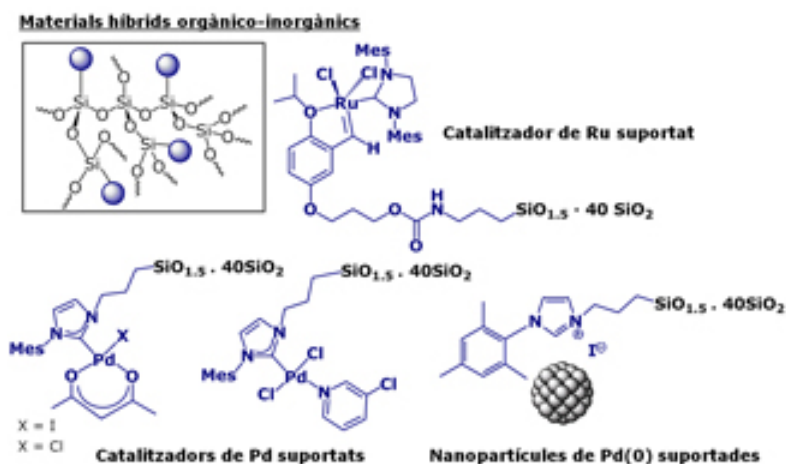


02/2011

Catalizadores reciclables de rutenio y de paladio basados en materiales híbridos



Los catalizadores intervienen en las reacciones químicas pero no se consumen como los reactivos. Esto no implica necesariamente que se puedan reutilizar después de la reacción, ya que su recuperación no siempre es fácil, lo que es de especial interés cuando se trata de catalizadores caros como los usados en una tesis doctoral leída en la UAB. El trabajo describe la preparación, mediante el proceso sol-gel, de materiales híbridos orgánico-inorgánicos derivados de complejos alquilidénicos de rutenio y de complejos monocarbénicos de paladio. Estos materiales híbridos se utilizan como catalizadores soportados en reacciones de metátesis y de formación de enlaces C-C, respectivamente.

Las reacciones de metátesis catalizadas por alquilidenos de rutenio y las reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por especies de paladio constituyen una poderosa herramienta ampliamente utilizada por los químicos orgánicos para la síntesis de una gran variedad de productos. Hoy en día, uno de los principales retos consiste en la recuperación y reutilización de los catalizadores de Ru y Pd dado el elevado precio de los complejos comerciales de rutenio y de los compuestos de paladio. En este sentido, una de las estrategias más utilizadas consiste en la inmovilización del complejo en un soporte sólido insoluble. Los

soportes sólidos más utilizados son polímeros orgánicos, pero los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, formados por especies catalíticas unidas covalentemente a sílice, presentan una mayor estabilidad térmica, química y mecánica, así como una elevada área superficial.

En esta tesis, se ha llevado a cabo la inmovilización de catalizadores de rutenio y paladio, convenientemente funcionalizados con un grupo trialcóxisilil, en un soporte sólido inorgánico, mediante la metodología sol-gel. Este hecho ha permitido su reciclaje. La separación del producto final de la catálisis y la recuperación del catalizador se consigue mediante una simple filtración.

En cuanto a los catalizadores de metátesis, en primer lugar, se ha sintetizado un complejo de rutenio de tipo Grubbs-Hoveyda monosililato. A continuación, se ha preparado el correspondiente material híbrido mediante el proceso sol-gel se ha estudiado mediante diferentes técnicas (análisis elemental, ICP, análisis adsorción-desorción N_2 , resonancia magnética nuclear de silicio en estado sólido, ...). Cabe destacar que no hay precedentes en la literatura sobre la formación de un material híbrido por sol-gel a partir de un complejo de rutenio sililo sino que los ejemplos descritos corresponden al anclaje de este tipo de complejos de rutenio sobre una sílice ya formada. El material preparado se ha ensayado y reciclado como catalizador soportado en reacciones de metátesis de dienos y eninos. El uso de la irradiación por microondas en estas reacciones catalíticas ha permitido mejorar la actividad del catalizador, acortando significativamente los tiempos de reacción y favoreciendo la reciclabilidad del material.

En cuanto a los catalizadores de paladio, también se persigue el encontrar sistemas catalíticos más robustos y eficaces que permitan la utilización de cloruros de arilo en reacciones de acoplamiento, ya que son sustratos más baratos y accesibles, pero mucho menos reactivos, que los correspondientes bromuros y yoduros de arilo.

En primer lugar, se han sintetizado nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por materiales híbridos derivados de sales de imidazolio. Estas nanopartículas preformadas y soportadas han ensayado y reciclado en la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura. A continuación, se ha comparado su actividad con la que presentan las nanopartículas formadas *in situ* en la misma reacción catalizada por el sistema formado por materiales híbridos derivados de sales de imidazolio y de dihidroimidazolio y acetato de paladio. En este estudio se ha observado que las reacciones son más rápidas cuando las nanopartículas se forman *in situ* que cuando tenemos sistemas con las nanopartículas preformadas soportadas en el material híbrido.

Por otra parte, en los últimos años se ha descrito el uso de diferentes complejos estables monocarbénicos de Pd que han resultado eficientes en reacciones de acoplamiento en medio homogéneo con cloruros de arilo. La industria química está interesada en el uso de estos sustratos ya que son más accesibles y económicos y también en la recuperación del catalizador. En este sentido, la presente tesis se ha descrito la preparación de este tipo de complejos monocarbénicos inmovilizados mediante la formación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos. Estos catalizadores soportados han mostrado ser muy eficaces en reacciones de formación de enlaces C-C tales como la reacción de Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck y Sonogashira, observándose la formación *in situ* de nanopartículas de paladio durante la catálisis en el caso de las dos primeras reacciones.

Guadalupe Borja Rodríguez

lupe_borja@hotmail.com

Referencias

"Catalitzadors reciclables de ruteni i de pal·ladi basats en materials híbrids orgànic-inorgànics. Síntesi i aplicacions". Tesis doctoral de Guadalupe Borja, dirigida por la Dra. Roser Pleixats i defendida en el Departamento de Química de la UAB en junio de 2010.

[View low-bandwidth version](#)