidad que tienen la investigación y la innovación para transformar la industria. Al profundizar en este proceso se abren las puertas a nuevas oportunidades y descubrimientos que pueden conducirnos hacia un futuro más eficiente y sostenible.

Referencias

- L. Miessler, G., & A. Tarr, D. (2004). *Inorganic Chemistry* (3 ed.). New Jersey: PEARSON Prentice Hall.
- Chamizo, J., & Morgado, J. (1995). *Química Organometálica*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Casanovas, J., Morell, M., Blanco, C., Martinez, L., Mata, S., & Carballo, N. (2010). *Universidad de Barcelona*. Obtenido de Planta de producción de Acetaldehído: https://ddd.uab.cat/pub/trerecpro/2010/hdl_2072_151825/PFC_ACECAT_v01p01.pdf
- Chemistry, C. T. (2014). *Nomenclature of Organic Chemistry*. Obtenido de IUPAC Recommendations and Preferred Names: <https://books.rsc.org/books/monograph/180/chapter-abstract/79551/Applications-to-Specific-Classes-of-C>
- Astruc, D. (2007). *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Springer.
- Bastida, M. (2016). *Academia*. Obtenido de https://www.academia.edu/29672947/ACETALDEH%C3%8DDO_2
- Government, A. (30 de Junio de 2022). *Australian Government*. Obtenido de <https://www.dceew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/acetaldehyde#:~:text=Acetaldehyde%20is%20primarily%20used%20as, and%20in%20some%20fuel%20compounds>
- McMurry, J. (2006). *Química Orgánica* (7ma ed.). Mexico: McMurry.
- NCYT. (16 de Octubre de 2019). *Noticias de la Ciencia y la Tecnología (Amazings® / NCYT®)*. Obtenido de <https://noticiasdelaciencia.com/art/34729/un-quimico-de-la-rudn-ha-creado-un-nuevo-catalizador-que-simplificara-la-produccion-de-herbicidas-colorantes-y-medicamentos#:~:text=Entre%20ellos%2C%20las%20iminas%20juegan,recubrimientos%20conductores%20de%20la%20>

- Wacker Chemie AG. (2014). People • Markets • Chemistry
– The Wacker Chemie formula for success
1914–2014.
https://www.wacker.com/cms/media/asset/about_wacker/wacker_at_a_glance/010010020_historie/2014_3/chronik_en.pdf
- Walker, F. (1933). Early history of acetaldehyde and formaldehyde. A chapter in the history of organic chemistry. *Journal Of Chemical Education*, 10(9), 546. <https://doi.org/10.1021/ed010p546>