



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Dirección de Postgrado
Programa de Magíster en Ciencias con Mención en Química

Exploración de la Capacidad Catalítica de un Nuevo Polímero de Coordinación 2D de Cobalto(II)

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad de Concepción para optar al grado académico de
Magíster en Ciencias mención Química.

Por: Sebastián San Martín Betanzo

Académicos Guías

Profesor Director: Dr. Claudio Jiménez Águila

Profesor Co-Director: Dr. Felipe Verdugo Leal

Concepción, Enero 2026

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	11
1.1	Polímeros de coordinación	11
1.2	Propiedades de los MOFs	12
1.3	Aplicaciones de los MOFs	16
1.4	MOFs bidimensionales y sus aplicaciones	17
1.5	Reacciones catalizadas por cobalto	19
1.6	Modelo de estudio propuesto	25
2	HIPÓTESIS	28
3	OBJETIVO GENERAL	28
4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
5	METODOLOGÍA	29
5.1	Métodos de caracterización	29
	Espectroscopia FT-IR:	29
	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:.....	29
	Difracción de rayos X de monocristal (SCXRD):	29
	Difracción de rayos X de polvo (PXRD):	31
	Análisis termogravimétrico (TGA):	31

Termodifractograma:	31
5.2 Síntesis del ligando <i>N,N'</i>-bis(3,5-dicarboxifenil)-2-nitro-1,4-benceno dicarboxamida	32
5.3 Síntesis del Metal-Organic Framework MUDEC-51	33
5.4 Evaluación de la estabilidad térmica y química en diferentes solventes de MUDEC-51	34
Evaluación de la estabilidad térmica de MUDEC-51	34
Evaluación de la estabilidad química de MUDEC-51 en distintos solventes	34
5.5 Evaluación de la actividad catalítica de MUDEC-51 en reacciones orgánicas	35
Reacción y estándar interno.....	36
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1 Síntesis y caracterización del ligando <i>bis</i>-amida-<i>tetracarboxílico</i>	37
6.2 Síntesis y caracterización del <i>Metal-Organic Framework</i> MUDEC-51	42
6.3 Evaluación de la estabilidad térmica de MUDEC-51	51
6.4 Evaluación de la estabilidad química de MUDEC-51 en distintos solventes.....	56
6.5 Evaluación de la actividad catalítica de MUDEC-51 en reacciones orgánicas	58

Reacción de Diels-Alder.....	59
Reacción de ciclopropanación de dienos.....	62
Reacción de hidrobtoración de dienos.....	63
Reacción de apertura de epóxidos:.....	64
Reacción de hidrobtoración de carbonilos:	66
Selección de sistema y proceso de optimización	70
6.6 Optimización de la reacción de hidrobtoración de aldehídos catalizada por MUDEC-51	70
7 CONCLUSIONES	85
8 BIBLIOGRAFÍA	87

Índice de tablas

Tabla 1. Datos cristalográficos del polímero de coordinación sintetizado	30
Tabla 2. Distancias de enlace entre átomos de la esfera de coordinación de MUDEC-51	46
Tabla 3. Ángulos de entre átomos de la esfera de coordinación de MUDEC-51 ..	46
Tabla 9. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos.	68
Tabla 10. Screening de solventes para la reacción de hidroboración de benzaldehído.....	71
Tabla 11. Cuantificación de sustratos por patrón interno 1,3,5 trimetoxibenceno .	73
Tabla 12. <i>Screening</i> de solventes para la reacción de hidroboración de 2-naftilaldehído.....	74
Tabla 13. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos variando el tiempo de reacción.....	75
Tabla 14. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos variando la temperatura.	76
Tabla 15. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos variando la atmósfera.....	79
Tabla 16. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos añadiendo agua.....	80
Tabla 17. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos.	81

Tabla 18. Condiciones de reacción evaluadas para la hidrobtoración de aldehídos en hexano.....	82
Tabla 19. Condiciones de reacción evaluadas para la hidrobtoración de aldehídos añadiendo 5 mol % de base.....	83

Índice de figuras

Figura 1 Diagrama con las distintas definiciones de metalosupramoléculas.	11
Figura 2. Ejemplo de la periodicidad estructural del MOF-5.	13
Figura 3. Distintas dimensionalidades de polímeros de coordinación.	14
Figura 4. Tamaños de poro para MOFs isoestructurales de Zinc.	15
Figura 5. Análisis termogravimétrico de 3 MOFs con metales de diferente número de oxidación y ligandos de tipo carboxilato. ²	16
Figura 6. Esquema del ensamblaje cristalino de un MOFs 2D	18
Figura 7. Conector orgánico y arreglo bidimensional de MUDEC-51	26
Figura 8. <i>Screening</i> de reacciones evaluadas con MUDEC-51	27
Figura 9. Esquema de la evaluación catalítica de MUDEC-51	35
Figura 10. Espectros FT-IR del ligando y sus precursores	40
Figura 11. Espectro RMN- ¹ H del ligando <i>bisamida-tetracarboxilato</i>	41
Figura 12. Espectros FTIR de MUDEC-51 y su ligando	43
Figura 13. Unidad asimétrica de MUDEC-51 , completada por la operación de simetría a: -x, -y+1, -z+1.	45
Figura 14. Distancias de enlace Co-O en moléculas hexacoordinadas reportadas.	47
Figura 15. Empaquetamiento cristalino de MUDEC-51 . A) Vista desde el eje b. B) Vista desde el plano <i>bc</i>	49
Figura 16. Patrón de difracción de polvo teórico y experimental.	50
Figura 17. Análisis termogravimétrico de MUDEC-51	52
Figura 18. Termodifractograma de polvo de MUDEC-51	53

Figura 19. Difractograma de polvo de MUDEC-51 . A) Antes de ser calentado a 120 °C y luego de agregar agua. B) Cambio físico de MUDEC-51 , antes de calentar (i), luego de calentar a 120 °C (ii), luego de agregar agua (iii).	55
Figura 20. Difractogramas de MUDEC-51 al ser sometido a distintos solventes durante 24 horas.	57
Figura 21. Difractograma de polvo de MUDEC-51 luego de ser suspendido durante 24h en THF y Hexano.	58
Figura 22. Espectros de RMN- ¹ H de los crudos de reacción y su respectivo producto.	69
Figura 23. Mecanismo de reacción de la hidrobioración catalítica de aldehídos...	77

Resumen

En este trabajo se sintetizó un ligando politópico y divergente de tipo *bis*-amida *tetracarboxílico*, a partir del ácido 2-nitrotereftálico y 5-aminoisoftálico. Utilizando este ligando como conector orgánico se sintetizó un MOF bidimensional de Co(II) (**MUDEC-51**) usando la técnica de síntesis hidrotermal. El MOF resultó ser estable en su composición hasta los 420 °C y manteniendo su red cristalina hasta los 75 °C. Además, demostró ser estable en suspensión en solventes como agua, dioxano, tetrahidrofurano, acetato de etilo, hexano y dodecano.

Se realizó un *screening* de reacciones utilizando **MUDEC-51** como catalizador, encontrado que el MOF es capaz de catalizar reacciones de apertura de epóxidos y de hidrobtoración de carbonilos, particularmente la hidrobtoración de aldehídos, que fue la reacción seleccionada para su optimización.

De la optimización se obtuvo que utilizando el 2-naftilaldehído como sustrato modelo y pinacolborano (HBPin) como borano, en condiciones de 10 mol % de carga catalítica, 5 mol % de base, en hexano [0.2 mol/L] a 25 °C durante 4 horas, se obtuvo un 90 % de rendimiento global de la reacción, obteniendo el alcohol como producto deseado.

Finalmente se comprobó la importancia de las vacantes de coordinación presentes/generadas en el centro metálico de **MUDEC-51**, añadiendo un 10 mol % de una especie coordinante, observando un descenso del rendimiento global hasta el 25 %, evidenciando que el bloqueo de las vacantes de coordinación afecta de forma directa el rendimiento de la reacción.

1 Introducción

1.1 Polímeros de coordinación

En los últimos años, la búsqueda y diseño de nuevos materiales basados en metalosupramoléculas ha sido de especial relevancia en las áreas de la química relacionadas con la síntesis orgánica y de coordinación.^{1,2} Entre los materiales más conocidos, están los polímeros de coordinación (PC), compuestos inorgánicos (CI), materiales organometálicos (MOM), redes de coordinación (CN) y arreglos o estructuras metal-orgánicas (MOF) (Figura 1).^{1,3}

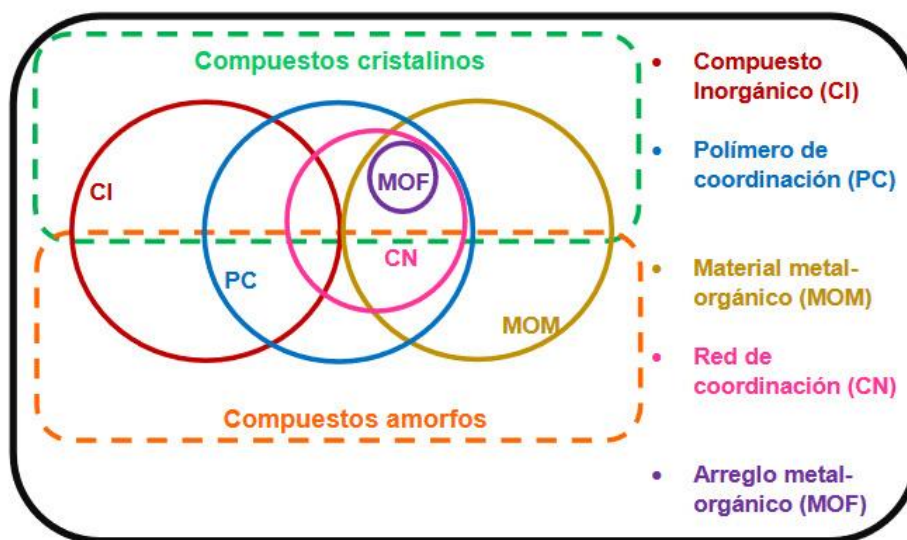


Figura 1 Diagrama con las distintas definiciones de metalosupramoléculas.³

Los MOF (*Metal-Organic Frameworks*) son un tipo particular de material metalosupramoleculas cristalino, el cual por definición, debe ser sintetizado a partir de ligandos orgánicos politópicos y átomos o clústeres metálicos.⁴ Estos generan a una red de coordinación con unidades repetidas en el espacio, las cuales tienen la

característica de formar poros, por lo que también son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP's).⁵ El interés en estas metalosupramoléculas porosas ha llevado a la evaluación de su desempeño en diversas áreas, tales como, la adsorción de contaminantes,⁶ el estudio de propiedades luminiscentes, electroconductoras,⁷ o magnéticas,⁸ la liberación controlada de drogas⁹ y la catálisis.¹⁰ La vasta gama de potenciales aplicaciones en este tipo de material supramolecular se debe en gran medida a la variedad de combinaciones en sus elementos de construcción,¹¹ de lo que se desprende, tanto la dimensionalidad del ordenamiento supramolecular final, como de las propiedades del material.¹²

Debido al pionero estudio de estos materiales y de sus aplicaciones, el 2025 el premio Nobel de química fue concedido a Susumu Kitagawa, Richard Robson y Omar M. Yaghi, por su contribución a sentar las bases de estos materiales al combinar metales y compuestos orgánicos en redes cristalinas diseñadas a nivel molecular.¹³

1.2 Propiedades de los MOFs

Los polímeros de coordinación presentan propiedades físicas que los convierten en un modelo de estudio interesante. Estas cualidades les otorgan ventajas potenciales en diversas aplicaciones y permiten un desarrollo racional de nuevos materiales. Las principales características de los MOFs son:

Cristalinidad: Este aspecto es fundamental en este tipo de materiales, ya que proporciona las condiciones necesarias para realizar un análisis estructural completo. La periodicidad estructural que caracteriza a los MOFs permite comprender con mayor claridad los mecanismos involucrados en aplicaciones

como la adsorción o la catálisis. Por lo tanto, una definición funcional de los MOFs debe incluir su capacidad para formar cristales (Figura 2).

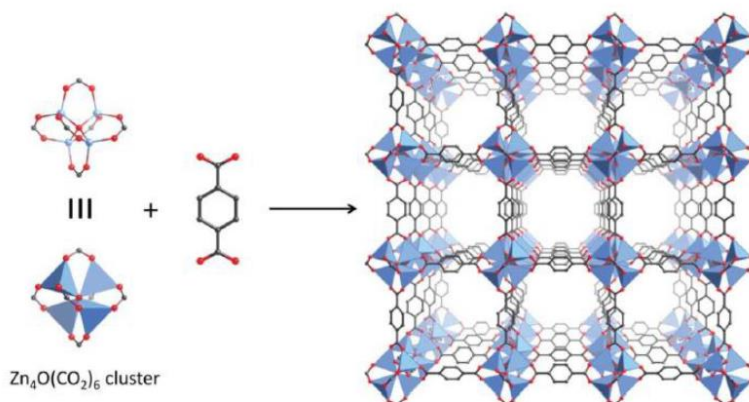


Figura 2. Ejemplo de la periodicidad estructural del MOF-5.¹⁴

Dimensionalidad: Los polímeros de coordinación deben presentar crecimiento cristalino en una, dos o tres dimensiones (Figura 3). Es importante destacar que los polímeros de coordinación 1D no se clasifican como MOFs, ya que no forman una estructura en sentido estricto, entendido como un armazón estructural capaz de encerrar o soportar espacios definidos, es decir, un esqueleto extendido en más de una dimensión.

Bajo esta premisa, la denominación MOF se asociaría preferentemente a polímeros de coordinación tridimensionales (3D), que efectivamente conforman armazones en las tres dimensiones espaciales. Sin embargo, existen ejemplos en los que estructuras bidimensionales (2D), como MOF-2 o HKUST-2¹⁵ compuestas por capas de polímeros metal-orgánicos unidas mediante interacciones supramoleculares, que conservan su integridad estructural.

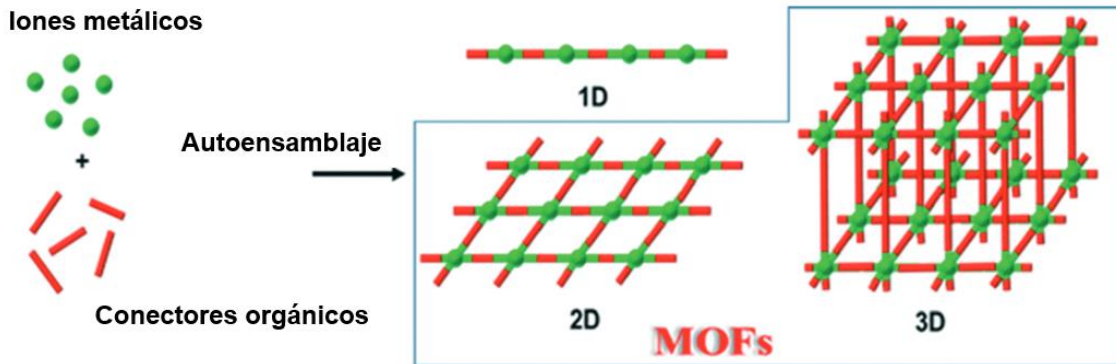


Figura 3. Distintas dimensionalidades de polímeros de coordinación.¹⁶

Porosidad: La porosidad de un material está relacionada con los espacios vacíos presentes en su estructura supramolecular y suele expresarse como el volumen accesible al solvente o como el área superficial específica, calculada a partir de isothermas de adsorción de gases.¹²

En el caso de los MOFs, esta propiedad es especialmente relevante, ya que los poros aportan una alta superficie específica a la estructura. Estas áreas pueden alcanzar valores teóricos de 14.600 m²/g. Sin embargo, el MOF con la mayor superficie específica reportada experimentalmente es el NU-110E, con 7.140 m²/g.¹⁷ Además, la porosidad puede clasificarse como dinámica o permanente, dependiendo de si el diámetro de los poros varía o permanece constante durante los procesos de adsorción y desorción de compuestos huéspedes (Figura 4).¹⁴

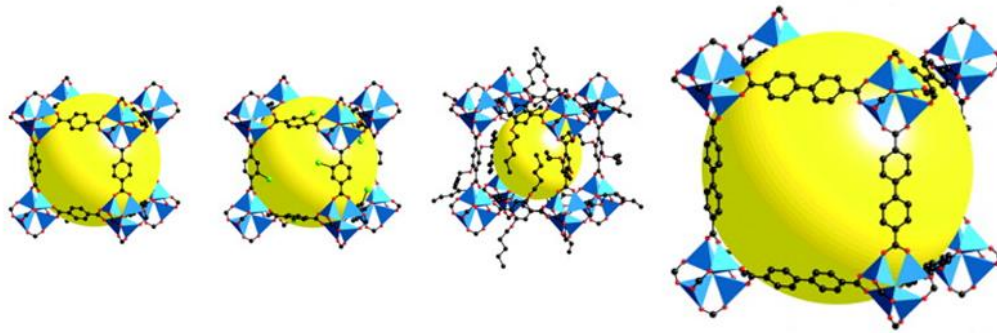


Figura 4. Tamaños de poro para MOFs isoestructurales de Zinc.¹⁸

Robustez del arreglo: La robustez de los MOFs depende, al igual que otras propiedades, de su composición química, de la naturaleza de la interacción metal-ligando, de la flexibilidad y de la porosidad del entramado.¹⁹ En cuanto a la fuerza de enlace metal-ligando, los MOFs compuestos por ligandos basados en policarboxilatos, han demostrado tener una baja estabilidad con metales de número de oxidación +2, por el contrario, presentan mayor estabilidad con metales con número de oxidación +3, +4 y +5.²⁰ Por otro lado, aquellos MOFs basados en ligandos con N-dadores de tipo azol o bipyridil presentan mayor estabilidad en su arreglo supramolecular con metales de bajo número de oxidación²¹ (Figura 5). La estabilidad de los MOFs se ve reflejada en los datos reportados de análisis termogravimétrico, donde las temperaturas de descomposición de los materiales supera los 250 °C, como HKUST-1 (MOF 3D basado en Cu) que posee una estabilidad térmica cercana a los 300 °C o el MOF ZIF-8, formado a partir de Zn(II) y el ligando 2-metilimidazol, el cual posee una temperatura de descomposición superior a los 500 °C.²² Esta estabilidad también se ve en arreglos bidimensionales como Cu-BDC, MOF construido a partir de Cu(II) y ligando de

tereftalato y Co-TCPP, formado por Co(II) y el ligando porfirínico TCPP. Ambos MOFs 2D con temperatura de descomposición cercana a los 350 °C.^{23,24}

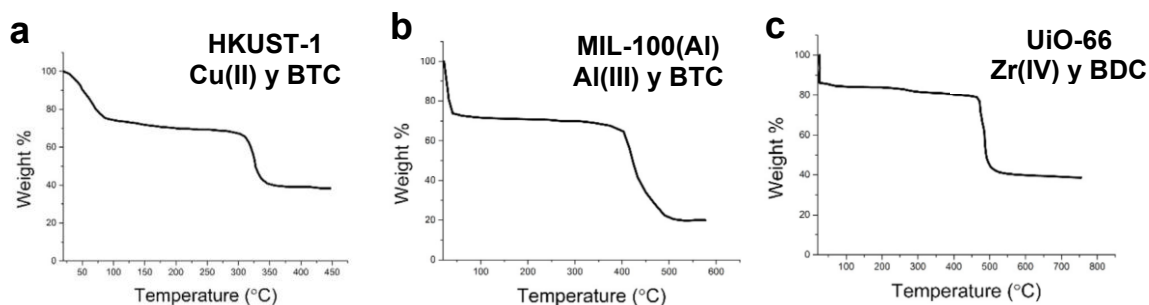


Figura 5. Análisis termogravimétrico de 3 MOFs con metales de diferente número de oxidación y ligandos de tipo carboxilato.²⁰

1.3 Aplicaciones de los MOFs

Los MOFs han mostrado propiedades similares a las de macromoléculas inorgánicas, por ejemplo en su capacidad conductora eléctrica en MOFs 2D y 3D,^{25,26} de sus propiedades luminiscentes en MOFs con lantánidos,²⁷ o en liberación controlada de drogas en MOFs de la serie MIL-100 y MIL101.²⁸ Una de las propiedades más estudiadas en el contexto de este trabajo es la actividad catalítica que han presentado tanto estructuras 3D, como 2D. Se ha reportado que en el área de la catálisis los MOFs podrían presentar ventajas comparativas *versus* catalizadores heterogéneos convencionales, dadas sus altas áreas internas y densidad de sitios activos, lo que se puede traducir en altas tasas de conversión catalítica por unidad de volumen del material.²⁹ Además, durante la síntesis o modificación postsintética de los MOFs, es posible incorporar grupos catalíticos complementarios, lo que permite la catálisis por numerosos sitios activos o también la catálisis bifuncional o en tándem.³⁰ A lo anterior, se suma el control del

tamaño de poro que permiten algunos MOFs, lo que hace posible realizar catálisis selectiva, discriminando sustratos por tamaño o conformación y la potencial ubicación de diferentes grupos catalíticos, contiguos o en entornos separados dentro del mismo material como en UiO-66-NH₂ o en MOFs funcionalizados como Pd/MIL-101.³¹ Por otro lado, debido a que están formados por conectores orgánicos, una de sus principales limitaciones es la estabilidad del arreglo metal-orgánico bajo las condiciones de reacción establecidas, en ese aspecto la estabilidad térmica y química en muchos casos es inferior a sus contrapartes inorgánicas.³²

Hay diversos reportes de MOFs utilizados como catalizadores heterogéneos, entre los que destacan el UiO-66 con aplicaciones en reacciones de oxidación de alcoholes,³³ deshidratación,³⁴ ciclación³⁵ y de apertura de anillos.³⁶ MIL-101(Cr) en reacciones de cianosililación de aldehídos y deshidratación.³⁷ HKUST-1 en reacciones de ciclopropanación de alquenos, acoplamiento cruzado y esterificación.^{38,39} Zn-POST-1 en reacciones de *trans*-esterificación²⁹ y ZIF-8 en reacciones de hidrogenación.⁴⁰

1.4 MOFs bidimensionales y sus aplicaciones

Un polímero de coordinación 2D, es aquel arreglo cristalino que está compuesto por capas o láminas superpuestas una sobre otra con interacciones intermoleculares fuertes o débiles entre ellas (Figura 6). Estas interacciones mantienen el arreglo con esta forma laminar o apilada, que les confiere la denominación de 2D.²⁻⁴ Como ya se revisó anteriormente, un polímero de

coordinación 2D también puede catalogarse como MOF, si las interacciones entre las capas que lo conforman son lo suficientemente fuertes para desarrollar una macroestructura cristalina formada por capas.⁴¹

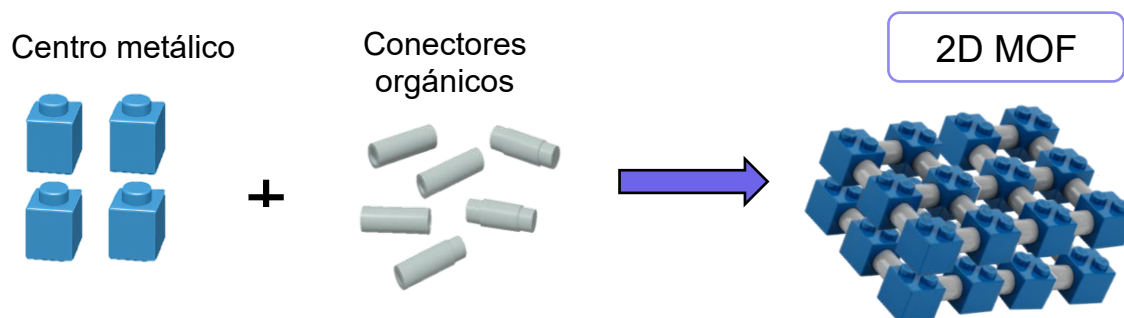


Figura 6. Esquema del ensamblaje cristalino de un MOFs 2D

Desde el primer reporte del grafeno por el grupo de A. Geim en 2004,⁴² los compuestos bidimensionales (2D) han adquirido gran relevancia debido a sus propiedades estructurales y electrónicas únicas, especialmente en aplicaciones de catálisis y electrocatálisis.¹⁴ Sin embargo, su utilidad se ha extendido a otras áreas, incluyendo el almacenamiento y la recolección de energía eléctrica (como en el caso del MoS₂, material inorgánico 2D),⁴³ el desarrollo de materiales anticorrosivos (por ejemplo, las arcillas dobles laminares),⁴⁴ agentes con actividad antibacteriana (óxidos de titanio funcionalizados),⁴⁵ y sistemas de liberación controlada de fármacos para quimioterapia (como el ReS₂).^{46,47}

En este contexto, los MOFs bidimensionales, al igual que otros materiales inorgánicos con estructuras laminares, han mostrado un notable desempeño en diversas aplicaciones, particularmente en el ámbito biomédico.⁴⁸ Se han reportado actividades en biocatálisis (2D-Cu-TCPP(Fe),⁴⁹ 2D-Cu-MOF⁵⁰), en liberación

controlada de fármacos (2D-Zn-MOF,⁵¹ series UiO⁵²) en el sentido de biomarcadores (Fe-MOF-UL),⁵³ y como catalizadores heterogéneos.

Estos materiales bidimensionales, han demostrado alta eficiencia en múltiples reacciones químicas específicas, incluyendo la reducción de nitrógeno y dióxido de carbono (Co₃Fe-MOF,⁵⁴ Ag₂O/ZIF exfoliado⁵⁵), la oxidación de moléculas orgánicas (Ni-MOF),⁵⁶ reacciones de ciclación fotocatalítica tipo [2 + 2] de enonas, y reacciones de adición de Meerwein entre sales de arildiazonio, estireno y nitrilos (Zr-RuBPY-MOF exfoliado),⁵⁷ mostrando en muchos casos una mayor selectividad respecto a sus análogos tridimensionales.⁵⁸ También se han reportado aplicaciones en la adición de CO₂ a epóxidos (2D-Zn-MOF)⁵⁹ y en reacciones de condensación tipo Knoevenagel para la formación de compuestos α,β -insaturados (2D-MOF-5).⁶⁰

1.5 Reacciones catalizadas por cobalto

En el campo de la catálisis homogénea, los metales de transición han demostrado una capacidad privilegiada para catalizar reacciones en moléculas orgánicas,⁶¹ ejemplo de esto son los trabajos de Akira Suzuki *et al.* el año 2010 o Barry Sharpless el año 2022, ambos galardonados con el premio Nobel de química por el desarrollo de los acoplamientos cruzados catalizados por paladio y el desarrollo de la química *click* respectivamente.^{62,63} La mayoría de estas transformaciones se basan conceptualmente en la disposición de vacantes de coordinación en los centros metálicos, capaces de aproximar moléculas orgánicas modificando al mismo tiempo su reactividad intrínseca y facilitando así la reacción. Esto ocurre

mediante la disminución de las energías de activación necesarias a través de la estabilización de estados de transición involucrados en el proceso. Es importante destacar que tanto las características estéricas como electrónicas (estereoelectrónicas) del metal pueden ser fácilmente moduladas mediante el uso de ligandos, los que según su estructura pueden proveer entornos quirales al centro metálico.⁶⁴

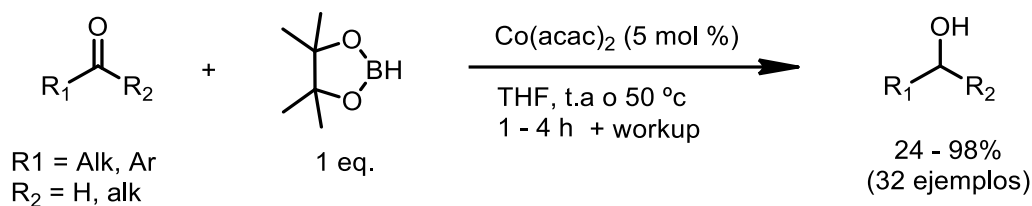
Los llamados “*metales preciosos*” (Au, Ag, Pt, Pd, entre otros) han jugado un rol fundamental debido a su reactividad única, capaz de promover reacciones con alta eficiencia y selectividad.⁶⁵ Sin embargo, estos metales imponen serios problemas y limitaciones a la industria, principalmente por sus altos costos y alta toxicidad. En este contexto, los metales de la primera serie de transición (Fe, Co, Ni, Cu) han sido constantemente relegados a un segundo plano, debido a su reactividad considerablemente más pobre y difícil de controlar.⁶⁶ Durante las últimas dos décadas se han dado pasos importantes para superar estas limitaciones, principalmente en base al diseño de nuevos ligandos o materiales, capaces de estabilizar especies metálicas reactivas en el medio de reacción. Estos avances han permitido proyectar una solución a la potencial escasez de “metales preciosos” y aparecen como una alternativa atractiva como promotores metálicos, los que además pueden ser más amigables con el medio ambiente.⁶⁷

En base a lo anterior, este trabajo plantea el estudio de distintos tipos de reacciones orgánicas, que en la literatura se encuentren reportadas con catalizadores homogéneos de cobalto(II) y en ausencia de aditivos capaces de

deteriorar el material utilizado (ej. Ácidos o bases coordinantes). Entre estas reacciones encontramos la hidrobtoración de carbonilos,⁶⁸ la hidrobtoración de alquenos,^{69,70} la ciclopropanación de olefinas,⁷¹ la apertura de epóxidos,⁷² y cicloadiciones [4+2] de Diels-Alder.⁷³

a) Reacción de hidrobtoración de carbonilos:

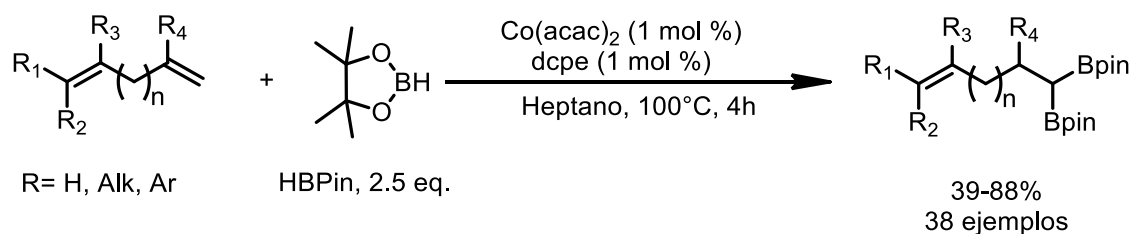
La hidrobtoración de compuestos carbonílicos catalizada por metales de transición permite obtener alcoholes a partir de aldehídos o cetonas mediante la adición de boranos, como el pinacolborano (HBPin), en presencia de un catalizador metálico. La reacción transcurre a través de la formación de un hidruro metálico, el cual se adiciona al sistema carbonílico, para finalmente formar un alcoxiborano. Esta reacción representa una alternativa en condiciones más suaves y seguras a las reacciones de reducción comúnmente utilizadas, que incluyen el uso de hidruros metálicos altamente reactivos en cantidades estequiométricas (LiAlH₄, DIBAL-H, NaBH₄, etc.). Además, si el catalizador metálico es quiral, la reacción puede ser llevada a cabo de manera enantioselectiva si se utiliza un sustrato proquiral, como lo puede ser un material diseñado con componentes quirales o añadidos post-sintéticamente. Un ejemplo representativo es el trabajo publicado por el grupo de Tamang en 2018, explorando la hidrobtoración de aldehídos y cetonas catalizada por Co(acac)₂, usando THF como solvente y pinacolborano (HBPin) como fuente de hidruro y en ausencia de aditivos.⁶⁸ La transformación involucra la adición neta de un átomo de hidrógeno y un grupo pinacolborano (BPin) al grupo carbonilo, el cual produce el correspondiente alcohol luego de una elaboración ácida o *workup* (Esquema 1).



Esquema 1. Esquema de la reacción de hidrobtoración de un carbonilo aromático.⁶⁸

b) Reacción de hidrobtoración de alquenos:

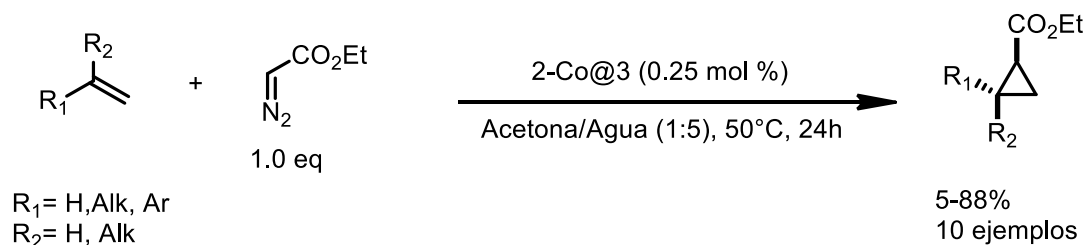
La hidrobtoración de olefinas catalizada por metales de transición permite la formación de organoboranos a partir de la adición de boranos (H-BR_2) a través de la incorporación neta de un átomo de hidrógeno y un átomo de boro a enlaces C-C insaturados (hidrofuncionalización). Esta reacción evoluciona de manera análoga a su homólogo carbonílico previamente descrito, formando el enlace C-B a través de una etapa de eliminación reductora final. El grupo de Hu reportó en 2020 el uso de $\text{Co}(\text{acac})_2$ anhidro en una baja carga catalítica para promover la adición de dos equivalentes de HBpin a dienos aislados, con un amplio alcance y tolerancia a diversos grupos funcionales (Alcance), utilizando heptano como solvente en ausencia de base (Esquema 2).⁶⁹ Los productos obtenidos destacan por su amplia utilidad en síntesis orgánica, especialmente como paso previo a oxidaciones, acoplamientos cruzados tipo Suzuki o transformaciones funcionales posteriores.



Esquema 2. Esquema de la reacción de hidrobtoración de un dieno aromático.⁶⁹

c) Reacción de ciclopropanación de alquenos:

Esta reacción permite la formación de compuestos ciclopropánicos funcionalizados a partir de alquenos alifáticos o aromáticos y diazocompuestos en presencia de catalizadores metálicos. La reacción involucra la formación *in situ* de un carbeno metálico a partir del diazocompuesto y el metal de transición involucrado. Este carbeno se inserta en el doble enlace de la olefina, dando lugar a la formación del anillo de ciclopropano. Un ejemplo representativo es el reportado por el grupo de Otte *et al.* el año 2014, que a partir de distintas olefinas y diazocompuestos, usando como solvente una mezcla acetona/agua y como catalizador una metaloporfirina de Co(II) en cantidades catalíticas del 0.25 mol %, obteniéndose ciclopropanos funcionalizados con buenos rendimientos (Esquema 3).⁷¹ Esta reacción catalizada destaca por el uso de una metaloporfirina de Co(II), en lugar de una sal metálica.

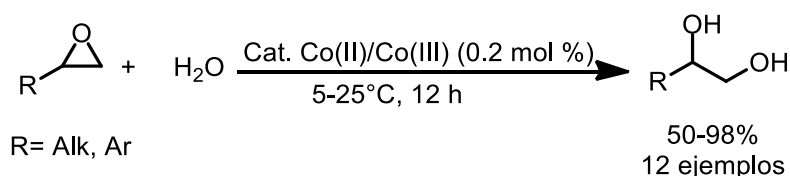


Esquema 3. Esquema de la reacción de ciclopropanación de alquenos.⁷¹

d) Reacción de apertura de epóxidos:

La apertura de epóxidos catalizada por metales es una reacción que permite el acceso a una amplia variedad de productos funcionalizados, como alcoholes, éteres, aminas y haluros a través de la incorporación de distintos nucleófilos. En particular, la formación de dioles *vía* hidratación de epóxidos es una de las

reacciones más comúnmente utilizadas para demostrar la actividad catalítica de ciertos materiales con metales que se comportan como ácidos de Lewis. Esta reacción se basa en la activación del anillo epóxido mediante la coordinación del átomo de oxígeno al centro metálico, lo que incrementa la electrofilicidad de los carbonos epoxidicos y facilita el ataque nucleofílico. En el año 2016 Jamieson *et al* reportó la apertura de distintos epóxidos aromáticos y alifáticos, con catalizadores basados en Co(II) y Co(III) en cargas catalíticas entre el 1 % y el 5 % utilizando agua como nucleófilo para obtener un diol como producto (Esquema 4).⁷²

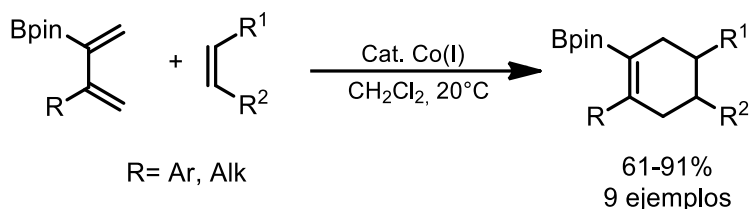


Esquema 4. Esquema de reacción de apertura de epóxido.⁷²

e) Reacción de cicloadición [4+2] Diels-Alder:

La reacción de Diels–Alder es una cicloadición concertada de tipo [4+2] entre un dieno conjugado en conformación *s-cis* y un dienófilo (generalmente un alqueno o alquino electrofílico), que conduce a la formación de un anillo de seis miembros. Esta reacción se produce por la interacción entre los orbitales frontera del dieno (HOMO) y del dienófilo (LUMO), los cuales se superponen, formando dos nuevos enlaces carbono-carbono. Además, existen variantes de esta reacción como la aza-Diels-Alder u oxa-Diels-Alder, que permiten generar anillos heterocíclicos de seis miembros con nitrógeno y oxígeno respectivamente. En el año 2003, Hilt *et al* reportó varias cicloadiciones del tipo Diels-Alder a partir de ésteres

alquiniilborónicos y dienos con distintas sustituciones catalizadas por sales de cobalto (I), obteniendo ciclos de seis miembros con rendimientos superiores al 60 %. (Esquema 5).



Esquema 5. Esquema de reacción de cicloadición [4+2].⁷³

Con la información presentada, resulta interesante el uso de MOFs para catalizar reacciones que comúnmente se realizan en presencia de catalizadores homogéneos, ya que el uso de un MOF permite la reutilización del material luego de realizar la reacción, lo que disminuye costos y evita el constante desecho de metales como residuos. Además, la versatilidad de construcción de los MOFs provee opciones de diseño del material para catalizar reacciones específicas o incluso desarrollar la variante enantioselectiva de una reacción, lo que no es posible utilizando sólo la sal del metal como catalizador.

1.6 Modelo de estudio propuesto

En base a lo planteado, se propone como modelo de estudio un polímero de coordinación bidimensional denominado **MUDEC-51**, el cual está construido a partir de un ligando bis-amida-tetracarboxilato y un centro metálico de cobalto(II) (Figura 7).⁷⁴

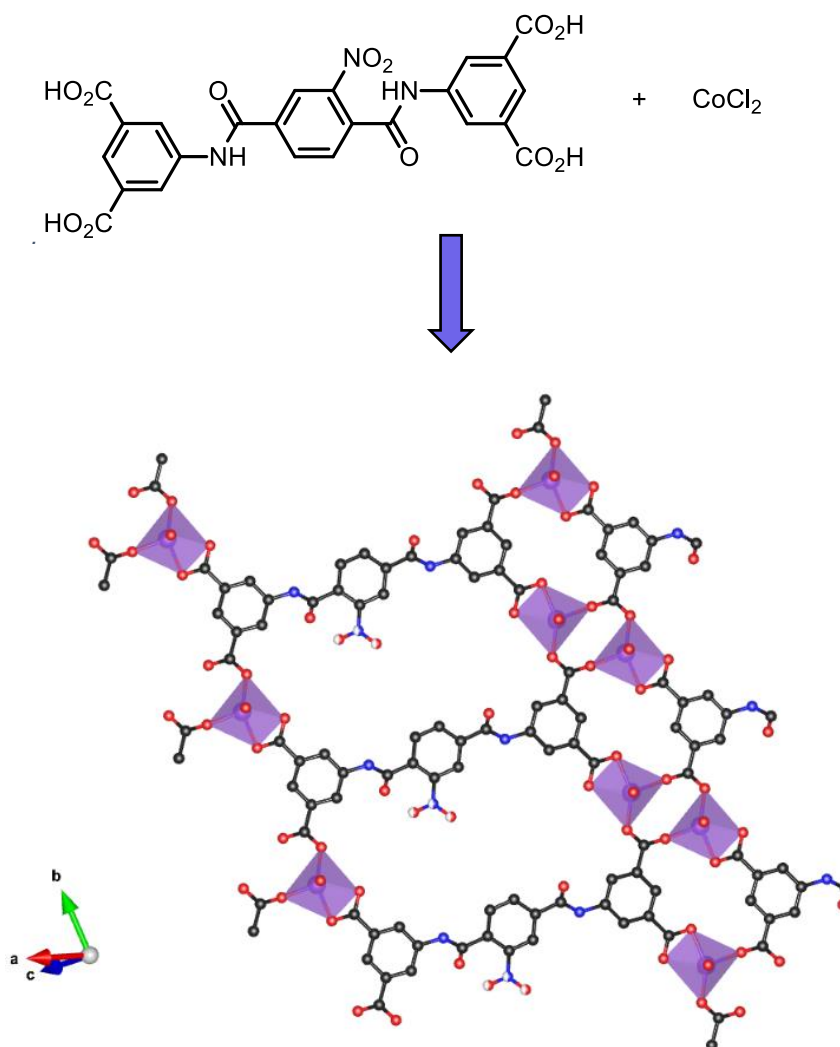


Figura 7. Conector orgánico y arreglo bidimensional de **MUDEC-51**.

MUDEC-51 es un polímero de coordinación bidimensional, sintetizado en nuestro grupo de investigación. Cada átomo de cobalto(II) de la red, está coordinado por cinco átomos de oxígeno. En el plano apical se encuentran dos moléculas de agua de coordinación, mientras que en el plano ecuatorial se hallan tres oxígenos de dos grupos carboxilatos diferentes en forma de puente monodentado. Esta disposición resulta en una geometría octaédrica vacante alrededor del átomo de cobalto(II).

Esta disposición favorecería su potencial aplicación catalítica, ya que los ligandos *acuo* son lábiles y al encontrarse con moléculas con una fuerza coordinante mayor, estos escinden de la molécula, dejando vacantes de coordinación en el centro metálico de Co(II), posibilitando su interacción con otras moléculas para promover reacciones químicas (Figura 8).⁷⁵

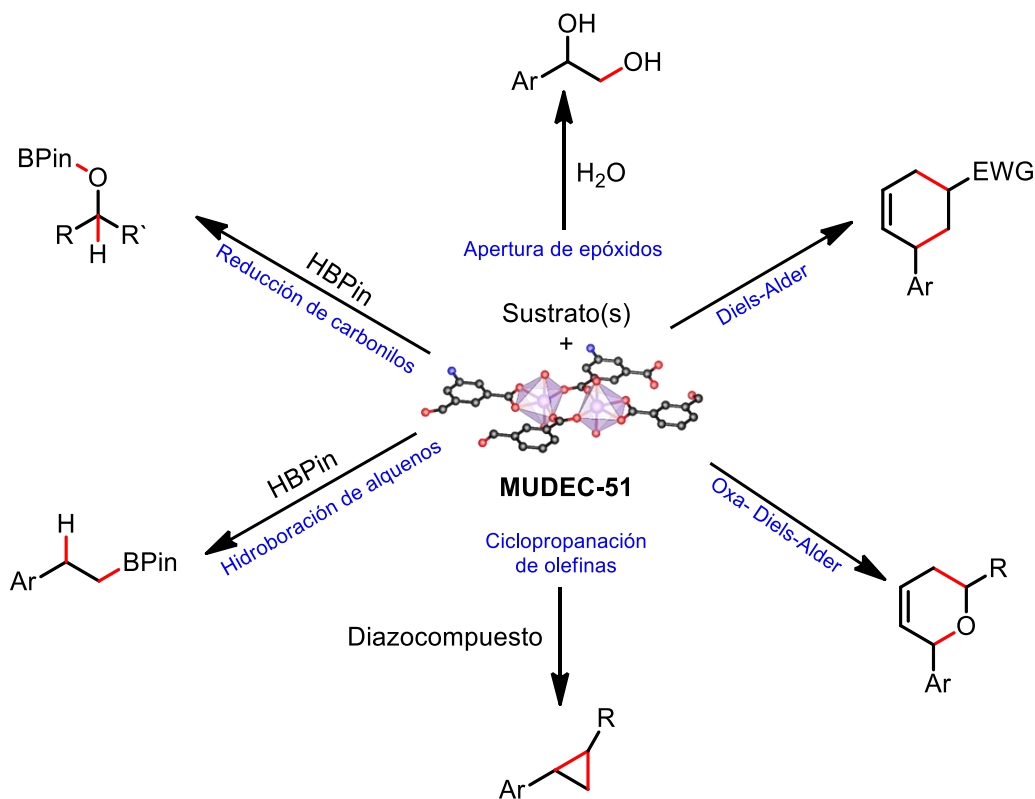


Figura 8. Screening de reacciones evaluadas con **MUDEC-51**.

2 Hipótesis

MUDEC-51 tendrá la capacidad de promover reacciones en moléculas orgánicas de manera catalítica.

3 Objetivo general

Evaluar la capacidad catalítica de **MUDEC-51** en transformaciones de moléculas orgánicas.

4 Objetivos específicos

1. Obtener el ligando tipo *bis*-amida-tetracarboxilato y el *Metal-Organic Framework* **MUDEC-51**.
2. Evaluar la estabilidad térmica y química en distintos solventes de **MUDEC-51**.
3. Evaluar la capacidad catalítica de **MUDEC-51** en diferentes reacciones orgánicas.
4. Optimizar las condiciones de reacción para las transformaciones catalizadas por **MUDEC-51**.

5 Metodología

5.1 Métodos de caracterización

Espectroscopia FT-IR:

Los espectros de infrarrojo de compuestos orgánicos y de coordinación fueron obtenidos en un equipo infrarrojo con transformada de Fourier NICOLET FT-IR modelo magna 550 y medidos entre los 400 y 4000 cm^{-1} . Los datos de frecuencia de absorción (ν) se presentan en centímetros recíprocos (cm^{-1}).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H) fueron medidos en un equipo Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para ^1H); los desplazamientos químicos serán informados en ppm (δ) y desde campo bajo a campo alto. Las integrales corresponden al número de hidrógenos y todos los experimentos fueron llevados a temperatura ambiente. Para la obtención de los espectros de ^1H correspondientes a la caracterización, se disuelven 10 mg de muestra en 0.60 mL de solvente deuterado, mientras que en aquellos en donde se determinaron los rendimientos y la conversión de las reacciones catalíticas, se utilizó 1,3,5 trimetoxibenceno como estándar interno.

Difracción de rayos X de monocristal (SCXRD):

La resolución de la estructura del polímero de coordinación y la data cristalográfica se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Venture con tubo microfoco de molibdeno y

detector Photon C-14. Los datos fueron indexados, integrados y escalados con CrysAlisPRO.⁷⁶ Las estructuras cristalinas fueron resueltas utilizando la técnica de métodos directos y se refinaron con una matriz completa de mínimos cuadrados de F^2 , usando SHELXS-2014 y SHELXL-2014.⁷⁷ Todos los átomos de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógenos correspondientes al ligando fueron ubicados geoméricamente y refinados con un modelo direccional, los hidrógenos correspondientes a moléculas huésped fueron localizados según mapa de diferencia de Fourier. Los cálculos geométricos finales y la manipulación gráfica fueron llevados a cabo con los programas PARST97,⁷⁸ DIAMOND⁷⁹ y MERCURY.⁸⁰

Tabla 1. Datos cristalográficos del polímero de coordinación sintetizado

Nombre MOF	MUDEC-51
Fórmula Molecular	$C_{24}H_{10}N_3O_{19}Co_2$
Masa Molar (g/mol)	762.21
Color del cristal	Morado
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
a (Å)	7.3563(5)
b (Å)	10.0172(8)
c (Å)	10.3707(7)
α (°)	85.149(6)
β (°)	70.622(6)
γ (°)	72.828(7)
Volumen de celda (Å ³)	688.71(9)
Densidad calculada (g/cm ³)	1.85195

Difracción de rayos X de polvo (PXRD):

Los difractogramas de polvo se obtuvieron en un equipo Bruker, modelo D4 Endeavor radiación de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), se utilizó 40Kv con 20mA de barrido entre 5 y 80 valores de 2 theta, paso de 0.02 grados y velocidad de 0.5 segundos por paso y con área de lectura de 10mm.

Análisis termogravimétrico (TGA):

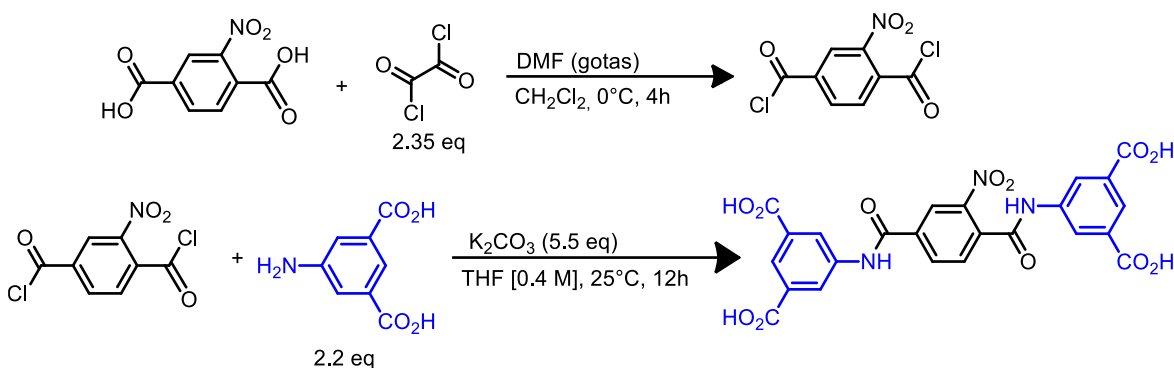
El análisis termogravimétrico se realizó en una termobalanza marca NETZSCH TG modelo 209 F1 Iris 220-1, en atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$, en cápsulas de aluminio, con un incremento de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango de 30 a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Termodifractograma:

La difracción de rayos X en polvo para los termodifractogramas se llevó a cabo en un difractómetro X'PertPRO (*Panalytical, Netherlands*) empleando geometría Bragg–Brentano. Los datos se obtuvieron utilizando radiación monocromática $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en el intervalo angular de 5.01° a 80.00° , con un tiempo total de exposición de 30 minutos, en el rango de temperatura de 25-250 $^\circ\text{C}$ con intervalos de 25 $^\circ\text{C}$.

5.2 Síntesis del ligando *N,N'*-bis(3,5-dicarboxifenil)-2-nitro-1,4-benceno

dicarboxamida



Esquema 6. Esquema de reacción de la síntesis del ligando bis-amida tetracarboxilato

La síntesis del ligando de tipo *bis*-amida-tetracarboxilico se realiza mediante una ruta que involucra dos pasos. Se inicia sintetizando el cloruro de ácido correspondiente, añadiendo en un balón de 2 cuellos previamente purgado y bajo atmósfera inerte (Ar), el ácido-2-nitrotereftálico (500 mg, 2.37 mmol), en diclorometano seco (16 mL, 0.15 mol/L). Luego se ubica el balón sobre un baño de agua-hielo para añadir lentamente el cloruro de oxalilo (447 μL , 5.60 mmol, 2.35 equivalentes). Finalmente se agrega una cantidad catalítica de *N,N*-dimetilformamida seca (2 gotas) y la mezcla se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Una vez formado el cloruro de 2-nitrotereftaloilo, utilizando un rotavapor, se elimina el diclorometano y los restos de cloruro de oxalilo sin reaccionar de manera cuidadosa, preservando la atmósfera inerte. El sólido obtenido se suspende en dos ocasiones en diclorometano seco, el que se vuelve a eliminar por evaporación. El crudo es utilizado en la siguiente etapa sin mayor purificación.

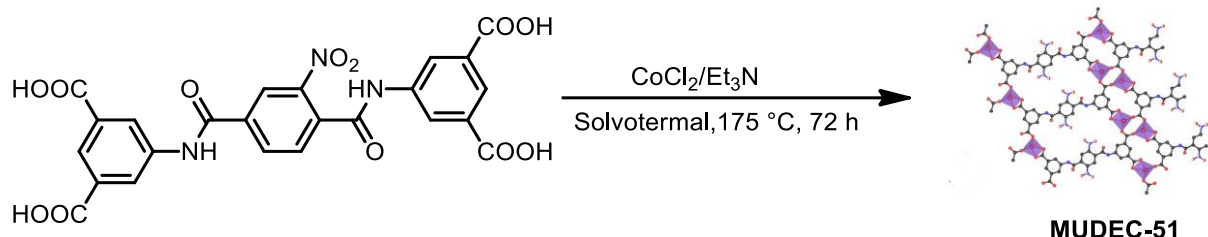
Una vez removidos los compuestos volátiles, el cloruro de 2-nitrotereftaloilo obtenido es disuelto en tetrahidrofurano seco (5 mL) y añadido gota a gota a una suspensión de ácido-5-aminoisoftálico (803 mg, 4.44 mmol, 2.2 equivalentes.) y K_2CO_3 (1.52 g, 11 mmol, 5.5 eq) en tetrahidrofurano seco (12 mL). La mezcla es agitada durante 24 horas a 25°C bajo atmósfera inerte (Ar), para finalmente acidificar con HCl 10 %. El producto se obtiene como un sólido blanco el que es colectado por filtración y secado en estufa a 40 °C durante 16 horas (Esquema 6).

***N,N'*-bis(3,5-dicarboxifenil)-2-nitro-1,4-benceno dicarboxamida:** Rendimiento: 85 %, PF: No detectado, FT-IR, discos KBr, (cm^{-1}): 3500-2800 cm^{-1} (O-H), 3272 cm^{-1} (N-H); 1702 cm^{-1} (C=O ácido); 1665 cm^{-1} (C=O amida); 1544 cm^{-1} (N-H bending), 1443 cm^{-1} (Ar-NO₂-asimétrico); 1281 cm^{-1} (Ar-NO₂-simétrico). RMN-¹H (DMSO-d₆) δ (ppm): 13.39 (4H, s, -COOH); 11.19 (1H, s, -CONH-); 10.98 (1H, s, -CONH-); 8.82 (1H, d, J = 1.59 Hz, H-Ar); 8.71 (2H, d, J = 1.52 Hz, H-Ar); 8.52 (2H, d, J = 1.52 Hz, H-Ar); 8.50 (1H, dd, J = 1.69, 8.00 Hz H-Ar); 8.27 (1H, t, J = 1.65 Hz, H-Ar); 8.26 (1H, t, J = 1.65 Hz, H-Ar) 8.07 (1H, d, J =7.94 Hz H-Ar).

5.3 Síntesis del Metal-Organic Framework MUDEC-51

La síntesis de **MUDEC-51** se realiza suspendiendo el ligando (100 mg, 0.186 mmol) y el cloruro de cobalto(II) anhidro (55.6 mg, 0.428 mmol, 2.3 equivalentes) en agua (15 mL, 12.4 mmol/L). Posteriormente, se regula el pH hasta 5-6 con trietilamina. Se agrega la mezcla a un reactor de teflón con cubierta de acero y se introduce en una estufa a 175 °C durante 72 horas, formándose un sólido cristalino

de color violeta, el cual se obtiene por filtración (130 mg, 0.18 mmol, 95 %) (Esquema 7).



Esquema 7. Esquema de reacción hidrotérmal **MUDEC-51**

MUDEC-51: Rendimiento: 95 %, FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3500-2800 (O-H_{agua}), 3344 (N-H_{amida}), 1660 (C=O_{amida}), 1537 (O=C-O⁻ asimétrico), 1388 (O=CO⁻ simétrico)

Formula Molecular: $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_{19}\text{Co}_2$

5.4 Evaluación de la estabilidad térmica y química en diferentes solventes de MUDEC-51

Evaluación de la estabilidad térmica de MUDEC-51

La evaluación de la estabilidad térmica del polímero de coordinación 2D **MUDEC-51**, se realizó mediante un termodifractograma medido entre 25 °C y 250 °C con intervalos de 25 °C. Además, se realizó un análisis termogravimétrico en atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$, en cápsulas de aluminio, con un incremento de temperatura de 10 °C/min en el rango de 30 a 550 °C.

Evaluación de la estabilidad química de MUDEC-51 en distintos solventes

La evaluación de la estabilidad química del polímero de coordinación 2D **MUDEC-51** en distintos solventes, se realizó añadiendo en un tubo de ensayo 30 mg de **MUDEC-51** y 2 mL de solvente, utilizando agua, dioxano, tetrahidrofurano, hexano, dodecano, acetato de etilo, tolueno y dicloroetano. La mezcla se agitó a 40 °C durante 24h y posteriormente se evaporó el solvente en una estufa de vacío a 40 °C durante 16 horas. Finalmente, se le realizó un difractograma de polvo al sólido obtenido y se analizó el patrón de difracción.

5.5 Evaluación de la actividad catalítica de MUDEC-51 en reacciones orgánicas

El procedimiento general para todos los ensayos consistió en agregar en un tubo Schlenk en atmósfera inerte (Ar) los reactivos, solvente seco y cantidades catalíticas de **MUDEC-51**. Las mezclas se sometieron a distintas condiciones de reacción, modificando variables como concentración, temperatura, número de equivalentes y carga catalítica. Las reacciones se monitorearon vía cromatografía de capa fina. Los porcentajes de conversión y rendimiento se determinaron mediante espectroscopía de RMN-¹H utilizando 1,3,5-trimetoxibenceno como patrón interno (Figura 9).

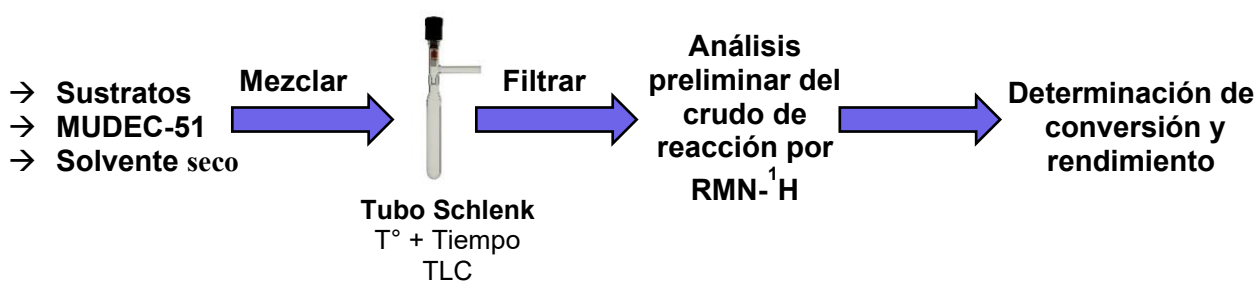


Figura 9. Esquema de la evaluación catalítica de **MUDEC-51**

La reacción optimizada de hidroborcación del 2-naftilaldehído se realizó utilizando un tubo Schlenk purgado con atmósfera de argón, al cual se le añadieron 30 mg, 0.192 mmol del sustrato, 14 mg, 10 mol% de **MUDEC-51**, 5 mol% de base (KOH o tBuOK), 50 mg, 0.384 mmol de HBPIn en 1 mL de hexano [0.2 mol/L] a 25 °C durante 4 horas. Luego de eso se terminó la reacción añadiendo acetato de etilo y filtrando el crudo de reacción.

Reacción y estándar interno

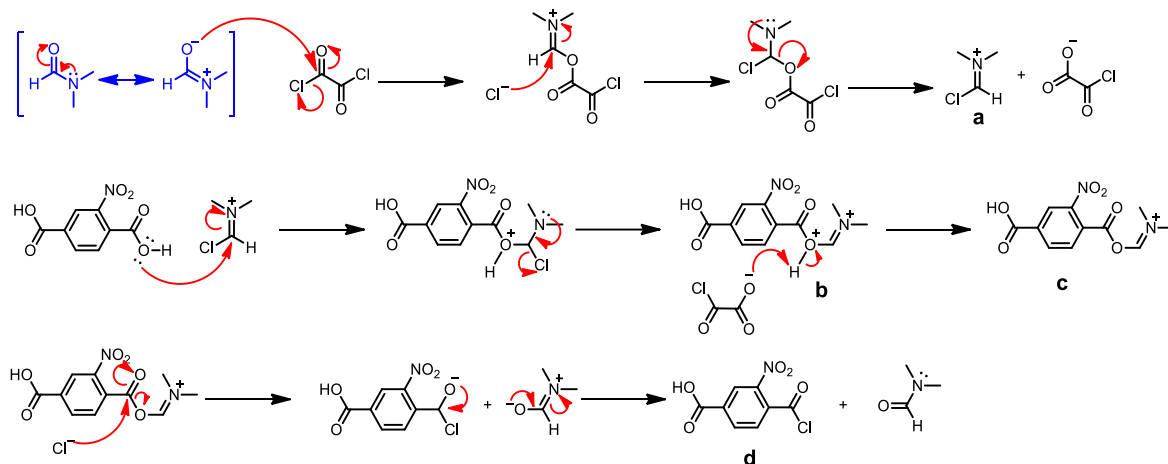
Para la reacción de hidroborcación de aldehídos, en un tubo *Schlenk* purgado, se añadieron el 2-naftilaldehído (30 mg, 0.192 mmol), el catalizador **MUDEC-51** (14 mg, 10 mol %) y HBPIn (49 mg, 0.384 mmol) en 1 mL (0.2 mol/L) de n-hexano. La mezcla de reacción se agitó a 25 °C bajo atmosfera de argón durante 10 horas. Terminada la reacción, se filtra el catalizador con filtro de HPLC de PVDF 0.45 µm y se evapora el solvente de la reacción. Luego se prepara el estándar interno disolviendo el 1,3,5-trimetoxibenceno (210 mg, 1.25 mmol) en 15 mL de acetato de etilo. De esta solución, se agregan 384 µL al crudo de reacción filtrado y evaporado. Finalmente, se concentra la muestra para preparar la muestra de RMN-¹H.

6 Resultados y discusión

6.1 Síntesis y caracterización del ligando *bis-amida-tetracarboxílico*

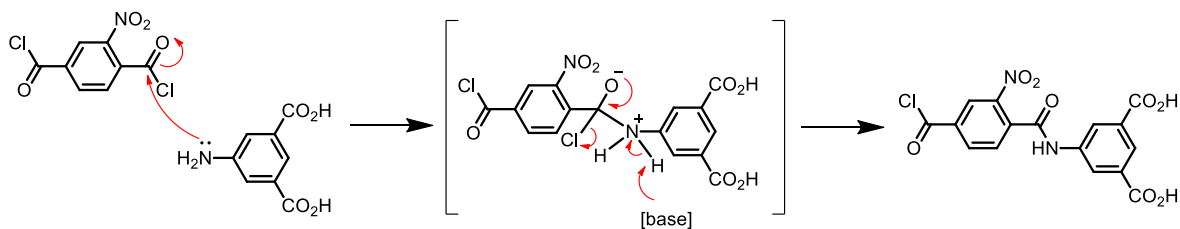
La síntesis del ligando *bis-amida-tetracarboxílico* se realiza en dos pasos. Inicialmente se sintetiza el cloruro derivado del ácido 2-nitrotereftálico, el cual se prepara a partir de 2 equivalentes de cloruro de oxalilo y cantidades catalíticas de N,N-dimetilformamida (DMF) seca. Esta última se incorpora para formar una especie más reactiva como lo es la sal de iminio (Esquema 8, **a**), que sea capaz de reaccionar vía sustitución nucleofílica acílica con el ácido-2-nitrotereftálico y formar el cloruro de ácido correspondiente. De acuerdo con el mecanismo propuesto (Esquema 8), una de las estructuras resonantes de la DMF se genera por el desplazamiento del par de electrones del carbonilo hacia el oxígeno y la consecuente movilización del par de electrones del nitrógeno. Este ion imidato puede atacar a uno de los carbonos carbonílicos del cloruro de oxalilo, donde vía sustitución nucleofílica, formará la especie **a**. Esta luego reacciona a través de su carbono electrofílico con uno de los pares de electrones libres del oxígeno hidroxílico del ácido 2-nitrotereftálico para generar el intermedio **b**, el que se desprotona por acción del 2-cloro-2-oxoacetato presente en el medio proveniente del cloruro de oxalilo, para dar lugar a la molécula **c**. La formación de este agente (Esquema 8, especie **a**), también conocido como reactivo de Vilsmeier, permite que la reacción ocurra de forma más rápida y a temperatura ambiente. Finalmente, el cloruro libre proporcionado por el cloruro de oxalilo, reacciona con el carbono carbonílico de la molécula **c** vía sustitución nucleofílica acílica, produciendo la

separación del imidato de la DMF como grupo saliente, y la síntesis final del cloruro de ácido formado (Esquema 8, **d**) y de la DMF. Este proceso se repite para la formación del cloruro de ácido en el otro extremo carbonílico del ácido 2-nitrotereftálico.



Esquema 8. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del cloruro de 2-nitrotereftaloilo.

Para la segunda etapa, se disuelve el cloruro de ácido en tetrahidrofurano anhidro y se agrega gota a gota a una solución del ácido-5-aminoisoftálico en tetrahidrofurano; solución que contiene K_2CO_3 , el cual tiene la función de actuar como base, formando una mezcla bifásica con el THF usado como solvente, con el objetivo de que retire un protón ácido del intermediario formado y finalmente por restitución de cargas, formar la amida deseada, pero de manera más suave al estar disuelto en pequeñas cantidades en el THF, lo que provoca una neutralización mucho más gradual y que la base no intervenga en la reacción (Esquema 9).



Esquema 9. Mecanismo propuesto para la formación de la monoamida del ligando

La figura 10 muestra los espectros infrarrojos apilados del a) ácido 2-nitrotereftálico, b) el ácido 5-aminoisoftálico y c) el ligando. En los tres casos podemos observar una banda ancha entre 3500 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} correspondientes al estiramiento O-H, al igual que las bandas cercanas a 1702 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos C=O de los ácidos carboxílicos aromáticos presentes en las tres moléculas. En el espectro del ligando, se observan los estiramientos correspondientes al N-H, cercano a 3272 cm^{-1} y su C=O en 1665 cm^{-1} . Adicionalmente, se conserva el estiramiento asimétrico y simétrico correspondiente al grupo nitro, ya que es posible observarlo tanto en el ácido 2-nitrotereftálico como en el ligando, a los 1443 cm^{-1} y los 1281 cm^{-1} aproximadamente. Finalmente, se puede observar la formación del enlace amida con la aparición del *bending* N-H de la función amida en el espectro del ligando, cercano a 1544 cm^{-1} .

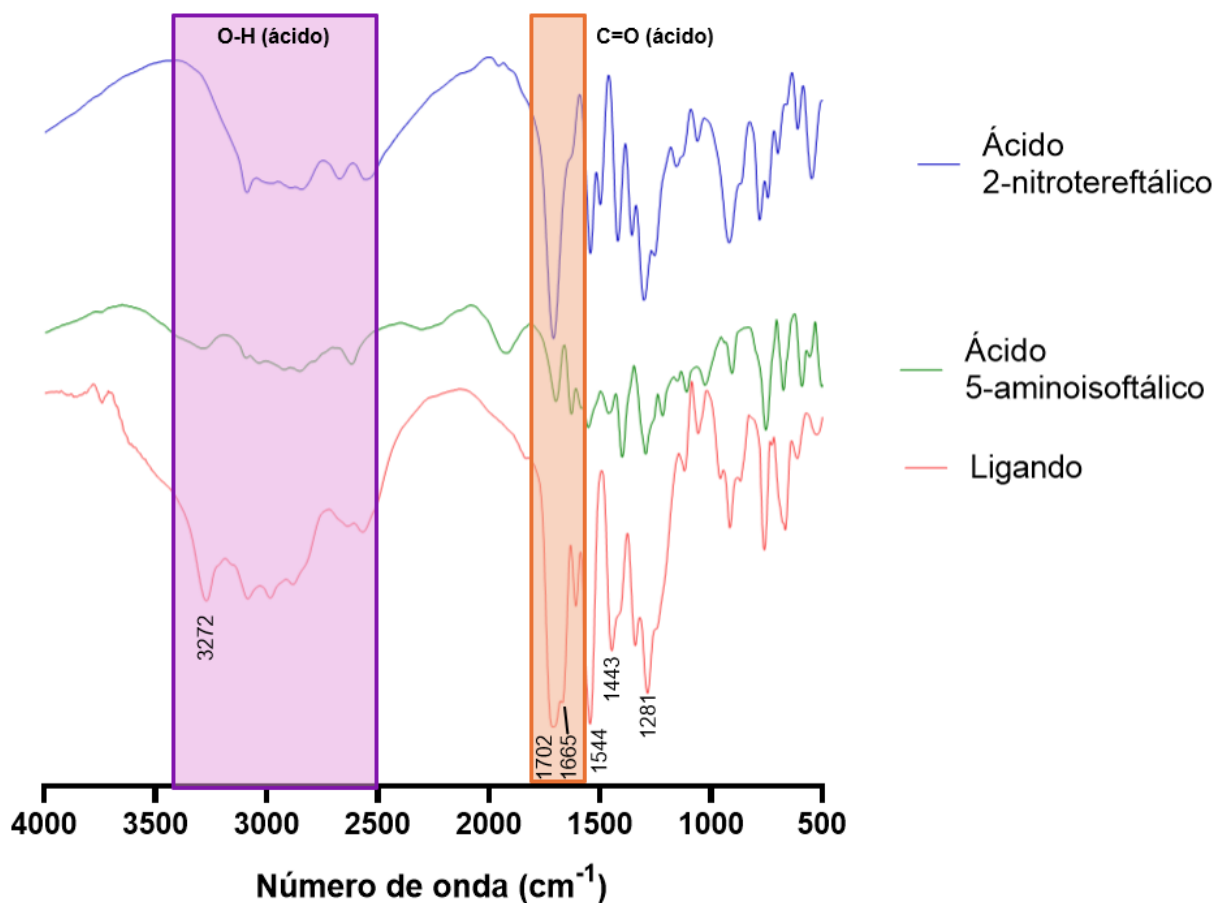


Figura 10. Espectros FT-IR del ligando y sus precursores

En el espectro de RMN- ^1H , las señales observadas fueron asignadas de campo bajo a campo alto (Figura 11). A 13.39 ppm se observa un singlete ancho que integra por 4H, correspondiente a los protones de los grupos hidroxilo (H_a). Posteriormente, a 11.19 y 10.98 ppm se observan dos singletes que integran por 1H cada uno, atribuidos a los protones amídicos (H_b y H_c). En la región aromática, se identifica primero un doblete a 8.82 ppm con una constante de acoplamiento en *meta* ($J= 1.59$ Hz) que integra por 1H, por lo que se le asigna a H_d , ya que sólo posee ese valor de J , e integra por 1H. Seguida de esta señal, se observa un doblete a 8.71 ppm con constante de acoplamiento en *meta* ($J= 1.52$ Hz) que

integra por 2H, correspondiente a los protones H_e que se encuentran en posición *meta* uno respecto al otro. A continuación, se observa otro doblete a 8.52 ppm ($J=1.52$ Hz), que integra por 2H, correspondiente a H_f . Luego se observa un doblete de dobletes a 8.50 ppm que integra para 1H, con constantes de acoplamiento en *meta* y en *orto* ($J= 1.69$ y 8.00 Hz), correspondiente a H_g , ya que este protón acopla con H_d en *meta* y con H_j en *orto*. A continuación, a 8.27 ppm se observan 2 tripletes solapados que integran por 2H, con una constante de acoplamiento en *meta*, correspondientes a los protones H_h y H_i , los que acoplan en *meta* con los protones H_f y H_e respectivamente. Finalmente, a 8.07 ppm se observa un doblete con constante de acoplamiento en *orto* ($J=7.94$ Hz) que integra para 1H, correspondiente al protón H_j , ya que acopla en *orto* con el protón H_g , con el que comparte esta constante de acoplamiento.

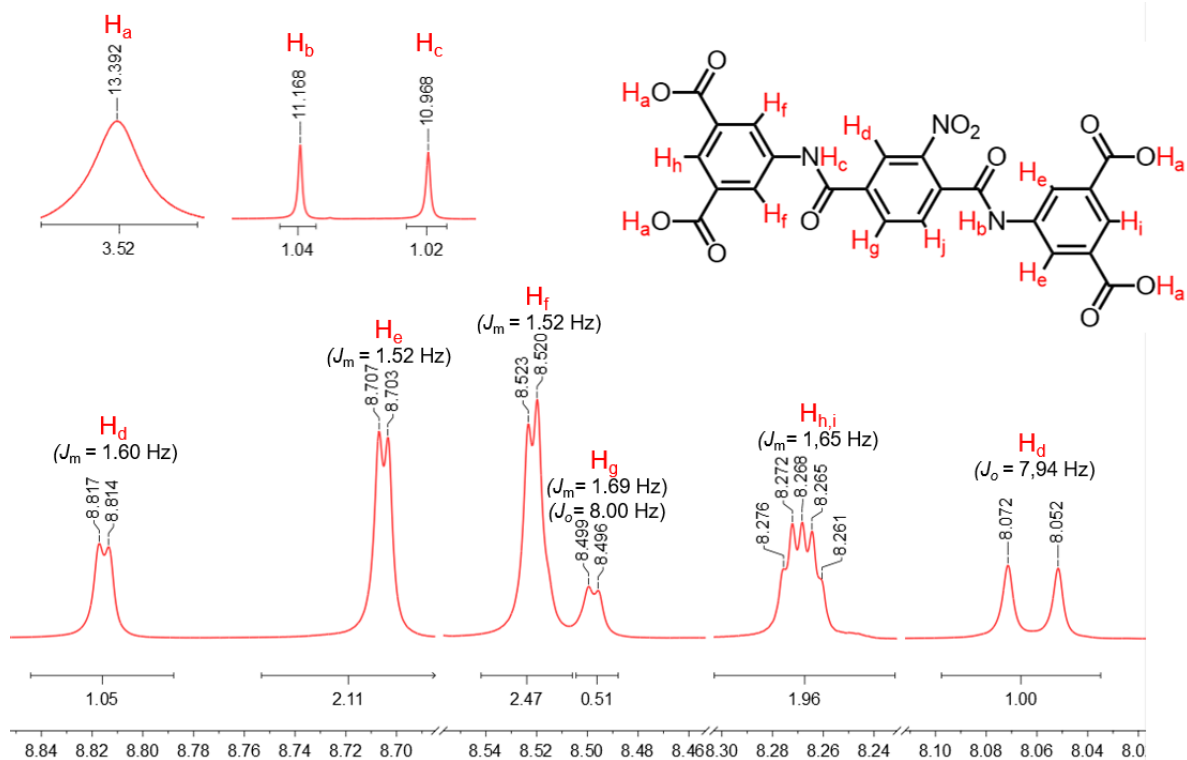


Figura 11. Espectro RMN- ^1H del ligando *bisamida-tetracarboxilato*.

6.2 Síntesis y caracterización del *Metal-Organic Framework* MUDEC-51

La síntesis del MOF **MUDEC-51** se realiza mediante un proceso hidrotermal, el cual consiste en llevar la temperatura del sistema de reacción por sobre el punto de ebullición del solvente, que en este caso es agua, por lo que este proceso también puede ser llamado hidrotermal. Al sobrepasar la temperatura de ebullición del solvente se genera una presión autógena dentro del reactor, lo que provoca una mejor solvatación del ligando y el metal correspondiente, y mediante procesos de autoreconocimiento y autoensamblaje de los reactivos, se favorece la obtención de un producto termodinámico, por sobre uno cinético.⁸¹

Para la obtención del MOF, además del ligando y la sal de cobalto(II), se debe ajustar el pH de la mezcla de reacción, esto se debe a las características ácido-base del ligando, ya que se trata de un ácido-*tetracarboxílico* y en su forma protonada se dificulta la coordinación con el Co(II), por lo que se aumenta el pH de la mezcla hasta 5-6 con trietilamina para así obtener el *tetracarboxilato*, que finalmente logre coordinar con el centro metálico.

Para una confirmación rápida de la obtención del polímero de coordinación **MUDEC-51**, se realizó un espectro FT-IR para ser cotejado con el espectro del ligando (Figura 12).

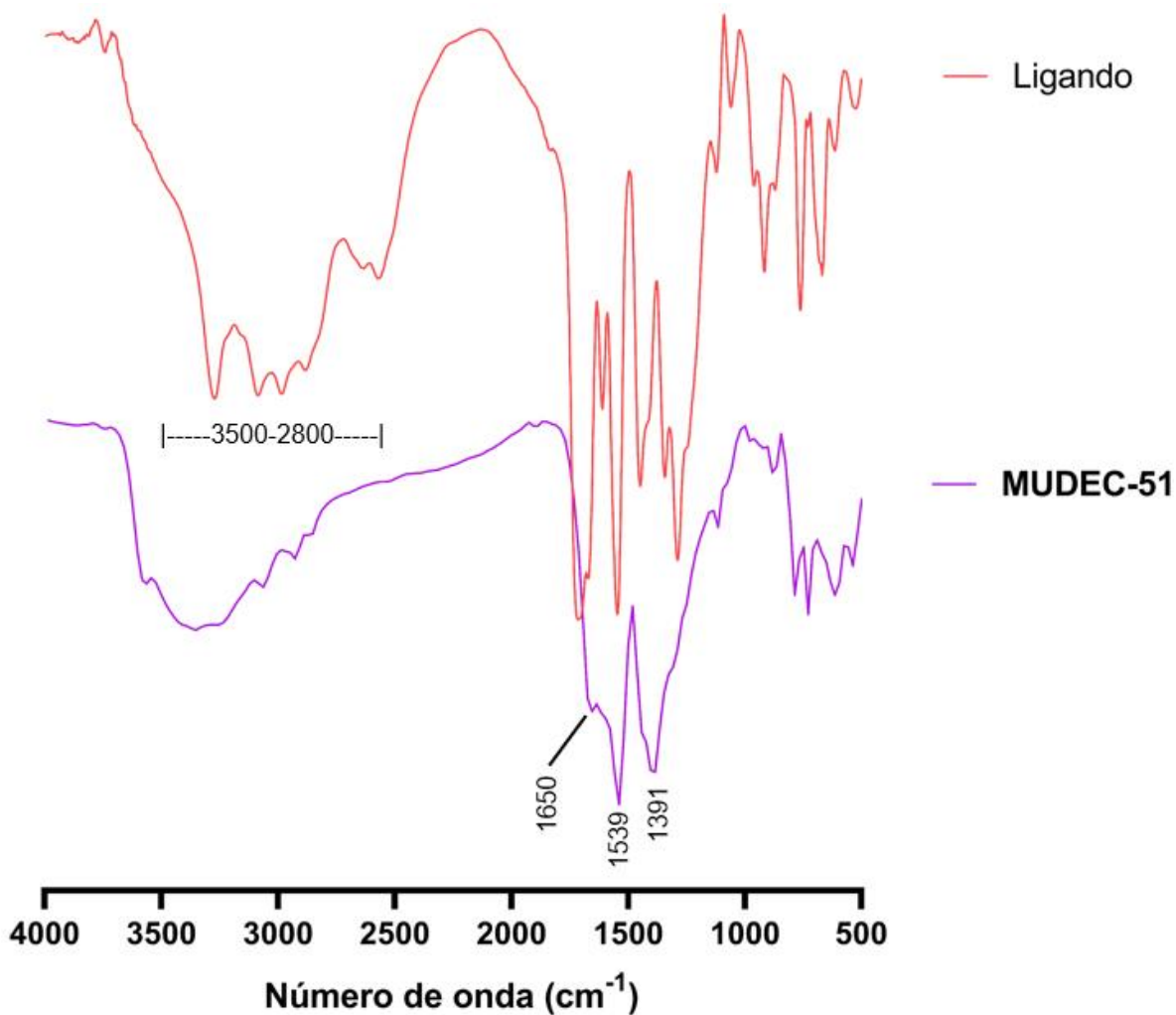


Figura 12. Espectros FTIR de **MUDEC-51** y su ligando

En ambos espectros es posible observar la banda entre 3500 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ correspondiente a la tensión O-H, la cual está presente tanto en el espectro del ligando dada su condición de *tetra*ácido, como en **MUDEC-51** por la presencia de moléculas de agua de coordinación, las que más tarde fueron comprobadas por difracción de rayos X de monocristal. Además, se observa la desaparición en la banda del carbonilo correspondiente al ácido, que estaría relacionada a la coordinación del ligando con el centro metálico, ya que son los oxígenos de tipo

carboxilato los responsables de la coordinación con el átomo de cobalto(II), señales que aparecen en 1539 y 1391 cm^{-1} , enmascarando las señales correspondientes al grupo nitro. Finalmente, es posible ver la señal del carbonilo de la amida a 1650 cm^{-1} . Aun cuando los espectros FT-IR entregan indicios sobre el proceso de coordinación metal-ligando, para comprobar la formación del polímero de coordinación, es fundamental resolver la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal (SCXRD).

El análisis por SCXRD de **MUDEC-51** confirma la obtención de un polímero de coordinación bidimensional, que cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1 y corresponde a una red neutra no interpenetrada. La unidad asimétrica está conformada por medio ligando y un átomo de cobalto(II) (figura 13). Este hemiligando es completado cristalográficamente por la operación de simetría ($a = -x, -y+1, -z+1$). En la molécula completa se observa la coordinación del centro metálico, la cual se lleva a cabo mediante los oxígenos de los grupos carboxilato O_1, O_2 y O_3 , los cuales coordinan al átomo de cobalto(II) de modo monodentado. Además, se observan 2 oxígenos coordinados de forma apical, correspondientes a moléculas de agua (O_{W1} y O_{W2}) (Figura 13).

La red se expande por el eje *a* conectándose con los anillos de los extremos de dos ligandos diferentes. Además, es importante destacar que el ligando completo en este polímero de coordinación es hexadentado y que cristalográficamente el grupo nitro ocupa doble posición, por lo que, en la estructura cristalina, se ve

representado en las posiciones en las posiciones 2 y 4 del anillo central (Figura 13).

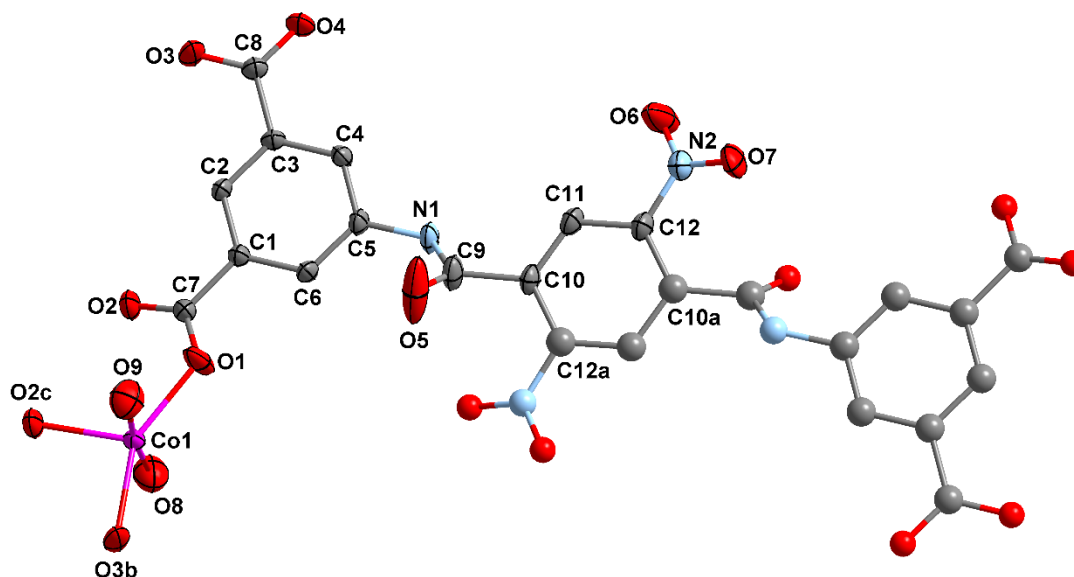


Figura 13. Unidad asimétrica de **MUDEC-51**, completada por la operación de simetría $a: -x, -y+1, -z+1$.

A continuación, se muestran distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del átomo de Co(II) (Tablas 2-3). Se puede asignar a los oxígenos O_{w1} y O_{2w2} como los átomos axiales debido a sus distancias de enlace, de 2.169 (3) Å y 2.137 (4) Å, las cuales son mayores a las distancias correspondientes a los átomos O_1 , O_2 , y O_3 , que conforman el plano ecuatorial de la esfera de coordinación, con distancias de 2.009 (3) Å, 1.995 (4) Å y 2.085 (4) Å respectivamente.

Tabla 2. Distancias de enlace entre átomos de la esfera de coordinación de **MUDEC-51**

Átomo 1	Átomo 2	Distancia(Å)
Co ₁	O ₁	2.009 (3)
Co ₁	O ₂	1.995 (4)
Co ₁	O ₃	2.085 (4)
Co ₁	O _{W2}	2.169 (3)
Co ₁	O _{W1}	2.137 (4)
Operaciones de simetría		
a (-x, -y+1, -z+1)		
b (x, y+1, z)		
c (-x, -y, -z+1)		
d (-x+2, -y, -z+2)		
e (x-2, y+1, z+1)		

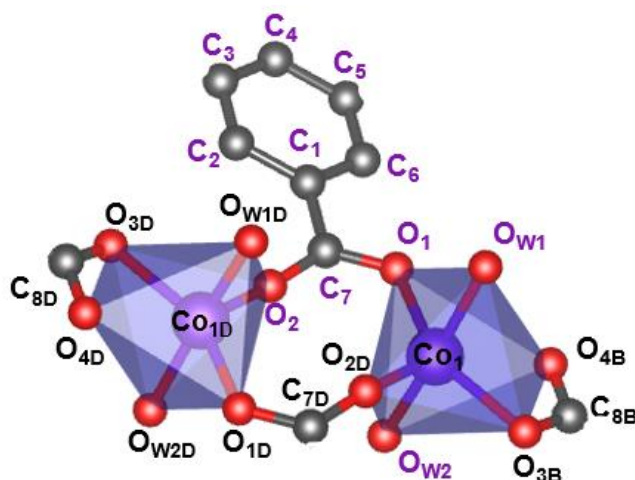


Tabla 3. Ángulos de entre átomos de la esfera de coordinación de **MUDEC-51**

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
O ₂	Co ₁	O ₁	117.3 (2)
O ₂	Co ₁	O ₃	92.2 (2)
O ₂	Co ₁	O _{W1}	93.9 (2)
O ₂	Co ₁	O _{W2}	90.3 (1)
O ₁	Co ₁	O ₃	150.1 (2)
O ₁	Co ₁	O _{W1}	87.7 (1)
O ₁	Co ₁	O _{W2}	86.6 (1)
O ₃	Co ₁	O _{W1}	95.6 (2)
O ₃	Co ₁	O _{W2}	88.5 (2)
O _{W1}	Co ₁	O _{W2}	174.1 (1)

Al centrarse en el nodo metálico de **MUDEC-51**, se observa que cada átomo de cobalto(II) se encuentra coordinado con átomos de oxígeno de tipo carboxilato, formando pseudo-dímeros de cobalto, lo que se evidencia al observar que ambos centros metálicos no se unen entre sí por enlace metal-metal. Inicialmente se podría visualizar en el centro metálico una geometría de tipo octaédrica, con dos carboxilatos monodentados de tipo puente ($O_1-Co_1-O_{2D}$) y un tercer carboxilato coordinando por sus dos oxígenos de tipo quelato bidentando ($O_{3B}-Co_1-O_{4B}$).

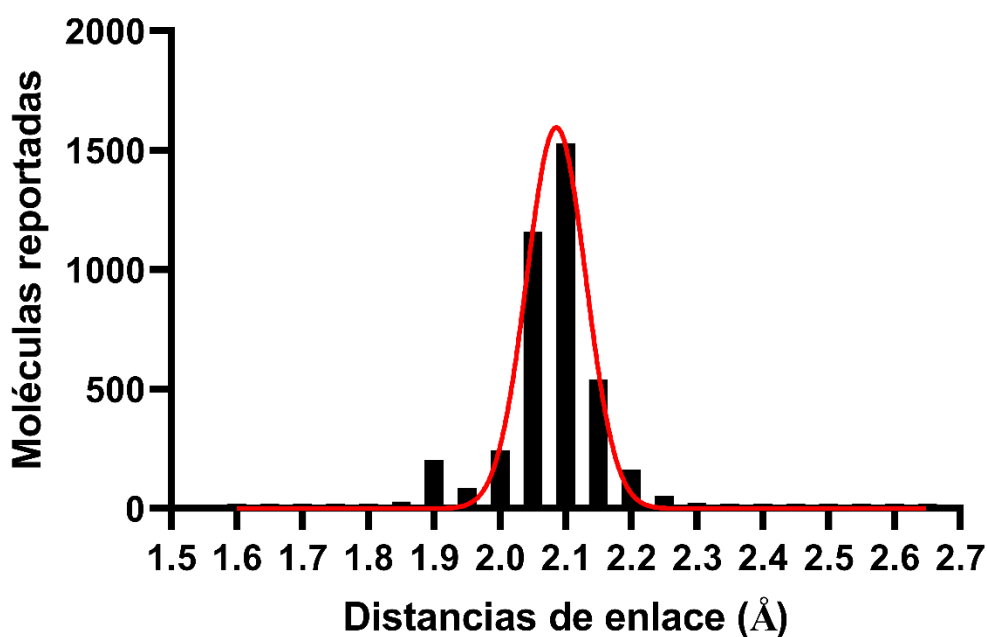


Figura 14. Distancias de enlace Co-O en moléculas hexacoordinadas reportadas.⁸²

Sin embargo, al revisar las distancias de enlace Co_1-O_4 , obtenemos una distancia de 2.305 (4) Å y al contrastar con las distancias de enlace reportadas para compuestos de coordinación Co-O pentacoordinados y hexacoordinados (Figura 14), podemos encontrar que esta distancia es demasiado larga para un enlace Co-O correspondiente a un cobalto hexacoordinado, por lo que el carboxilato formado

por O₃-C₈-O₄ no coordina de modo quelato bidentado, sino como monodentado, sólo por el O₃, dejando así una vacante de coordinación y una geometría en torno al centro metálico de octaedro vacante.⁸³ Esta geometría es fundamental para la posterior actividad catalítica de **MUDEC-51**, ya que esta vacante se trata de un sitio de coordinación intrínseco del centro metálico, el cual se complementa con las vacantes de coordinación generadas por la pérdida de las moléculas de agua apicales del centro metálico.

Finalmente, se observa el empaquetamiento del polímero de coordinación conformado por capas no interpenetradas, vistas desde el eje *b* y el plano *bc*, lo que evidencia que se trata de un *metal-organic framework* bidimensional (Figura 15).

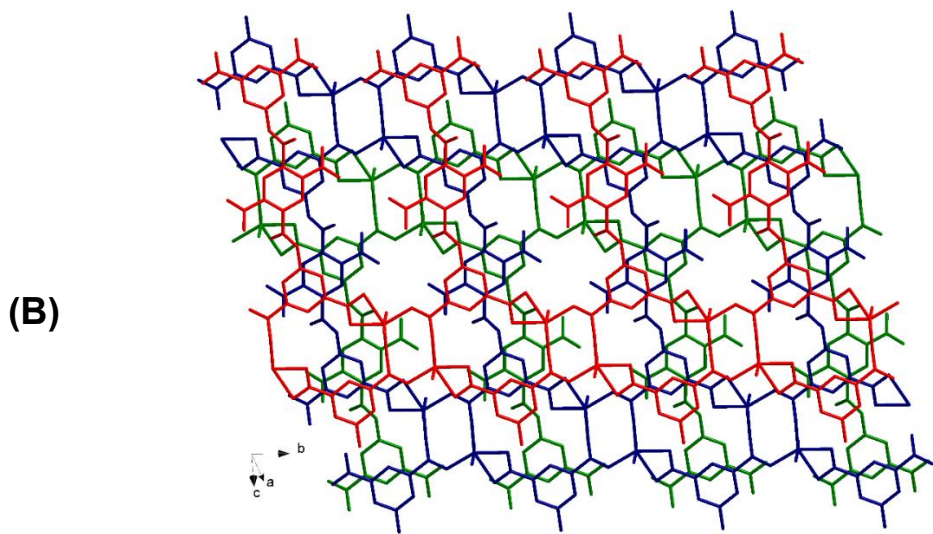
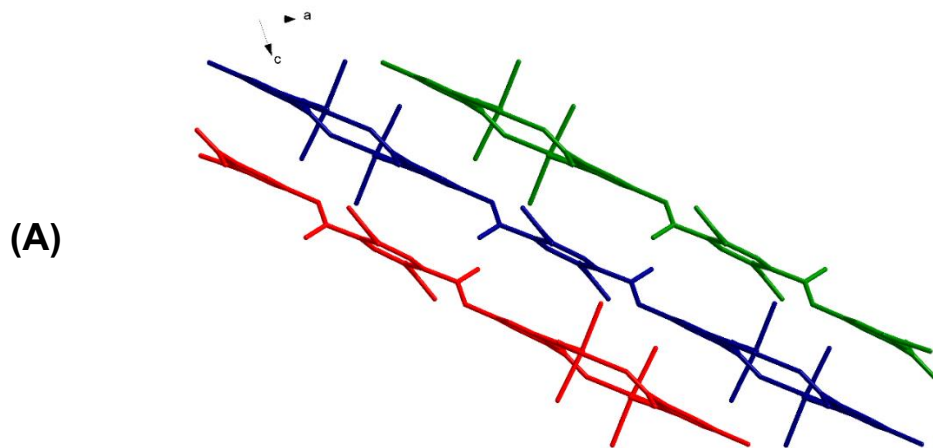


Figura 15. Empaquetamiento cristalino de **MUDEC-51**. A) Vista desde el eje b. B) Vista desde el plano *bc*.

Para corroborar que la síntesis de **MUDEC-51** es reproducible, a partir de los datos del SCXRD se obtiene el patrón de difracción de PXRD, el cual sirve de difractograma teórico para comparar el patrón de difracción de cada síntesis de **MUDEC-51** sin necesidad de obtener un monocristal (Figura 16).

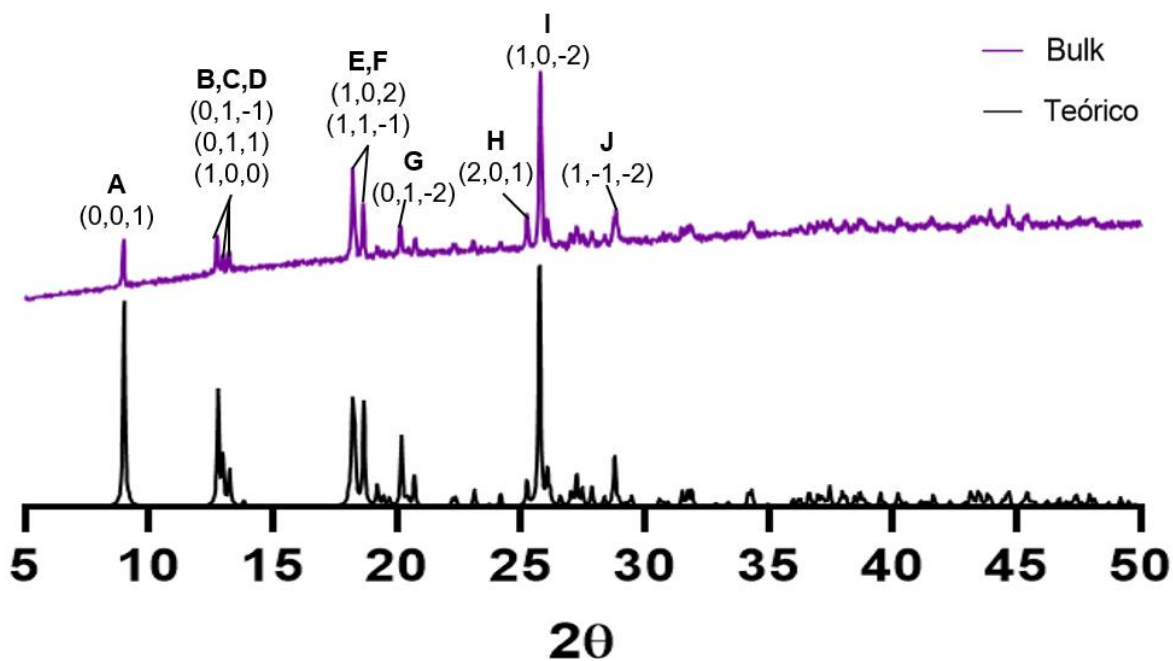


Figura 16. Patrón de difracción de polvo teórico y experimental.

Al comparar cada nueva síntesis de **MUDEC-51** con su patrón de difracción teórico se puede observar un levantamiento de la línea base del difractograma experimental, este fenómeno ocurre debido a la fluorescencia que se produce al irradiar la muestra que contiene cobalto(II) con un haz de rayos X de una microfuelle de cobre.⁸⁴

Además, con la información obtenida del patrón de difracción teórico de **MUDEC-51**, es posible asignar a los *peaks* de difracción más importantes su respectivo plano *hkl*. Esta data es útil para conocer los planos responsables de los *peaks* de difracción del material y en el caso de obtener variaciones en el patrón de difracción, poder correlacionar si dicha variación corresponde a un plano *hkl* determinado dentro de la celda unitaria.

6.3 Evaluación de la estabilidad térmica de MUDEC-51

Para realizar la exploración catalítica de **MUDEC-51**, fue necesario evaluar las condiciones en las que el material es estable y así poder definir las condiciones de trabajo. Uno de estos aspectos es la temperatura, por lo que inicialmente se realizó un análisis termogravimétrico (TGA).

En este análisis, mostró una pérdida de masa del 8.5 % a los 93 °C, equivalente a aproximadamente 4 moléculas de H₂O. Esta masa se corresponde con la cantidad de agua de coordinación por celda unidad que el material muestra en su estructura cristalina. En el termograma no se observa la pérdida de masa correspondiente a moléculas de agua de cristalización contempladas en la estructura cristalina, dado que el material es previamente activado a partir de un proceso de secado y se corrobora con su ausencia en el cálculo de pérdida de masa. Finalmente, es posible concluir que el material es estable en su composición hasta aproximadamente 420 °C, que es donde la masa decae drásticamente y se asume la descomposición total del material (Figura 17).

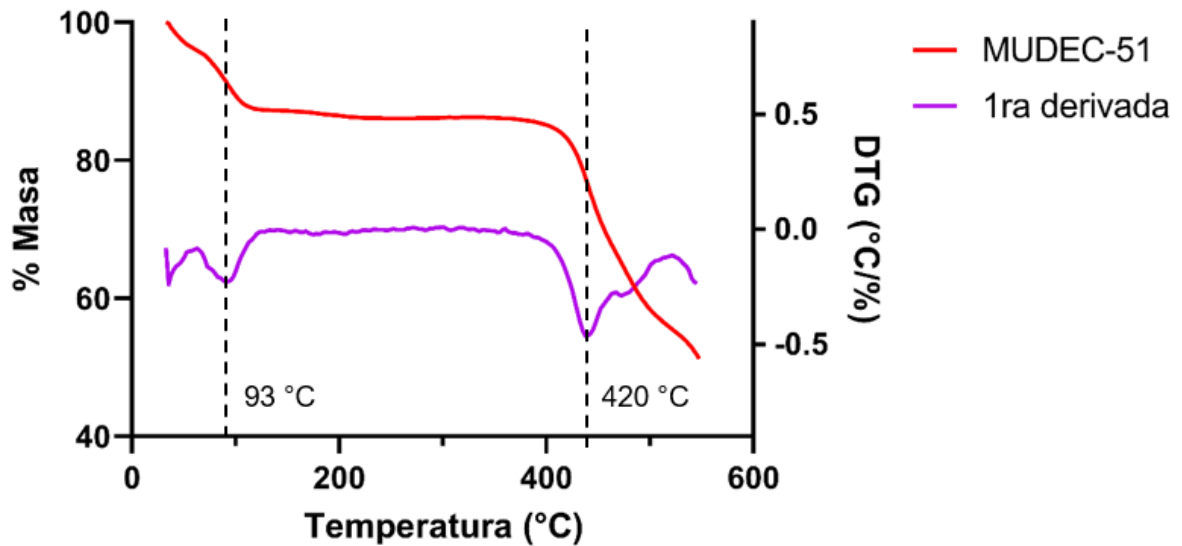


Figura 17. Análisis termogravimétrico de **MUDEC-51**

Aun cuando el TGA muestra un compuesto que se descompone por sobre los 420 °C, este experimento no permite asegurar que el material conserva la misma estructura cristalina durante todo el rango de temperatura evaluado. Para determinar aquello se realizó un termodifractograma, comenzando en 25 °C, hasta 250 °C en intervalos de 25 °C y luego, el material se enfría hasta 25 °C, para evaluar si la pérdida de fase es un proceso reversible.

Al analizar el termodifractograma, se observa que el *peak* de difracción **A** (0,0,1) se mantiene en su valor de 2θ durante todo el rango de temperatura, mientras que los *peaks* de difracción principales (**B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I** y **J**) se ven alterados a partir de los 100 °C, donde se evidencia un cambio en el patrón de difracción de **MUDEC-51** apareciendo nuevos *peaks* de difracción en valores de 2θ que

discrepan del patrón teórico. Es posible inferir que este nuevo patrón de difracción corresponde a un cambio en la fase cristalina del material y no una transformación en material amorfo, ya que el termodifractograma sigue mostrando *peaks* de difracción luego de los 100° C. Aunque el material no deje de ser cristalino, según el termodifractograma, se evidencia que el material ya no posee la misma estructura cristalina que la medida por SCXRD, por lo que se trata de un material con diferentes características que **MUDEC-51** caracterizado para este trabajo.

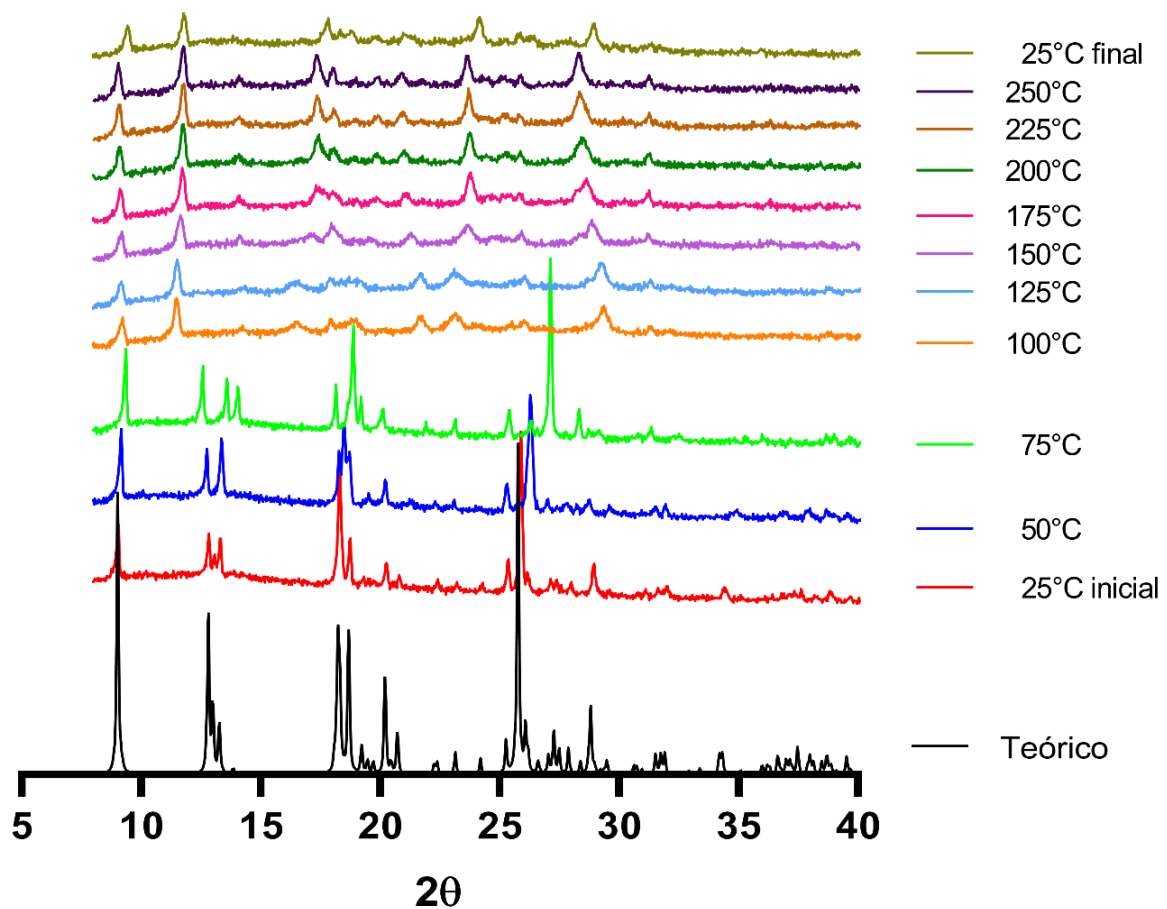


Figura 18. Termodifractograma de polvo de **MUDEC-51**

Además, del termodifractograma es posible notar que a partir de los 100 °C, esta nueva fase cristalina se mantiene constante aún con la disminución de la temperatura hasta 25 °C, por lo que este cambio de estructura cristalina es irreversible. A partir de la información proveniente del TGA, es posible relacionar este cambio con la pérdida de las moléculas de agua de coordinación, dado que se pierden aproximadamente a los 93 °C, lo que coincide con la información presentada en el termodifractograma (Figura 18).

Al revisar los planos hkl de los *peaks* de difracción, específicamente los de mayor intensidad (**A** e **I**), es posible notar que el plano **A** $(0,0,1)$ corresponde al dado por los átomos de cobalto(II), es decir, denota un reordenamiento espacial o variación en las distancias entre átomos de cobalto(II), pero no la destrucción de la red tanto por la conservación del *peak A*, como por la no aparición de *peaks* característicos de óxidos de Co(II) a valores de 2θ entre 30-40°, siendo el más característico el *peak* a 37° correspondiente al plano $(3,1,1)$.⁸⁵

Por otro lado, el plano **I** $(1,0,-2)$ resulta ser paralelo a las capas de **MUDEC-51**, por lo que su desplazamiento de valores de 2θ desde los 25° hasta los 27 °C a los 75 °C sugiere que, con el calentamiento, la celda unitaria va comprimiéndose y desplazando las capas de **MUDEC-51** hasta sufrir una reorganización a partir de los 100 °C.

Para complementar este experimento y corroborar si el proceso de cambio de fase cristalina es reversible agregando una pequeña cantidad de agua, ya que la hipótesis es que este cambio de fase se da por la evaporación de las moléculas de agua de coordinación mostradas en el TGA.

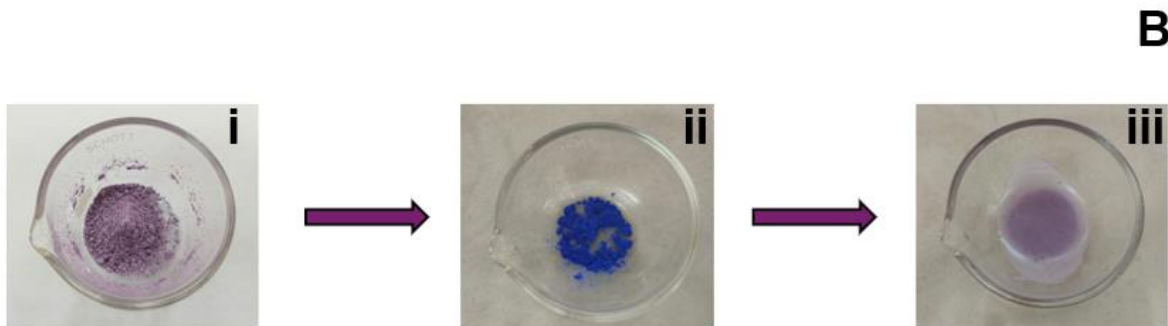
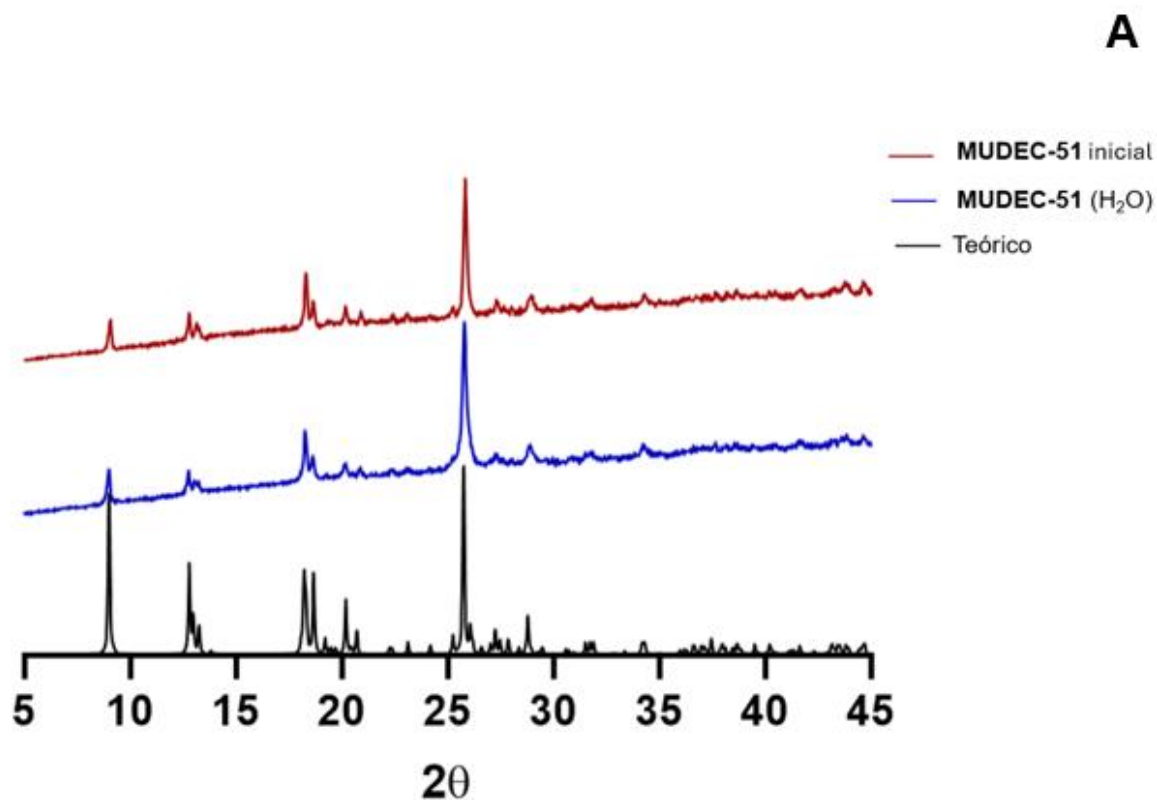


Figura 19. Difractograma de polvo de **MUDEC-51**. A) Antes de ser calentado a 120 °C y luego de agregar agua. B) Cambio físico de **MUDEC-51**, antes de calentar (i), luego de calentar a 120 °C (ii), luego de agregar agua (iii).

Es por esto que se llevó una muestra de **MUDEC-51** hasta 120 °C por 24 horas y luego de alcanzar la temperatura ambiente, se le agregó una pequeña cantidad de agua (500 µL), observando un cambio visual significativo, ya que **MUDEC-51** vuelve a su color original (morado), lo que se ve evidenciado en el difractograma medido inicialmente y luego de agregar el agua (Figura 19). Con este resultado, es posible respaldar la hipótesis de que el cambio de fase cristalina mostrada en el termodifractograma corresponde a la pérdida de los ligandos *acuo* de **MUDEC-51** y este es un proceso reversible, es decir, que es posible restituir las moléculas de agua de coordinación perdidas y restituir la fase cristalina original de **MUDEC-51**, obteniendo nuevamente el material íntegro.⁸⁶

6.4 Evaluación de la estabilidad química de MUDEC-51 en distintos solventes

Para corroborar la estabilidad del material en el medio de reacción, se realizó un *screening* de solventes aptos para el trabajo catalítico con **MUDEC-51**. Para esto se añadió el polímero de coordinación en un tubo de ensayo con los correspondientes solventes y se dejó agitar durante 24 horas a 40 °C (Figura 20). Los resultados obtenidos sugieren que **MUDEC-51** mantiene su estructura cristalina en la mayoría de los solventes evaluados, exceptuando al dicloroetano donde se pierden todos los *peaks* de difracción y el tolueno, donde sólo se mantienen los *peaks* **A**, **E** e **I**.

Por otra parte, los patrones de difracción del material en los demás solventes muestran los *peaks* de difracción característicos, que a pesar de verse disminuidos en intensidad con respecto al difractograma teórico, no representa un deterioro de la muestra durante el experimento, sino que, es sólo representativo de la reducida cantidad de muestra utilizada para la realización del difractograma de polvo debido a las limitaciones experimentales para obtener cantidades del orden de gramos por cada síntesis de **MUDEC-51**.

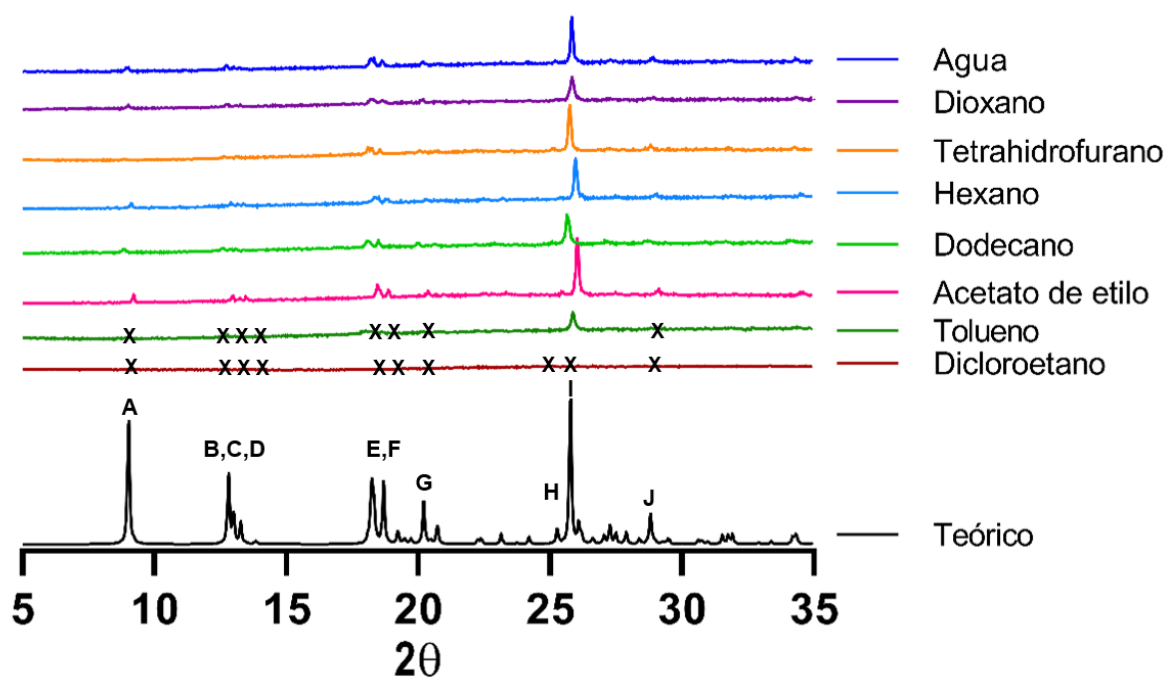


Figura 20. Difractogramas de **MUDEC-51** al ser sometido a distintos solventes durante 24 horas.

Sin embargo, con el fin de obtener información más robusta, se seleccionaron dos solventes para realizar la exploración catalítica y se realizó un difractograma con

mayor cantidad de **MUDEC-51**, observando que en los solventes seleccionados, el MOF es estable, conservando su estructura cristalina (Figura 21).

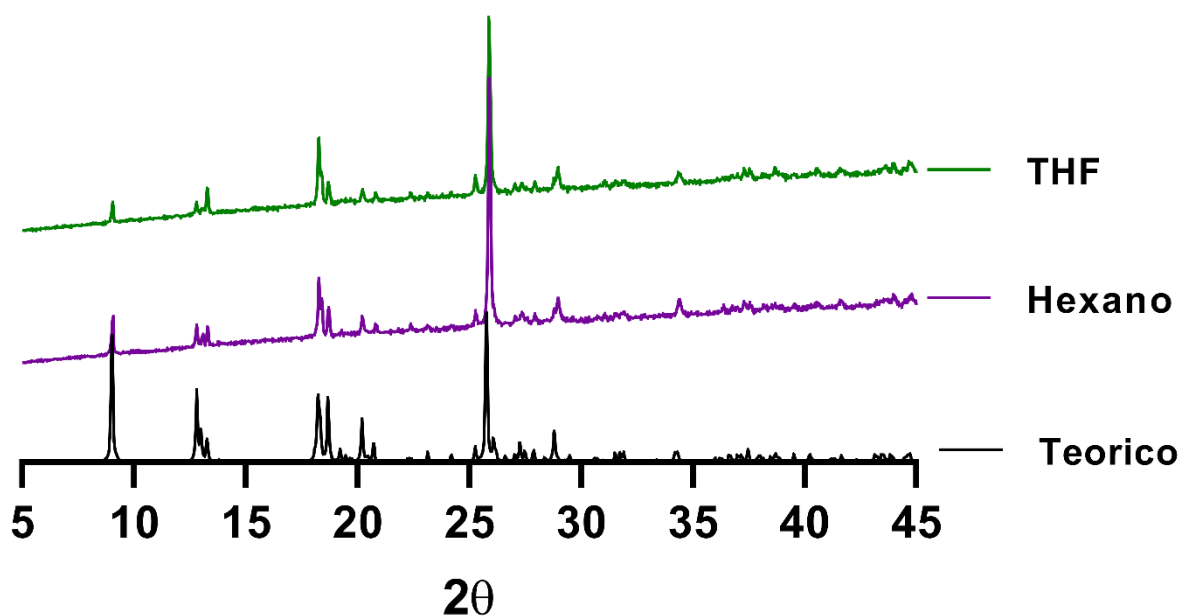


Figura 21. Difractograma de polvo de **MUDEC-51** luego de ser suspendido durante 24h en THF y Hexano.

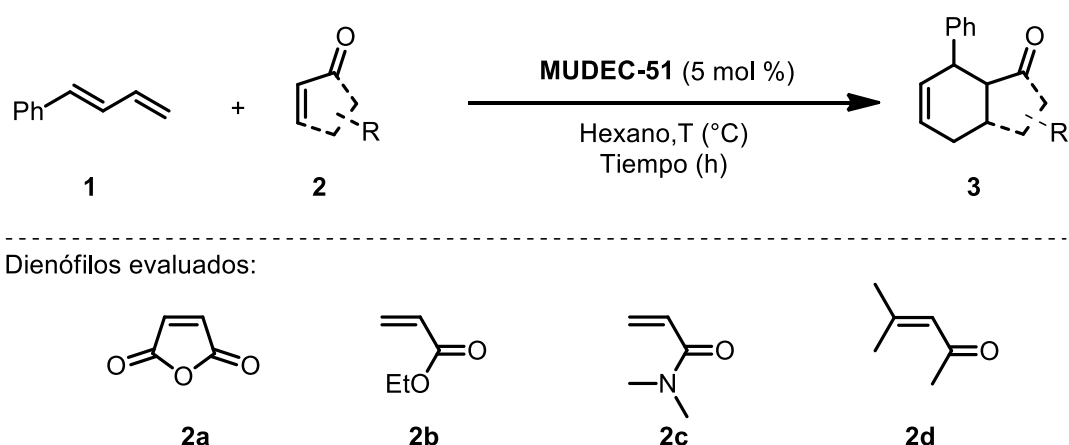
6.5 Evaluación de la actividad catalítica de **MUDEC-51** en reacciones orgánicas

Con la finalidad de identificar transformaciones que puedan ser catalizadas por **MUDEC-51** en fase heterogénea, se realizó una exploración de distintas reacciones. En base a los precedentes disponibles en la literatura y a las características estructurales de **MUDEC-51**, se planificó el *screening* de diferentes sistemas modelo, los cuales deben ser fácilmente accesibles, estables y poseer la

funcionalidad mínima requerida para que la reacción ocurra. Los sistemas seleccionados se indican a continuación:

Reacción de Diels-Alder

El screening comenzó utilizando el dieno modelo (**1**) y anhídrido maléico (**2a**) (1 eq.) como dienófilo, con una carga catalítica del 5 mol % de **MUDEC-51** en hexano (0.1 mol/L) como solvente a 40 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se observó la conversión completa de la sustancia de partida **1** (confirmado mediante TLC), obteniéndose el producto deseado en un 95 % de rendimiento aislado (Tabla 4, entrada 1). En base a este prometedor resultado, se repitió el experimento en ausencia de catalizador, para asegurar que la condición es promovida por el polímero de coordinación, observando la formación del cicloaducto en un 90 % de rendimiento. Esto pone en evidencia que la reacción, para este sistema, transcurre en condiciones térmicas. (Tabla 4, entrada 2)



Esquema 10. Dienófilos evaluados para la reacción de Diels-Alder.

Con esta información, se propuso el uso de sustratos menos reactivos que el anhídrido maleico (**2a**), con el fin de evitar que aún en ausencia de **MUDEC-51**, se formara el producto de la correspondiente reacción. Es por esto que se evaluó la reacción con tres nuevos sustratos (**2b**, **2c** y **2d**), en ausencia de **MUDEC-51** con el fin de analizar la formación de producto en condiciones no catalíticas, sino que térmicas. De estas reacciones se obtuvieron conversiones superiores al 80 %, pero sin formación del producto correspondiente para los sustratos **2b** y **2c** (Tabla 4, entradas 3-4), demostrando que aún en ausencia de catalizador la conversión del sustrato 1 es alta, lo que denotaría la incapacidad del sistema modelo para alcanzar la barrera energética necesaria para la formación del producto o en la descomposición del sustrato **1** en el medio de reacción. Sin embargo, esta última opción queda descartada con el uso del sustrato **2d**, el cual mostró un 34 % (Tabla 4, entrada 5) de conversión, muy por debajo de las conversiones obtenidas con los sustratos **2b** y **2c**. Aunque tampoco se haya formado el producto deseado para esta reacción, esto significa que este sistema de sustratos **1 + 2d** es poco reactiva por sí sola y necesita ser promovida en condiciones catalíticas. Debido a esto, se seleccionó este sistema y se evaluó en condiciones catalíticas en presencia de 5 mol % de **MUDEC-51**, presentando conversión completa, sin detección del producto deseado. (Tabla 4, entrada 6)

Tabla 4. Condiciones de reacción evaluadas para reacción Diels-Alder.
(n.d= No detectado)

Entrada	Dienófilo	MOF (mol %)	t (h)	T (°C)	Conv.1 (%)	3 (%)
1	2a	5	24	40	100	95
2	2a	-	24	40	100	90
3	2b	-	6 – 16	50 – 70	84	n.d
4	2c	-	6 – 16	50 – 70	82	n.d
5	2d	-	6 – 16	50 – 70	34	n.d
6	2d	5	6 - 16	50 – 70	100	n.d

Condiciones: 1 equiv de dieno (**1**), 1.1 equiv de dienófilo, 5 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.1 mol/L] a 40-70 °C, durante 22-24 h

Estos resultados indican que para la reacción de Diels-Alder con los sustratos evaluados, **MUDEC-51** no presenta actividad catalítica. Por lo que de manera complementaria se evaluó la variante Oxa-Diels-Alder, la cual es energéticamente más demandante que la reacción e Diels-Alder convencional ya que en esta reacción el dienófilo incorpora un heteroátomo como el oxígeno, realizando la ciclación [4+2] y formando un heterociclo con el átomo de oxígeno. Para la evaluación de esta reacción se utilizó el dieno aromático (**1**) como sustrato y carbonilos electrodeficientes (más electrófilos), tales como 4-fluoro benzaldehído y 4-fluoro acetofenona, los que por el efecto sustractor de densidad electrónica que ejerce el átomo de flúor sobre el anillo aromático, generan que los carbonilos en posición *para* sean mejores electrófilos. Con estos sustratos se observaron conversiones del 50 % y 60 % respectivamente, sin detección del producto deseado (Esquema 11).

observándose una conversión de 67 % sin formación del producto deseado, (Tabla 5, entrada 1). Considerando que la baja solubilidad de los sustratos podría ser la responsable de la baja conversión, se evaluó hexano como alternativa de solvente apolar. Se comenzó con una temperatura de 25 °C durante las primeras 6 horas que se aumentó hasta 40 °C durante 16 horas, sin embargo, no se detectó la presencia del producto deseado (Tabla 5, entrada 2). Finalmente se realizó la reacción a mayor temperatura, sin observar la formación del producto deseado (Tabla 5, entrada 3).

Considerando que las conversiones observadas durante la evaluación de esta reacción son altas y en ninguna de las repeticiones se observó formación de producto, es posible que **MUDEC-51** no sea capaz de reaccionar con el diazocompuesto para formar el carbeno metálico, el cual es determinante para el desarrollo de la reacción y la formación del producto de ciclopropanación, suponiendo una alta barrera energética para **MUDEC-51**.

Reacción de hidrobtoración de dienios.

Se evaluó el modelo **1** y pinacolborano (**6**) como fuente de boro, en hexano a distintas temperaturas, con una carga catalítica del 5 mol % de **MUDEC-51**. En la entrada 1, se evaluó la reacción en hexano a 25 °C durante 6 horas y a 40 °C durante 16 horas. Finalizadas las 22 horas de reacción, se observa un 63 % de conversión y no se observó formación del producto de hidrobtoración. Luego se repitió la reacción aumentando la temperatura a 50 °C durante 6 horas y 70 °C durante 16 horas (Tabla 6, entrada 2). Observando una conversión menor a la

entrada 1 y ausencia de producto. Con la información sobre la estabilidad térmica de **MUDEC-51**, se determinó que no es posible realizar una nueva evaluación de esta reacción a una temperatura mayor de 70 °C, ya que esto implicaría cambios en el material y la repetición no podría correlacionarse con los resultados anteriores, afectando la reproducibilidad del experimento.

Tabla 6. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroborcación de alquenos.

Entrada	t (h)	T (°C)	Conv. 1 (%)	7 (%)
1	6-16	25-40	63	n.d
2	6-16	50-70	45	n.d

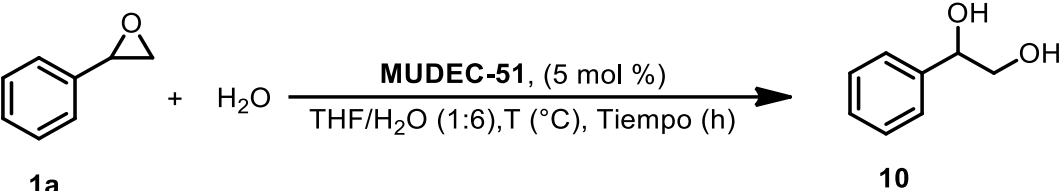
Condiciones: 1 equiv de dieno (1), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.1 mol/L] a 25-70 °C, durante 22 h.

Debido a que, en las condiciones evaluadas se observaron conversiones altas y no se detectó el producto deseado aún a 25 °C, se presume que la pérdida del sustrato **1** es producto de la descomposición o formación de polímeros del mismo. Con los resultados presentados, se pudo evidenciar que el polímero de coordinación **MUDEC-51** no presenta actividad catalítica promoviendo la reacción de hidroborcación de dienos, por lo que dicha reacción queda descartada.

Reacción de apertura de epóxidos:

En el modelo seleccionado a evaluar, el sustrato fue el óxido de estireno (**1a**) y como nucleófilo será agua, con el fin de evitar el uso de ácidos, bases u otros aditivos que podrían afectar la integridad del catalizador.

Tabla 7. Condiciones de reacción evaluadas para la apertura de epóxidos

				
Entrada	t (h)	T (°C)	Conv. 1a (%)	10 (%)
1	6-16	25-40	85	10
2	6-16	50-70	99	79
3*	6	40	28	n.d

*En ausencia de **MUDEC-51**.

Condiciones: 1 equiv de epóxido (**1a**), 1 equiv de agua, 5 mol% de **MUDEC-51**, en THF/H₂O (1:6) [0.1 mol/L] a 25-70 °C, durante 6-22 h.

Inicialmente, se evaluó la reacción a 25 °C durante 6 horas y 40 °C durante las siguientes 16 horas, observando una conversión del sustrato **1a** de 85 % y un rendimiento de un 10 % (Tabla 7, entrada 1). Con el objetivo de aumentar la conversión y el rendimiento de la reacción, se incrementó la temperatura a un rango de 50 °C - 70 °C en el mismo régimen de tiempo que la entrada 1 y se observó conversión completa alcanzando un rendimiento del 79 % (Tabla 7, entrada 2). Finalmente, se realizó un ensayo en ausencia de **MUDEC-51**, durante 6 horas a 40 °C, donde se observó un 28 % de rendimiento y ausencia del producto (Tabla 7, entrada 3) lo que evidencia la actividad catalítica de **MUDEC-51** catalizando la reacción de apertura de epóxido, utilizando óxido de estireno como sustrato.

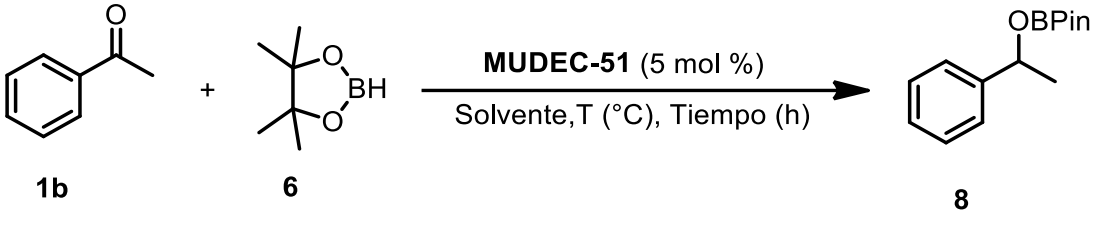
Reacción de hidrobtoración de carbonilos:

En primer lugar, se evaluaron cetonas como sustancias de partida, utilizando como modelo la acetofenona (**1a**) y pinacolborano (**6a**) en distintos solventes y a distintas temperaturas con una carga catalítica del 5 mol % de **MUDEC-51**. Inicialmente, se evaluó la reacción en solventes tales como tetrahidrofurano y hexano, a 25 °C durante 6 horas y luego se incrementó la temperatura a 40 °C durante las siguientes 16 horas de reacción, observando una conversión del 57 % y ausencia del producto deseado (Tabla 8, entrada 1), mientras que en hexano, se observó una conversión del sustrato **1a** del 75 % y un 12 % de rendimiento global de la reacción (Tabla 8, entrada 2). Por esto, se aumentó la temperatura de reacción a 50 °C por 6 horas y 70 °C durante las siguientes 16 horas, observando un incremento en la conversión hasta el 90 %, mientras que el porcentaje de rendimiento disminuyó al 10 % (Tabla 8, entrada 3).

A pesar de que el rendimiento disminuye con respecto a la entrada anterior, esta baja es sólo nominal, ya que se encuentra dentro del rango de error de la técnica, por lo que para efectos del análisis de la reacción, estos valores son idénticos y no existe una disminución del rendimiento con el aumento de temperatura presentado en la entrada 3. Posteriormente, se mantuvo la temperatura en 50 °C y se aumentó el tiempo de reacción a 24h, donde se observó una conversión del 99 % y un 12 % de rendimiento (Tabla 8, entrada 4), evidenciando que tanto el aumento de temperatura del sistema como el aumento del tiempo de reacción, sólo tuvo efecto incrementando la conversión y no la formación del producto. Finalmente se realizó una prueba control sin **MUDEC-51** a 40 °C durante 16 h, observando un 62

% de conversión y ausencia del producto deseado (Tabla 8, entrada 5), donde se destaca una disminución de la conversión con respecto a los ensayos realizados en hexano y condiciones catalíticas.

Tabla 8. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroborcación de cetonas

					
Entrada	Solvente	t (h)	T (°C)	Conv. 1b (%)	8 (%)
1	THF	6 -16	25 - 40	57	n.d
2	Hexano	6 - 16	25 - 40	75	12
3	Hexano	6 - 16	50 - 70	90	10
4	Hexano	24	50	99	12
5	Hexano	16	40	62	n.d

Condiciones: 1 equiv de cetona (**1b**), 1.2 equiv de HBPin, 5 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.1 mol/L] a 25-70 °C, durante 22-24 h.

Posteriormente se evaluaron aldehídos, para lo cual se seleccionó como modelo el benzaldehído (**1c**) y como fuente de borano el pinacolborano (HBpin). Inicialmente se realizó la reacción en hexano a 25 °C durante las primeras 6 horas, para luego aumentar la temperatura a 40 °C durante las próximas 16 horas, esta reacción presentó una conversión de 90 % y un 60 % de rendimiento global, que incluye la sumatoria de los rendimientos de la especie borilada (**11a**) y el alcohol bencílico (**11b**), (Tabla 9, entrada 1). Con la finalidad de aumentar el porcentaje de rendimiento de la reacción, se aumentó el tiempo a 24 horas y la temperatura a 50 °C, observando una conversión del benzaldehído de un 90 % y un 62 % de

rendimiento global (Tabla 9, entrada 2). Estos resultados dejan de manifiesto la alta conversión y rendimiento aún a bajas temperaturas. Es por esto que, se realizó un experimento en ausencia de **MUDEC-51**, con el fin de comprobar que no se está formando un producto térmico.

Tabla 4. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroborcación de aldehídos.

Entrada	t (h)	T (°C)	Conv. 1c (%)	11a+11b (%)	11a:11b
1	6-16	25-40	90	60	6.4:1
2	24	50	90	62	10.8:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1c**), 1.2 equiv de H₂O₂, 5 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.1 mol/L] a 25-50 °C, durante 22-24 h.

Se realizó el experimento control sin el catalizador **MUDEC-51**, durante 6 horas a 40 °C y se observó un 60 % de conversión del benzaldehído y un 15 % de rendimiento. Si comparamos los rendimientos obtenidos para la reacción de hidroborcación de aldehídos con **MUDEC-51** y sin él, podemos establecer que existe actividad catalítica atribuible al polímero de coordinación **MUDEC-51**. Al analizar el espectro de RMN-¹H del crudo de reacción, se observan dos singletes atribuibles a los protones bencílicos del producto hidroborado (4.9 ppm) y de alcohol bencílico (4.7 ppm). Esto se confirma al elaborar el crudo con H₂O₂ y NaOH 3 mol/L, donde se observa la conversión del producto hidroborado al correspondiente al alcohol bencílico. Para corroborar que estas asignaciones

fueran correctas, se realizó una comparativa entre el espectro RMN-¹H con el alcohol bencílico puro como referencia (Figura 22).

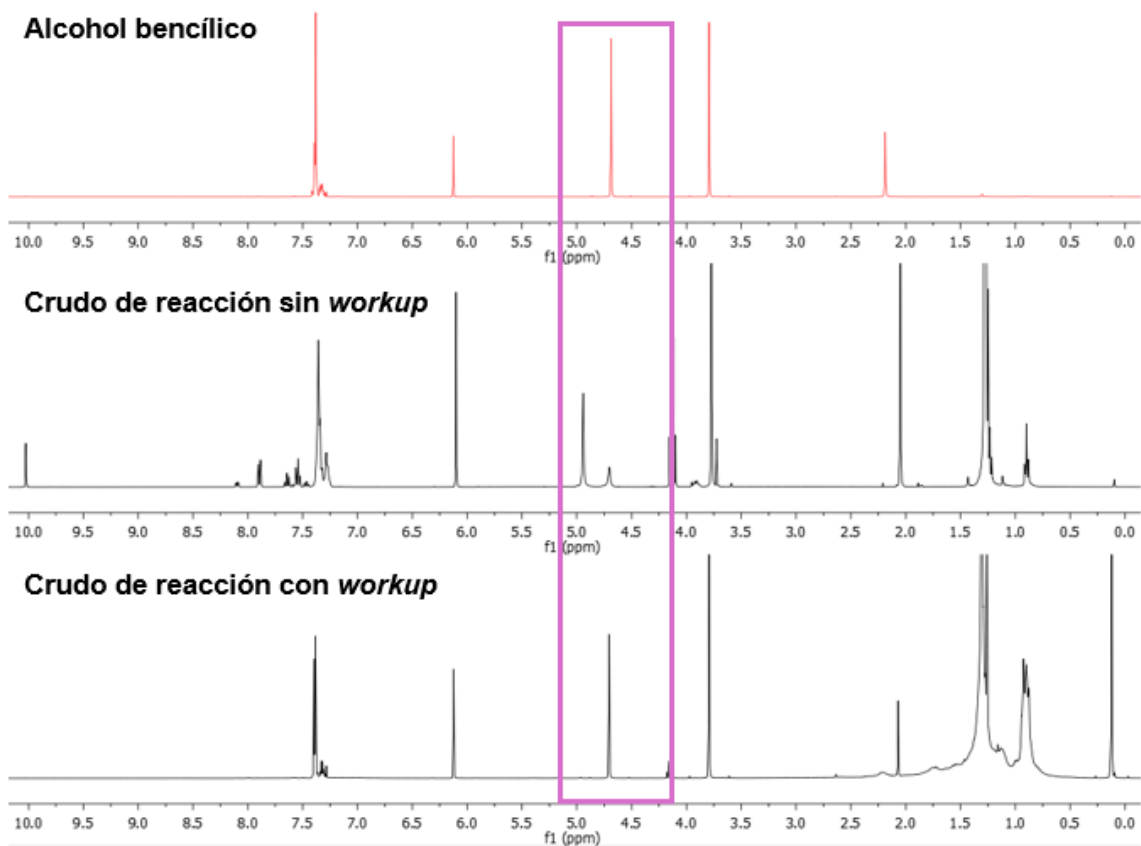


Figura 22. Espectros de RMN-¹H de los crudos de reacción y su respectivo producto.

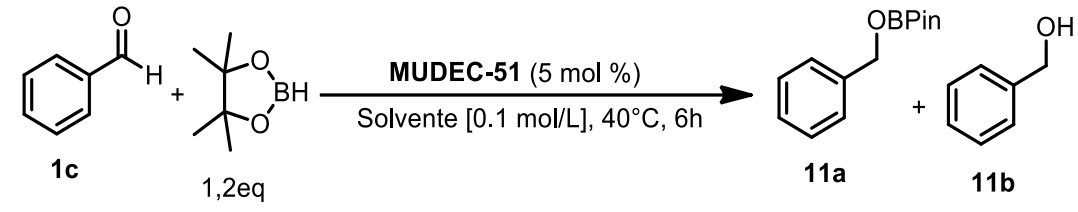
Selección de sistema y proceso de optimización

Con los resultados obtenidos durante el *screening* de las distintas reacciones, se observó que aquellas que demostraron ser promovidas por el polímero de coordinación **MUDEC-51** fueron la reacción de apertura de epóxidos y la hidrobtoración de aldehídos. Una revisión a la literatura relativos a ***Metal-Organic Frameworks*** que promuevan estas reacciones, se han encontrado múltiples precedentes en apertura de epóxidos.^{87,88} Por otra parte, la reacción de hidrobtoración de aldehídos catalizada por MOFs es significativamente más limitada.⁸⁹ Esto hace que la reacción de hidrobtoración de aldehídos resulte considerablemente más atractiva de desarrollar.

6.6 Optimización de la reacción de hidrobtoración de aldehídos catalizada por MUDEC-51

Una vez corroborada la actividad catalítica sobre la reacción de hidrobtoración de aldehídos, la optimización se llevó a cabo evaluando distintos factores que pueden afectar la reacción. En primer lugar, se evaluaron distintos solventes con la finalidad de determinar el idóneo para llevar a cabo la reacción, utilizando 1.2 equivalentes de HBPIn y un 5 mol % de **MUDEC-51** con una concentración de 0.1 mol/L. Un resumen de los resultados obtenidos es presentado en la tabla 10.

Tabla 5. Screening de solventes para la reacción de hidrobioración de benzaldehído.



Entrada	Solvente	Conv. 1c (%)	11a+11b (%)	(11a:11b)
1	THF	60	11	4.5:1
2	THF:Agua (1:1)	60	12	1:3
3	DMF	79	14	1:1.3
4	Metanol	68	18	1:2
5	Dicloroetano	80	25	2.6:1
6	Dioxano	90	50	1:1
7	Hexano	90	62	2.6:1
8	Tolueno	90	63	5.3:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1c**), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en solvente [0.1 mol/L] a 40 °C, durante 6 h.

Se utilizaron distintos solventes, tales como THF, THF:H₂O, DCE, MeOH y DMF, sin embargo, en todos los casos se observaron altos porcentajes de conversión y bajos rendimientos (Tabla 10, entradas 1-5). El uso de dioxano permitió alcanzar una alta conversión y un 50 % de rendimiento (Tabla 10, entrada 6). Es posible destacar el uso de solventes apolares como el hexano y tolueno, alcanzando en ambos casos rendimientos cercanos al 60 % (Tabla 10, entradas 7 y 8), sin embargo, el tolueno mostró no ser un solvente adecuado para asegurar la

estabilidad de **MUDEC-51**. Por esta razón el solvente seleccionado para realizar la optimización de la reacción el hexano.

Para confirmar la robustez de la metodología utilizada relativo al uso de RMN-¹H para cuantificar porcentajes de conversión y rendimiento utilizando 1,3,5-trimetoxibenceno (TMB) como patrón interno, se realizaron experimentos de adición estándar a benzaldehído masado. El experimento fue realizado por triplicado, encontrando inconsistencias en los resultados, siendo en todos los casos significativamente menor al 100 %.

Se consideró que los procesos de extracción o rotaevaporación pudieran afectar negativamente la medida, probablemente por procesos de pérdida por arrastre de vapor. En base a esta evidencia se decidió modificar el sistema modelo de benzaldehído a 2-naftilaldehído, el cual mostró ser reproducible, con buenos niveles de exactitud en su cuantificación mediante RMN-¹H. (Tabla 11)

Se realizaron experimentos control complementarios realizando una adición del patrón interno a la sustancia de partida y producto puro, por separado, mostró que la manipulación de las muestras en procesos de extracción o rotaevaporación afectan negativamente la medida, probablemente por procesos de pérdida por arrastre de vapor. En base a esta evidencia se decidió modificar el sistema modelo de benzaldehído a 2-naftilaldehído, el cual mostró ser consistente en su cuantificación mediante RMN-¹H. (Tabla 11)

Tabla 6. Cuantificación de sustratos por patrón interno 1,3,5 trimetoxibenceno

Entrada	Benzaldehído (%)	2-naftilaldehído (%)
1	60	100
2	62	100
3	58	100

Habiendo realizado el cambio del sustrato modelo para la reacción de hidroboración aldehídos se realizó nuevamente un *screening* de solventes. (Tabla 12) Se observa que en los solventes evaluados en las entradas 1-5 presentaron bajos porcentajes de conversión del 2-naftilaldehído y bajo rendimiento, sólo destacando el hexano en cual se observó un 50 % de conversión y un 21 % de rendimiento (Tabla 12, entrada 6) y el tetrahidrofurano, en el cual se observó un 68 % de conversión y 65 % de rendimiento a las 6 horas (Tabla 12, entrada 7).

Además, se observa que para este nuevo sustrato 2-naftilaldehído (**1d**), las conversiones son menores que para el sustrato benzaldehído (**1c**), evidenciando que la cinética de reacción del naftilo es más lenta, lo que puede ser por la estabilidad que le otorga el anillo de naftilo por conjugación y resonancia.

Tabla 7. Screening de solventes para la reacción de hidroborcación de 2-naftilaldehído.

Entrada	Solvente	Conv. 1d (%)	11a+11b (%)	11a:11b
1	THF:Agua (1:3)	23	10	1:4
2	2-metil THF	26	17	1:1
3	Tolueno	31	21	2.5:1
4	Dioxano	35	28	1.8:1
5	Acetato de etilo	39	29	1.6:1
6	Hexano	50	21	1.3:1
7	THF	68	65	2.3:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en solvente [0.1 mol/L] a 40 °C, durante 6 h.

Una vez definido el tetrahidrofurano (THF) como el mejor solvente, se evaluaron otras condiciones de reacción con la finalidad de aumentar el rendimiento. Conservando el 5 mol % de carga catalítica, 1.2 equivalentes de HBPIn y 0.1 mol/L de concentración a 40 °C variando el tiempo de reacción. A las 6 horas se observó una conversión del 50 % y rendimiento global del 48 %, con una relación entre productos de reacción de 2.7:1 (Tabla 13, entrada 1). Curiosamente, incrementos del tiempo de reacción a 16 y 24 horas (Tabla 13, entradas 2 y 3), mostraron resultados similares, sugiriendo un problema de *turn-over*.

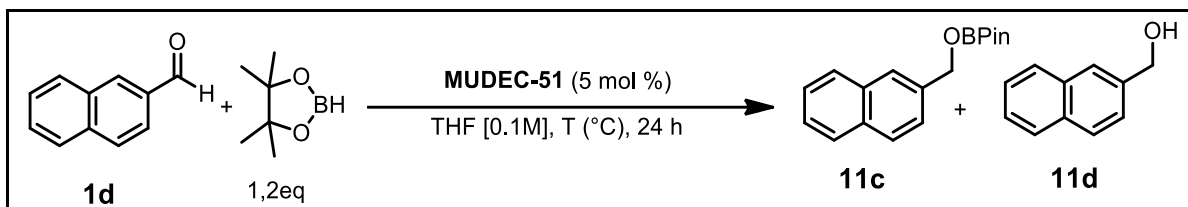
Tabla 8. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroborcación de aldehídos variando el tiempo de reacción

Entrada	t (h)	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	6	50	48	2.7:1
2	16	50	48	2.6:1
3	24	49	47	1.4:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en THF [0.1 mol/L] a 40 °C.

Correlacionando los factores que afectan el transcurso de la reacción, luego se evaluó el aumento de temperatura, replicando la reacción a 40 °C, 50 °C y 60 °C durante 24 horas. Observando que a 50 °C la conversión aumentó a 66 %, manteniendo el rendimiento con respecto a la entrada 1 (Tabla 14, entrada 2), mientras que a 60 °C se observó un aumento de la conversión de **1c** del 75 % y un rendimiento global del 54 % (tabla 14, entrada 3), valores aumentados con respecto a la entrada anterior, evidenciando que con el aumento de temperatura, la reacción aumenta su velocidad, sin embargo, el rendimiento obtenido no presenta un alza significativa para la optimización de esta reacción.

Tabla 9. Condiciones de reacción evaluadas para la hidrobromación de aldehídos variando la temperatura.



Entrada	T (°C)	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	40	49	47	1.4:1
2	50	66	48	11:1
3	60	75	54	12.5:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en THF [0.1 mol/L] a temperatura (°C), durante 24 h.

Este estancamiento en los porcentajes de conversión y rendimiento respalda que se trata de un problema de *turn-over*, el cual podría deberse a la lixiviación del catalizador o por un bloqueo en las vacantes de coordinación del centro metálico de **MUDEC-51**, entre otras opciones.^{90,91} Para plantear de manera racional los siguientes pasos en el proceso de optimización, es necesario entender en profundidad el mecanismo de reacción de esta transformación. Del mecanismo de reacción, podemos identificar inicialmente que se trata de un mecanismo no *redox neutral*, es decir, el átomo de cobalto(II) realiza un ciclo que oscila entre Co(I) y Co(III), siendo el Co(I) la especie catalíticamente activa en el ciclo. Esta especie se obtiene de la reducción inicial del Co(II), formando un hidruro de Co(I) (**Especie A**). Posteriormente con la adición de del pinacolborano, la reacción pasa por un paso de adición oxidante, dando origen a una especie oxidada de cobalto (III), formándose la **especie B**. Posteriormente el aldehído es coordinado, evolucionando a través de una etapa de hidrometalación, dando lugar a la **especie**

C. Finalmente, esta especie de Co(III), pasa por una fase de eliminación reductora, en la que forma el producto de hidroboração (**Especie D**) y con esto, el Co(III), se reduce nuevamente a Co(I) y se reinicia el ciclo catalítico (Figura 23).

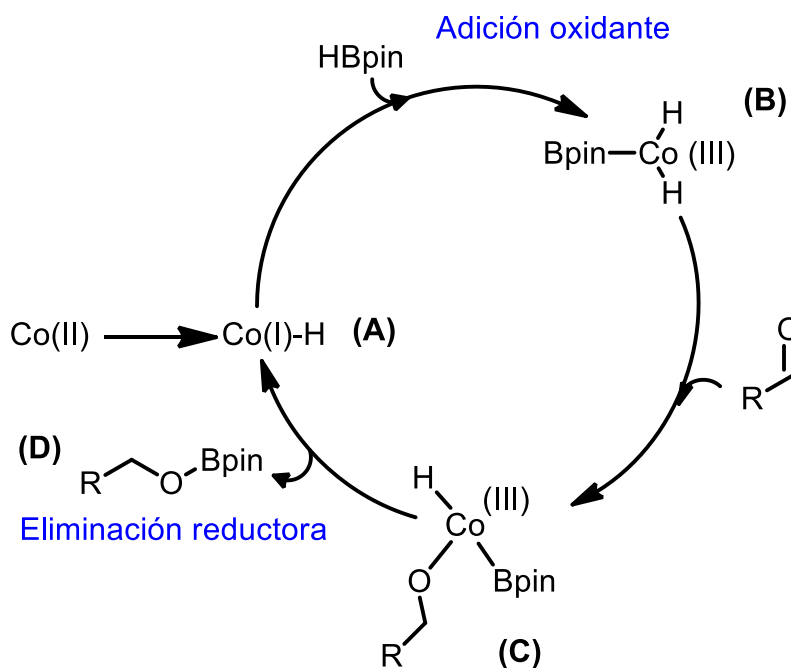


Figura 23. Mecanismo de reacción de la hidroboração catalítica de aldehídos.⁹²

El proceso iniciaría mediante la reducción desde Co(II) a Co(I) , por lo que cualquier factor que impida que este paso ocurra de manera eficiente, influiría directamente en la cantidad de catalizador disponible para la reacción. Precedentes reportan el uso de reductores adicionales al medio de reacción,⁹² sin embargo es algo que por diseño este trabajo desea evitar, utilizando al HBPin como reactivo y reductor a la vez. Para evaluar el efecto de potenciales oxidantes atmosféricos se diseñó un experimento variando la atmósfera en la que se realiza la reacción (Tabla 15), debido a que un agente oxidante como el oxígeno puede

encontrarse disuelto en pequeñas proporciones dentro del solvente y actuar directamente sobre la formación de la especie de cobalto catalíticamente activa.

Inicialmente, se evaluó la reacción en atmósfera de argón a 40 °C durante 24 horas, donde se observó un 46 % de conversión del sustrato **1d** y un rendimiento global del 46 %. (Tabla 15, entrada 1). Luego se evaluó una atmósfera con carga de oxígeno como es el aire, obteniendo un 43 % de conversión y de rendimiento global (Tabla 15, entrada 2). Como se observó anteriormente, aunque los valores entre la entrada 1 y 2 sean diferentes, estos están dentro de la desviación aceptada para la técnica, por lo que no existe una diferencia significativa en los resultados de estas entradas. Finalmente se evaluó una atmósfera desoxigenada, realizando ciclos de congelamiento de los componentes de la reacción y alto vacío, con el fin de disminuir la solubilidad del oxígeno en el solvente con el congelamiento y extraer el gas con el alto vacío. Finalizada esta reacción, se obtuvo un 70 % de conversión del sustrato y 70 % de rendimiento global de la reacción (Tabla 15, entrada 3). Este experimento evidenció que la presencia de oxígeno disuelto en el tetrahidrofurano es un factor fundamental en el desempeño de **MUDEC-51** en la reacción de hidrobtoración, ya que proponía una barrera en el paso del Co(II) del polímero de coordinación y la formación de la especie catalíticamente activa de Co(I).

Tabla 10. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos variando la atmósfera.

Entrada	Atmósfera	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	Argón	46	46	1,7:1
2	Aire	43	43	2:1
3	Desoxigenada	70	70	1,7:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 1.2 equiv de H₂O₂, 5 mol% de **MUDEC-51**, en THF [0.1 mol/L] a 40 °C, durante 24 h.

Considerando que el limitado *turnover* de **MUDEC-51** puede ser el responsable por la baja actividad, se consideraron dos factores iniciales fundamentales: a) la disponibilidad de las vacantes de coordinación en el centro metálico y b) la regeneración de la especie catalítica activa de cobalto (I).

Primero se evaluó la adición de cantidades estequiométricas de agua, ya que reportes indican que los ligandos *acuo* pueden actuar como especies coordinantes lábiles, acelerando la velocidad en ciertos sistemas.⁹³ Al replicar el experimento anhidro (Tabla 16, entrada 1) añadiendo 10 equivalentes de agua (entrada 2), se observó un alza en la conversión y rendimiento, alcanzando el 65 % de conversión del 2-naftaldehído y un 62 % de rendimiento global. Utilizando un exceso de agua (100 equiv.) se alcanzó un resultado similar. Sin embargo, a pesar de estos resultados positivos, durante la realización del experimento se pudo evidenciar la

degradación de **MUDEC-51**, por lo que se ha decidido continuar en condiciones anhidras para asegurar la integridad del material bajo condiciones de reacción.

Tabla 11. Condiciones de reacción evaluadas para la hidrobioración de aldehídos añadiendo agua.

Entrada	Eq H ₂ O	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	0	50	48	2.7:1
2	10	65	62	2.6:1
3	100	66	66	1:1.6

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 1.2 equiv de HBPIn, 5 mol% de **MUDEC-51**, en THF [0.1 mol/L] a 40 °C, durante 24 h.

A continuación, se avanzó a evaluar la cantidad de HBPIn, la carga catalítica de **MUDEC-51** y la concentración de la reacción. Después de probar con distintas cantidades de equivalentes, se encontró que el uso de un exceso de HBPIn (2 equiv), permitió una conversión del 77 % de conversión y un rendimiento del 77 % (Tabla 17, entrada 1). Utilizando la misma cantidad de equivalentes de HBPIn con una carga catalítica aumentada al 10 %, se alcanzó un 88 % de conversión y un 86 % de rendimiento después de 24 horas de reacción (Tabla 17, entrada 2). Curiosamente, aumentar la concentración a 0.2 mol/L no aumentó el porcentaje de conversión de la reacción. (Tabla 17, entrada 3)

Tabla 12. Condiciones de reacción evaluadas para la hidrobioración de aldehídos.

Entrada	MOF (mol %)	Conc. (mol/L)	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	5	0.1	77	77	2.6:1
2	10	0.1	88	86	1:1.6
3	10	0.2	75	70	13:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 2 equiv de HBPIn, X mol% de **MUDEC-51**, en THF [X mol/L] a 40 °C, durante 24 h.

Debido a que los mejores resultados solo alcanzan un 88 % de conversión, y ante la imposibilidad de lograr la conversión completa anterior a tiempos extendidos de reacción, se decidió evaluar al n-hexano como solvente, el cual demostró ser un solvente alternativo para esta reacción según el *screening* de solventes realizado anteriormente donde se observó que en hexano, esta reacción presentaba una conversión del 50 %. Este cambio se realizó considerando las condiciones previamente establecidas, (2 equivalentes de HBPIn, 10 % mol de **MUDEC-51**, concentración de 0.2 mol/L a 40 °C) durante 24 horas, logrando finalmente la conversión completa con un rendimiento cuantitativo mediante RMN-¹H, con una relación entre productos de 9:1, siendo mayoritario el producto de hidrobioración (Tabla 18, entrada 1). Este resultado indica que a las 24 horas la reacción ya ha finalizado, por lo que se diseñó un nuevo experimento bajando la temperatura a 25

°C, observándose un resultado igualmente excelente a las 10 horas de reacción.

(Tabla 18, entrada 2)

Tabla 13. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroborcación de aldehídos en hexano.

Entrada	t (h)	T (°C)	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	24	40	100	100	9:1
2	10	25	100	100	9:1

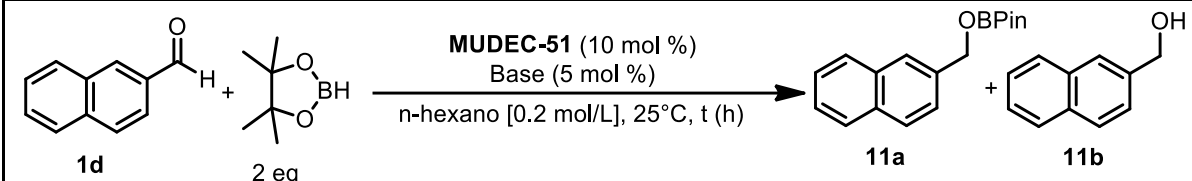
Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 2 equiv de H₂BPin, 10 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.2 mol/L] a 25-40 °C, durante 10-24 h.

A pesar de este buen resultado, consideramos que los tiempos de reacción son aún muy extendidos, y pensando en la aplicación de esta metodología en sustratos menos reactivos, evaluamos el uso de activantes en cantidades catalíticas. En el contexto de la química de boro, es conocido que el uso de bases permite la activación de estos derivados en pasos mecanísticos elementales, acelerando su velocidad (ej. Transmetalación boro-paladio en acoplamiento de Suzuki-Miyaura).⁹⁴

Se evaluó el tiempo de reacción añadiendo 5 mol % de bases a las condiciones óptimas definidas en el experimento anterior. Al utilizar 5 mol % de K₂CO₃, a las 4 horas de reacción, se observó conversión del 96 % y un rendimiento de 80 % (Tabla 19, entrada 1), mientras que al utilizar 5 mol % de tBuOK y 5 mol % de

KOH se obtuvo la conversión completa y un 90 % de rendimiento en 4 horas (Tabla 19, entradas 2-3), evidenciando que el uso de cantidades catalíticas de bases como el tBuOK o el KOH reducen significativamente el tiempo de reacción.

Tabla 14. Condiciones de reacción evaluadas para la hidroboración de aldehídos añadiendo 5 mol % de base.



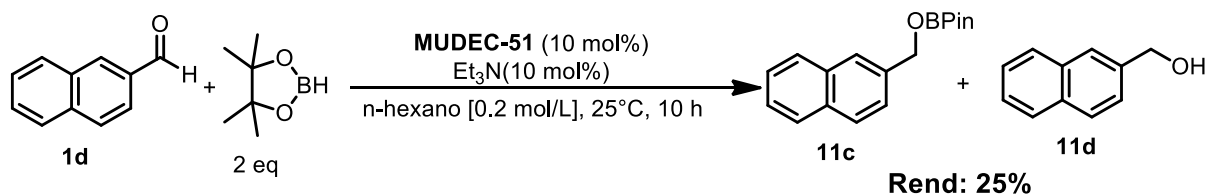
Entrada	Base	t (h)	Conv. 1d (%)	11c + 11d (%)	11c:11d (%)
1	K ₂ CO ₃	10	96	80	3:1
2	tBuOK	4	100	90	3.5:1
3	KOH	4	100	90	3.5:1

Condiciones: 1 equiv de aldehído (**1d**), 2 equiv de H₂O₂ y H₂O, 5 mol% de base, 10 mol% de **MUDEC-51**, en hexano [0.2 mol/L] a 25 °C, durante 4-10 h.

Finalmente, con estos resultados se dio por finalizada la etapa de optimización de la reacción, con condiciones suaves y tiempos de reacción cortos, presentando un tiempo de reacción de 4 horas a 25 °C, utilizando 2-naftilaldehído como sustrato, n-hexano [0.2 mol/L] como solvente, 2 equivalentes de H₂O₂ y H₂O, 5 % mol de base (tBuOK o KOH) y 5 %mol del catalizador **MUDEC-51**.

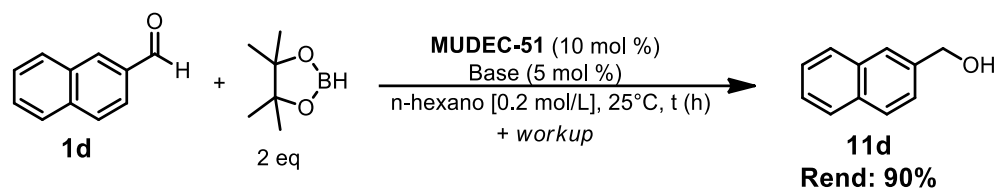
Para concluir, se buscó comprobar la injerencia de las vacantes de coordinación del centro metálico en la capacidad catalítica de **MUDEC-51**, por lo que se agregó una base coordinante al medio de reacción (10 mol % de trietilamina), observando una conversión del 2-naftilaldehído del 45 % y un rendimiento global de la reacción del 25 %. Esto sugiere que la trietilamina interviene en el transcurso de la reacción

coordinándose con el centro metálico y bloqueando las vacantes de coordinación necesarias para la obtención del producto con buenos rendimientos.



Esquema 12. Esquema de la reacción de hidrobtoración de aldehídos, añadiendo 10 mol % de trietilamina.

A continuación, se muestra el esquema de la reacción de hidrobtoración del 2-naftilaldehído con las condiciones optimizadas.



Esquema 13. Esquema de la reacción de hidrobtoración del 2-naftilaldehído optimizada.

7 Conclusiones

Se estableció una metodología sintética eficiente para la obtención del ligando *bis*-amida tetracarboxílico alcanzando un 85 % de rendimiento, además de establecer una metodología sintética robusta para la obtención del *metal-organic framework* **MUDEC-51**, obteniendo un rendimiento del 95 % mediante la técnica de síntesis hidrotermal.

Debido a la limitación en el tamaño de los reactores hidrotermales, no es posible realizar la síntesis a una escala mayor a 100 mg de ligando por cada reactor de 20 mL. Sin embargo, es posible realizar la solución acuosa de ligando y cloruro de cobalto(II) a mayor escala y repartir esta solución en distintos reactores, logrando así obtener hasta 500 mg de **MUDEC-51** por cada síntesis, en algunos casos disminuyendo el rendimiento hasta el 70 %, pero permitiendo que se obtengan cantidades de MOF superiores a las obtenidas en la síntesis por cada reactor individual, permitiendo realizar la caracterización y el trabajo con **MUDEC-51**.

El MOF sintetizado demostró poseer una estructura formada por capas, lo que se ajusta a la definición de MOF bidimensional, además se logró establecer la geometría del centro metálico analizando las distancias de enlace y descartando que existiera un enlace Co_1-O_4 evidenciando una geometría de octaedro vacante. Por otro lado, el MOF demostró ser estable en condiciones térmicas hasta 75 °C conservando su estructura cristalina, mientras que en presencia de solventes, se observó que **MUDEC-51** es estable en agua, dioxano, tetrahidrofurano, acetato de etilo, hexano y dodecano, manteniendo su patrón de difracción.

También se demostró la pérdida de las moléculas de agua en la red de **MUDEC-51** es un proceso reversible, al menos hasta los 120 °C. Luego es posible inferir de los termodifractogramas que la estructura al perder las moléculas de agua se compacta en estado sólido, generando un acercamiento de las capas, conservando el ligando en la estructura de la nueva red formada.

De la exploración catalítica, se determinó que **MUDEC-51** es capaz de catalizar reacciones de apertura de epóxidos e hidrobtoración de carbonilos, observando mayor conversión del sustrato y rendimiento en la hidrobtoración de aldehídos, alcanzando la conversión completa y un 90 % de rendimiento utilizando como sustrato el 2-naftilaldehído, 10 mol % de **MUDEC-51**, 5 mol % de base (KOH o tBuOK) en hexano [0.2 mol/L] a 25 °C durante 4 horas. Estos datos demuestran que las vacantes de coordinación presentes en **MUDEC-51** tienen injerencia en funcionando como sitios activos catalíticos, lo que se sustenta en que al momento de añadir una especie altamente coordinante como la trietilamina, en las condiciones óptimas de reacción, esta bloquea las vacantes de coordinación del centro metálico, empeorando los porcentajes de conversión y rendimiento de la reacción.

Además, de los resultados obtenidos en este trabajo también es posible extraer que el uso de **MUDEC-51** como catalizador heterogéneo de reacciones de apertura de epóxido e hidrobtoración de carbonilos abre una nueva puerta para el estudio del uso como catalizador de MOFs bidimensionales de cobalto, que es un área poco explorada hasta la fecha, lo que se evidencia en la cantidad de artículos publicados al respecto.

8 Bibliografía

-
- ¹ Qu, X.; Pan, G.; Zheng, L.; Chen, S.; Zhou, Y.; Zhang, S. 3D Cobalt(II)-based MOF: Synthesis, structure, thermal decomposition behavior and magnetic property. *Journal of Solid State Chemistry* **2022**, *305*, 122702. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122702>.
- ² Meng, J.; Liu, X.; Niu, C.; Pang, Q.; Li, J.; Liu, F.; Liu, Z.; Mai, L. Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (10), 3142-3186, 10.1039/C9CS00806C. DOI: 10.1039/C9CS00806C.
- ³ Seth, S.; Matzger, A. J. Metal–Organic Frameworks: Examples, Counterexamples, and an Actionable Definition. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (8), 4043-4048. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00808.
- ⁴ Chakraborty, G.; Park, I.-H.; Medishetty, R.; Vittal, J. J. Two-Dimensional Metal-Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications. *Chemical Reviews* **2021**, *121* (7), 3751-3891. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01049.
- ⁵ Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (7), 3959-4015. DOI: 10.1021/cr200440z.
- ⁶ Rojas, S.; Horcajada, P. Metal–Organic Frameworks for the Removal of Emerging Organic Contaminants in Water. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (16), 8378-8415. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00797.
- ⁷ Xie, L. S.; Skorupskii, G.; Dincă, M. Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (16), 8536-8580. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00766.
- ⁸ Thorarinsdottir, A. E.; Harris, T. D. Metal–Organic Framework Magnets. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (16), 8716-8789. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00666.
- ⁹ Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H.-L. Metal–organic frameworks: Structures and functional applications. *Materials Today* **2019**, *27*, 43-68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- ¹⁰ Nivetha, R.; Sharma, S.; Jana, J.; Chung, J. S.; Choi, W. M.; Hur, S. H. Recent Advances and New Challenges: Two-Dimensional Metal–Organic Framework and Their Composites/Derivatives for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *International Journal of Energy Research* **2023**, *2023*, 8711034. DOI: 10.1155/2023/8711034.
- ¹¹ Rocío-Bautista, P.; Taima-Mancera, I.; Pasán, J.; Pino, V. Metal-Organic Frameworks in Green Analytical Chemistry. *Separations* **2019**, *6*, 33. <https://doi.org/10.3390/separations6030033>

¹² Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3001-3004, 10.1039/C2CE06488J. DOI: 10.1039/C2CE06488J.

¹³ The 2025 chemistry prize – MOFs – molecular structures. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach 2026. Tue. 6 Jan 2026. <https://www.nobelprize.org/the-2025-chemistry-prize-mofs-molecular-structures/>

¹⁴ Dong, Y.; Ji, Y.; Lai, Z. Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks. *HSET* **2022**, *21*, 50-56. <https://doi.org/10.54097/hset.v21i.3137>.

¹⁵ Zhao, M.; Lu, Q.; Ma, Q.; Zhang, H. Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets. *Small Methods* **2017**, *1* (1-2), 1600030. DOI: <https://doi.org/10.1002/smtd.201600030>

¹⁶ Kumar, S.; Mohan, B.; Tao, Z.; You, H.; Ren, P. Incorporation of homogeneous organometallic catalysts into metal–organic frameworks for advanced heterogenization: a review. *Catalysis Science & Technology* **2021**, *11* (17), 5734-5771, 10.1039/D1CY00663K. DOI: 10.1039/D1CY00663K

¹⁷ Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. Ö.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (36), 15016-15021. DOI: 10.1021/ja3055639.

¹⁸ Bureekaew, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Chemistry and application of flexible porous coordination polymers. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, *9* (1), 014108. DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/014108.

¹⁹ Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1* (3), 15018. DOI: 10.1038/natrevmats.2015.18.

²⁰ Healy, C.; Patil, K. M.; Wilson, B. H.; Hermanspahn, L.; Harvey-Reid, N. C.; Howard, B. I.; Kleinjan, C.; Kolien, J.; Payet, F.; Telfer, S. G.; et al. The thermal stability of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *419*, 213388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213388>.

²¹ Aguayo, I. Exploración estructural y adsorción de CO₂ en polímeros de coordinación pilareados basados en un ligando bis-amida-tetra-carboxilato. Tesis para optar al grado de bioquímico, Universidad de Concepción, **2017**.

²² Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.;

et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials* **2018**, *30* (37), 1704303. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.

²³ Chakraborty, G.; Park, I.-H.; Medishetty, R.; Vittal, J. J. Two-Dimensional Metal–Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications. *Chemical Reviews* **2021**, *121* (7), 3751–3891. DOI: [10.1021/acs.chemrev.0c01049](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01049).

²⁴ Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. 2D Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Materials in Heterogeneous Catalysis and Electro/Photocatalysis. *Advanced Materials* **2019**, *31* (41), 1900617. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201900617>

²⁵ Pham, H. T. B.; Choi, J. Y.; Huang, S.; Wang, X.; Claman, A.; Stodolka, M.; Yazdi, S.; Sharma, S.; Zhang, W.; Park, J. Imparting Functionality and Enhanced Surface Area to a 2D Electrically Conductive MOF via Macrocyclic Linker. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (23), 10615–10621. DOI: [10.1021/jacs.2c03793](https://doi.org/10.1021/jacs.2c03793).

²⁶ Yoon, M.; Suh, K.; Natarajan, S.; Kim, K. Proton Conduction in Metal–Organic Frameworks and Related Modularly Built Porous Solids. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (10), 2688–2700. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201206410> (accessed 2024/07/04).

²⁷ Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1126–1162. DOI: [10.1021/cr200101d](https://doi.org/10.1021/cr200101d).

²⁸ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1232–1268. DOI: [10.1021/cr200256v](https://doi.org/10.1021/cr200256v).

²⁹ Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450–1459. DOI: [10.1039/B807080F](https://doi.org/10.1039/B807080F). DOI: [10.1039/B807080F](https://doi.org/10.1039/B807080F).

³⁰ Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (41), 7502–7513. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200806063>

³¹ Huang, Y.-B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (1), 126–157. DOI: [10.1039/C6CS00250A](https://doi.org/10.1039/C6CS00250A). DOI: [10.1039/C6CS00250A](https://doi.org/10.1039/C6CS00250A).

³² Yang, D.; Gates, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (3), 1779–1798. DOI: [10.1021/acscatal.8b04515](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515).

³³ Farhadi, S.; Manteghi, F. *Catalyzing the Oxidation of Alcohols to Aldehydes with an Efficient Zr-*

based Metal-Organic Framework; **2015**. DOI: 10.3390/ecsoc-19-a007.

³⁴ Yang, D.; Odoh, S. O.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Metal–Organic Framework Nodes as Nearly Ideal Supports for Molecular Catalysts: NU-1000- and UiO-66-Supported Iridium Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (23), 7391-7396. DOI: 10.1021/jacs.5b02956.

³⁵ Cai, G.; Jiang, H.-L. A Modulator-Induced Defect-Formation Strategy to Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks with High Stability. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (2), 563-567. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201610914>

³⁶ Vermoortele, F.; Bueken, B.; Le Bars, G.; Van de Voorde, B.; Vandichel, M.; Houthoofd, K.; Vimont, A.; Daturi, M.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V.; et al. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal–Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr). *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (31), 11465-11468. DOI: 10.1021/ja405078u.

³⁷ Juan-Alcañiz, J.; Ramos-Fernandez, E. V.; Lafont, U.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Building MOF bottles around phosphotungstic acid ships: One-pot synthesis of bi-functional polyoxometalate-MIL-101 catalysts. *Journal of Catalysis* **2010**, *269* (1), 229-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.011>.

³⁸ Corma, A.; Iglesias, M.; Xamena, F. X. L. i.; Sánchez, F. Cyclopropanation of Alkenes with [Cu₃(BTC)₂] and IRMOF-3-SI-Au. *Synfacts* **2010**, *2010* (11), 1314-1314. DOI: 10.1055/s-0030-1258828.

³⁹ Sun, C.-Y.; Liu, S.-X.; Liang, D.-D.; Shao, K.-Z.; Ren, Y.-H.; Su, Z.-M. Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal–Organic Framework and Polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (5), 1883-1888. DOI: 10.1021/ja807357r.

⁴⁰ Wang, B.; Liu, W.; Zhang, W.; Liu, J. Nanoparticles@nanoscale metal-organic framework composites as highly efficient heterogeneous catalysts for size- and shape-selective reactions. *Nano Research* **2017**, *10* (11), 3826-3835. DOI: 10.1007/s12274-017-1595-2.

⁴¹ He, H.; Hashemi, L.; Hu, M.-L.; Morsali, A. The role of the counter-ion in metal-organic frameworks' chemistry and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *376*, 319-347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.08.014>.

⁴² Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896

-
- ⁴³ Wu, W.; Wang, L.; Li, Y.; Zhang, F.; Lin, L.; Niu, S.; Chenet, D.; Zhang, X.; Hao, Y.; Heinz, T. F.; et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature* **2014**, *514* (7523), 470-474. DOI: 10.1038/nature13792.
- ⁴⁴ Su, Y.; Qiu, S.; Yang, D.; Liu, S.; Zhao, H.; Wang, L.; Xue, Q. Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *391*, 122215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122215>.
- ⁴⁵ Mazinani, A.; Rastin, H.; Nine, M. J.; Lee, J.; Tikhomirova, A.; Tung, T. T.; Ghomashchi, R.; Kidd, S.; Vreugde, S.; Losic, D. Comparative antibacterial activity of 2D materials coated on porous-titania. *Journal of Materials Chemistry B* **2021**, *9* (32), 6412-6424, 10.1039/D1TB01122G. DOI: 10.1039/D1TB01122G.
- ⁴⁶ Sharma, H.; Mondal, S. Functionalized Graphene Oxide for Chemotherapeutic Drug Delivery and Cancer Treatment: A Promising Material in Nanomedicine. In *International Journal of Molecular Sciences*, 2020; Vol. 21.
- ⁴⁷ Huang, Q.; Wang, S.; Zhou, J.; Zhong, X.; Huang, Y. Albumin-assisted exfoliated ultrathin rhenium disulfide nanosheets as a tumor targeting and dual-stimuli-responsive drug delivery system for a combination chemo-photothermal treatment. *RSC Advances* **2018**, *8* (9), 4624-4633, 10.1039/C7RA13454A. DOI: 10.1039/C7RA13454A.
- ⁴⁸ Arun Kumar, S.; Balasubramaniam, B.; Bhunia, S.; Jaiswal, M. K.; Verma, K.; Prateek; Khademhosseini, A.; Gupta, R. K.; Gaharwar, A. K. Two-dimensional metal organic frameworks for biomedical applications. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2021**, *13* (2), e1674. DOI: <https://doi.org/10.1002/wnan.1674>
- ⁴⁹ Liu, X.; Yan, Z.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Sun, Y.; Ren, J.; Qu, X. Two-Dimensional Metal–Organic Framework/Enzyme Hybrid Nanocatalyst as a Benign and Self-Activated Cascade Reagent for in Vivo Wound Healing. *ACS Nano* **2019**, *13* (5), 5222-5230. DOI: 10.1021/acsnano.8b09501.
- ⁵⁰ Xu, M.; Yuan, S.; Chen, X.-Y.; Chang, Y.-J.; Day, G.; Gu, Z.-Y.; Zhou, H.-C. Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets as an Enzyme Inhibitor: Modulation of the α -Chymotrypsin Activity. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (24), 8312-8319. DOI: 10.1021/jacs.7b03450.
- ⁵¹ Gao, X.; Cui, R.; Zhang, M.; Liu, Z. Metal-organic framework nanosheets that exhibit pH-controlled drug release. *Materials Letters* **2017**, *197*, 217-220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.082>.
- ⁵² He, C.; Lu, K.; Liu, D.; Lin, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for the Co-Delivery of Cisplatin and Pooled siRNAs to Enhance Therapeutic Efficacy in Drug-Resistant Ovarian Cancer Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (14), 5181-5184. DOI: 10.1021/ja4098862.

-
- ⁵³ Yang, J.; Yin, X.; Zhang, L.; Zhang, X.; Lin, Y.; Zhuang, L.; Liu, W.; Zhang, R.; Yan, X.; Shi, L.; et al. Defective Fe Metal–Organic Frameworks Enhance Metabolic Profiling for High-Accuracy Diagnosis of Human Cancers. *Advanced Materials* **2022**, *34* (26), 2201422. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202201422>
- ⁵⁴ Li, W.; Fang, W.; Wu, C.; Dinh, K. N.; Ren, H.; Zhao, L.; Liu, C.; Yan, Q. Bimetal–MOF nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrogen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (7), 3658-3666, 10.1039/C9TA13473E. DOI: 10.1039/C9TA13473E.
- ⁵⁵ Jiang, X.; Wu, H.; Chang, S.; Si, R.; Miao, S.; Huang, W.; Li, Y.; Wang, G.; Bao, X. Boosting CO₂ electroreduction over layered zeolitic imidazolate frameworks decorated with Ag₂O nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (36), 19371-19377, 10.1039/C7TA06114E. DOI: 10.1039/C7TA06114E.
- ⁵⁶ Zhu, D.; Guo, C.; Liu, J.; Wang, L.; Du, Y.; Qiao, S.-Z. Two-dimensional metal–organic frameworks with high oxidation states for efficient electrocatalytic urea oxidation. *Chemical Communications* **2017**, *53* (79), 10906-10909, 10.1039/C7CC06378D. DOI: 10.1039/C7CC06378D.
- ⁵⁷ Yu, X.; Cohen, S. M. Photocatalytic metal–organic frameworks for the aerobic oxidation of arylboronic acids. *Chemical Communications* **2015**, *51* (48), 9880-9883, 10.1039/C5CC01697E. DOI: 10.1039/C5CC01697E.
- ⁵⁸ Quan, Y.; Lan, G.; Fan, Y.; Shi, W.; You, E.; Lin, W. Metal–Organic Layers for Synergistic Lewis Acid and Photoredox Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (4), 1746-1751. DOI: 10.1021/jacs.9b12593.
- ⁵⁹ Afshariazar, F.; Morsali, A. Target-Architecture Engineering of a Novel Two-dimensional Metal–Organic Framework for High Catalytic Performance. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (8), 4239-4245. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00459.
- ⁶⁰ Guo, C.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Wang, J. 2-Methylimidazole-assisted synthesis of a two-dimensional MOF-5 catalyst with enhanced catalytic activity for the Knoevenagel condensation reaction. *CrystEngComm* **2018**, *20* (36), 5327-5331, 10.1039/C8CE00954F. DOI: 10.1039/C8CE00954F.
- ⁶¹ Miyaura, N., & Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, *95*(7), 2457-2483. doi:10.1021/cr00039a007
- ⁶² The Nobel Prize in Chemistry 2010. (n.d.). Retrieved from <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/suzuki/facts/>
- ⁶³ Bertozzi, C. A Special Virtual Issue Celebrating the 2022 Nobel Prize in Chemistry for the

Development of Click Chemistry and Bioorthogonal Chemistry. *ACS Central Science* **2023**, *9* (4), 558-559. DOI: 10.1021/acscentsci.2c01430.

⁶⁴ Lee, M.; Shin, S. M.; Jeong, N.; Thallapally, P. K. Chiral environment of catalytic sites in the chiral metal–organic frameworks. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (20), 9349-9352, 10.1039/C5DT01322D. DOI: 10.1039/C5DT01322D.

⁶⁵ Möbus, K.; Wolf, D.; Benischke, H.; Dittmeier, U.; Simon, K.; Packruhn, U.; Jantke, R.; Weidlich, S.; Weber, C.; Chen, B. Hydrogenation of Aromatic Nitrogroups with Precious Metal Powder Catalysts: Influence of Modifier on Selectivity and Activity. *Topics in Catalysis* **2010**, *53* (15), 1126-1131. DOI: 10.1007/s11244-010-9545-1.

⁶⁶ Li, L.-J.; He, Y.; Yang, Y.; Guo, J.; Lu, Z.; Wang, C.; Zhu, S.; Zhu, S.-F. Recent Advances in Mn, Fe, Co, and Ni-Catalyzed Organic Reactions. *CCS Chemistry* **2023**, *6* (3), 537-584. DOI: 10.31635/ccschem.023.202303412.

⁶⁷ Chirik, P. J. Modern Alchemy: Replacing Precious Metals with Iron in Catalytic Alkene and Carbonyl Hydrogenation Reactions. In *Catalysis without Precious Metals*, **2010**; pp 83-110.

⁶⁸ Tamang, S. R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C. R.; Crawford, C.; Findlater, M. Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Alkenes, Aldehydes, and Ketones. *Organic Letters* **2018**, *20* (21), 6695-6700. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b02775.

⁶⁹ Hu, M.; Ge, S. Versatile cobalt-catalyzed regioselective chain-walking double hydroboration of 1,*n*-dienes to access gem-bis(boryl)alkanes. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 765. DOI: 10.1038/s41467-020-14543-2.

⁷⁰ Wen, J.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Grützmacher, H.; Hu, P. Cobalt catalyzed practical hydroboration of terminal alkynes with time-dependent stereoselectivity. *Nature Communications* **2024**, *15* (1), 2208. DOI: 10.1038/s41467-024-46550-y.

⁷¹ Otte, M.; Kuijpers, P. F.; Troepfner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. Encapsulated Cobalt–Porphyrin as a Catalyst for Size-Selective Radical-type Cyclopropanation Reactions. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (17), 4880-4884. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201400055>

⁷² Jamieson, M.; Hume, P.; Furkert, D.; Brimble, M. Divergent Reactivity via Cobalt Catalysis: An Epoxide Olefination. *Organic Letters* **2016**, *18* 3, 468-471. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03514.

⁷³ Hilt, G.; Smolko, K. I. Alkynylboronic Esters as Efficient Dienophiles in Cobalt-Catalyzed Diels–Alder Reactions. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (24), 2795-2797. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200351404>

-
- ⁷⁴ Aguayo, I. Exploración estructural y adsorción de CO₂ en polímeros de coordinación pilareados basados en un ligando bis-amida-tetra-carboxilato. Tesis de Pregrado para optar al grado Bioquímico, Universidad de Concepción, **2017**.
- ⁷⁵ García-García, P.; Müller, M.; Corma, A. MOF catalysis in relation to their homogeneous counterparts and conventional solid catalysts. *Chemical Science* **2014**, 5 (8), 2979-3007, 10.1039/C4SC00265B. DOI: 10.1039/C4SC00265B.
- ⁷⁶ CrysAlisPRO, Version 1.171.35.11; Agilent Technologies: Yarnton, Oxfordshire, England, **2011**.
- ⁷⁷ Sheldrick, G. M. *SHELXS-2014 and SHELXL-2014, Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, **2014**.
- ⁷⁸ Nardelli, M. *PARST-97: A System of Computer Routines for Calculating Molecular Parameters from Results of Crystal Structure Analyses*; University of Parma: Parma, Italy, **1997**.
- ⁷⁹ Brandenburg, K.; Berndt, M. *DIAMOND, Release 2.1d, Crystal Structure Visualization and Information System*; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, **2000**.
- ⁸⁰ Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; van de Streek, J. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39 (3), 453–457.
- ⁸¹ Walton, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews* **2002**, 31 (4), 230-238, 10.1039/B105762F. DOI: 10.1039/B105762F.
- ⁸² Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B* **2016**, 72 (2), 171-179. DOI: doi:10.1107/S2052520616003954.
- ⁸³ Ghosh, S.; Kamilya, S.; Das, M.; Mehta, S.; Boulon, M.-E.; Nemeč, I.; Rouzières, M.; Herchel, R.; Mondal, A. Effect of Coordination Geometry on Magnetic Properties in a Series of Cobalt(II) Complexes and Structural Transformation in Mother Liquor. *Inorganic Chemistry* **2020**, 59 (10), 7067-7081. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00538.
- ⁸⁴ Mos, Y. M.; Vermeulen, A. C.; Buisman, C. J. N.; Weijma, J. X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. *Geomicrobiology Journal* **2018**, 35 (6), 511-517. DOI: 10.1080/01490451.2017.1401183.
- ⁸⁵ Gul, I.; Khan, S. M.; Mehmood, T.; Ahmad, Z.; Badshah, H.; Shah, H. Characterization of Cobalt Oxide and Calcium-Aluminum Oxide nano-catalyst through Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction, and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Microscopy Research and Technique* **2020**, 83 (9), 1124-1131. DOI: <https://doi.org/10.1002/jemt.23504>

-
- ⁸⁶ Cheng, Y.; Kondo, A.; Noguchi, H.; Kajiro, H.; Urita, K.; Ohba, T.; Kaneko, K.; Kanoh, H. Reversible Structural Change of Cu-MOF on Exposure to Water and Its CO₂ Adsorptivity. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4510-4513. DOI: 10.1021/la803818p.
- ⁸⁷ Xu, M.; Geng, Z.; Zhang, S.; Yang, L.; Zhao, R.; Wang, H.; Yu, Z.; Zhang, D.; Wang, H.; Wang, S.; et al. Trinuclear Co(II)-Based Metal–Organic Framework as a Heterogeneous Catalyst for the Ring-Opening Reaction of Epoxides. *Inorganic Chemistry* **2025**, *64* (21), 10665-10674. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c01561.
- ⁸⁸ Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Metal–Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Regioselective Ring Opening of Epoxides. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (28), 8530-8536. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201000588> (accessed 2026/01/08).
- ⁸⁹ Zhang, T.; Manna, K.; Lin, W. Metal–Organic Frameworks Stabilize Solution-Inaccessible Cobalt Catalysts for Highly Efficient Broad-Scope Organic Transformations. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (9), 3241-3249. DOI: 10.1021/jacs.6b00849.
- ⁹⁰ Wang, L.; Li, X.; Yang, B.; Xiao, K.; Duan, H.; Zhao, H. The chemical stability of metal-organic frameworks in water treatments: Fundamentals, effect of water matrix and judging methods. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *450*, 138215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138215>.
- ⁹¹ Zhang, H.; Li, J.; Huang, H.; Zou, J.; Huo, W.; Li, Y.; Li, J. Mechanistic insights on destabilizing process of metal organic frameworks as catalysts in advanced persulfate oxidation system. *Separation and Purification Technology* **2025**, *361*, 131561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131561>.
- ⁹² Lewandowski, D.; Hreczycho, G. Cobalt-Catalyzed Reduction of Aldehydes to Alcohols via the Hydroboration Reaction. In *International Journal of Molecular Sciences*, 2024; Vol. 25, p 7894. DOI: 10.3390/ijms25147894
- ⁹³ Hall, J. N.; Vicchio, S. P.; Kropf, A. J.; Delferro, M.; Bollini, P. Can the Rate of a Catalytic Turnover Be Altered by Ligands in the Absence of Direct Binding Interactions? *Journal of the American Chemical Society* **2024**, *146* (17), 12113-12129. DOI: 10.1021/jacs.4c01978.
- ⁹⁴ Carrow, B. P.; Hartwig, J. F. Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki–Miyaura Reactions. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (7), 2116-2119. DOI: 10.1021/ja1108326.