

Metátesis de olefinas catalizada por complejos de rutenio

Gabriel Hernández García, María Esquina Vázquez, Alberto Hidalgo Gil

Resumen— Metatesis de olefinas catalizada por catalizadores de rutenio: Aplicaciones en la química verde

Palabras Claves— Carbenos, Catalizadores, Metátesis, Olefinas, Química verde, Rutenio, Sostenibilidad,



1. INTRODUCCIÓN

La metátesis de olefinas, fue descubierta a mediados del siglo XX, y desde entonces se ha situado como una de las reacciones más estudiadas y llevadas a cabo en la química orgánica.

La reorganización de enlaces dobles en alquenos es un proceso que viene facilitado por catalizadores metálicos, los cuales impulsan el intercambio selectivo de fragmentos de las moléculas. La metátesis ha sido reconocida por su impacto tanto académico como industrial debido a su galardón en el Premio Nobel de Química en 2005

Los mayores avances llevados a cabo en este ámbito fue el desarrollo de catalizadores basados en rutenio por Robert H. Grubbs y su equipo. Lo especial de estos sistemas es su compatibilidad con condiciones de reacción moderadas, tolerancia a grupos funcionales diversos y su facilidad de manejo. Gracias a estos adelantos, la metátesis se ha situado como una reacción de suma importancia para llevar a cabo una gran eficiencia en la síntesis de compuestos orgánicos complejos.

Se aborda en este trabajo los fundamentos y el mecanismo de la metátesis, analizando los avances mas modernos dentro del diseño de catalizadores de rutenio, y examina sus aplicaciones más importantes en síntesis orgánica e industrial.

Se examina de igual forma su impacto en la sostenibilidad, deteniendonos en su papel dentro de la inclusion de prácticas más limpias y eficientes.

2. FUNDAMENTOS DE LA METATESIS DE OLEFINAS

2.1. Proceso catalítico

Los catalizadores metálicos tienen una gran facilidad en intercambiar fragmentos de alquenos. Esto es descrito en el mecanismo de metátesis de olefinas de Yves Chauvin.

El proceso catalítico inicia con la formación de un complejo metal-carbeno que a su vez interactúa con otro alqueno originando un nuevo intermedio.

El proceso vuelve a regenerarse, así como el catalizador, de forma que el ciclo catalítico vuelve a comenzar.

2.2. CATALIZADORES DE MÁS RELEVANCIA

Los catalizadores más eficientes para llevar a cabo la reacción de metátesis de olefinas son los catalizadores de Rutenio:

- Catalizadores de Grubbs de primera generación, con la estructura $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$, presentan una combinación de estabilidad y reactividad que los hace ideales para reacciones básicas de metátesis.
- Los catalizadores de segunda generación, como $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)]$, incorporan ligandos N-heterocíclicos carbénicos (NHC) que mejoran su actividad y selectividad.

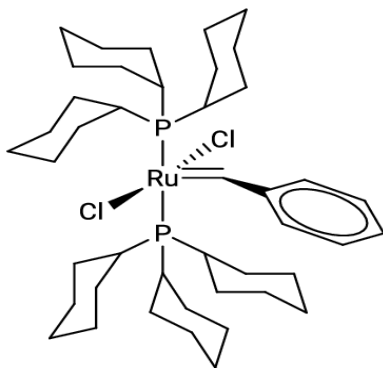


Fig. 1. Catalizador de Grubbs de 1º generación

3. AVANCES RECIENTES Y APLICACIONES

En la actualidad, la investigación química acerca de la metátesis de olefinas se basa en la incorporación de nuevos catalizadores en las industrias capaces de llevar a cabo estas reacciones de manera más rápida, económica y sostenible.

Algunos ejemplos pueden ser:

- **Catalizadores de Grubbs de segunda generación.**

Estos han demostrado ser altamente efectivos en la síntesis de macrociclos, productos farmacéuticos y polímeros especializados. Modificaciones estructurales en sus ligandos han permitido adaptarlos a condiciones extremas y aumentar su tolerancia a impurezas.

Además, dentro de sus aplicaciones, podemos encontrar:

- **Industria farmacéutica:** estos catalizadores han conseguido que, tras procesos de metátesis, se puedan desarrollar intermediarios quirales, los cuales tienen una vital importancia en la generación de nuevos medicamentos contra enfermedades permanentes a lo largo de la vida.
- **Síntesis de polímeros:** se han creado nuevos materiales con propiedades únicas, como alta resistencia térmica o conductividad

eléctrica, mediante procesos más limpios y sostenibles.

- **Catalisis en la industria del gas natural:** los catalizadores tienen la función de transformar hidrocarburos de bajo peso molecular en otros con mayores funciones y mayor utilidad, como por ejemplo hidrocarburos pesados útiles en la industria petroquímica.
- **Fabricación de productos en la industria textil:** utilización de la metátesis de olefinas para la generación de fibras sintéticas de una calidad alta para así producir telas y tejidos más resistentes y ligeros.
- **Industria automotriz:** En la industria automotriz, la metátesis de olefinas se usa para mejorar la producción de compuestos que se aplican en la fabricación de piezas de automóviles, como plásticos de alta resistencia y recubrimientos.

4. IMPACTO AMBIENTAL Y QUÍMICA VERDE

La metátesis de olefinas representa un avance significativo hacia procesos químicos más sostenibles.

Al minimizar los subproductos y reducir el uso de reactivos peligrosos, esta tecnología contribuye a la química verde y a la mitigación del impacto ambiental de la industria química.

Algunos procesos industriales han logrado incluso operar en medios acuosos o libres de disolventes, destacando su compatibilidad con los principios de sostenibilidad.

Además, la capacidad de los catalizadores de ruthenio para emplear recursos renovables, como aceites vegetales, amplía su relevancia en la transición hacia una economía más circular.

Estos avances posicionan a la metátesis como una herramienta clave para enfrentar los desafíos ambientales del siglo XXI.

4.1. EL PAPEL DE LOS CATALIZADORES EN LA QUÍMICA VERDE

- Catalizadores más eficientes y selectivos: El diseño de nuevos catalizadores, como los de base biológica o catalizadores de metales nobles reciclables, permitirá optimizar los procesos químicos, hacerlos más rápidos y eficientes, y reducir el uso de energía y materiales.

- Catalizadores heterogéneos y homogéneos: Los avances en catalizadores heterogéneos (los que se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos) y homogéneos (los que están en la misma fase que los reactivos) mejorarán la selectividad y permitirán reacciones más específicas, reduciendo la generación de subproductos no deseados.

- Catalizadores biocatalíticos: La utilización de enzimas y otros biocatalizadores sigue ganando popularidad, pues permiten reacciones a bajas temperaturas y presiones, con un menor consumo de recursos y una menor producción de desechos.

- Reducción de metales pesados: Se está investigando el reemplazo de metales pesados, que son tóxicos y difíciles de reciclar, por alternativas más limpias y seguras, lo que favorecerá el uso de procesos más amigables con el medio ambiente.

4.3. EL FUTURO DE LA QUÍMICA VERDE

El futuro de la química verde y los catalizadores se centra en la innovación hacia procesos más sostenibles, eficientes y menos contaminantes.

La investigación de nuevos catalizadores, especialmente aquellos más selectivos, ecológicos y biocompatibles, será esencial para avanzar hacia una industria química más verde, alineada con los principios de la sostenibilidad, el reciclaje y el uso de energías renovables. La química verde y los catalizadores contribuirán significativamente a reducir el impacto ambiental de los procesos industriales, promoviendo un futuro más limpio y equilibrado para las generaciones venideras.

5. CONCLUSIONES

La metátesis de olefinas es una reacción fundamental en la química moderna, caracterizada por su capacidad para intercambiar fragmentos alqueno entre moléculas mediante catalizadores metálicos.

En particular, los catalizadores basados en rutenio, como los de Grubbs de primera y segunda generación, han revolucionado este campo al ofrecer estabilidad y versatilidad excepcionales.

Este trabajo explora los fundamentos del proceso, avances recientes en el diseño de catalizadores y aplicaciones clave, desde la síntesis de productos farmacéuticos hasta la generación de polímeros avanzados.

Además, se destaca el impacto ambiental positivo de la metátesis, en línea con los principios de la química verde. La capacidad de estos catalizadores para reducir residuos y optimizar recursos los convierte en herramientas esenciales para la sostenibilidad en procesos industriales. Este análisis ofrece una visión integral del estado actual y futuro potencial de la metátesis de olefinas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] 1. Grubbs, R. H., & Shrock, R. R. (2009). *Olefin Metathesis: A New Dimension in Catalysis. Annual Review of Analytical Chemistry*, 2(1), 213-238.
- [2] Hoveyda, A. H., & Lummiss, J. A. M. (2012). *Ruthenium-catalyzed Olefin Metathesis: A Progress Report on the Development of the Grubbs Catalyst. Journal of the American Chemical Society*,
- [3] Blechert, S., & Brunet, J. (2001). *Ruthenium-catalyzed Metathesis of Olefins. Chemical Reviews*.
- [4] Zeng, X., & Grubbs, R. H. (2017). *Advances in Ruthenium-catalyzed Olefin Metathesis and Its Applications in the Synthesis of Polymers. Nature Materials*, 16(2), 204-220.
- [5] Lummiss, J. A. M., & Hoveyda, A. H. (2011). *The Role of Ruthenium Catalysts in Green Chemistry and the Synthesis of High-value Chemicals. Nature Chemistry*, 3(8).