

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 072**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010 E 10760913 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2477740**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de manganeso puenteados del triazaciclonoano**

30 Prioridad:

18.09.2009 EP 09290713

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.04.2015

73 Titular/es:

**WEYLICHEM SWITZERLAND AG (50.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH y
WEYLICHEM LAMOTTE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**REINHARDT, GERD;
BEST, MICHAEL y
SIDOT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 533 072 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de manganeso puenteados del triazaciclononano

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unos compuestos complejos metálicos, cristalinos y difícilmente solubles, que encuentran utilización como catalizadores del blanqueo en agentes de lavado y limpieza.

5 En los agentes de lavado (detergentes) en polvo europeos, el componente blanqueador se basa desde hace mucho tiempo en unos agentes de blanqueo, que durante el lavado ponen en libertad unos compuestos peroxídicos. Estos compuestos, que actúan oxidando fuertemente, eliminan muy eficazmente los más diferentes tipos de manchas, tales como por ejemplo las de té, vino y frutas, sin contaminar al medio ambiente, tal como sucede con el blanqueo con cloro que se ha propagado en otros países. Según sea el compuesto peroxídico que se utilice, en la mayor parte de los casos unos perboratos o percarbonatos, las temperaturas de lavado necesarias para realizar un blanqueo efectivo están situadas entre 60 y 95 °C. Por el contrario, a unas temperaturas situadas por debajo de 60 °C disminuye fuertemente la actividad blanqueadora del oxígeno. Por motivos económicos y ecológicos, se están haciendo esfuerzos, por lo tanto, de encontrar unos compuestos que hagan posible un blanqueo con oxígeno incluso a unas bajas temperaturas. Mientras que para el mejoramiento del rendimiento de blanqueo de los agentes de lavado en tejidos textiles a bajas temperaturas se han impuesto en la mayor parte de los casos unos agentes activadores del blanqueo tales como la tetraacetilendiamina (TAED), el nonanoiloxibencenosulfonato de sodio (NOBS) o el ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), para la limpieza de superficies duras, p.ej. en agentes para el lavado de vajillas, encuentran utilización, junto a unos agentes activadores del blanqueo, de modo acrecentado unos catalizadores del blanqueo. En este caso se espera en particular un buen rendimiento de limpieza con manchas tenaces de té. En los últimos tiempos, los catalizadores del blanqueo están encontrando utilización también en medida más intensa en el blanqueo de materiales textiles y de papel así como en la síntesis química (en reacciones de oxidación).

En el caso de estos catalizadores del blanqueo se trata en la mayor parte de las veces de unos compuestos que contienen metales del hierro, cobalto o manganeso. Por un lado, se están empleando unos compuestos relativamente sencillos, tales como unas sales metálicas (p.ej. los acetatos de manganeso) o unos compuestos de coordinación tales como los pentaamina-acetatos de cobalto, por otro lado, presentan un interés especial los compuestos complejos de ciertos metales de transición con unos ligandos de cadena abierta o cíclicos, puesto que ellos superan en un valor múltiplo al rendimiento de blanqueo de los sistemas sencillos. De la serie de los catalizadores últimamente mencionados, en particular unos compuestos complejos de manganeso o hierro, que contienen unos ligandos que están constituidos sobre la base del triazaciclononano y sus derivados, presentan una especial actividad activa para el blanqueo o un alta fuerza oxidante.

Unos ejemplos de la preparación y del uso de dichos compuestos complejos metálicos se describen, entre otras referencias, en los documentos de solicitud de patente de los EE.UU. US 2009/0126121, de solicitud de patente internacional WO 2008/086937, US 2002/0066542, US 2001/0044402, US 2001/0025695, US 5.516.738, WO 2000/088063 y en el documento de patente europea EP 0 530 870. Para su sencilla manipulación durante la preparación, la elaboración y el uso, en muchos casos es necesario emplear unos compuestos sólidos, que sean poco higroscópicos. En este contexto se han acreditado en particular unos catalizadores del blanqueo y de la oxidación que contienen unos iones de signo contrario de gran volumen, tales como los de hexafluorofosfato, perclorato o tetrafenilborato. Tales compuestos complejos se describen p.ej. en los documentos EP 0 458 397, EP 0 458 398 y WO 96/06154.

Para la síntesis de tales compuestos complejos metálicos de transición del triazaciclononano y sus derivados, se conocen una serie de métodos de preparación. Así, p.ej. en el documento WO-A-93/25562 se describe un procedimiento para la preparación de unos eficaces catalizadores del tipo de compuestos complejos de manganeso, que comprende las siguientes etapas:

- 45 i) Una conversión química de una sal de manganeso(II) con un derivado de triazaciclononano, tal como el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, en presencia de una sal de un ion de signo contrario al como el de KPF_6 en un medio acuoso-alcohólico para la formación de un compuesto de coordinación de manganeso,
- ii) y una subsiguiente oxidación del compuesto de coordinación de manganeso con un agente oxidante siendo mantenido al mismo tiempo un valor del pH de por lo menos 12, para la formación del deseado compuesto complejo de manganeso, presentándose el manganeso de manera preferida en los escalones de oxidación +3 y/o +4,
- 50 iii) la mezcla de reacción que se ha obtenido en la etapa ii), se ajusta a un valor de pH de 7 a 9, a continuación se separan por filtración los óxidos de manganeso que se han formado y el compuesto complejo de manganeso se aísla mediante una evaporación de la mezcla de disolventes. Los rendimientos que se consiguen están situados en 59 hasta 73 %.

De una manera similar, en el documento WO 96/06145 un ligando de triazaciclononano puenteado con etilo se convierte en un compuesto complejo con el acetato de manganeso (II) en presencia del KPF_6 y a continuación, por oxidación con peróxido de hidrógeno, se transforma en el deseado compuesto complejo de manganeso (III/IV).

5 En el documento EP 0 522 817 se trabaja en el seno de un disolvente no acuoso (acetonitrilo), siendo transformada una sal de manganeso(III) a su vez, en presencia del ligando y del ion de signo contrario, en el compuesto complejo de manganeso(III), que a continuación es oxidado para formar el compuesto complejo de manganeso(IV).

Los procedimientos que se han descrito, junto a unos rendimientos que en parte son bajos, plantean también problemas en lo que se refiere a su realización a la escala técnica:

- 10 - La mezcla de disolventes, a base de agua y un alcohol (etanol), se emplea en grandes cantidades, con el fin de alcanzar una solubilidad del compuesto complejo de manganeso. Esto tiene como consecuencia unos pequeños rendimientos de espacio y tiempo (0,05 kg/l), por lo demás, para el aislamiento del compuesto complejo se deben de evaporar grandes cantidades de los disolventes.
- 15 - Al realizar la separación térmica de las grandes cantidades de los disolventes con el fin de efectuar el aislamiento del compuesto complejo de manganeso pulverulento, a la escala técnica el producto diana se descompone parcialmente mediando formación del dióxido de manganeso, que debe de ser separado. Una recristalización, sin embargo, constituye una etapa adicional de reacción..
- 20 - El compuesto complejo de manganeso está impurificado con frecuencia con un indeseado producto secundario. En este caso se trata de la sal, que se ha formado a partir del ligando (el triazaciclononano o uno de sus derivados) y el ion de signo contrario (p.ej. el de PF_6^-). La eliminación de éste necesita otra etapa de purificación.

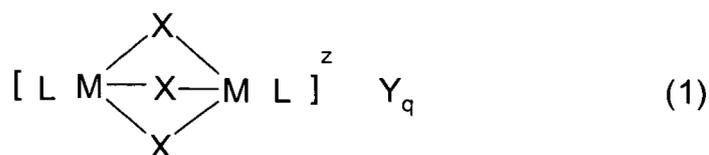
Existía por lo tanto una necesidad de un nuevo procedimiento, que sea realizable a gran escala técnica, para la preparación de unos compuestos complejos metálicos, que son cristalinos y difícilmente solubles, de manera preferida unos compuestos complejos de manganeso que pueden contener eventualmente hierro como otro metal, que conduzca a un mejorado rendimiento de espacio y tiempo y se contente con unas pocas etapas de purificación.

25 Se encontró por fin, de modo sorprendente, que el problema planteado por esta misión se resuelve y que la preparación de los mencionados compuestos complejos metálicos también es posible, cuando se parte de unas soluciones de partida relativamente concentradas y esta concentración de material sólido se mantiene en lo esencial hasta el final de las conversiones químicas. En el caso de este procedimiento se trabaja con agua como el único disolvente.

30 En una primera etapa de reacción, se convierte químicamente en primer lugar un ligando orgánico, tal como por ejemplo el ligando de triclononano, con una sal metálica tal como p.ej. una sal de manganeso, no estando presente el ion de signo contrario que posteriormente es necesario. El ion metálico del compuesto complejo que se ha formado es oxidado hasta el deseado escalón de oxidación a un pH elevado, a continuación los óxidos metálicos tales como p.ej. los óxidos de manganeso, que se han formado como productos secundarios, se separan por filtración y tan solo entonces, por medio de la adición del ion de signo contrario, el compuesto complejo difícilmente soluble se precipita y aísla.

40 Con el presente invento se pone a disposición un procedimiento moderado y protector para la preparación de unos compuestos complejos metálicos, que se contenta sin ningún disolvente orgánico, que es transferible a la escala técnica y que proporciona unos productos muy puros en un alto rendimiento de espacio y tiempo y una alta pureza. En particular, el producto está libre de productos secundarios, tales como unos óxidos de manganeso y unas sales de ligandos, de manera tal que se puede prescindir de otra etapa de purificación después de la síntesis.

Es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de unos compuestos complejos de manganeso de la fórmula general (1)



45 en la que

- M está seleccionado entre manganeso y hierro en el escalón de oxidación III o IV, siendo por lo menos uno de los M un manganeso en el escalón de oxidación III o IV,
 los X independientemente unos de otros, son una especie química coordinante o formadora de puentes, que está seleccionada entre H_2O , O_2^{2-} , O_2 , O^{2-} , OH^- , HO_2^- , SH^- , S^{2-} , SO , Cl^- , N_3^- , SCN^- , N_3^- , $RCOO^-$, NH_2^- y NR_3 , siendo R un radical que está seleccionado entre H, alquilo y arilo,
 5 L es el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano,
 z es un número entero de -4 a + 4,
 Y es un ion de signo contrario mono- o multivalente, tomado del conjunto formado por los de hexafluorofosfato, perclorato o tetrafenilborato, que conduce a la neutralidad de cargas eléctricas del compuesto complejo, y
 10 q es un número entero de 1 hasta 4;

caracterizado por las siguientes etapas del procedimiento:

- a) una conversión química de una o varias sales de metales divalentes, estando seleccionada la una o las varias sales de metales divalentes entre unas sales de manganeso y hierro divalentes, y por lo menos una sal de un metal divalente es una sal de manganeso divalente, con el ligando L, en el seno de agua como disolvente,
 15 para la formación de un compuesto de coordinación a partir de la una o las varias sales de metales divalentes y del ligando L,
 b) una oxidación del compuesto de coordinación procedente de la etapa a) con un agente oxidante, siendo mantenido al mismo tiempo un valor del pH de 11 a 14 y de manera preferida de 12 a 14, para la transformación del metal M desde el escalón de valencia dos al escalón de valencia tres y/o cuatro,
 20 c) una disminución del valor del pH de la mezcla de reacción a un valor del pH de 4 a 9, de manera preferida de 5 a 8, y una separación de los óxidos o hidróxidos metálicos del metal M, que eventualmente se han formado y
 d) una adición de una sal de la fórmula Me_zY_q , en la que Me representa un ion de un metal alcalino, un ion de amonio o un ion de alcanolamonio, e Y, z y q tienen los significados indicados, en el caso de un valor del pH de 4 a 9 y de manera preferida de 5 a 8, y siendo incorporada en la mezcla de reacción y convertida
 25 químicamente la sal de un ion de signo contrario Me_zY_q , tan sólo después de la etapa de oxidación y de la separación de los óxidos e hidróxidos metálicos que se han formado.

El grupo alquilo que se menciona como radical R es de manera preferida un alquilo de C_1 hasta C_4 y el grupo arilo que se menciona como radical R es de manera preferida C_6H_5 (fenilo).

- 30 En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, el compuesto complejo de manganeso de la fórmula general (1) que precipita en forma cristalina, se aísla en una etapa e), de manera preferida por filtración o centrifugación.

El procedimiento conforme al invento se diferencia del estado de la técnica por el hecho de que las conversiones químicas se pueden llevar a cabo en unas mezclas de reacción acuosas concentradas y en particular por el hecho de que la sal de un ion de signo contrario Me_zY_q se incorpora en la mezcla de reacción y se convierte químicamente tan sólo después de la etapa de oxidación y después de la separación de los óxidos e hidróxidos metálicos que se han formado.

En la etapa a) del procedimiento conforme al invento, se convierte químicamente una sal de manganeso(II) soluble en agua y eventualmente de modo adicional una sal de hierro(II) soluble en agua, que se toman preferiblemente del conjunto de los acetatos, carbonatos, halogenuros, nitratos y sulfatos, por ejemplo el diacetato de manganeso, el dicloruro de manganeso, el dibromuro de manganeso, el sulfato de manganeso, el nitrato de manganeso, el cloruro de hierro, el sulfato de hierro o el nitrato de hierro, con un compuesto de un ligando L, de manera preferida en la relación molar de 4 : 1 a 1 : 2, de manera especialmente preferida en la relación molar de 2 : 1 a 1 : 1 y de manera particularmente preferida en la relación molar de 1,5 : 1 a 1 : 1. En este caso la sal de metal (II) y el compuesto del ligando se emplean en una cantidad total de por lo menos 15 partes en peso por cada 100 partes en peso de agua.

De manera especialmente preferida, todos los M en la fórmula general (1) son manganeso en el escalón de oxidación III o IV y todas las sales de metales divalentes procedentes de la etapa a) son unas sales de manganeso divalente. De manera particularmente preferida, en el caso de la sal de un metal divalente procedente de la etapa a) se trata del dicloruro de manganeso-4-hidrato.

- 50 El ligando L es 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (1,4,7-Me₃-TACN).

La conversión química de la sal de manganeso(II), y eventualmente de manera adicional de la sal de hierro(II), con el ligando L en la etapa a) se lleva a cabo conforme al invento en el seno de agua como el único disolvente. De manera preferida se emplea solamente tanta cantidad de agua, que la(s) sal(es) de metal(es) divalente(s) o respectivamente la(s) sal(es) de metal(es)(II) (es decir la suma de la sal de manganeso(II) y eventualmente de modo adicional de la sal de hierro(II)) y el compuesto del ligando se presentan en común en una cantidad de por lo menos 15 partes en peso por cada 100 partes en peso de agua. El límite superior de la concentración de la(s) sal(es) de metal(es)(II) y del compuesto de ligando puede estar situado en un valor muy alto, puesto que estas y las demás reacciones se

pueden llevar a cabo tanto en solución como también en suspensión (dispersión). El límite superior de concentraciones está dado por lo tanto en lo esencial por la agitabilidad de las mezclas de reacción; la agitabilidad es también el factor limitador para el rendimiento de espacio y tiempo. La(s) sal(es) de metal(es)(II) y el ligando se emplean por consiguiente en común en una cantidad de preferiblemente 15 a 55 partes en peso y de manera especialmente preferida de 20 a 50 partes en peso, por cada 100 partes en peso de agua. La conversión química de la(s) sal(es) de metal(es)(II) con el ligando L en agua se lleva a cabo a temperatura de 10 a 30 °C, de manera preferida de 15 a 25 °C (a la temperatura ambiente) y a la presión atmosférica. La etapa a) del procedimiento conforme al invento conduce a la formación de un compuesto de coordinación que está disuelto en la mezcla de disolvente, a partir de la(s) sal(es) de metal(es)(II) y el compuesto del ligando. Al realizar el cálculo de la cantidad de la(s) sal(es) de metal(es)(II) y del ligando en agua, el agua de cristalización contenida eventualmente en la(s) sal(es) de metal(es)(II) se incluye en el cálculo del disolvente agua.

En la etapa b) del procedimiento conforme al invento, el compuesto de coordinación de metal(es)(II) se oxida, en el caso de un valor del pH de 11 a 14, de manera preferida de 12 a 13, en la solución que se ha obtenido en la etapa a), incorporándose al mismo tiempo de manera preferida el agente oxidante y la base para realizar el ajuste del indicado valor del pH. La oxidación se lleva a cabo de manera preferida por introducción y mezcladura simultáneas de un agente oxidante tomado del conjunto formado por aire, oxígeno puro, peróxido de hidrógeno, un peróxido de metal alcalino y un permanganato de metal alcalino y de un hidróxido de metal alcalino en la solución que se ha obtenido en la etapa a) mediando mantenimiento del indicado valor del pH. De manera preferida, la oxidación se lleva a cabo mediante introducción y mezcladura de una mezcla (previamente preparada) que se compone de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 0,5 hasta 35 % en peso, de manera preferida al 3 hasta 20 % en peso, y de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino (sodio o potasio), al 5 hasta 40 % en peso, de manera preferida al 10 hasta 30 % en peso. En lo que concierne a la temperatura y a la presión, la oxidación se lleva a cabo por lo general a 3 hasta 20 °C, de manera preferida a 5 hasta 15 °C, y a la presión atmosférica. En este caso el metal divalente empleado se oxida hasta el escalón trivalente o hasta el escalón tri- y/o tetravalente preferido.

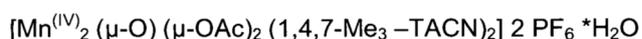
En la etapa c) del procedimiento conforme al invento la mezcla de reacción que se ha obtenido en la etapa b) se ajusta a un pH de 4 a 9, de manera preferida de 5 a 8 por medio de la adición de un ácido tal como el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, y a continuación los óxidos e hidróxidos metálicos que se han formado en la etapa de oxidación se separan mediante unos métodos usuales tales como los de filtración o centrifugación.

En la etapa d), finalmente, la sal de un ion de signo contrario Me_zY_q , en la que Me representa un ion de un metal alcalino, un ion de amonio o un ion de alcanolamonio y z, q e Y tienen los significados que se han indicado, se añade a la mezcla de reacción que se ha obtenido en la etapa c) y se forma el compuesto complejo metálico según la fórmula (1).

La sal de un ion de signo contrario Me_zY_q se emplea de manera preferida en una cantidad tal que la relación molar de la(s) sal(es) de metal(es)(II), que se ha(n) empleado en la etapa a), a la sal de Me_zY_q se sitúa en 4 : 1 hasta 1 : 4, de manera especialmente preferida en 2 : 1 hasta 1 : 2 y de manera particularmente preferida en 1 : 1 hasta 1 : 2. Unas apropiadas sales de iones de signo contrario son, por ejemplo, unos percloratos, tetrafenilboratos y hexafluorofosfatos, siendo preferidos los hexafluorofosfatos.

La sal Me_zY_q destinada a la introducción del ion de signo contrario Y que compensa las cargas eléctricas (compárese la fórmula (1)) - es incorporada, o bien en una forma sólida o en una forma disuelta en agua, en la mezcla de reacción que se ha obtenido en la etapa c). En una forma de realización preferida del invento, una solución de la sal Me_zY_q se mantiene por lo general a una temperatura de 5 a 100 °C, de manera preferida a 40 hasta 80 °C y a la presión atmosférica se añade a la mezcla de reacción, que es mantenida a 10 hasta 40 °C. El deseado compuesto complejo metálico precipita después del enfriamiento como un material sólido cristalino y puede ser separado p.ej. por filtración o través de una centrifugadora.

Con el procedimiento conforme al invento los compuestos complejos de manganeso con dos núcleos de la fórmula general (I) preferiblemente con un metal tetravalente se preparan de una manera moderada y protectora. Unos compuestos complejos especialmente preferidos, que pueden ser sintetizados de esta manera, son:



De manera particularmente preferida, con el procedimiento conforme al invento se puede preparar el tri- μ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano-manganeso(IV))-bis-hexafluorofosfato monohidrato.

A causa de la cantidad relativamente pequeña de agua como el único disolvente y del orden de sucesión específico de las etapas de la reacción se consiguen al mismo tiempo un alto rendimiento de espacio y tiempo (aproximadamente 0,2 kg/l) y un producto muy puro. Los rendimientos están situados por lo general en por encima de 80 % y la pureza en por lo menos 98,5 %. La proporción de los óxidos e hidróxidos metálicos tales como p.ej. el MnO₂, está situada por debajo de 0,3 % en peso. El compuesto complejo metálico está libre de una sal de ligando (por ejemplo una sal constituida a base de la cicloamina monoprotonada y anión PF₆), cuya formación se presenta con frecuencia en el caso de los procedimientos del estado de la técnica (véase del subsiguiente ejemplo comparativo).

Se consigue una alta rentabilidad, puesto que las conversiones químicas se pueden llevar a cabo con poca cantidad de disolvente, es decir en una forma concentrada y no resultan costos para destilación. Esto tiene la ventaja adicional de que no se efectúa ninguna carga térmica del compuesto complejo.

Los compuestos complejos metálicos que se han preparado de acuerdo con el procedimiento conforme al invento encuentran utilización como catalizadores de oxidación en particular como componentes blanqueadores en unos agentes de lavado y limpieza en el sector doméstico o en las lavanderías industriales y además de ello en el blanqueo de materiales textiles y de papel así como en reacciones de oxidación industriales.

A continuación, el invento se explica con ayuda de unos ejemplos que, sin embargo, no han de ser considerados en ninguno de los casos como una restricción.

Ejemplo comparativo 1 (según el documento WO-A-93/25562 con un disolvente alcohólico y la adición de KPF₆ antes de la etapa de oxidación)

28,9 g del dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,146 moles) se introducen con agitación en un matraz que tiene una capacidad de 2 litros en una mezcla de 530 g de etanol y de 330 g de agua y se reúnen con 25 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (0,146 moles) y con 28,8 g (0,156 moles) del hexafluorofosfato de potasio. Después de que la mezcla ha sido agitada a la temperatura ambiente durante 20 minutos, se enfría a aproximadamente 5 °C con un baño de hielo y se añade gota a gota durante 10 minutos una solución a base de 165 g (0,146 moles) de una solución al 3 % en peso de peróxido de hidrógeno y de 44 g (0,22 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso. Después de esto se deja en agitación todavía durante 1 hora en un baño de hielo a aproximadamente 5 °C, se retira el baño de hielo y se agita posteriormente durante 1 hora. Para el tratamiento, la mezcla de reacción se ajusta a un valor del pH de 8 a 9 con 25,8 g de ácido sulfúrico 1 N, los materiales sólidos insolubles (óxidos de manganeso) se filtran con succión y la torta del filtro de succión se enjuaga con aproximadamente 200 g de agua hasta que el agua que circula a su través permanece incolora. El material filtrado, para la cristalización del producto, es concentrado por evaporación hasta aproximadamente 1/8 de su volumen y los cristales formados se filtran con succión. Después de que la papilla cristalina de color rojo intenso ha sido lavada nuevamente con 20 g de etanol, ella es secada a 50 °C en un armario de desecación en vacío. Se obtienen 43,1 g (con un rendimiento de 73 % y una pureza de 90 a 96 %) del tri-μ-oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano)-manganeso(IV)]-bis-hexafluorofosfato monohidrato. En el producto, mediante una HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) se puede detectar todavía de 4 a 10 % de una sal del ligando (C₉H₂₁N₃H⁺PF₆⁻). (La HPLC se realiza con una columna de fase inversa y con una mezcla de metanol y agua como la fase móvil, la detección se realiza mediante rayos UV a 205 nm).

Ejemplo comparativo 2 (adición de KPF₆ en el caso de un alto valor del pH)

39,6 g del dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,2 moles) se disponen previamente en 180 g de agua dentro de un matraz que tiene una capacidad de 1 litro y se reúnen con 34,3 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (0,2 moles). Después de que se ha agitado a la temperatura ambiente durante 45 minutos, se enfría a 5 °C y se reúne con una mezcla constituida a base de 60,3 g (0,301 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso y de 226,7 g (0,2 moles) de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 % en peso, mediando control de la temperatura, es decir que durante la adición de esta solución alcalina de peróxido de hidrógeno la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene entre 10 y 15 °C. Después de esto se añaden 39,4 g (0,214 moles) del hexafluorofosfato de potasio a un valor de pH > 12,5 en forma sólida y a continuación se agita posteriormente a la temperatura ambiente todavía durante 2 a 3 horas. Para el tratamiento, la mezcla de reacción (que está a un pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 8 a 9 con 9,7 g de un ácido sulfúrico al 50 % en peso y los materiales sólidos de la mezcla de reacción se filtran con succión a través de un papel de filtro. Para la eliminación completa de unas cantidades restantes de sales inorgánicas solubles en agua, la torta del filtro se lava dos veces, cada vez con 70 g de una mezcla de hielo y agua. Después de la desecación en un armario de desecación en vacío a 80 °C, se obtienen 64 g (con un rendimiento de 79 %) del tri-μ-oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano)-manganeso(IV)]-bis-hexafluorofosfato monohidrato como un material sólido al 96 % (según una HPLC). En el producto no se puede detectar ninguna sal del ligando (límite de medición < 0,1 % en peso). El contenido del dióxido de manganeso en el producto es de 4 % en peso.

Ejemplo 1

39,6 g del dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,2 moles) se disponen previamente en 180 g de agua dentro de un matraz que tiene una capacidad de 1 litro y se reúnen con 34,3 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (0,2 moles). Después de que se hubo enfriado a 5 °C se añade a esto una mezcla constituida a base de 60,3 g (0,301 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso y de 226,7 g (0,2 moles) de una solución al 3 % en peso de peróxido de

hidrógeno, mediando control de la temperatura (de 10 a 15 °C). Después de haberse terminado la adición, la mezcla de reacción (que está a un pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 6 con 12,1 g de un ácido sulfúrico al 50 % en peso. Los materiales sólidos de color negro parduzco, que se han depositado, se filtran con succión y el material filtrado que se ha obtenido, se reúne en forma sólida a un valor del pH de 6 con 39,4 g (0,214 moles) del hexafluorofosfato de potasio molido (< 10 µm). El material sólido que ha resultado en la mezcla de reacción se filtra con succión y se lava dos veces, cada vez con 70 g de una mezcla de hielo en agua. Después de la desecación en un armario de desecación en vacío a 80 °C se obtienen 65,4 g (con un rendimiento de 81 %) del tri-µ-oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)-manganeso(IV)]-bis-hexafluorofosfato monohidrato. El producto está libre de una sal del ligando (límite de medición < 0,1 % en peso) y de dióxido de manganeso (límite de medición < 0,1 % en peso).

10 Ejemplo 2

39,6 g del dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,2 moles) se disponen previamente en 110 g de agua dentro de un matraz que tiene una capacidad de 1 litro y se reúnen con 34,3 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (0,2 moles). La solución se enfría y se reúne a 10 hasta 15 °C con una mezcla constituida a base de 60,3 g (0,301 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso y de 226,7 g (0,2 moles) de una solución al 3 % en peso de peróxido de hidrógeno. Después de haberse terminado la adición, la mezcla de reacción (que está a un pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 6 con 12,1 g de ácido sulfúrico al 50 % en peso. Los materiales sólidos (óxidos/hidróxidos de manganeso) se filtran con succión y el material filtrado que se ha obtenido se reúne a un valor del pH de 6 con una solución de 34,9 g (0,214 moles) del hexafluorofosfato de amonio en 30 g de agua, a continuación se agita posteriormente durante 1 hora. El material sólido que ha resultado en la mezcla de reacción se filtra con succión y se lava dos veces, cada vez con 70 g de una mezcla de hielo y agua. Después de la desecación en un armario de desecación en vacío a 80 °C se obtienen 67 g (con un rendimiento de 83 %) del tri-µ-oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)-manganeso(IV)]-bis-hexafluorofosfato monohidrato de color rojo anaranjado en forma de un material sólido por lo menos al 99 % (según una HPLC). En el producto no se puede detectar ninguna sal del ligando ni nada de dióxido de manganeso (límite de medición < 0,1 % en peso).

25 Ejemplo 3

39,6 g del dicloruro de manganeso 4-hidrato (0,2 moles) se disponen previamente en 110 g de agua dentro de un matraz que tiene una capacidad de 1 litro y se reúnen con 34,3 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (0,2 moles). Después de haber enfriado a 5 °C se añade a esto, mediando control de la temperatura, una mezcla constituida a base de 60,3 g (0,301 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso y de 226,7 g (0,2 moles) de una solución al 3 % en peso de peróxido de hidrógeno. Después de haberse terminado la adición se agita posteriormente durante 5 minutos y la mezcla de reacción (que está a un pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 6 con 12,1 g de ácido sulfúrico al 50 % en peso. Los materiales precipitados de color oscuro (óxidos/hidróxidos de manganeso) se filtran con succión y el material filtrado que se ha obtenido, se reúne a un valor del pH de 6 con una solución caliente a 80 °C de 39,4 g (0,214 moles) de hexafluorofosfato de potasio en 75 g de agua. El material sólido que ha resultado en la mezcla de reacción se filtra con succión y se lava dos veces, cada vez con 70 g de una mezcla de hielo y agua. Después de la desecación en un armario de desecación en vacío a 80 °C se obtienen 67 g (con un rendimiento de 83 %) del tri-µ-oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)-manganeso(IV)]-bis-hexafluorofosfato monohidrato en forma de un material sólido por lo menos a 99 % (según una HPLC). En el producto no se puede detectar ninguna sal del ligando ni nada de dióxido de manganeso (límite de medición < 0,1 % en peso).

40 Ejemplo 4

Síntesis de un compuesto complejo de Mn y Fe $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-Me}_3\text{-TACN})_2] 2 \text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 19,8 g del dicloruro de manganeso-4-hidrato (0,1 moles) y 19,9 g del cloruro de hierro(II) (0,1 moles) se disponen previamente en 110 g de agua dentro de un matraz que tiene una capacidad de 1 litro y se reúnen con 34,2 g del 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano (0,2 moles). Después de haber enfriado a 5 °C se añade a esto una mezcla constituida a base de 60,3 g (0,301 moles) de una lejía de sosa al 20 % en peso y de 226,7 g (0,2 moles) de una solución de peróxido de hidrógeno al 3 % en peso, mediando control de la temperatura. Después de haberse terminado la adición se agita posteriormente durante 5 minutos y la mezcla de reacción (que está a un pH > 12,5) se ajusta a un valor del pH de 8,0 con 12,1 g de ácido sulfúrico al 50 %. Los materiales precipitados de color oscuro (óxidos/hidróxidos de manganeso) se filtran con succión y el material filtrado que se ha obtenido se reúne a un valor del pH de 8 con una solución caliente a 70 °C a base de 39,4 g (0,214 moles) del hexafluorofosfato de potasio en 75 g de agua. El material sólido que ha resultado en la mezcla de reacción se filtra con succión y se lava dos veces, cada vez con 70 g de una mezcla de hielo y agua. Después de una desecación en un armario de desecación en vacío a 80 °C se obtienen 48,3 g del compuesto complejo de Mn y Fe $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-Me}_3\text{-TACN})_2] 2 \text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como un material sólido de color pardo rojizo. A partir de las aguas madres se depositan otros 11,2 g del compuesto complejo. Rendimiento total: 59,5 g. En el producto no se puede detectar ninguna sal de ligando ni de dióxido de manganeso (límite de medición < 0,1 % en peso).

Ejemplo 5 (que no es conforme al invento)

Síntesis de $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_3(4,7\text{-Me}_4\text{-DTNE})] 2 \text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

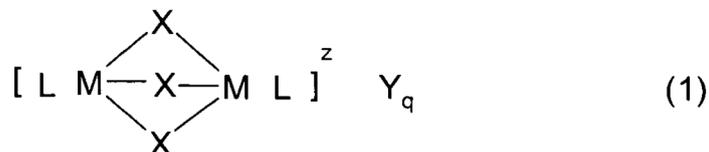
8,5 g de 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclono-1-il)-etano ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$) (25 mmol) se hacen reaccionar, de acuerdo con el Ejemplo 3, con 4,95 g (25 mmol) del dicloruro de manganeso-4-hidrato y a un pH de 12 se oxida para formar el compuesto de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$. Después de haber disminuido a 7,5 el valor del pH y de haber separado los óxidos de

manganeso, a un pH de 7,5 se añade una solución caliente de 4,6 g de KPF_6 en agua. Después de un tratamiento se aíslan 12,7 g de unos cristales de color verduzco del $[\text{Mn}^{(\text{IV})}\text{Mn}^{(\text{III})} (\mu\text{-O})_3 (4,7\text{-Me}_4\text{-DTNE})] 2 \text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En el producto no se puede detectar ninguna sal de ligando ni nada de dióxido de manganeso (límite de medición < 0,1 % en peso).

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de unos compuestos complejos de manganeso de la fórmula general (1)



en la que

- 5 M está seleccionado entre manganeso y hierro en el escalón de oxidación III o IV, siendo por lo menos uno de los M un manganeso en el escalón de oxidación III o IV,
- los X independientemente unos de otros, son una especie química coordinante o puenteadora, que está seleccionada entre H₂O, O₂²⁻, O₂⁻, O²⁻, OH⁻, HO₂⁻, SH⁻, S²⁻, SO, Cl⁻, N³⁻, SCN⁻, N₃⁻, RCOO⁻, NH₂⁻ y NR₃, siendo R un radical que está seleccionado entre H, alquilo y arilo,
- 10 L es el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano,
- z es un número entero de -4 a +4,
- Y es un ion de signo contrario mono- o multivalente, tomado del conjunto formado por los de hexafluorofosfato, perclorato o tetrafenilborato, que conduce a la neutralidad de cargas eléctricas del compuesto complejo, y
- q es un número entero de 1 hasta 4;
- 15 caracterizado por las siguientes etapas del procedimiento:
- a) una conversión química de una o varias sales de metales divalentes, estando seleccionada la una o las varias sales de metales divalentes entre unas sales de manganeso y hierro divalentes, y por lo menos una sal de un metal divalente es una sal de manganeso divalente, con el ligando L en el seno de agua como disolvente para la formación de un compuesto de coordinación a partir de la una o las varias sales de metales divalentes y del ligando L,
- 20 b) una oxidación del compuesto de coordinación procedente de la etapa a) con un agente oxidante, siendo mantenido al mismo tiempo un valor del pH de 11 a 14, para la transformación del metal M desde el escalón de valencia dos al escalón de valencia tres y/o cuatro,
- c) una disminución del valor del pH de la mezcla de reacción hasta un valor del pH de 4 a 9, de manera preferida de 5 a 8, y separación de los óxidos o hidróxidos metálicos del metal M que eventualmente se han formado y
- 25 d) una adición de una sal de la fórmula Me_zY_q, en la que Me representa un ion de un metal alcalino, un ion de amonio o un ion de alcanolamonio, e Y, z y q tienen los significados indicados, en el caso de un valor del pH de 4 a 9 y de manera preferida de 5 a 8, y siendo incorporada en la mezcla de reacción y convertida químicamente la sal de un ion de signo contrario Me_zY_q, tan sólo después de la etapa de oxidación y de la separación de los óxidos e hidróxidos metálicos que se han formado.
- 30

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto complejo de manganeso de la fórmula general (1) que precipita en forma cristalina, se aísla en una etapa e), de manera preferida por filtración o centrifugación.

35 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que M en la fórmula general (1) es manganeso en el escalón de oxidación III o IV y la una o las varias sales de metales divalentes de la etapa a) son unas sales de manganeso divalente.

40 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que la una o las varias sales de metales divalentes y el compuesto del ligando se presentan en común en una cantidad de por lo menos 15 partes en peso por cada 100 partes en peso de agua en la conversión química en la etapa a).

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la una o las varias sales de metales divalentes y el compuesto del ligando se presentan en la conversión química en la etapa a) en común en una cantidad de 15 a 55 partes en peso, por 100 partes en peso de agua.

45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que la una o las varias sales de metales divalentes y el compuesto del ligando se presentan en común en una cantidad de 20 a 50 partes en peso, por 100 partes en peso de agua en la conversión química en la etapa a).

7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que el agente oxidante se selecciona entre el conjunto formado por aire, oxígeno puro, peróxido de hidrógeno, un peróxido de

metal alcalino y un permanganato de metal alcalino eventualmente en combinación con un hidróxido de metal alcalino.

8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que el ion de signo contrario Y es el de hexafluorofosfato.

5 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se prepara el tri- μ -oxo-bis[(1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano)-manganeso(IV)-bis-hexafluorofosfato monohidrato.