

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 570**

51 Int. Cl.:

C07F 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2010** **E 10846825 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016** **EP 2550283**

54 Título: **Preparación de catalizadores de blanqueado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2016

73 Titular/es:
**CATEXEL LIMITED (100.0%)
TMF Corporate Administration Services Limited,
5th Floor, 6 St. Andrew Street,
London EC4A 3AE, GB**

72 Inventor/es:
**HAGE, RONALD;
ZHANG, JIANRONG y
ZHAO, WEI**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

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

ES 2 586 570 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

Preparación de catalizadores de blanqueado

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a la síntesis de catalizadores de blanqueado y oxidación en soluciones no acuosas.

Antecedentes de la invención

10 Wiegardt et al, en JACS, 110, 7398 (1988) describen la síntesis de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN}_2)](\text{PF}_6)_2$ haciendo reaccionar un complejo de $\text{Me}_3\text{-TACN}$ manganeso (III) con puente de bis-carboxilato en una mezcla de etanol/agua y aire (dioxígeno) ($\text{Me}_3\text{-TACN} = 1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano}$).

15 Wiegardt et al, en JACS, 120, 13104 (1998) describen la síntesis de $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{ClO}_4)_2$ haciendo reaccionar acetato de Mn(III) en metanol y permitiendo la oxidación lenta con aire para formar el complejo ($\text{Me}_4\text{-DTNE} = 1,2\text{-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano}$).

20 Koek et al., en Inorg Chim Acta, 295, 189 (1999) describen la síntesis de complejos dinucleares de Mn(IV) basados en derivados de TACN usando mezclas de agua/etanol.

El documento WO 96/06154 describe la síntesis de $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ haciendo reaccionar acetato de Mn (II) tetrahidrato en etanol/agua en presencia de KPF_6 , tras lo que se añade peróxido de hidrógeno/NaOH que posteriormente se neutraliza con ácido acético.

25 El documento WO 2006/125517 divulga la preparación de un medio acuoso y el uso de complejos de manganeso con $1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triazaciclononano}$ ($\text{Me}_3\text{-TACN}$) y $1,2\text{-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano}$ ($\text{Me}_4\text{-DTNE}$) en forma de sales muy solubles en agua durante el blanqueado.

30 El documento US 5274147, de Unilever, divulga la formación de complejos de manganeso con puente tri-mu-oxo que contienen $\text{Me}_3\text{-TACN}$ soportado mediante el tratamiento de complejos dinucleares con puente de bis-carboxilato en soluciones acuosas de etanol.

35 El documento US 5153161, de Unilever, divulga la formación de complejos de manganeso con puente tri-mu-oxo que contienen $\text{Me}_3\text{-TACN}$ soportado mediante el tratamiento de soluciones acuosas de ligando con sales de manganeso y peróxido de hidrógeno.

40 El documento US 5256779, de Unilever, divulga la formación de complejos de manganeso con puente tri-mu-oxo que contienen $\text{Me}_3\text{-TACN}$ soportado mediante el tratamiento de soluciones acuosas de ligando con sales de manganeso y peróxido de hidrógeno.

45 El documento WO 2005/033070, de BASF, divulga la adición de una solución acuosa de acetato de Mn(II) a una solución acuosa de $\text{Me}_3\text{-TACN}$ seguido por la adición de un sustrato orgánico seguido por la adición de peróxido de hidrógeno.

J. H. Koek et al. (J. Chem. Soc. Dalton Trans, 353-363 (1996)) describen la síntesis, estructuras, propiedades espectrales y electroquímicas de complejos de $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CMe}_2)_2]^{2+}$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O}_3)_2]^{2+}$ derivados de una serie de ocho $1,4,7\text{-triazaciclononanos}$ L *N*-sustituidas.

50 **Sumario de la invención**

Los complejos dinucleares de manganeso con iones Mn^{III} y Mn^{IV} y ligandos de triazaciclononano se forman dejando que las sales de manganeso (frecuentemente como sales de Mn^{II}) reaccionen con el ligando en disolventes no acuosos en condiciones inertes (atmósfera de nitrógeno o argón), tras lo que se añade peróxido de hidrógeno para formar las especies Mn^{III} y/o Mn^{IV} de valencia alta.

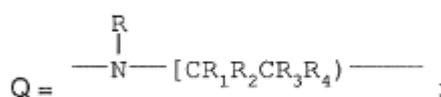
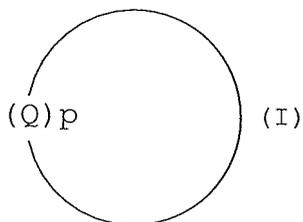
Los inventores han descubierto que existe una ventaja, tanto en el rendimiento como en la pureza, estos complejos de manganeso dinucleares se fabrican con restos TACN usando disolventes no acuosos en lugar de utilizar las mezclas alcohol/agua que enseña la técnica anterior.

60 Una ventaja adicional es que el uso de medios que contienen poca cantidad de agua facilitan el secado de las sales del complejo metálico, incluso aunque se utilicen aniones no coordinantes que produzcan complejos que no cristalizan fácilmente en agua, tales como lo descubierto para los complejos que contienen PF_6 . Los ejemplos de este tipo de contraiones no coordinantes incluyen, pero sin limitación, cloruro, nitrato, benzoato, y acetato. Además de los iones no coordinantes, los complejos preferidos también contienen contraiones coordinantes. Para ($\text{Me}_3\text{-TACN}$), los contraiones coordinantes son tres O^{2-} y para $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ los contraiones coordinantes son dos O^{2-} y

un ion carboxilato, siendo acetato el preferido.

En un aspecto, la presente invención proporciona un material sólido que se puede obtener por un método para sintetizar una sal de catalizador dinuclear de Mn(III) y/o Mn(IV) a partir de un ligando de fórmula (I):

5 en la que:

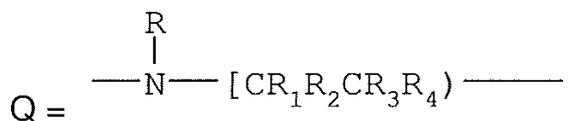
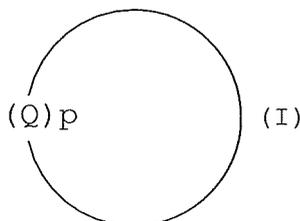


10 p es 3;
R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, CH₂CH₂OH, y CH₂COOH, o uno de R está unido al N de otro Q mediante un puente etileno; R₁, R₂, R₃, y R₄ se selecciona independientemente entre: H, alquilo C₁-C₄, y alquil C₁-C₄-hidroxi, comprendiendo la sal un anión de no coordinación seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro, nitrato, benzoato, sulfato y acetato, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- 15 (i) tratar una solución de 0,03 mmol/ml a 4 mmol/ml del ligando en un disolvente no acuoso, con una sal de manganeso (II) para formar una mezcla de complejación, en la que la relación de tres átomos de nitrógeno del anillo por ligando a una sal de manganeso es de 0,8:2 y la mezcla de complejación contiene de 0 a 6 % en peso de agua;
- 20 (ii) tratar la solución de la etapa (i) con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno para proporcionar de 1 a 10 moles de H₂O₂ por mol de sal de manganeso;
- 25 (iii) tratar la solución de la etapa (ii) con base para proporcionar una solución que tiene un pH de 8 a 13;
- (iv) tratar la solución de la etapa (iii) con ácido para proporcionar una solución que tiene un pH de 4 a 9; y
- (v) eliminar el disolvente mediante secado por pulverización o mediante criodesecado a partir de la solución resultante de la etapa (iv) para proporcionar el material sólido.

30 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para sintetizar sales de catalizador dinuclear de Mn(III) y/o Mn(IV) a partir de un ligando de fórmula (I):

35 en la que:



40 p es 3;
R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, CH₂CH₂OH, y CH₂COOH, o uno de R está

unido al N de otro Q mediante un puente etileno; R1, R2, R3, y R4 se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C1-C4, y alquil C1-C4-hidroxi, comprendiendo el método las siguientes etapas:

5 (i) tratar una solución de 0,03 mmol/ml a 4 mmol/ml del ligando en un disolvente no acuoso, con una sal de manganeso (II) para formar una mezcla de complejación, en la que la relación de tres átomos de nitrógeno del anillo por ligando a una sal de manganeso es de 0,8:2 y la mezcla de complejación contiene de 0 a 6 % en peso de agua;

10 (ii) tratar la solución de la etapa (i) con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno para proporcionar de 1 a 10 moles de H₂O₂ por mol de sal de manganeso;

(iii) tratar la solución de la etapa (ii) con base para proporcionar una solución que tiene un pH de 8 a 13;

15 (iv) tratar la solución de la etapa (iii) con ácido para proporcionar una solución que tiene un pH de 4 a 9.

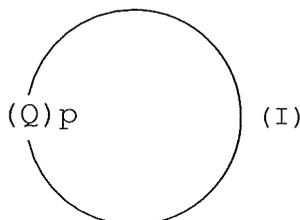
Se prefiere que la solución tras la finalización de la etapa (iv) contenga de 0 a 20 % en volumen de agua, preferentemente de 0 a 10 % en volumen de agua.

20 La velocidad de formación del catalizador de metal de transición, como se describe en las etapas (i), (ii) y (iii) anteriores, depende del ligando. La formación de un catalizador de metal de transición a partir del ligando Me₃-TACN suele completarse en aproximadamente 5 min. Preferentemente, la mezcla de complejación se deja, opcionalmente con agitación, durante al menos 20 minutos a una temperatura comprendida en el intervalo entre 20 °C y 80 °C antes de emprender la etapa (ii). La formación de un catalizador de metal de transición a partir del ligando Me₄-DTNE requiere aproximadamente de 20 a 30 min para una complejación óptima. Tras la formación del complejo, se puede
25 añadir lentamente H₂O₂/base para formar una especie deseada Mn(IV)/Mn(IV) o Mn(IV)/Mn(III) (etapas (ii), (iii) y (iv)). Esta segunda etapa, la etapa de oxidación, proporciona un complejo suficientemente estable para su almacenamiento como material sólido o disuelto en una solución acuosa o no acuosa.

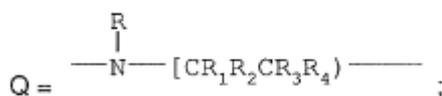
30 La sal de metal de transición preformada tal como se define en el presente documento se puede formar por contacto y una etapa de oxidación que se lleva a cabo al menos 24 horas antes, preferentemente 7 días antes, y se almacena en un recipiente cerrado preferentemente precintado.

Descripción detallada de la invención

35 El ligando del catalizador de metal de transición tiene la fórmula (I):



en la que:



40 p es 3;

45 Preferentemente, R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH; el menos preferido de este grupo es el hidrógeno. Más preferentemente, Res Me y/o uno de R es un puente de etileno que une el N de Q con el N de otro Q. Preferentemente R1, R2, R3, y R4 se seleccionan independientemente entre: H y Me. Los ligandos preferidos son 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) y 1,2,-bis-(4,7-dimetil-1,4,7,-triazacilonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE) de los que el Me₃-TACN es el más preferido. El ion manganeso es Mn(III) y/o Mn(IV).

50 Los contraíones de coordinación de los complejos de metal de transición son O²⁻ y/o carboxilato (preferentemente acetato). Se prefiere que los complejos de metales de transición tengan al menos un contraíón de coordinación O²⁻. En particular, para Me₃-TACN, se prefieren tres contraíones de coordinación de O²⁻ o se prefiere un contraíón de

coordinación de O^{2-} y dos contraiones de coordinación de carboxilato, siendo los más preferidos dos restos de acetato como contraiones de coordinación.

Para Me_4 -DTNE se prefieren dos contraiones de coordinación de O^{2-} y un contraión de coordinación de acetato.

5 El anión no de coordinación de la sal de catalizador de metal de transición se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en cloruro, acetato, benzoato, sulfato, y nitrato, perclorato, hexafluorofosfato.

10 La primera etapa del proceso de complejación conlleva la disolución del ligando en un disolvente no acuoso, tras lo cual se añade la sal de manganeso. Los disolventes adecuados y preferidos incluyen, pero no de forma limitativa, metanol, etanol, acetonitrilo, tolueno, acetona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol, propilenglicol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, e iso-butanol. Se prefieren los disolventes que contienen OH, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, y 1,2-propilenglicol.

15 Las sales de manganeso a utilizar en las etapas de complejación se seleccionan entre cloruro de manganeso(II), sulfato de manganeso(II), acetato de manganeso(II) y nitrato de manganeso(II).

20 Cuando se sintetizan complejos del tipo Me_4 -DTNE y el material de partida no es acetato de manganeso(II), se debe añadir más cantidad de ácido carboxílico o su sal alcalina en un ligero exceso de equivalente molar con respecto al ligando. Preferentemente, el carboxilato de alquilo. Para Me_4 -DTNE se prefieren dos contraiones de coordinación de O^{2-} y un contraión de coordinación de acetato.

25 El anión no de coordinación de la sal de catalizador de metal de transición se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en cloruro, acetato, benzoato, sulfato, y nitrato, perclorato, hexafluorofosfato.

30 La primera etapa del proceso de complejación conlleva la disolución del ligando en un disolvente no acuoso, tras lo cual se añade la sal de manganeso. Los disolventes adecuados y preferidos incluyen, pero no de forma limitativa, metanol, etanol, acetonitrilo, tolueno, acetona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicol, propilenglicol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, e iso-butanol. Se prefieren los disolventes que contienen OH, tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol, etilenglicol, 1,3-propilenglicol y 1,2-propilenglicol.

35 Las sales de manganeso a utilizar en las etapas de complejación se seleccionan entre cloruro de manganeso(II), sulfato de manganeso(II), acetato de manganeso(II), acetato de manganeso(III), nitrato de manganeso(II).

40 Cuando se sintetizan complejos del tipo Me_4 -DTNE y el material de partida no es acetato de manganeso(II) o acetato de manganeso(III), se debe añadir más cantidad de ácido carboxílico o su sal alcalina en un ligero exceso de equivalente molar con respecto al ligando. Preferentemente, el carboxilato alcalino se selecciona entre acetato de sodio, acetato de potasio, formiato de sodio, formiato de potasio, benzoato de sodio, propionato de sodio y el ácido carboxílico se selecciona entre ácido acético, ácido fórmico, ácido benzoico, y ácido propiónico. Los más preferidos son acetato de sodio y ácido acético.

45 En la etapa siguiente se debe añadir peróxido de hidrógeno. Se pueden utilizar diferentes fuentes de peróxido de hidrógeno, tales como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, del 3 al 70 %, peróxido alcalino, peróxido de urea-hidrógeno, perborato de sodio y percarbonato de sodio.

50 La cantidad óptima de peróxido es un equivalente molar del ligando, pero si se aplica un pequeño exceso de esta cantidad, esto no supone una reducción importante del rendimiento.

55 Se deberá indicar que la introducción de agua tras la adición de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno es esencialmente inevitable. Sin embargo, usando peróxido de hidrógeno concentrado (más del 30 %), dará como resultado un nivel de agua que será inferior al 10 % en volumen. Por este motivo, el intervalo de peróxido de hidrógeno más preferido es de 20 a 55 %, pero si el peróxido de hidrógeno es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno de 3 al 70 % en peso es aceptable.

60 También se necesita añadir más cantidad de base para permitir que el peróxido de hidrógeno oxide los iones manganeso. La cantidad molar de base es aproximadamente similar a la cantidad molar del peróxido añadido. Se pueden emplear NaOH, KOH, y otros hidróxidos alcalinos, siendo NaOH y KOH los más preferidos. Se pueden emplear soluciones acuosas (por ejemplo, soluciones 5 M) que se añaden gota a gota a las mezclas de reacción. Como alternativa, se pueden utilizar, por ejemplo, soluciones de KOH en etanol, para disminuir la cantidad de agua que está presente en el medio de reacción. Adicionalmente, se pueden añadir Na o K a las soluciones de alcohol puro, generando las sales alcalinas de alcoholes, que a continuación se añaden lentamente al medio de reacción.

65 Después de este proceso, se debe añadir un ácido para obtener una solución neutra (pH de 4 a 9). Aunque se puede utilizar cualquier ácido orgánico o inorgánico, se prefiere utilizar el mismo ácido que la sal del complejo

previsto, por ejemplo, cuando se prepara la sal de cloruro, se utiliza ácido clorhídrico, etc.

Finalmente, se puede optar por añadir una sal de contraíón adicional o un ácido para generar el complejo con mayor cantidad de contraíones no coordinantes. Estos compuestos se seleccionan entre sales de benzoato, ácido

5 benzoico, NaPF_6 , KPF_6 , HPF_6 , y NaClO_4 , siendo las preferidas benzoato de sodio y KPF_6 .

Se siguen encontrando varias fuentes de agua en el medio de reacción, tal como la solución acuosa de peróxido de hidrógeno (se utiliza del 3 al 70 % H_2O_2), la base añadida (por ejemplo, NaOH 5 M en agua), el ácido añadido (por ejemplo, HCl al 37 % en agua). Si se utilizan soluciones más concentradas (por ejemplo, más del 30 % de H_2O_2 , KOH disuelto en etanol o etanoato de sodio), soluciones de ácido concentradas para neutralizar las soluciones (por

10 ejemplo, ácido acético puro), disminuirán la cantidad de agua. Preferentemente, el medio de reacción contiene menos del 20 % de agua y más preferentemente menos del 10 % de agua. Una vez que la reacción se ha completado y se desea obtener un material sólido, el disolvente debe eliminarse de la solución que contiene la sal del catalizador. Se pueden utilizar diferentes formas de lograrlo, es decir, mediante evaporación a presión atmosférica, mediante eliminación por evaporación a presión reducida, mediante criodesecación, mediante secado por pulverización. Será evidente para una persona experta en la técnica que niveles de agua inferiores en el medio de reacción facilitarán la eliminación del disolvente, reduciendo de esta forma la temperatura y el tiempo necesario para secar el material. Además de las razones económicas, también se conseguirá una menor descomposición de algunos de los complejos.

20 Como alternativa, se puede producir la sal de catalizador en solución y no aislarse como material sólido. El nivel de sal de catalizador estará comprendido entre 0,01 y 50 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 20 % en peso, y lo más preferible de 0,5 a 10 % en peso del catalizador. Preferentemente, se utilizan disolventes que no tengan un punto de fusión muy alto si el catalizador debe permanecer en la solución. Los ejemplos no limitantes incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, e iso-butanol.

25 Como alternativa, se puede producir el catalizador en un disolvente no acuoso que sea poco miscible con el agua (el disolvente no acuoso tiene una solubilidad en agua de menos de 20 g/l a 20 °C). Tras el procedimiento de complejación, tal como se ha descrito anteriormente con detalle para formar los complejos dinucleares, el agua se añade y se mezcla completamente para disolver el catalizador en la fase acuosa. La fase acuosa que contiene el catalizador se elimina a continuación del disolvente. La cantidad de agua aplicada a la extracción del catalizador determina la concentración del catalizador en la solución acuosa tras su separación de la fase orgánica. Los intervalos preferidos de catalizador en agua (% p/p) son de 0,01 al 50 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 20 % e incluso de forma más preferente de 0,5 al 10 %. La solubilidad del agua en diclorometano es de 13 g/l y la solubilidad del agua en tolueno es de 0,47 g/l (ambos a 20 °C).

30 Cuando el catalizador se produce en un disolvente no acuoso que es poco miscible con el agua, se prefieren el tolueno y el diclorometano. Tras la adición de agua, se prefiere que la solución acuosa de catalizador comprenda de 0,1 al 20 % en peso de la sal de catalizador de manganeso dinuclear, preferentemente de 0,5 al 10 % en peso.

40 Se prefiere que la solución que contiene el catalizador contenga de 0,01 al 50 % en peso del catalizador, preferentemente de 0,1 al 20 % en peso, más preferentemente de 0,5 al 10 % en peso.

Aunque no es estrictamente necesario, se prefiere que la complejación se lleve a cabo en una atmósfera exenta de oxígeno, preferentemente bajo nitrógeno o argón. También se prefiere almacenar el material sólido o la solución que

45 contiene el catalizador bajo nitrógeno o argón gaseosos.

En el proceso de blanqueo, se prefiere que el sustrato se ponga en contacto con de 0,1 a 100 micromolar del catalizador de metal de transición preformado y de 5 a 1500 mM de peróxido de hidrógeno.

50 Preferentemente, la sal de catalizador de metal de transición preformado y el peróxido de hidrógeno se mezclan justo antes de la introducción del sustrato.

Parte experimental

55 **Ejemplo 1. Preparación de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica anterior (ejemplos comparativos).**

Bajo atmósfera de N_2 , a $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ (pureza del 95 %, 4 mmol) en disolventes diferentes (40 ml), se añadió una mezcla sólida de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 % de pureza, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla

60 se agitó durante 30 min a 58 °C. Después de otra agitación durante 10 min con enfriamiento en un baño de hielo-agua, la mezcla recientemente preparada de H_2O_2 1 M en agua (9 ml, 9 mmol) y NaOH 1,5 M (4,5 ml, 6,75 mmol) se añadió gota a gota durante 5 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón-verdoso oscuro. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de hielo-agua y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético 1 M (2,5 mmol). Tras agitar durante 20 min más, la mezcla se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con etanol. A continuación, el filtrado de color verde se evaporó (la temperatura del baño de agua < 45 °C). El aceite residual de color verde oscuro se evaporó simultáneamente con

65

etanol y acetato de etilo para facilitar la eliminación de la mayor parte del agua remanente. El aceite de color verde oscuro se capturó en etanol (20 ml), y las sales insolubles de color blanco separadas mediante filtración se lavaron con etanol. Tras eliminar todo el etanol, se obtuvo de nuevo el aceite de color verde oscuro. Se añadió una pequeña cantidad de etanol y se agitó durante 2 min. A continuación, se añadió una gran cantidad de acetato de etilo. El sólido de color verde precipitó inmediatamente. Después de 3 horas a -20 °C, la suspensión se eliminó por filtración, con obtención de un sólido de color verde, que se lavó con acetato de etilo, n-hexano, y se secó al vacío a 45 °C durante 5 h para dar como resultado un polvo de color verde oscuro como $[(Mn_2(\mu-O)_2(\mu OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2 \cdot H_2O$.

1.1 EtOH/H₂O(2:1, v/v) de referencia

Etanol/agua (2:1, v/v): 40 ml; que produce un polvo de color verde, pureza UV-Vis del 85,3 %, y un rendimiento del 88 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (11794), 554 nm (258), 639 nm (275).

IR (aglomerado de KBr): 3421 br, 2921w, 1604m, 1568m, 1499w, 1463s, 1395s, 1337w, 1286w, 1159w, 1076w, 1057w, 1032w, 1004w, 985w, 912w, 779w, 744w, 678m, 614m cm⁻¹.

El análisis mediante UPLC confirmó un 12,45 % de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ libre.

La cantidad total de cloruro fue del 13,10 %.

Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu-O)_2(\mu OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; Encontrado: 4,10 %.

Este ejemplo muestra que el complejo se puede sintetizar con un rendimiento y pureza razonables, pero contiene una cantidad significativa de ligando sin complejar y agua. Esto demuestra que el procedimiento de complejación no fue óptimo.

1.2 H₂O, referencia

Agua desmineralizada: 40 ml; que produce un polvo de color verde, pureza UV-Vis del 63,8 %, y un rendimiento del 54 %.

Espectro UV-Vis (ϵ mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (8100), 554 nm (209), 639 nm (208).

IR (aglomerado de KBr): 3425 br, 2921m, 1604m, 1567m, 1497w, 1463s, 1394s, 1338m, 1293w, 1159w, 1076w, 1057w, 1032w, 1004m, 985w, 912w, 779w, 744w, 678m, 613m cm⁻¹. El análisis mediante UPLC confirmó que la cantidad de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ libre fue del 6,79 %.

La cantidad total de cloruro fue del 12,22 %.

Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(Mn_2(\mu-O)_2(\mu OAc)(Me_4-DTNE)]Cl_2 \cdot H_2O$: 2,86 %; Encontrado: 4,30 %.

Análogamente al ejemplo 1.1, el material sólido contiene cantidades significativas de ligando sin complejar y agua. Adicionalmente, el rendimiento tiene recorrido de mejora.

Ejemplo 2

Preparación de $[Mn_2(\mu-O)_2(\mu-CH_3COO)(Me_4-DTNE)]Cl_2$ sólido usando disolventes no acuosos para complejación.

Bajo atmósfera de N₂, a Me₄-DTNE (pureza del 95 %, 4 mmol) en disolventes (10 ml a 40 ml), se añadió una mezcla sólida de MgCl₂ (pureza del 99 %, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 °C (como para el CH₂Cl₂, 40 °C durante 30 min). Después de otra agitación durante 10 min con enfriamiento en un baño de hielo-agua, la mezcla recientemente preparada de H₂O₂ 1 M en agua (9 ml, 9 mmol) y NaOH 5 M (1,35 ml, 6,75 mmol) se añadió gota a gota durante 5 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón-verdoso oscuro. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de hielo-agua y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Tras agitar durante 20 min más, la mezcla se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con etanol. En cada caso, los disolventes de la solución de color verde se evaporaron (temperatura del baño de agua < 45 °C), con obtención de un aceite de color verde oscuro, que se capturó en etanol (20 ml). Las sales insolubles de color blanco separadas mediante filtración se lavaron con etanol. Tras eliminar todo el etanol, se obtuvo de nuevo el aceite de color verde oscuro. Se añadió una pequeña cantidad de etanol y se agitó durante 2 min. A continuación se añadió una gran cantidad de acetato de etilo. El sólido de color verde precipitó inmediatamente. Tras 3 horas a -20 °C, la suspensión

se eliminó por filtración, con obtención de un sólido de color verde, que se lavó con acetato de etilo, n-hexano, y se secó al vacío a 45 °C durante 5 h para dar como resultado un polvo de color verde oscuro como **[Mn₂(μ-O)₂(μ-CH₃COO)(Me₄-DTNE)]Cl₂·H₂O**.

5 2.1 Etanol como disolvente

Etanol: 10 ml: se aisló un polvo de color verde con una pureza de UV-Vis del 100 %, y un rendimiento del 96,3 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (13332), 554 nm (317), 639 nm (327).

10 IR (aglomerado de KBr): 3419 br, 2923m, 1606m, 1565m, 1499w, 1461s, 1396s, 1340m, 1288w, 1159w, 1076w, 1057w, 1036m, 1007m, 915w, 778w, 744w, 682m, 613m cm⁻¹.

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de [H₂(Me₄-DTNE)]Cl₂ libre.

15 Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para [(Mn₂(μ-O)₂(μ-OAc)(Me₄-DTNE)]Cl₂·H₂O: 2,86 %; Encontrado: 4,71 %.

20 2.2 Metanol como disolvente

Metanol: 10 ml: se obtuvo un polvo de color verde que mostró una pureza de UV-Vis del 99 %, y un rendimiento del 102,9 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (13388), 554 nm (308), 639 nm (318).

25 Anal. calc. para [Mn₂O₂(CH₃COO)(C₁₈H₄₀N₆)]Cl₂·H₂O (C₂₀H₄₅Cl₂Mn₂N₆O₅): C 38,11, H 7,20, N 13,33; Encontrado: C 38,33, H 7,63, N 12,57 %.

30 IR (aglomerado de KBr): 3425 br, 2923m, 1642m, 1568m, 1499w, 1462s, 1395s, 1337m, 1286w, 1159w, 1076m, 1055m, 1033m, 1004m, 912w, 780w, 744w, 678m, 613m cm⁻¹.

EM-EP⁺: m/e 270,6.

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de [H₂(Me₄-DTNE)]Cl₂ en el complejo de Mn.

35 La cantidad total de cloruro fue del 11,07 %.

Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para [(Mn₂(μ-O)₂(μ-OAc)(Me₄-DTNE)]Cl₂·H₂O: 2,86 %; Encontrado: 3,80 %.

40 2.3 Diclorometano como disolvente.

Diclorometano: 20 ml: se obtuvo un polvo de color verde con una pureza de UV-Vis del 101 %, y un rendimiento del 95,6 %.

45 Espectro UV-Vis (ϵ : mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (13114), 554 nm (314), 639 nm (340).

IR (aglomerado de KBr): 3426 br, 2926m, 1636m, 1564s, 1499w, 1462s, 1397s, 1341m, 1288w, 1159w, 1076m, 1055m, 1038m, 1001m, 916w, 778w, 744w, 682m, 614m cm⁻¹.

50 El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de [H₂(Me₄-DTNE)]Cl₂ en el complejo de Mn.

La cantidad total de cloruro fue del 10,19 %.

55 Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para [(Mn₂(μ-O)₂(μ-OAc)(Me₄-DTNE)]Cl₂·H₂O: 2,86 %; Encontrado: 1,92 %.

2.4 Acetonitrilo como disolvente.

60 Acetonitrilo: 10 ml: se aisló un polvo de color verde con una pureza de UV-Vis del 85,3 %, y el rendimiento aislado del 87,2 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : mol⁻¹·l·cm⁻¹, en agua, Pm: 630): 271 nm (11345), 554 nm (265), 639 nm (280).

65 IR (aglomerado de KBr): 3433 br, 2923m, 1642m, 1567m, 1499w, 1460m, 1396m, 1341w, 1058m, 1033m, 1004w,

912w, 780w, 744w, 678w, 613w cm^{-1} .

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ en el complejo de Mn.

5 La cantidad total de cloruro fue del 14,07 %.

Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$: 2,86 %; Encontrado: 1,39 %.

10 2.5 Acetona como disolvente.

Acetona: 30 ml: que proporciona un polvo de color verde con una pureza de UV-Vis del 88,1 %, y el rendimiento aislado del 83,6 %.

15 Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$, en agua, Pm: 630): 271 nm (11977), 554 nm (289), 639 nm (266).

IR (aglomerado de KBr): 3426 br, 2924m, 1635s, 1560s, 1499w, 1458s, 1395s, 1338m, 1286w, 1183w, 1075m, 1056m, 1033m, 1003m, 985m, 913w, 780w, 744w, 678m, 616m cm^{-1} .

20 El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ en el complejo de Mn.

La cantidad total de cloruro fue del 9,49 %.

25 Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$: 2,86 %; Encontrado: 2,66 %.

2.6 Tetrahidrofurano (THF) como disolvente.

30 THF: 40 ml: que proporciona un polvo de color verde con una pureza UV-Vis del 70,8 %, y el rendimiento aislado del 62,3 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$, en agua, Pm: 630): 271 nm (8921), 554 nm (231), 639 nm (233).

35 IR (aglomerado de KBr): 3422 br, 2924m, 1604s, 1567s, 1498w, 1463s, 1395s, 1337m, 1294w, 1159w, 1057m, 1032m, 1004m, 986m, 911w, 779w, 744w, 677m, 613m cm^{-1} .

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ en el complejo de Mn.

La cantidad total de cloruro fue del 10,51 %.

40 Análisis de agua (método Karl-Fischer): Anal. calc. para $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$: 2,86 %; Encontrado: 1,53 %.

45 En todos los ejemplos 2.1-2.6, el nivel de ligando libre sin complejar está por debajo del límite de detección. Especialmente en etanol, metanol y diclorometano, los rendimientos y purezas aislados son muchos más elevados que los de referencia (1.1 y 1.2). En todos los casos, la eliminación del disolvente fue mucho más fácil que en los experimentos de referencia, lo que facilita el aislamiento del material sólido.

Ejemplo 3

50 **Preparación de $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))\text{Cl}_2]$ disuelto en una solución orgánica**

Bajo atmósfera de N_2 , a $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ (pureza del 95 %, 4 mmol) en disolventes (10 ml a 20 ml), se añadió una mezcla sólida de MgCl_2 (pureza del 99 %, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 °C. Después de otra agitación durante 10 min con enfriamiento en un baño de hielo-agua, la mezcla recientemente preparada de H_2O_2 1 M en agua (9 ml, 9 mmol) y NaOH 5 M (1,35 ml, 6,75 mmol) se añadió gota a gota durante 10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón-verdoso oscuro. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de hielo-agua y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Tras agitar durante 20 min más, la mezcla se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con disolventes. A continuación, la mezcla alcanzó de 20 ml a 40 ml mediante la adición de disolventes. A partir de esta solución de color verde, se realizaron una dilución de 40 (o 50) veces y una dilución de 1600 (o 2000) veces; y a partir de la absorción en el espectro UV-Vis a las longitudes de onda de 244 nm, 554 nm, y 639 nm, se calculó la concentración de la solución madre y la conversión, en función del coeficiente de extinción molar del $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))\text{Cl}_2]$ con Pm 612) en agua para una pureza del 100 %, ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$): 271 nm (13200 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$), 554 nm (315 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$), 639 nm (325 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.1 Etilenglicol como disolvente.

Etilenglicol: 10 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 28 ml; veces de dilución: 50 veces y 2000 veces; Extinción UV-Vis:

5

271	nm:	1,052
554	nm:	0,905
639	nm:	0,869

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 101,4 %; la solución contenía un 8,01 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,112 g/ml.

10 El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ en el complejo de Mn.

La cantidad total de cloruro fue del 1,89 %.

3.2 1,2-Propilenglicol como disolvente.

15

1,2-Propilenglicol: 10 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 40 ml; veces de dilución: 40 veces y 1600 veces; Extinción UV-Vis:

271	nm:	0,937
554	nm:	0,832
639	nm:	0,860

20 Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 107,1 %; la solución contenía un 6,18 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,074 g/ml.

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ en el complejo de Mn.

25 La cantidad total de cloruro fue del 1,35 %.

3.3 1,3-Propilenglicol como disolvente.

30

1,3-Propilenglicol: 10 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 35 ml; veces de dilución: 40 veces y 1600 veces; Extinción UV-Vis:

271	nm:	1,048
554	nm:	0,990
639	nm:	1,040

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 110,5 %; la solución contenía un 7,23 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,075 g/ml.

35

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ en el complejo de Mn.

La cantidad total de cloruro fue del 1,60 %.

3.4 Dimetilformamida (DMF) como disolvente.

40

DMF: 10 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 30 ml; veces de dilución: 40 veces y 1600 veces; Extinción UV-Vis:

271	nm:	1,295
554	nm:	1,152
639	nm:	1,120

45

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 109,4 %; la solución contenía un 8,66 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,039 g/ml.

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[H_2(Me_4-DTNE)]Cl_2$ en el complejo de Mn.

50

La cantidad total de cloruro fue del 1,80 %.

3.5 Dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente.

DMSO: 20 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 40 ml; veces de dilución: 40 veces y 1600 veces; Extinción UV-Vis:

5

271	nm:	0,625
554	nm:	0,744
639	nm:	0,680

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 82,9 %; la solución contenía un 4,60 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,125 g/ml.

10 El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ en las soluciones de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$.

La cantidad total de cloruro fue del 1,12 %.

15 En todos los ejemplos 3.1-3.5, el complejo disuelto en un disolvente orgánico se preparó fácilmente. El nivel de ligando libre sin complejar estuvo en todos los casos por debajo del límite de detección.

20 Los disolventes más preferidos, etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol se pueden utilizar fácilmente para mezclar con otras soluciones (por ejemplo, agua, formulaciones que contienen tensioactivos, para diversas aplicaciones, tales como limpieza doméstica y textil, tratamiento de telas, etc).

Ejemplo 4

25 **Preparación de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ en soluciones no acuosas, aislamiento en soluciones acuosas.**

30 Bajo atmósfera de N_2 , a $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ (pureza del 95 %, 4 mmol) en diferentes disolventes, se añadió una mezcla sólida de MgCl_2 (pureza del 99 %, 8,8 mmol) y acetato de sodio (99 % de pureza, 2 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 °C para tolueno o 40 °C para CH_2Cl_2 . A continuación, la mezcla se enfrió en un baño de hielo-agua y se agitó otros 10 min. La mezcla recientemente preparada de H_2O_2 1 M en agua (9 ml, 9 mmol) y NaOH 5 M (1,35 ml, 6,75 mmol) se añadió gota a gota durante 10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón-verdoso oscuro. La mezcla se agitó durante 20 min en un baño de hielo-agua y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (2,5 mmol). Tras agitar durante 20 min más, la mezcla se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con agua. El filtrado se dividió en dos capas.

35 La capa de agua se separó a continuación directamente mediante un embudo de separación. Las trazas de volátiles se eliminaron durante 20 min al vacío. La mezcla alcanzó 25 ml mediante adición de agua Millipore. A partir de esta solución de color verde, se realizaron una dilución de 50 veces y una dilución de 2000 veces; y a partir de la absorción en el espectro UV-Vis a las longitudes de onda de 244 nm, 554 nm, y 639 nm, se calculó la concentración de la solución madre y la conversión, en función del coeficiente de extinción del $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))]\text{Cl}_2$ con Pm 612 en agua para una pureza del 100 %, ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$): 271 nm ($13200 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$), 554 nm ($315 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$), 639 nm ($325 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$).

4.1 Tolueno como disolvente.

45 Tolueno: 30 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 25 ml; veces de dilución: 50 veces y 2000 veces; Extinción UV-Vis:

271	nm:	0,924
554	nm:	0,883
639	nm:	0,901

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 86,1 %; la solución acuosa contenía un 8,21 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,041 g/ml.

50

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$.

La cantidad total de cloruro fue del 2,19 %.

55 4.2 Diclorometano como disolvente.

CH_2Cl_2 : 30 ml; el volumen de la solución contenía catalizador: 25 ml; veces de dilución: 50 veces y 2000 veces; Extinción UV-Vis:

271	nm:	1,162
-----	-----	-------

554 nm: 1,059
639 nm: 1,090

Así, la conversión UV-Vis promedio fue del 106,4 %; la solución acuosa contenía un 10,43 % (% en peso) del catalizador con una densidad de 1,043 g/ml.

5 El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})]\text{Cl}_2$ libre.

La cantidad total de cloruro fue del 2,51 %.

10 Ambos ejemplos anteriores muestran que la complejación en un disolvente no acuoso que es poco miscible con el agua, y la posterior extracción del complejo con agua, proporciona el complejo deseado, de nuevo con bajo nivel de ligando sin complejar presente. El diclorometano demostró especialmente ser un disolvente adecuado, análogamente a lo que ya había demostrado en el ejemplo 2.3.

15 Ejemplo 5

15 Preparación de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ sólido

20 Bajo atmósfera de N_2 , a $\text{Me}_4\text{-DTNE}$ (pureza del 95 %, 10 mmol) en disolventes, se añadió una mezcla sólida de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (22 mmol) y NaAc (5 mmol). La mezcla se agitó durante 30 min a 58 °C. Después de otra agitación durante 10 min con enfriamiento en un baño de hielo-agua, la mezcla recientemente preparada de H_2O_2 1 M en agua (22,5 ml, 22,5 mmol) y NaOH 5 M (3,375 ml, 16,875 mmol) se añadió gota a gota durante 5 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón-verdoso oscuro. A continuación, la mezcla se agitó durante 20 min en un baño de hielo-agua y a continuación durante 20 min a temperatura ambiente. Se añadió ácido acético glacial (6,25 mmol).
25 Tras agitar durante 20 min más, se añadió una solución acuosa de KPF_6 (30 mmol) en 75 ml de agua mQ. 5 min después se añadieron 50 ml de acetonitrilo para disolver el precipitado de color verde. Tras agitar durante 10 -15 min más, la mezcla se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con acetonitrilo. A continuación, la mezcla alcanzó 260 ml o 170 ml mediante la adición de acetonitrilo. Todos los disolventes de la solución de color verde se evaporaron (temperatura del baño de agua < 45 °C). El residuo de color verde oscuro se evaporó simultáneamente con etanol y acetato de etilo para facilitar la eliminación de la mayor parte del agua remanente.
30 El residuo de color verde oscuro se capturó en acetonitrilo (125 ml), y las sales insolubles de color blanco separadas mediante filtración se lavaron con acetonitrilo. Se evaporó parcialmente el acetonitrilo, se añadió agua (50 ml), y a continuación se evaporó el resto del acetonitrilo para dejar un sólido de color verde y un poquito de agua. La suspensión se introdujo en un frigorífico a -25 °C durante la noche, y se eliminó por filtración. El sólido de color verde se lavó con agua fría, etanol, y n-hexano, y se secó al vacío a 45 °C durante 5 h para dar como resultado
35 un polvo de color verde como $[(\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE}))](\text{PF}_6)_2$.

5.1 EtOH/H₂O (2:1, v/v) como disolvente (referencia, procedimiento de acuerdo con la técnica anterior)

40 Etanol/agua (2:1, v/v): 100 ml. Se aisló un polvo de color verde, pureza UV-Vis del 95,9 %, y el rendimiento aislado del 72,3 %. Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, en acetonitrilo, $\text{Pm} = 831$): 271 nm (15442), 554 nm (342), 639 nm (387).

Anal. calc, para $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2$: C 28,89, H 5,21, N 10,11; Encontrado: C 28,79, H 5,21, N 10,25 %.

45 IR (aglomerado de KBr): 3441 br, 2933m, 1633m, 1561m, 1499w, 1467m, 1384m, 1341m, 1287w, 1159w, 1077m, 1057m, 1035m, 1005m, 985m, 840vs, 780w, 743w, 692m, 679m, 608m, 558m cm^{-1} .

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$.

50 La cantidad de agua fue del 1,78 % según el método de Karl-Fischer.

5.2 Etanol como disolvente.

55 Etanol: 25 ml; se aisló un polvo de color verde, pureza UV-Vis del 98,6 %, y el rendimiento aislado del 85,9 %.

Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, en acetonitrilo, $\text{Pm} = 831$): 271 nm (16041), 554 nm (351), 639 nm (396).

Anal. calc, para $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2$: C 28,89, H 5,21, N 10,11; Encontrado: C 28,77, H 5,22, N 10,19 %.

60 IR (aglomerado de KBr): 3441 br, 2933m, 1633m, 1562m, 1499w, 1467m, 1384m, 1342m, 1287w, 1159w, 1078m, 1058m, 1036m, 1005m, 986m, 840vs, 780w, 743w, 692m, 679m, 608m, 558m cm^{-1} .

EM-EP⁺: m/e 270,6.

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$.

La cantidad de agua fue del 0,55 % según el método de Karl-Fischer.

- 5 El Ejemplo 5.2 muestra que, en etanol como disolvente, se obtuvo un rendimiento/pureza mayor del $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OAc})(\text{Me}_4\text{-DTNE})](\text{PF}_6)_2$ sólido en comparación con el producto aislado de la mezcla de agua/etanol (ejemplo comparativo 5.1).

Ejemplo 6

10

Preparación de $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bajo atmósfera de N_2 , la mezcla de $\text{Me}_3\text{-TACN}$ (pureza del 99 %, 10 mmol), cloruro de manganeso(II) (11 mmol) bien en 20 ml de agua (6.1) o 20 ml de etanol (6.2) se agitó durante 20 min a 35 °C. Después de otra agitación durante 10 min con enfriamiento en un baño de hielo-agua, una mezcla recientemente preparada de H_2O_2 1 M (12,5 mmol) y NaOH 5 M (15 mmol) se añadió gota a gota durante 5-10 min. La mezcla se volvió inmediatamente de color marrón/rojo oscuro. La mezcla se agitó durante 20 min más en un baño de hielo-agua y durante 40 min más a temperatura ambiente. Se añadió HCl 1 M (5,2 mmol) y se agitó durante 30 min para ajustar el valor del pH a 5. La mezcla de color rojo vino se filtró para eliminar el sólido de color marrón, y el lecho de filtración se lavó con etanol. El filtrado se redujo al vacío (baño de agua: 35 °C -40 °C) para dar como resultado un aceite de color rojo. El residuo se disolvió en etanol, y las sales insolubles de color blanco separadas mediante filtración se lavaron con etanol. El filtrado de etanol combinado se evaporó hasta sequedad para obtener un aceite de color rojo. El aceite de color rojo se lavó con acetonitrilo y acetato de etilo hasta obtener un sólido rojo, que se secó al vacío a 45 °C durante 6 h para dar como resultado un sólido de color rojo como $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{-TACN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

25

6.1: Agua como disolvente de complejación (ejemplo comparativo).

Polvo de color rojo, pureza UV-Vis del 92,7 %, y un rendimiento del 88 %.

- 30 Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, en agua, $\text{Pm} = 625$): 244 nm (18016), 278 nm (17190), 313 nm (11069), 389 nm (949), 485 nm (355).

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_3\text{-TACN})]\text{Cl}_2$ libre.

- 35 La cantidad total de cloruro fue del 12,35 %.

6.2 Etanol como disolvente de complejación.

Polvo de color rojo, pureza UV-Vis del 92,9 %, y un rendimiento del 82 %.

40

Espectro UV-Vis (ϵ : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, en agua, $\text{Pm} = 625$): 244 nm (18048), 278 nm (17231), 313 nm (11113), 389 nm (979), 485 nm (370).

El análisis mediante UPLC confirmó cantidades traza de $[\text{H}_2(\text{Me}_3\text{-TACN})]\text{Cl}_2$ libre.

45

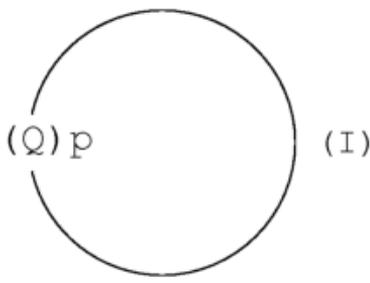
La cantidad total de cloruro fue del 11,83 %.

- 50 Los resultados que se muestran en las secciones 6.1 y 6.2 indicaron que ambos disolventes (acuosos vs no acuosos) son adecuados para formar un complejo, aunque el disolvente no acuoso muestra la ventaja de que el disolvente no acuoso se puede eliminar más fácilmente que el disolvente acuoso.

REIVINDICACIONES

1. Un material sólido que se puede obtener por un método para sintetizar una sal de catalizador dinuclear de Mn(III) y/o Mn(IV) a partir de un ligando de fórmula (I):

5



en la que:



10

p es 3;

R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C₁-C₆, CH₂CH₂OH y CH₂COOH, o uno de R está unido al N de otro Q mediante un puente etileno; R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre: H, alquilo C₁-C₄ y alquil C₁-C₄-hidroxi, comprendiendo la sal un anión de no coordinación seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro, nitrato, benzoato, sulfato y acetato, comprendiendo el método las siguientes etapas:

15

(i) tratar una solución de 0,03 mmol/ml a 4 mmol/ml del ligando en un disolvente no acuoso, con una sal de manganeso (II) para formar una mezcla de complejación, en la que la relación de tres átomos de nitrógeno del anillo por ligando a una sal de manganeso es de 0,8:2 y la mezcla de complejación contiene del 0 al 6 % en peso de agua;

20

(ii) tratar la solución de la etapa (i) con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno para proporcionar de 1 a 10 moles de H₂O₂ por mol de sal de manganeso;

25

(iii) tratar la solución de la etapa (ii) con una base para proporcionar una solución que tiene un pH de 8 a 13;

(iv) tratar la solución de la etapa (iii) con ácido para proporcionar una solución que tiene un pH de 4 a 9; y

(v) eliminar el disolvente mediante secado por pulverización o mediante criodesecado a partir de la solución resultante de la etapa (iv) para proporcionar el material sólido.

30

2. El material sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R se selecciona independientemente de: CH₃, C₂H₅, CH₂CH₂OH y CH₂COOH.

3. El material sólido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre: H y Me.

35

4. El material sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se deriva de un ligando seleccionado del grupo que consiste en 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano (Me₃-TACN) y 1,2-bis-(4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonon-1-il)-etano (Me₄-DTNE).

40

5. Un método para sintetizar una sal de catalizador dinuclear de Mn(III) y/o Mn(IV) a partir de un ligando de fórmula (I):

en agua para proporcionar una solución acuosa de catalizador y el disolvente tiene una miscibilidad en agua en el intervalo usado de 0 a 20 g/l a 20 °C, por ejemplo, en donde el disolvente de complejación se selecciona entre tolueno y diclorometano.

- 5 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el disolvente de complejación se selecciona entre tolueno y diclorometano, en donde la solución acuosa de catalizador comprende del 0,1 al 20 % en peso de la sal de catalizador de manganeso dinuclear, por ejemplo, en donde la solución acuosa comprende del 0,5 al 10 % en peso de la sal de catalizador de manganeso dinuclear.
- 10 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, en el que cuando uno de R está unido al N de otro Q a través de un puente de etileno, se añade un carboxilato alcalino o un ácido carboxílico antes de la adición del peróxido de hidrógeno después de la etapa (i) y antes de la etapa (ii), por ejemplo, en donde el carboxilato alcalino se selecciona entre acetato de sodio, acetato de potasio, formiato de sodio, formiato de potasio, benzoato de sodio, propionato de sodio y el ácido carboxílico se selecciona entre ácido acético, ácido fórmico, ácido benzoico y ácido propiónico.
- 15 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, en el que:
- 20 (i) la fuente de peróxido de hidrógeno es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno del 3 al 70 % en peso, por ejemplo, en el que la fuente de peróxido de hidrógeno es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno del 20 y 55 % en peso; y/o
- (ii) la reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte seleccionado entre: nitrógeno y argón.