

Resumen

Se han preparado varios materiales metal orgánicos de circonio MOF-808 para evaluar sus propiedades catalíticas en reacciones tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) para la reducción de compuestos carbonílicos.

En particular, se han sintetizado compuestos tipo MOF-808 modificados en los que una pequeña fracción de los ligandos trimesato presentes en el MOF original se ha reemplazado por ligandos dicarboxilato, como una estrategia para inducir la creación controlada de defectos estructurales. Los ligandos utilizados han sido: isoftalato (MOF-808-IPA), 3,5-piridindicarboxilato (MOF-808-Pydc), 5-aminoisoftalato (MOF-808-NH₂) y 5-hidroxiisofalato (MOF-808-OH). Todos los materiales obtenidos presentan una elevada cristalinidad y son isoreticulares respecto al MOF-808 original.

Se ha evaluado la actividad catalítica del MOF-808 original y de los materiales modificados en reacciones tipo MPV, utilizando ciclohexanona como compuesto modelo. Todos los materiales presentan una elevada actividad catalítica, superior a la del tereftalato de circonio UiO-66 utilizado como referencia. Esta mayor actividad catalítica se corresponde a un mayor número de iones Zr⁴⁺ con insaturación coordinativa presentes en el MOF-808 con respecto al UiO-66. Además, los materiales MOF-808-IPA y MOF-808-Pydc presentan una mayor actividad que el MOF-808 original, lo que se debe a la presencia de centros activos menos congestionados estéricamente debido a la introducción de los ligandos dicarboxilato. Una ventaja adicional de compuestos MOF-808 con respecto al UiO-66 es su sistema de poros más grande, lo que permite la conversión de moléculas de mayor tamaño. Para evaluar esta característica, se ha utilizado un compuesto de gran tamaño, la estrona, capaz de penetrar en los poros del MOF-808 pero no en el UiO-66. En consecuencia, el MOF-808 es capaz de convertir por completo la estrona de forma selectiva a estradiol, mientras que el UiO-66 apenas presenta actividad. Además, cuando se usa el MOF-808 como catalizador, se produce una cantidad considerable del isómero 17 α -estradiol, difícil de obtener por otros medios, por lo que las propiedades de diastereoselectividad del MOF-808 en reacciones MPV resultan de gran interés preparativo.

Con el fin de estudiar en mayor detalle la diastereoselectividad de reacciones MPV catalizadas por MOF-808, se ha estudiado la reducción de ciclohexanonas sustituidas: 3-metilciclohexanona (3MeCH), 2-metilciclohexanona (2MeCH) y 2-fenil-ciclohexanona (2PhCH). En función del alcohol utilizado como reductor y de la posición del grupo sustituyente en la ciclohexanona, el MOF-808 favorece selectivamente la formación de uno u otro isómero, con una diastereoselectividad variable: 82%, 61% y 94%, respectivamente para 3MeCH, 2MeCH y 2PhCH. Es posible racionalizar estos resultados considerando la formación preferencial de uno u otro estado de transición en el espacio confinado disponible dentro de los poros del MOF. Las características energéticas del proceso se han analizado mediante el uso combinado de estudios cinéticos y cálculos teóricos.

Finalmente, en vista las interesantes propiedades del MOF-808 como catalizador para reacciones MPV, se ha extendido con éxito el uso de este material a la preparación de compuestos hidroxisteroides de difícil obtención y de interés farmacológico mediante la reducción quimio-, regio- y diastereoselectiva del correspondiente oxoesteroide. De esta forma, se han conseguido obtener en un solo paso de reacción y con una elevada selectividad los siguientes compuestos: 17 α -estradiol, 5 α -androstano-3 β ,17 α -diol y epitestosterona, lo que demuestra el potencial del MOF-808 como catalizador para la síntesis de compuestos de alto valor añadido.