

El catalizador de Grubbs.

Claudia Ponce Cadenas, José Alejandro Jaén Corchado

Resumen— Estudio formal sobre el catalizador de Grubbs, detallando su síntesis y aplicaciones.

Palabras Claves— Catálisis, Metátesis, Olefinas, Rutenio.

1. INTRODUCCIÓN.

La historia del catalizador de Grubbs de segunda generación es muy importante, ya que produjo un cambio en la química moderna.

Antes de hablar de este catalizador debemos entender cuál es su principal función, la metátesis de olefinas.

La metátesis de olefinas se descubrió en el siglo XX, y desde entonces ha sido una de las reacciones más estudiadas y realizadas en la química orgánica. Se otorgó el galardón en el Premio Nobel de Química en 2005.

Es una reacción que permite cortar y reorganizar dobles enlaces entre átomos de carbono. Está catalizada principalmente por complejos de carbeno de molibdeno o de rutenio carbeno. Los primeros se llaman catalizadores Shrock y los segundos catalizadores de Grubbs. Ambos reciben el nombre de sus descubridores Richard Shrock y Robert Grubbs.

Los catalizadores de Schrock son más activos, pero también muy sensibles al aire y agua, y los de Grubbs son menos activos y también menos sensibles al aire y agua.

A partir de ahora nos centraremos en los catalizadores de Grubbs.

2. EVOLUCIÓN DEL CATALIZADOR DE GRUBBS.

2.1. Catalizadores de Grubbs de primera Generación.

En 1992 Robert Grubbs y su grupo descubrieron un complejo de bencilideno-rutenio con ligandos de trifenilfosfina. El gran descubrimiento fue que el rutenio tiene una preferencia electrónica que le permite ignorar grupos funcionales como alcoholes, ácidos o agua, atacando directamente a los dobles enlaces de carbono.

2.2. Catalizadores de Grubbs de segunda generación.

A finales de los 90, Robert Grubbs y otros investigadores sustituyeron uno de los ligandos fosfina por un carbeno N-heterocíclico (NHC). Este cambio aumentó la estabilidad térmica y la velocidad de la reacción, y es por eso por lo que se usan actualmente en la mayoría de los procesos de metátesis de olefinas.

3. ESTRUCTURA Y SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE SEGUNDA GENERACIÓN.

3.1. Ligandos NHC.

El ligando NHC es un anillo de cinco miembros con dos nitrógenos que flanquean al carbono unido al metal.

- **Propiedades electrónicas:** A diferencia de las fosfinas, los ligandos NHC son fuertes dadores sigma y pobres aceptores pi. Esto aumenta la densidad electrónica en el centro de rutenio, lo que facilita enormemente el paso de disociación de la fosfina restante.
- **Estabilidad térmica:** Estos complejos son significativamente más estables al calor y al aire que sus predecesores, permitiendo reacciones a temperaturas más elevadas sin que el catalizador se descomponga rápidamente.

3.2. Ventajas.

El uso de la segunda generación introdujo mejoras como la mayor actividad ya que son capaces de catalizar reacciones con sustratos impedidos estéricamente (la primera generación no podía), la menor carga catalítica ya que son más eficientes y por tanto se requiere menor cantidad de catalizador para completar la reacción y la tolerancia funcional manteniendo la capacidad de trabajar en presencia de alcoholes, aminas y ácidos, pero con mayor velocidad de reacción.

3.3. Síntesis.

Primero se prepara el ligando NHC sintetizando la sal de imidazolio correspondiente.

El catalizador de primera generación se sintetiza en una reacción con fenildiazometano en diclorometano a bajas temperaturas y posteriormente se intercambian las fosfinas por triciclohexilfosfinas. Este cambio es muy importante para estabilizar el estado de oxidación del rutenio.

El catalizador de primera generación se calienta en presencia del carbeno N-heterocíclico

libre. El ligando NHC desplaza selectivamente a una de las moléculas de triciclohexilfosfina.

Obteniéndose un complejo asimétrico que combina la estabilidad del ligando NHC con la capacidad de disociación de la fosfina. Estas propiedades son necesarias para iniciar el ciclo catalítico de la metátesis.

4. APLICACIONES DEL CATALIZADOR DE GRUBBS.

La versatilidad de este catalizador radica en su capacidad para ejecutar la metátesis de olefinas, una reacción que permite el intercambio de fragmentos alquilideno entre dos moléculas con dobles enlaces.

Hay diferentes tipos de metátesis:

- **Metátesis por cierre de anillo:** Usada para crear estructuras cíclicas a partir de dienos lineares. Es esencial en la síntesis de fármacos.
- **Metátesis cruzada:** Permite la unión de dos olefinas para formar un nuevo doble enlace interno, optimizando la creación de cadenas carbonadas complejas.
- **Polimerización por apertura de anillo:** Empleada para producir materiales poliméricos de alta resistencia a partir de olefinas cíclicas tensas.

El uso principal de este catalizador es la metátesis de olefinas y se usa en:

- **Farmacia:** Como es una herramienta clave para cerrar anillos grandes, si este catalizador no podrían fabricar fármacos contra el VIH o la Hepatitis C, ya que sería muy caro o imposible.
- **Química verde:** Permite usar aceites vegetales para fabricar biocombustibles y

lubricantes, rompiendo las cadenas de carbono de forma eficiente y sin residuos tóxicos.

- **Nuevos materiales:** Se usa para la polimerización por apertura de anillo para crear plásticos ultrarresistentes usados en cascos de barcos y palas de turbinas eólicas.

5. CONCLUSIONES

El catalizador de Grubbs ha demostrado ser una herramienta en la química organometálica, permitiendo la construcción de enlaces C-C con una eficiencia y tolerancia funcional sin precedentes.

La evolución desde la primera hasta la segunda generación, mediante la incorporación de ligandos carbeno N-heterocíclicos, ha optimizado la estabilidad térmica y la reactividad del complejo.

Las aplicaciones en la síntesis de fármacos y nuevos materiales poliméricos subrayan la importancia de este catalizador en el avance de la química sostenible y la ingeniería de materiales.

REFERENCIAS

- [1] R.H. Grubbs, "Metátesis de olefinas: El desarrollo de catalizadores de rutenio", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, no. 23, pp. 3760-3765, 2006.
- [2] P. Schwab, R.H. Grubbs y J.W. Ziller, "Synthesis and Applications of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 1, pp. 100-110, 1996.
- [3] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee y R.H. Grubbs, "Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts", *Organic Letters*, vol. 1, no. 6, pp. 953-956, 1999.
- [4] Nobel Prize Outreach, "The Nobel Prize in Chemistry 2005", <http://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/>
- [5] R.S. Nicole, "Avances en ligandos NHC para catálisis", *Revista de Química Organometálica*, vol. 22, 4, pp. 200-215, 2018.
- [6] J.S. Dalton, F.J. Gómez and R.S. Nicole, "Eficiencia de carbenos de rutenio en síntesis orgánica", *Revista*, vol. 14, 1, pp. 1-12, 2010.

- [7] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller and R.H. Grubbs, "A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts-Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 34, no. 18, pp. 2039-2041, 1995.
- [8] T.M. Trnka and R.H. Grubbs, "The Development of $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story", *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, no. 1, pp. 18-29, 2001.
- [9] J. Williams, *Design and Synthesis of Ruthenium-Based Catalysts*, PhD dissertation, Dept. of Chemical Eng., Oxford Univ., 1995.
- [10] F.J. Gómez and R.S. Nicole, *Synthesis of Ruthenium Carbene Complexes*, Technical Report, n. 456, Madrid, Spain, Nov. 2020.
- [11] J.S. Dalton, F.J. Gómez and R.S. Nicole, "Metátesis de olefinas: aplicaciones en la industria química", *Revista de Ciencias*, vol. 14, 1, pp. 1-12, 2010.
- [12] J. Williams, *Optimización de catalizadores de Rutenio*, Tesis Doctoral, Dept. of Chemical Eng., Oxford Univ., 1995.
- [13] F.J. Gómez and R.S. Nicole, *Informe Técnico sobre Polímeros ROMP*, Technical Report, n. 202, Madrid, España, Nov. 2020